

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Erhöhung der Festigkeit oxidkeramischer Bauteile durch prozessintegriertes Einbringen eines Material- und Gefügedradienten***

der Forschungsstelle(n)

Fraunhofer IKTS Institutsteil Hermsdorf

Humboldt Universität zu Berlin, Institut für Chemie

Das IGF-Vorhaben 385 ZBR der Forschungsvereinigung FDKG e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Hermsdorf, 30.04.2014

Ort, Datum

  
Michael Stahn,

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

  
Prof. Dr. Erhardt Kemnitz

## Inhalt

1	Projektziele und erreichte Ergebnisse .....	4
2	Vorwort zu den durchgeführten Arbeiten .....	6
3	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum .....	8
3.1	Mechanische Eigenschaften von voll infiltrierten Proben aus $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{ZrO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von den eingesetzten Precursoren und der Ausgangsporosität .....	8
3.1.1	Präparation .....	8
3.1.2	Gefügecharakterisierung .....	10
3.1.4	Mechanische Eigenschaften .....	15
3.1.5	Untersuchung des Deformationsverhaltens .....	18
3.2	Numerische Simulation der Werkstoffeigenschaften .....	20
3.3	Herstellung von Probekörpern mit einem Material und Gefügegradienten .....	22
3.3.1	Präparation .....	23
3.3.2	Charakterisierung .....	23
3.3.3	Mechanische Eigenschaften .....	25
3.4	Optimierung und Herstellung von $\text{MgF}_2$ -Solen .....	25
3.4.1	Allgemeines zur Synthese der Metallfluoride und -oxidfluoride .....	25
3.4.2	Ziel der Entwicklung bei Magnesiumfluorid .....	26
3.4.3	Synthesen aus Magnesiumacetat .....	26
3.4.4	Synthesen aus Magnesiummethanolat .....	31
3.4.5	Fazit zu Magnesiumfluorid .....	33
3.5	Infiltration mit $\text{MgF}_2$ -Solen .....	33
3.5.1	Präparation .....	33
3.5.2	Charakterisierung .....	34
3.5.3	Mechanische Eigenschaften .....	36
3.6	Entwicklung und Optimierung der Bedingungen zur Synthese von Lithium-, Yttrium-, Zirkonium-, Cer- und Gadolinium- <b>Fluorid</b> -Solen (HU) .....	39
3.7	Entwicklung und Optimierung der Bedingungen zur Synthese von Lithium-, Yttrium-, Zirkonium-, Cer- und Gadolinium- <b>Oxidfluorid</b> -Solen nach einer modifizierten fluorolytischen Sol-gel-Route (HU) .....	39
3.7.1	Allgemeines .....	39
3.7.2	Lithiumfluorid .....	39
3.7.3	Yttriumfluorid .....	42
3.7.4	Zirkoniumfluorid .....	47
3.8	Infiltration mit den von der HU bereitgestellten Fluorid- und Oxidfluorid-Solen .....	52
3.8.1	Präparation .....	52
3.8.2	Mechanische Eigenschaften .....	54

3.9	Charakterisierung der Sole .....	56
3.10	Bereitstellung der Sole aus den Arbeitspaketen 4, 6 und 7 .....	57
3.11	Kennwertübertragung und Präparation der Demonstratorbauteile .....	58
3.11.1	Präparation der Demonstratorbauteile .....	58
3.11.2	Charakterisierung der Demonstratorbauteile.....	59
3.11.4	Mechanische Eigenschaften Serie 1 .....	61
3.11.5	Präparation Demonstratorbauteil Serie 2 .....	62
3.11.6	Mechanische Eigenschaften Serie 2 .....	62
3.11.7	Charakterisierung Serie 2 .....	63
3.11.8	Berechnung des Bauteilverhaltens .....	64
3.12	Zusammenfassung zur Sol-Gel-Synthese von Metallfluoriden .....	65
3.13	Zusammenfassung zu Infiltrationsversuchen, Materialcharakterisierung und Bauteilmodellierung .....	67
4	Maßnahmen zum Ergebnistransfer .....	68

# 1 Projektziele und erreichte Ergebnisse

Der vorliegende Abschlussbericht zum Projekt „**Erhöhung der Festigkeit oxidkeramischer Bauteile durch prozessintegriertes Einbringen eines Material- und Gefügegradienten**“ fasst die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse zusammen.

Im Projektantrag wurden 4 wesentliche Ziele formuliert.

1. Quantifizierung der Wirksamkeit der verschiedenen Verstärkungsmechanismen an den hergestellten Gradientenmaterialien durch die Verbindung von mechanischen Untersuchungen und numerischer Simulation.
2. Theoretische Übertragung der durch Einbringung eines Material- und Gefügegradienten in Probekörper erzielten Verstärkungsmechanismen auf Bauteile anderer Geometrien.
3. Untersuchung der Möglichkeit der Übertragung von Infiltrationstechnologien zur Erzeugung von Material- und Gefügegradienten in Bauteilen mit unterschiedlicher Geometrie sowie für Bauteile in weiteren Einsatzgebieten.
4. Untersuchung der Prozessierung von gradierten Materialien mit alternativen Materialkombinationen (Nanometallfluoride) und deren Auswirkung auf die mechanischen Bauteileigenschaften. Grundlage ist die Synthese von neuartigen nanoskopischen Metallfluoriden die als geeignete Sinterhilfsmittel bereits bekannt sind ( $MgF_2$ ) sowie von Elementen, die als Stabilisator für die über Infiltration erzeugte  $ZrO_2$ -Phase verwendet werden können.

Durch die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen KMU wurden u.a. folgende Interessen genannt:

- Höhere Einsatzlast bei gleicher Elastizität an dünnwandigen Bauteilen
- Erhöhung der Festigkeit durch Infiltration mit artgleichem keramischem Material, um eine Weiterverarbeitung keramischer Grundkörper im erprobten Fertigungsprozess mit darauf abgestimmten Materialien zu ermöglichen.
- Lokale Einstellung der Mikrohärtigkeit bei Beibehaltung der Festigkeit

Daraus leitenden sich die angestrebten Forschungsergebnisse ab:

- Aufklärung der Wirkmechanismen, die zur Festigkeitserhöhung führen durch präparatives Arbeiten, mechanische Kennwertermittlung und Simulation
- Quantifizierung des Infiltrationseinflusses auf relevante Materialkennwerte wie E-Modul und Biegefestigkeit sowie deren statistischer Verteilung
- Übertragung der Verstärkungsmechanismen auf Bauteile mit unterschiedlicher Geometrie für ein erweitertes Anwendungsspektrum und Herstellung eines dünnwandigen Demonstrators mit einer um > 20% gesteigerten Festigkeit
- Gewährleistung der Reproduzierbarkeit durch Entwicklung entsprechender Verfahrensvorschriften unter Berücksichtigung der Art des Matrixmaterials, seiner Ausgangsporosität und der zur Infiltration verwendeten Materialien
- Entwicklung der Synthese von nano-Metallfluoriden und -Oxidfluoriden sowie deren Verwendung als Infiltrationslösung zur Erzeugung von Probekörpern mit > 25% gesteigerter Festigkeit

- up-scaling einer nano-Metallfluorid- oder -Oxidfluoridsynthese für Infiltrationsversuche an einem Demonstratorbauteil

Es lässt sich grundsätzlich die Wirksamkeit einer Infiltration von Ausgangskörpern mit einer durch Vorsintern eingestellten Porosität und Porengröße in Abhängigkeit von der Anzahl der Infiltrationsschritte nachweisen. Insbesondere bei (Y)-ZrO<sub>2</sub> infiltrierten Körpern lässt sich ein linearer Anstieg des ZrO<sub>2</sub>-Anteils im Gefüge nachweisen. Das geht einher mit einer linearen Zunahme der Sinterdichte. Die meisten der verwendeten Probekörper wie Scheiben oder Biegestäbe waren nach 1 oder 3 Infiltrationsschritten schon über ihren gesamten Querschnitt gleichmäßig infiltriert, was sich in entsprechenden EDX-Analysen nachweisen lässt. Damit wird aber gleichzeitig deutlich, dass ein relevanter Gradient der sich nur in den äußeren Bereichen eines Bauteils (Eindringtiefe 0,5 bis 1 mm) ausbilden soll schwierig zu erzeugen ist. Anders stellt sich die Situation bei der Infiltration mit den von der Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie (HU), als 2. Projektpartner zur Verfügung gestellten Fluorid-Solen dar. Da es sich hierbei um kolloidale Lösungen – also feste Partikel im einstelligen Nanometerbereich suspendiert in einem Lösungsmittel – handelt, wird die Infiltration durch die Partikeldiffusion bestimmt, die deutlich niedriger als die gelöster Ionen ist. Der Masseanteil dieser Verbindungen ist nach den Infiltrationen im Gefüge des Ausgangsmaterials sehr gering. Trotzdem lässt sich eine erhebliche Wirkung auf die untersuchten Teile feststellen. Es kommt zu einer starken Verzugsneigung die sich z.B. in gekrümmten Scheiben oder Biegestäben manifestiert.

Die Untersuchungen wurden im Wesentlichen an Probekörpern aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (96% und 99.9%) durchgeführt. Beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,9% standen vollständig im IKTS gefertigte Teile (Scheiben) und Teile, die aus dem Grundmaterial eines im projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Unternehmens gefertigt wurden, zur Verfügung. Im letzten Arbeitspaket (Demonstrator) konnten für die erste Versuchsreihe ebenfalls 2 Materialqualitäten (96% und 99%) einbezogen werden.

Aus Sicht der mechanischen Festigkeit zeigte sich, dass die Infiltration mit stabilisiertem bzw. ungestabilisiertem ZrO<sub>2</sub> von Scheiben und Biegestäben aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%) zu einer Erhöhung der Festigkeit um bis zu 18% führen kann. Die größte Steigerung wurde mit 40% jedoch bei einer modifizierten Zylinderdruckprüfung nachgewiesen. Dabei wurden zylindrische Grundkörper infiltriert, die erst nach dem Sintern in Scheiben getrennt und entsprechend für die Prüfung präpariert wurden. Die Infiltration mit nanodispersen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte Verbesserungen in beiden Materialqualitäten. Dies ist insbesondere von Interesse, wenn aus Gründen der weiteren Prozessierung eines Bauteils kein zusätzlicher Materialanteil auftreten darf. Von den bereitgestellten Solen der HU konnte bisher ausschließlich an mit MgF<sub>2</sub>-Sol infiltrierten Teilen eine z.T. erhebliche Festigkeitssteigerung (18%) sowohl an Prüfkörpern als auch am Demonstrationsbauteil erzielt werden. Jedoch war in diesen Fällen eine nicht zu vernachlässigende Verzugsneigung zu beobachten. Von den weiteren untersuchten Solen scheint das Y-ZrF-Sol ein Potential zu besitzen, mit dem weitere Untersuchungen gerechtfertigt sind. Auch wenn noch keine statistisch gesicherten Festigkeitssteigerungen nachgewiesen werden konnten, zeigten doch auch Untersuchungen mit einer weiter entwickelten Charge des Sols (Stabilität) Verbesserungen gegenüber einer früheren Charge.

Die Untersuchungen zu den elastischen Eigenschaften zeigten die zu erwartende Tendenz, dass mit zunehmendem ZrO<sub>2</sub> Anteil im Gefüge der E-Modul absinkt. Dieser Nachweis gelang leider nur an Biegestäben. An scheibenförmigen Proben vorgenommene Messungen zeigten keine relevanten Unterschiede zwischen Referenzproben aus dem Grundmaterial und mehrfach mit (Y)-ZrO<sub>2</sub> infiltrierten Proben. Eine Verbesserung des Versuchsaufbaus und die

Verwendung dünnerer Scheiben, welche einen größeren Unterschied im Deformationsverhalten der Scheiben möglich machen, könnten Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Spezielle FEM-Modelle für Probekörper (Scheiben), ein aus früheren Untersuchungen bekanntes Teil (Hüftkopf) und die Demonstrationsbauteile konnten genutzt werden, um den Einfluss von Eigenschaftsänderungen, die in veränderlicher Größe als Gradient vorliegen, theoretisch zu untersuchen. Dabei wurde speziell der Effekt eines sich kontinuierlich verändernden E-Moduls simuliert. Es lässt sich nachweisen, dass unter entsprechenden Voraussetzungen eine deutliche Verringerung der an den besonders beanspruchten Stellen auftretenden Spannungen möglich ist. Zusammen mit den ermittelten Festigkeitssteigerungen lassen sich vorliegende Ergebnisse aus Festigkeitsuntersuchungen teilweise erklären. Der Einfluss, welcher durch die infolge unterschiedlicher Schwindungen im Bauteil eingepprägten Druckspannungen möglich ist, konnte im Rahmen des Projektes nicht beantwortet werden.

Mit den an der HU entwickelten Metallfluoridsolen sollte i) ein grundlegend anderes Infiltrationsprinzip als bei Verwendung wässriger Salzlösungen untersucht und ii) die positive Wirkung von Fluoriden auf die Keramikqualität geprüft werden. Im Ergebnis dieser Arbeiten sind Synthesestrategien zum Erhalt klarer alkoholischer Sole von  $MgF_2$ ,  $LiF$ ,  $ZrF_4$  und  $YF_3$  erfolgreich entwickelt worden. Daneben sind die Voraussetzungen zur Synthese von Metall-Oxidfluorid-Solen des Magnesiums, Zirkoniums und Yttriums geschaffen worden. Alle Systeme können ab sofort für Infiltrations- und ähnliche Untersuchungen bereitgestellt werden. Das scaling-up der Synthese von  $MgF_2$ - und  $LiF$ -Solen ist soweit erfolgt, dass diese Sole bei Bedarf im Hundert-Liter-Maßstab produziert werden könnten. Ebenso sind alle Voraussetzungen für ein zügiges scaling-up von  $ZrF_4$ - und  $YF_3$ - geschaffen worden, sodass auch derartige Sole bei Bedarf zeitnah verfügbar gemacht werden können. Damit ist auch dieser Teil des Projektes in vollem Umfang erfolgreich bearbeitet worden.