

WERKSTOFFE UND VERFAHREN

## FASERBESCHICHTUNG FÜR DIE ENTWICKLUNG NEUER KOMPOSITWERKSTOFFE

Dr. Ingolf Endler, M. Sc. Alfaferi Zainal Abidin, Dipl.-Phys. Mario Krug, Dipl.-Ing. Katrin Schönfeld, Dipl.-Ing. Clemens Steinborn, Dr. Hagen Klemm

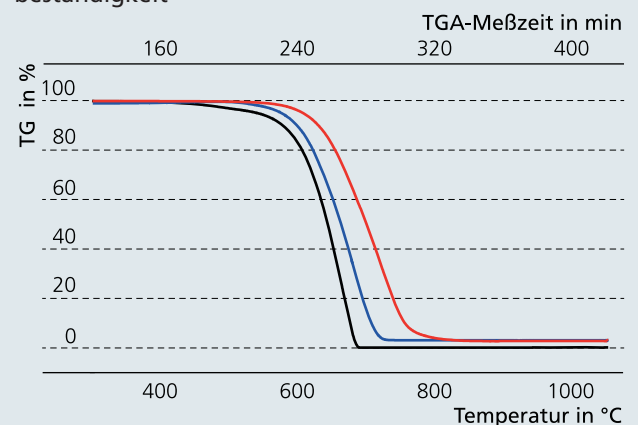
Faserverstärkte Verbundwerkstoffe finden aufgrund ihrer variablen Gestaltungsmöglichkeiten in vielen Bereichen der Industrie Verwendung. Dabei besitzen die verwendeten Fasern unterschiedliche Funktionen. Bei der Kombination von z. B. Glas oder Kohlenstofffasern mit einer duktilen Matrix wie Kunststoffe oder Metalle wird hauptsächlich das Ziel verfolgt, die Festigkeit und Steifigkeit dieser Werkstoffe zu verbessern. Im Falle von keramischen Faserverbundwerkstoffen soll mit den Fasern (Kohlenstoff oder keramische Fasern) hauptsächlich die Bruchzähigkeit und Schadenstoleranz der Werkstoffe erhöht werden. Unabhängig von der Art der Komposite besitzt das Faser-Matrix-Interface eine entscheidende Bedeutung bei der Einstellung optimaler Eigenschaften. Vielfältige Möglichkeiten eröffnen sich hier durch definierte Faserbeschichtungen, deren Funktion beispielsweise eine feste Matrixanbindung, der Schutz der Fasern vor möglichen Reaktionen mit der Matrix oder auch die Einstellung einer schwachen Faser-Matrix-Interface zur Realisierung eines schadenstoleranten Versagensverhaltens ist. Aktuell erfolgt im IKTS der Ausbau der Beschichtungsmöglichkeiten für unterschiedliche Faserwerkstoffe. Damit können zukünftig Endlosfasern und Rovings sowie dreidimensionale Fasergewebe homogen und im kontinuierlichen Betrieb beschichtet werden. Die Anlage eröffnet auch neue Möglichkeiten bezüglich der Schichttechnologien und Schichtvarianten. Sie ist sowohl für die Durchführung von CVD- als auch ALD-Prozessen konzipiert.

### Kohlenstofffaserverstärkte Metallmatrix-Komposite

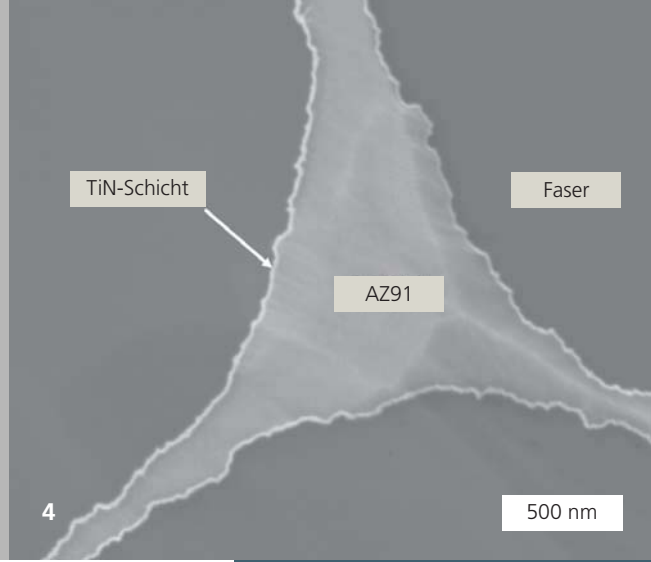
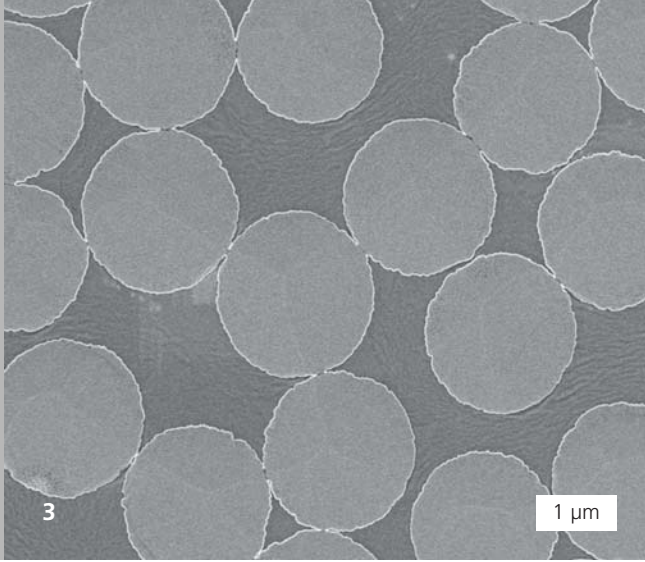
Die Herstellung moderner Metallmatrix-Komposite erfolgt heute unter Verwendung von 3D- und 2D-Kohlenstofffasergeweben, die aus Faserbündeln mit tausenden Einzelfasern bestehen. Schutzschichten aus Titanitrid (TiN) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die auf den Geweben aufgebracht werden, verhindern unerwünschte Reaktionen zwischen den Fasern und der Metallmatrix. Im Fraunhofer IKTS werden hier zwei Beschichtungstechnologien zur Herstellung der Schutzschichten eingesetzt:

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und Atomlagenabscheidung (ALD). Bild 1 zeigt eine neue Beschichtungsanlage, mit der zukünftig die kontinuierliche Beschichtung von Fasermaterialien sowohl mittels ALD als auch mit CVD möglich ist. Vielversprechende Ergebnisse wurden bisher sowohl mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten als auch mit CVD-TiN-Schichten erzielt, die in verschiedenen Laboranlagen hergestellt wurden. Beim ALD-Verfahren werden die Precursoren, sequentiell getrennt durch Spülgaspulse, zugeführt. Das im IKTS verwendete ALD-Verfahren zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung erfolgte bei einer relativ niedrigen Substrattemperatur unterhalb von  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei als Precursoren Trimethylaluminium (TMA) und Ozon oder Wasser eingesetzt wurden. Die Herstellung der TiN-Schutzschichten erfolgt hingegen mittels CVD. Die Abscheidung wird in diesem Fall mit einer Gasmischung aus  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  im Temperaturbereich zwischen  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Mit beiden Verfahren konnte eine homogene Beschichtung der Fasergewebe erzielt werden. In Bild 2 sieht man die Bruchfläche einer Einzel-

TGA-Analyse zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit



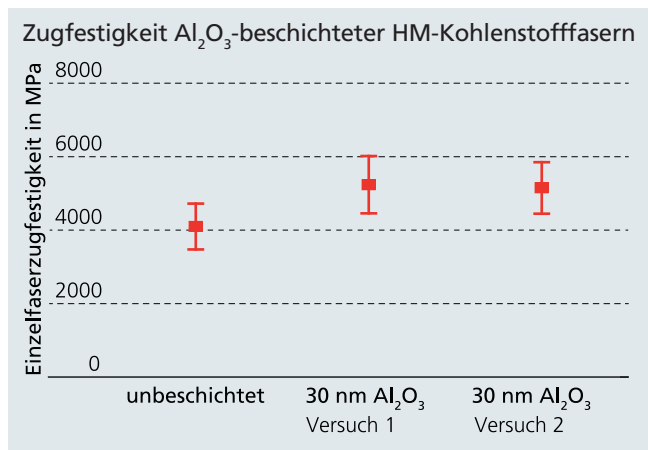
TGA @ 2,5 K/min (DIN 51006) — unbeschichtete Fasern  
 — TiN beschichtet 35 nm —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet 40 nm



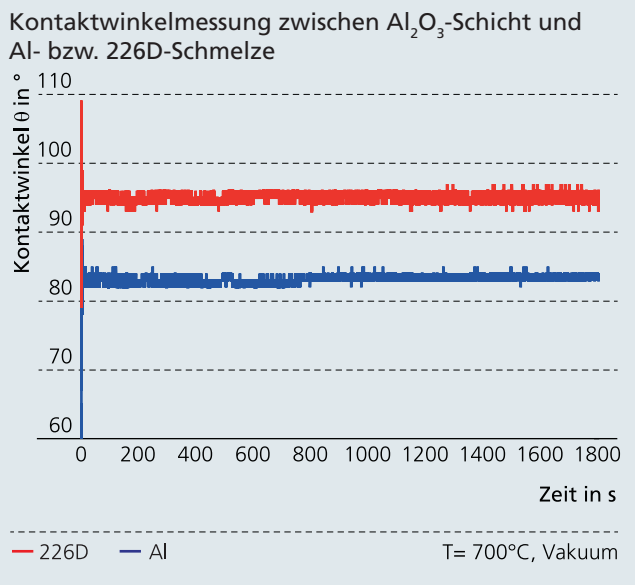
WERKSTOFFE UND VERFAHREN

faser mit konformer und gut haftender ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Bild 3 demonstriert die homogene Beschichtung des kompletten Faserbündels, das einem 3D-Kohlenstofffasergewebe entnommen wurde. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht besitzt eine amorphe Struktur mit glatter Oberfläche, die TiN-Schichten sind hingegen nanokristallin. Beide Schichtarten erhöhen die Oxidationsbeständigkeit der Fasern, wobei die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten den besten Oxidationsschutz bieten, wie thermogravimetrische Analysen (TGA) in der Graphik auf voriger Seite verdeutlichen.

Die Beschichtung beeinflusst jedoch die Zugfestigkeit der Fasern. Eine deutliche Abnahme der Zugfestigkeit wird bei TiN-beschichteten Fasern beobachtet. Diese kann durch die Verwendung geringer Schichtdicken und niedriger Beschichtungstemperaturen gemildert werden. Bei einer Beschichtungstemperatur oberhalb von 850 °C wird eine spröde und die Zugfestigkeit senkende  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ -Zwischenschicht gebildet. Eine akzeptable Zugfestigkeit von 2000 MPa wird erreicht, wenn die TiN-Schichtdicke auf 30 nm begrenzt und eine Beschichtungstemperatur von 850 °C nicht überschritten wird. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Kohlenstofffasern zeigen im Vergleich zu einer unbeschichteten Faser keinen Festigkeitsabfall. Im Fall von Hochmodulfasern (HM-Fasern) wurde sogar eine reproduzierbar höhere Zugfestigkeit beobachtet, wie aus dem unteren Diagramm ersichtlich ist. Hier wirken sich die niedrige ALD-Beschichtungstemperatur unter 300 °C und die geringe Schichtdicke von 30 nm positiv aus. Die Herstellung der Komposite erfolgt durch die Infiltration der beschichteten 2D- und 3D-Gewebe mit Metallschmelzen von Aluminium- und Magnesium-

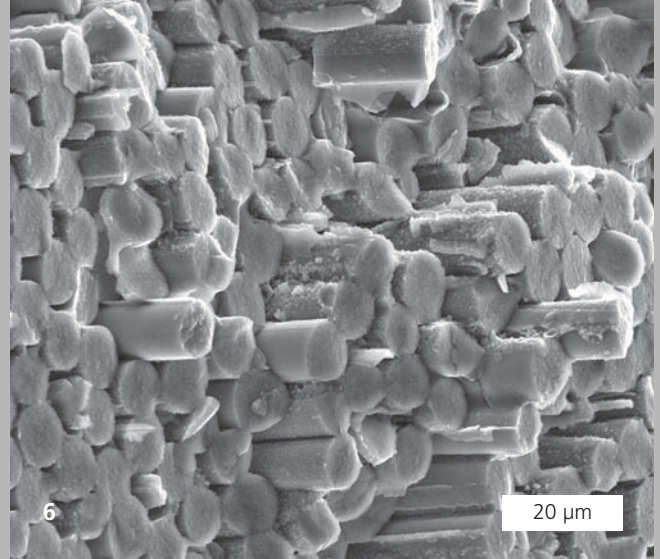
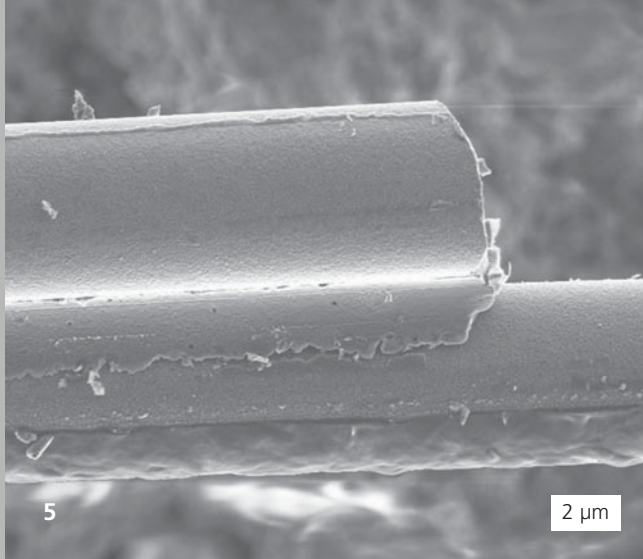


legierungen. Beide Schichttypen zeigen ein gutes Benetzungsverhalten für die verwendeten Metallschmelzen. Am FRI Krakow durchgeführte Kontaktwinkelmessungen mit Schmelzen aus reinem Al und Al-Legierungen zeigen jedoch erhebliche Unterschiede für beide Schichttypen. Die Messungen zum Vergleich der beiden Schichtsysteme für die Benetzung mit reinem Al ergaben Kontaktwinkel von 83 ° für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und ca. 130 ° im Fall der TiN-Schichten. Die Kontaktwinkelmessung für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist in der Grafik unten rechts dargestellt. Die bessere Benetzbarkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erweist sich hier als Vorteil bei der Anwendung zur Herstellung von MMC mit Al-Legierungen.



Als Infiltrationsverfahren kam die Gasdruckinfiltration (GPI) zum Einsatz. Verwendet wurde eine kommerzielle Mg-Al-Legierung (AZ91) und eine Al-Si-Legierung (226D).

- 1 Neue Anlage für die kontinuierliche Faserbeschichtung.
- 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtete Einzelfaser.
- 3 Querschnitt eines Faserbündels mit homogener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung.
- 4 REM-Aufnahme eines Komposits aus TiN-beschichteten C-Fasern und der Legierung AZ91.



## WERKSTOFFE UND VERFAHREN

Die Infiltration erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik der TU Dresden. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder TiN-beschichteten Gewebe konnten erfolgreich mit beiden Legierungen infiltriert werden. Der Komposit aus einem infiltrierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten 2D-Kohlenstoffasergewebe zeigt einen dichten Verbund mit geringer Porosität. Die unerwünschte Aluminiumcarbid-Bildung wird vollständig vermieden. Dies ist auch der Fall, wenn eine TiN-Schutzschicht verwendet wird. Ein Komposit aus TiN-beschichtetem 3D-Gewebe und der Magnesium-Aluminiumlegierung AZ91 zeigt ebenfalls ein dichtes Gefüge ohne  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -Bildung am Faser-Matrix-Übergang (Bild 4). Sowohl TiN- als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht sind wirksame Diffusionsbarrieren und schützen die Kohlenstoffasern vor der aggressiven Metallschmelze bei der MMC-Herstellung.

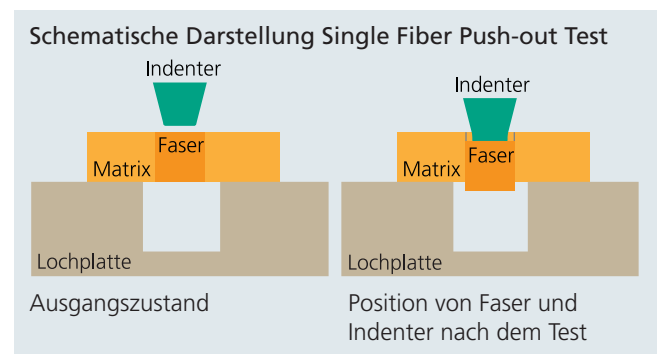
### Keramische Faserverbundwerkstoffe

Auch bei keramischen Faserverbundwerkstoffen, die z. B. als Leichtbauwerkstoff oder in Hochtemperaturprozessen Anwendung finden, werden Faserbeschichtungen benötigt, die neben einem zuverlässigen Oxidations- und Korrosionsschutz der Fasern vor allem ein schadenstolerantes Verhalten gewährleisten müssen. Somit liegt im Gegensatz zu anderen Kompositwerkstoffen mit einer duktilen Matrix, z. B. kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) oder Metalle (MMC), der Schwerpunkt in dem Design einer Faser-Matrix-Anbindung, die eine Rissausbreitung im Bereich der Faser-Matrix-Interface gestattet.

Oft kommt es durch chemische Reaktionen bei der Wärmebehandlung während der Herstellung der Komposite zu einer sehr starken Bindung zwischen Faser und Matrix, die schadenstolerante Mechanismen wie Rissablenkung und Faserpull-out verhindern und somit ein sprödes Materialverhalten zur Folge haben. Durch eine zusätzliche Beschichtung der Fasern kann die Bindung zwischen Faser und Matrix gezielt eingestellt werden. Für nichtoxidische Komposite haben sich Schichten aus Kohlenstoff oder Bornitrid aufgrund der hexagonalen Schichtstruktur und der daraus resultierenden günstigen Abgleitbedingungen beim Pull-out durchgesetzt. Diese Schichten sind jedoch bei Langzeitanwendungen mit hohen Temperaturen an Luft nicht geeignet, da sie keine ausreichende Oxidationsstabilität besitzen.

Bei künftigen Werkstoffentwicklungen müssen deshalb sehr hohe Anforderungen an das Beschichtungsmaterial bezüglich der chemischen und mechanischen Beständigkeit bei Temperaturen von  $> 1000\text{ °C}$  gestellt werden.

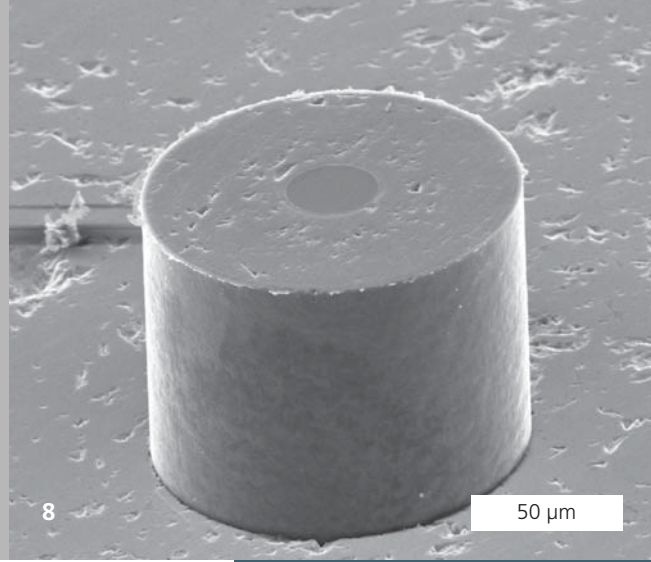
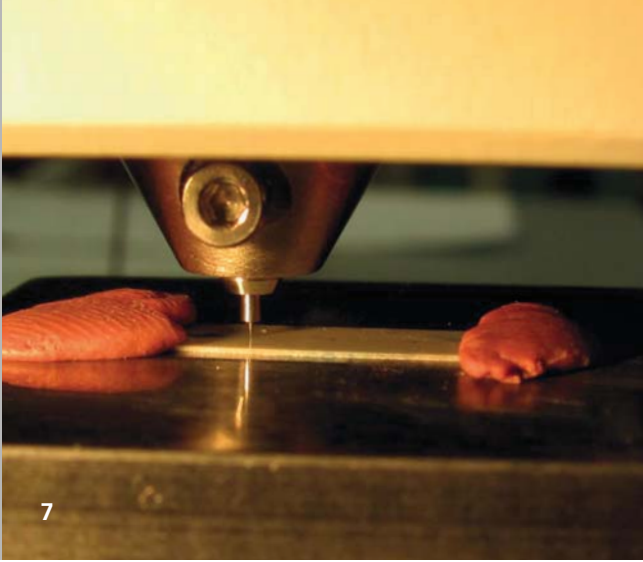
Zur kontinuierlichen Beschichtung der keramischen Fasern kommen zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung, welche am IKTS installiert sind und eingesetzt werden. Beim CLPC-Verfahren (Continuous Liquid Phase Coating) wird ein flüssiger Precursor als Beschichtungsmedium verwendet, der durch thermische Prozesse in eine keramische Schicht umgewandelt wird. Als ein Beispiel für diesen Prozess sind in Bild 5 mit Pyro-Kohlenstoff beschichtete SiC-Fasern dargestellt. In Bild 6 ist das Gefüge eines SiC-/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Komposits mit einer Kohlenstoffbeschichtung dargestellt.



Durch das Herauslösen der Fasern wird ein schadenstolerantes Bruchverhalten realisiert. Ein weiteres Verfahren ist die Faserbeschichtung durch die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass eine Schichtabscheidung durch den Materialtransport über die Gasphase auch in den kleinsten Zwischenräumen erfolgt, so dass auch im Faserbündel oder in Geweben eine Beschichtung nachweisbar ist. Es können sehr dünne, gleichmäßige Schichten erzeugt werden, wie in Bild 3 dargestellt.

Wie bereits erwähnt, ist die Stärke der Bindung zwischen Faser und Matrix entscheidend für das schadenstolerante Bruchverhalten des Komposits. Zur Messung der mechanischen Anbindung werden am IKTS Ausdrückversuche an Einzelfasern (single fiber push-out tests) durchgeführt.





In Bild 7 ist eine in Messung befindliche Probe dargestellt. Auf diese Weise ist es möglich, die Faser-Matrix-Anbindung in Abhängigkeit von der Art der Beschichtung und der Beschichtungstechnologie zu charakterisieren und die Anforderungen an die Materialentwicklung zu definieren.

Durch die Präparation sehr dünner Proben ist es mit dieser Methode möglich, reproduzierbare Kraft-Weg-Messungen durchzuführen und daraus die charakteristische Scherspannung für die Faserablösung zu berechnen. Eine geringe Scherfestigkeit wird durch eine sehr schwache Anbindung zwischen Faser und Matrix hervorgerufen. Die Faser kann sehr leicht aus der Matrix herausgedrückt werden, wie es in Bild 8 dargestellt ist. Diese schwache Anbindung wird durch eine Beschichtung der Fasern hervorgerufen. Im Gegensatz dazu besitzen unbeschichtete Fa-

sern eine sehr hohe Scherfestigkeit. Wie im Diagramm abgebildet, erfolgt bei einer geringen Anbindung das Ablösen der Faser von der Matrix schon bei niedrigen Spannungen (6 MPa) und es ist eine deutliche Verschiebung des Indenters zu verzeichnen. Bei starker Faser-Matrix-Anbindung ist ein steiler Spannungsanstieg bis 120 MPa zu beobachten, ohne dass eine deutliche Verschiebung des Indenters erfolgt. Bei diesen Spannungen ist die Druckfestigkeit der Faser erreicht, sodass sich in der Faser Risse bilden. Bei einer derartig großen Grenzflächen-spannung bzw. Faser-Matrix-Anbindung ist für den Komposit ein sprödes Versagensverhalten zu erwarten. Die ermittelten Grenzflächeneigenschaften lassen sich auch auf das mechanische Verhalten der Kompositwerkstoffe übertragen.

Durch diese Charakterisierungsmethode ist es möglich, ein geeignetes Design von Faser-Zwischenschicht-Matrix für den jeweiligen Anwendungsfall auszuwählen. Je nach Anwendung kommen oxidische oder nichtoxidische Fasern zum Einsatz. Das Matrixmaterial wird danach entsprechend den chemischen und mechanischen Anforderungen in Übereinstimmung zu dem oxidischen / nichtoxidischen Materialsystem ausgewählt. Um das geforderte schadentolerante Verhalten zu erzielen, erfolgt als letzter Schritt im CMC-Design die Schichtauswahl an das jeweilige Materialsystem. Auf diese Art und Weise lassen sich, angepasst an den jeweiligen Anwendungsfall, die Compositeigenschaften gezielt einstellen.



**Leistungs- und Kooperationsangebot**

- Funktionelles Design der Faser-Matrix-Interface in Verbundwerkstoffen
- Kontinuierliche Faserbeschichtung über CLPC-, CVD- und ALD-Verfahren, Beschichtung von Fasergeweben
- Herstellung und Charakterisierung von MMC und CMC

- 5 Mit Pyro-Kohlenstoff über CLPC-Verfahren beschichtete SiC-Faser.
- 6 Bruchfläche eines CMC mit Beschichtung.
- 7 CSM-Gerät: Messvorrichtung für Push-out-Test.
- 8 SiC-ISCS-Faser mit schwacher Faser-Matrix-Anbindung nach dem Ausdrückversuch.