

Thermophysikalische Eigenschaften von Metall-Keramik Kompositwerkstoffen

Magnus Rohde

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung I, Hermann-von-Helmholtz-Platz I, 76344, Eggenstein-leopoldshafen, magnus.rohde@imf.fzk.de

Die Kombination aus Keramik und Metall in Form von Kompositen kann bei geeigneter Auslegung die Vorteile beider Materialklassen in sich vereinigen. So können durch Zusatz von metallischen Partikeln in eine keramische Matrix die Festigkeit und die Risszähigkeit im Vergleich zur monolithischen Keramik deutlich erhöht werden. Ebenso können Eigenschaften wie die elektrische und die thermische Leitfähigkeit gezielt eingestellt werden.

In diesem Beitrag werden zwei unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Metall-Keramik Kompositwerkstoffen vorgestellt. Dies ist zum einen die lasergestützte Oberflächenmodifikation von technischer Keramik, zum anderen die konventionelle pulvermetallurgische Route über die mechanische Verdichtung mit nachfolgender Sinterung. Beide Methoden erlauben eine gezielte Beeinflussung der elektrischen und thermophysikalischen Eigenschaften, sie unterscheiden sich jedoch in charakteristischen Details. Diese Unterschiede werden im Hinblick auf die erzielbaren Eigenschaftsänderungen anhand von Beispielen modifizierter Keramik vorgestellt und diskutiert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Veränderung des Gefüges der modifizierten Keramik durch unterschiedliche metallische Zusätze, die die thermophysikalischen Eigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit bzw. die Temperaturleitfähigkeit sehr empfindlich beeinflussen.

Bei dem Prozess der lasergestützten Oberflächenmodifikation wird zunächst die Oberfläche der Keramik lokal mit einem fokussierten Laserstrahl aufgeschmolzen [1,2] und daran anschließend metallische Partikel in die Schmelze eingebracht. Nach der Erstarrung ist dann ein Kompositwerkstoff von metallischen Partikeln in einer keramischen Matrix entstanden mit Eigenschaften [3,4], die sich deutlich

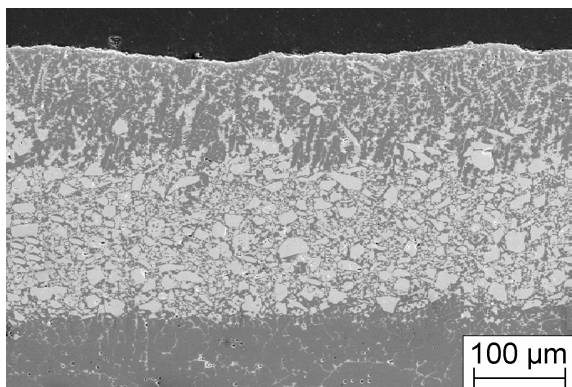


Abb. 1: Gefügeaufnahme einer mit TiN lasermodifizierten Al_2O_3 -Keramik.

unterscheiden von denen des Grundmaterials. Abb. 1 zeigt das Gefüge einer Al_2O_3 -Keramik, deren Oberfläche mit TiN-Partikeln modifiziert wurde. In der Gefügeaufnahme erscheinen die TiN-Hartstoffpartikel als weiße Bereiche in der grauen keramischen Matrix. Der Laserprozess erzeugt eine veränderte oberflächennahe Zone bis zu einer Tiefe von einigen hundert Mikrometern. Über diese Tiefe sind sowohl die elektrischen als auch die thermophysikalischen Eigenschaften verändert.

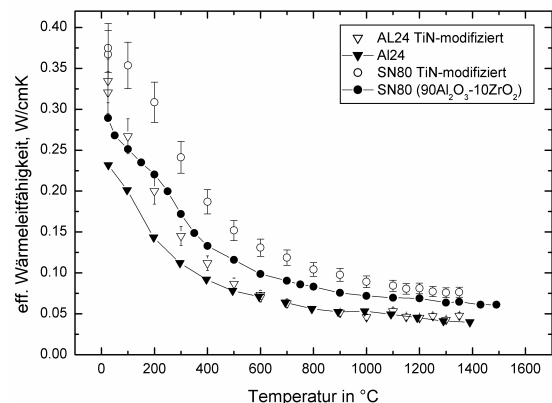


Abb. 2: Effektive Wärmeleitfähigkeit von lasermodifizierter Keramik als Funktion der Temperatur im Vergleich zum Ausgangswerkstoff

In Abb. 2 ist Veränderung der Wärmeleitfähigkeit durch den Prozess der Lasermodifikation dargestellt. Als Ausgangsmaterialien wurde eine Al_2O_3 -Keramik (Al24, Friatec GmbH) und eine mit $90Al_2O_3-10ZrO_2$ Mischkeramik (SN80, Ceramtec GmbH) verwendet. Die Tiefe der modifizierten Zone war bei beiden Substraten etwa $500 \mu m$. Die effektive Temperaturleitfähigkeit der modifizierten keramischen Substrate wurde mit der Laser Flash Methode bestimmt und mittels gemessener Werte für die spezifische Wärme und die Dichte in eine effektive Wärmeleitfähigkeit umgerechnet. Für die Messung wurden Proben mit einer Stärke von etwa $1.6 mm$ hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit der nicht modifizierten Substrate nimmt ansteigender Temperatur, wobei die Unterschiede zwischen Al24 und SN80 verursacht durch werden durch einen Porositätsanteil von etwa 3-4 % in der Al_2O_3 -Keramik im Vergleich zur Ausgangskeramiken zeigen die beiden modifizierten keramischen Substrate eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit, die bei Raumtempera-

tur am deutlichsten ausgeprägt ist, jedoch mit steigender Temperatur abnimmt. Während für die modifizierte Al₂O₃-Keramik die effektive Wärmeleitfähigkeit oberhalb von 500°C wieder dem Wert der Ausgangskeramik entspricht, sind die entsprechenden Werte für die modifizierte SN80-Mischkeramik über den gesamten untersuchten Temperaturbereich erhöht.

Mit Hilfe der lasergestützten Oberflächenmodifikation können ausschließlich oberflächennahe Bereiche hinsichtlich ihrer Eigenschaften beeinflusst werden. Über die pulvermetallurgische Route können kompakte Probengeometrien hergestellt werden. Auch mit dieser Technik [5] können unter Verwendung geeigneter Zusatzstoffe bzw. durch Kombination von metallischen und keramischen Pulvern gezielt Eigenschaften eingestellt werden. Gerade hier eröffnen sich neue Möglichkeiten durch den Einsatz von nanoskaligen Pulvern mit Partikelgrößen, die deutlich kleiner sind als 100 nm.

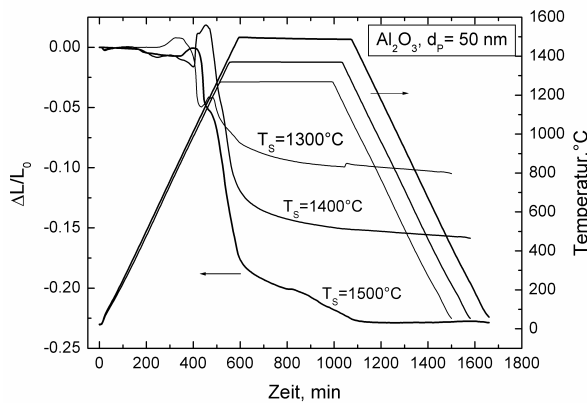


Abb.3: Relative Längenänderung beim Sintern von nano-skaligem Al₂O₃-Pulver bei unterschiedlichen Sintertemperaturen

Zur Optimierung der keramischen Matrix wurden hier zunächst Sinterstudien in einem Sinterdilometer mit Al₂O₃-Pulvern (Sigma Aldrich) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 50 nm durchgeführt. In Abb. 3 ist das Schrumpfen von Al₂O₃-Grünkörpern bei unterschiedlichen maximalen Sintertemperaturen dargestellt. Die Grünkörper ließen sich ohne Sinterhilfsstoffe verdichten, die erzielten Dichten lagen zwischen 87-96% der theoretischen Dichte. Die Temperaturleitfähigkeit der gesinterten Al₂O₃-Proben liegt im Bereich von 0.002–0.0035 cm²/s und ist damit im Vergleich zu konventionellem Aluminiumoxid mit einer Temperaturleitfähigkeit von 0.09-0.11 cm²/s deutlich reduziert.

Um den Einfluss von Zusatzstoffen auf die Wärmetransporteigenschaften untersuchen zu können, wurden unterschiedliche Zusatzstoffe eingesetzt. Für diese Studien wurden Metalloxidpulver aus CuO₂, CuAl₂O₄ und WO₃ (Sigma Aldrich) eingesetzt mit mittleren Partikeldurchmessern zwischen 40 und 60 nm. Diese Pulver wurden mit einem Gewichtsanteil von etwa 20 % dem Al₂O₃-Pulver zugesetzt, axial und isostatisch gepresst und bei 1500°C gesintert. An den so hergestellten Kompositwerkstoffen wurde die Temperaturleitfähigkeit gemessen. In Abb. 4 ist die Temperaturleitfähigkeit der verschiedenen Komposite als Funktion der Temperatur dargestellt.

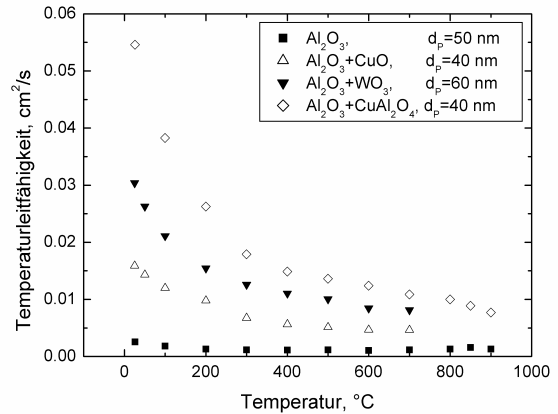


Abb 4: Temperaturleitfähigkeit von nano-skaligem Al₂O₃ mit unterschiedlichen oxidischen Zusatzstoffen

Die oxidischen Zusätze zur Al₂O₃-Matrix bewirken eine deutliche Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit, die am stärksten ausgeprägt ist bei Raumtemperatur und abnimmt bei ansteigender Temperatur. Das System CuAl₂O₄ / Al₂O₃ weist die größte Veränderung in der Temperaturleitfähigkeit um einen Faktor 20 gegenüber dem Referenzsystem Al₂O₃ auf. WO₃ als Zusatz erhöht den Wert der Temperaturleitfähigkeit um einen Faktor 12, CuO₂ den Wert des Referenzmaterials um einen Faktor 6. Die drei modifizierten Al₂O₃-Systeme zeigen eine thermisch aktivierte elektrische Leitfähigkeit wie sie auch in Halbleitern gemessen wird.

Literatur

- [1] K.-H. Zum Gahr, J. Schneider, "Surface modification of ceramics for improved tribological properties", Ceram. Int. 26 (2000) 363-370
- [2] K. Poser, M. Rohde, J. Schneider, K.-H. Zum Gahr, "TiN-particle reinforced alumina for unlubricated application mated to metallic counter bodies", Materialwissenschaft & Werkstofftechnik 3-4 (2005) 122-128
- [3] U. Duitsch, S. Schreck, M. Rohde, "Experimental and numerical investigations of heat and mass transfer in laser-induced modification of ceramic", Int. J. Thermophys. 24 (2003) 731-740
- [4] O. Baldus, S. Schreck, M. Rohde, "Writing conducting lines into alumina ceramics by a laser dispersing process", Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004), pp. 3759-3767
- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2003.