

# **Einfluss von Porenstruktur und Chemie auf die Herstellung von partikelverstärkten Preform-MMCs im Squeeze-Casting- und Druckgussverfahren**

Bernd Huchler \*), Dirk Staudenecker \*), Thomas Weidler \*), Andreas Mattern \*\*), Alwin Nagel \*), Lothar Kallien \*), Michael Hoffmann \*\*)

\*) Fachhochschule Aalen, Beethovenstr. 1, 73430 Aalen, D

\*\*) Universität Karlsruhe, IKM, Haid-und-Neu-Str. 7, 76131 Karlsruhe

## **1 Einführung**

In komplexen, gegossenen Leichtmetallkomponenten treten tribologische und thermische Belastungen überwiegend in einem konzentriert kleinen Volumen auf. Für die partielle Verstärkung in diesen Bereichen eignen sich hoch offenporöse keramische Einlegeteile (Preforms), die während der Abformung mit dem Metall durchsetzt und so zum interpenetrierten MMC synthetisiert werden. Diese Technologie bietet durch die hohe Variabilität bezüglich der Keramikphase und bei Anwendung des hochproduktiven und industriell verbreiteten Druckgussverfahrens ein einzigartiges Innovationspotential. Sowohl für den Herstellprozess, als auch für die resultierenden Eigenschaften des Werkstoffverbundes spielen die Preforms dabei eine zentrale Rolle. Diese können hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Volumenanteils und ihrer Gefügeausbildung in weiten Bereichen variiert werden. Ein besonderes Preformdesign erfordert der hoch dynamische Druckgussprozess. Ziel ist ein möglichst geringer prozessbedingter Infiltrationswiderstand bei gleichzeitig bestmöglichen MMC-Werkstoffeigenschaften. Die Ermittlung des Infiltrationswiderstandes im direkten Squeeze-Casting-Verfahren sowie im konventionellen Druckguss wird in diesem Beitrag diskutiert. Die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der hergestellten MMC-Werkstoffe werden in diesem Band von Neubrand et al unter dem Titel " Werkstoffmechanische Bewertung von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ - und  $\text{TiO}_2/\text{AlSi12}$ -Preform-MMCs" vorgestellt.

Bei einer angestrebten Preformporosität von 60 bis 70 % wurden verschiedene Porosierungsverfahren erforscht und zur Herstellung von stark unterschiedlichen Porenstrukturen genutzt. Bei vorangegangenen Untersuchung [1] hat sich gezeigt, dass sich bei einer bimodalen Verteilung der Poren und somit der späteren Metall-Ligamente stark gesteigerte mechanischen Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Werkstoff erwarten lassen. Auf bimodaler Porenstruktur basierend, wurde eine chemische Variation der Verstärkungskomponente vorgenommen. Im Gegensatz zu passiven System wie  $\text{AlSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ist mit reaktiven Metallschmelzen und Keramik eine verbesserte Benetzbarkeit erwarten [2]. Der Einfluss beim dynamischen Infiltrationsprozess wurde vergleichend untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss stark differierender Porenstruktur untersucht. Es zeigte sich, dass allein die Reaktivität auf den dynamischen Squeeze-Casting-Infiltrationsprozess keine verbesserte Infiltration bewirkt. Im Druckguss ist dagegen bei erhöhter Reaktivität ein verbessertes Verhalten vorhanden. Durch eine gröbere Porenstruktur lässt sich eine erleichterte Infiltration und damit auch verbesserte Formstabilität der Keramikpreforms im Druckguss erreichen.

## 2 Experimentelle Vorgehensweise

### 2.1 Preform-Herstellung

Die chemische Zusammensetzung der Preforms und deren Porenstruktur wurden variiert. Die Variante A2 diente bei der chemischen und der Porenbildner-Variation als Referenz. Neben der Referenz aus Aluminiumoxid (A2) wurden Titanoxid (T2) und Magnesiumoxid (M2) untersucht. Es wurden ausschließlich kostengünstige Rohstoffe technischer Qualität verwendet mit nahezu einheitlicher mittlerer Korngröße  $d_{50}$  im Bereich von 1,7 bis 1,8  $\mu\text{m}$ . Ein faseriger, pyrolysierbarer Porenbildner mit einer Länge von rund 150  $\mu\text{m}$  wurde mit einem konstanten Anteil von 20 % während der Pulveraufbereitung in die Masse eingebracht. Die Pulveraufbereitung wurde bei [1] vorgestellt. Die pressfertigen Pulver wurden zu Platten (65x45x10  $\text{mm}^3$ ) verpresst und in einem elektrisch beheizten Rohofen unter oxidierender Atmosphäre gesintert. Der Porenanteil der Preforms wurde über das geometrisch bestimmte Volumen errechnet. Die charakteristischen Kennwerte der Preforms mit chemischer Variation sind Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1.** Preformtypen unter Variation der chemischen Zusammensetzung. Die Variante A2 wurde als Referenz verwendet.

	A2	T2	M2
Zusammensetzung	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MgO
Anorg. Korngröße $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,8	1,7	1,7
Formgebung	Pressen	Pressen	Pressen
Sintertemperatur	1550	1100	1300
Porenbildner Form	Faserig	Faserig	Faserig

Die Porenstruktur der Preforms wurde variiert. Ausgehend von der Referenz-Variante A2 wurden bei AC Karbonfasern zur Porosierung verwendet. Des Weiteren war eine gerichtete Porenstruktur durch ein Freeze-Casting-Verfahren hergestellt worden [3]. Als dritte Variante AD wurden industriell hergestellte, chemisch geschäumte Preforms der Firma Dytech, GB eingesetzt.

**Tabelle 2.** Preformvarianten unter Variation der Porenstruktur.

	AC	AF	AD
Zusammensetzung	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Anorg. Korn $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,8	0,7	0,7
Formgebung	Pressen	Freeze-Casting	Chem. geschäumt
Sintertemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	1550	1550	1550
Porenbildner Art/ Form	C-Faser	Eiskristalle-gerichtet	Gasbildung- kugelig

Mit der Quecksilber-Intrusionsmethode konnten die mittlere Porengröße und die spezifische Oberfläche bestimmt werden. Die spezifische Permeabilität wurde senkrecht zur Längsachse der Preforms, analog der Infiltrationsrichtung beim Squeeze-Casting, mit Wasserdurchströmung ermittelt. Zur Bestimmung des intragranularen Porenanteils wurden Probekörper ohne Porenbildner unter gleichen Bedingungen hergestellt. Durch Differenzbildung des Porenanteils mit und ohne Porenbildner konnte der intragranulare Anteil berechnet werden. Die Druckfestigkeit wurde an quaderförmigen Probekörpern (16x16x8  $\text{mm}^3$ ) in Anlehnung an DIN ENV 658-2 [4] ermittelt.

### 2.2 Druckinfiltration im Squeeze-Casting und Druckguss-Verfahren

Die Preforms wurden sowohl im direkten Squeeze-Casting als auch im Druckgussverfahren mit einer Metallschmelze aus der technischen Legierung AlSi12Fe infiltriert. Das direkte Squeeze-

Casting im Labormaßstab zeichnet sich durch eine geringe Infiltrationsgeschwindigkeit von 0,02 m/s aus. Es erfolgte eine Online-Datenerfassung von Füllgrad und Druck. Dadurch konnte der Schwelldruck zur Initiierung der Preforminfiltration bestimmt werden. Die weiteren Infiltrationsparameter wurden bereits in [1] näher erläutert. Die Infiltration im Druckgießverfahren erfolgte auf einer Kaltkammer - Druckgießmaschine mit einer Schließkraft von 2 MN. Im Infiltrationswerkzeug wurde eine Kavität eingebracht, welche zum Einlegen der Preform genutzt wurde. Der Anschnittquerschnitt wurde entgegen dem Standard-Druckguss-Verfahren, mit 16x50 mm<sup>2</sup> relativ groß gewählt. Ziel war die Dichtspeisung der Preforms bis zur vollständigen Erstarrung im Formhohlraum. Bei der Infiltration wurde die Geschwindigkeit des Kolbens variiert. Ausgehend von 0,5 m/s wurde die Geschwindigkeit auf 1 m/s, 2 m/s bis hin zu der bei gegebener Maschine maximal möglichen Kolbengeschwindigkeit von 4 m/s gesteigert. Der Infiltrationsvorgang wurde mit einer Hochgeschwindigkeits-Datenerfassung dokumentiert. Das Formfüllverhalten und die Erstarrungssimulation erfolgte mit der Simulationssoftware NovaFlow&Solid. Aufgrund der Verwendung einer nicht aushärtbaren AlSi-Infiltrationslegierung und den möglichst druckgussnahen Bedingungen, wurden sämtliche MMC-Werkstoffe im Gusszustand den weiteren Prüfungen unterzogen.

## 2.4 Mikrostruktur

Die Werkstoffproben wurden mittels eines Röntgen-Computertomographen (Wälischmiller Ray-scan 200) auf Homogenität untersucht. Mit einem Flächendetektor mit 1024x1024 Pixel Auflösung ließ sich eine Voxel-Auflösung von rund 60 µm Kantenlänge erzielen. Für die bildanalytischen Untersuchungen wurden metallographische Schliiffproben der MMC-Werkstoffe angefertigt. Die quantitative Gefügeanalyse wurde mit dem Bildverarbeitungssystem KS 400 (Carl Zeiss Vision), in Verbindung mit einem mit Scanningtisch ausgestatteten Mikroskop durchgeführt. Die polierten MMC-Proben wurden über einen möglichst großen Bereich bei 500-facher Vergrößerung in Form gespeicherter Einzelbilder aufgenommen. Es konnten somit große Gefügebereiche erfasst werden, in denen intergranulare und intragranulare Poren repräsentativ in voller Auflösung erfasst wurden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

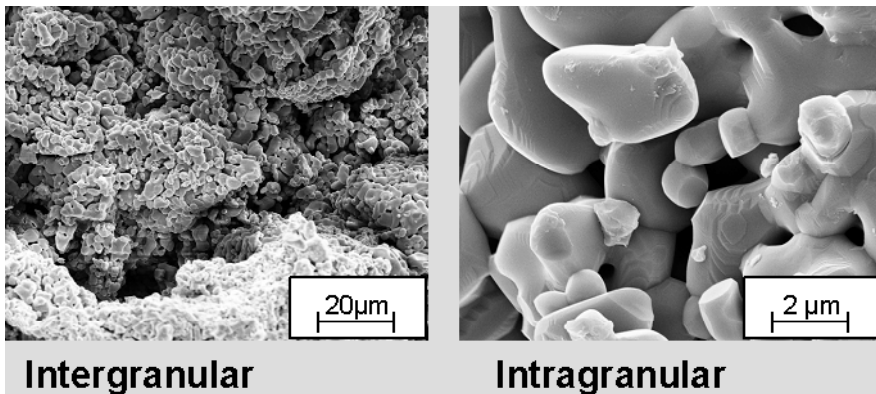
### 3.1 Preformstruktur

Sämtliche Preforms ließen sich mit ausreichender Festigkeit im Zielbereich von 60-70 % Porosität herstellen bzw. konnten beschafft werden (Tabelle 3). Bei der Referenzvariante A2 konnte eine bimodale Porenverteilung erzielt werden (Bild 1). Diese Porenstruktur wurde analog auch bei den Varianten T2 (TiO<sub>2</sub>) und M2 (MgO) eingestellt.

**Tabelle 3.** Charakteristische Porositätskennwerte und Festigkeit der Preforms. Bei AF wurde die Durchströmung und Druckfestigkeit in Richtung der Vorzugsorientierung durchgeführt.

	A2	T2	M2	AC	AF	AD
Integraler Porenanteil [%]	65	63	62	66	62	70
Intragranularer Anteil [%]	24	22	38	20	< 1	< 1
Mittlere Porendurchmesser[µm]	3,8	3,9	3,5	7,0	18,5	9,1
Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	0,86	0,73	1,57	0,69	0,75	2,41
Permeabilität [10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> ]	1,44	1,67	1,5	0,92	300	2,3
Druckfestigkeit [MPa]	3	1	-	-	60	180

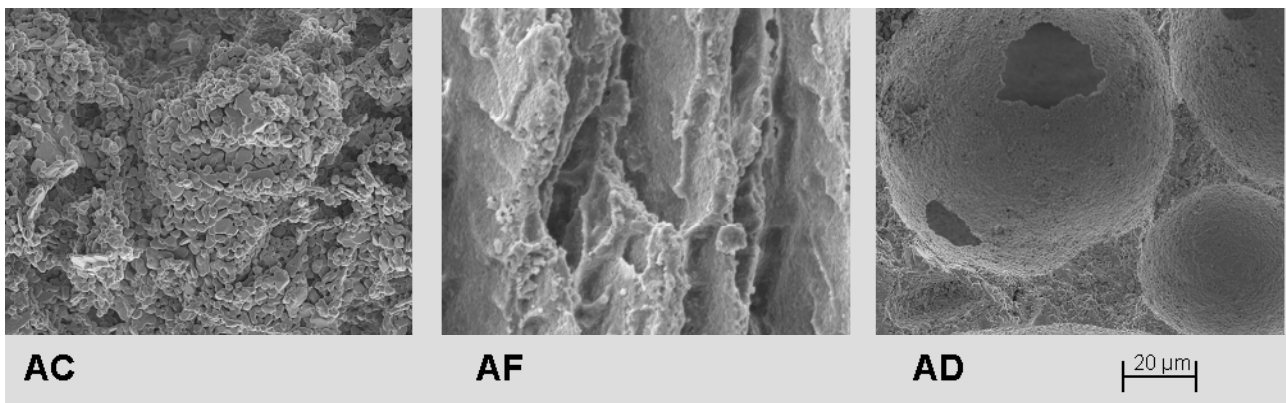
Die Bimodalität wird durch grobe Poren, welche durch den pyrolysierten Porenbildner zurückbleiben und feine Sinterporosität zwischen den Partikeln erreicht. Die intragranularen Poren tragen bei A2 und T2 mit 24 % bzw. 22 % zum gesamten Porenanteil bei (Tabelle 3). Bei M2 konnte mit 38 % ein höherer Anteil intragranularer Porosität erzeugt werden. Infolge der intragranularen Metall-Ligamente im MMC sind relativ hohe mechanische Kennwerte bei hoher Zähigkeit zu erwarten [1]. Bei der chemischen Variation der Preforms (Varianten A2, T2, M2) wurde die mittlere Porengröße auf jeweils gleichem Niveau im Bereich von 3,5 bis 3,9  $\mu\text{m}$  eingestellt. Die Varianten A2, AC, AF, AD zeichnen sich unter Beibehaltung des absoluten Porenanteils von 60 bis 70% durch unterschiedlicher Porenstrukturen aus, welche sich vor allem für die Verhältnisse bei der Druckguss-Infiltration eignen sollen. Die Variante AC, welche nur durch das Porosierungsmittel von A2 abweicht, weist z.B. den doppelten mittleren Porendurchmesser auf.



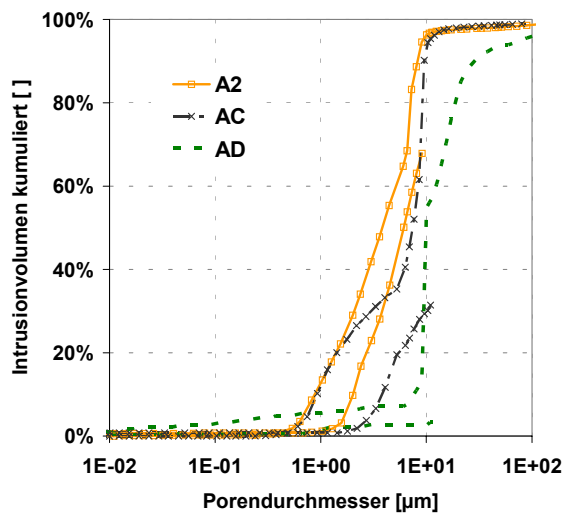
**Bild 1:**

Porenstruktur der Varianten mit chemischer Variation am Beispiel der Variante A2: Intergranulare grobe Porosität und intragranulare Poren zwischen den keramischen Partikeln.

Bei den Preformtypen AF und AD ist die Keramik auf überwiegend dicht gesinterte Stege konzentriert, bei stark erhöhten mittleren Porendurchmessern von 9,1 und 18,5  $\mu\text{m}$ . Durch den Schäumvorgang sind die Fenstergrößen und nicht die Durchmesser der expandierten Blasen für die effektive mittlere Porengröße maßgebend. Dies zeigt sich auch an der wesentlich geringeren Permeabilität von AD im Vergleich zu AF.



**Bild 2:** Porenstruktur der Varianten AC, AF und AD: AC mit groben Porenkanälen, die durch den Platzhalter (C-Faser) gebildet wurden. AF mit gerichteter Struktur im Schnitt quer zur Wachstumsrichtung der Kristalle. AD mit kugeligter Porosität und dichten Stegen. Die Poren sind über Fenster verbunden.

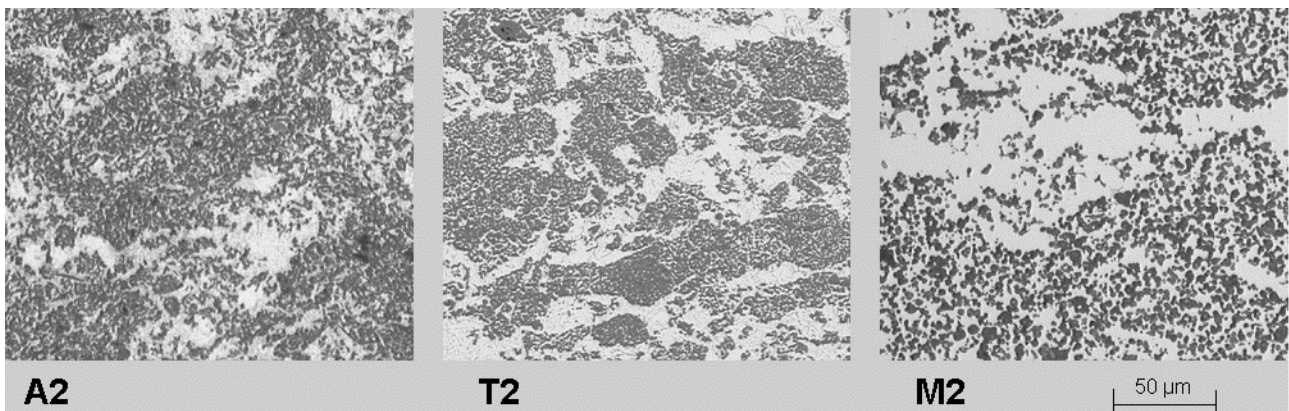


**Bild 3:**

Porengrößenverteilung bei Variation des Porosierungsmittels (A2 und AC) und bei Variation der Porosierungsart (AD). Durch Substitution des faserigen Porenbildners mit einer Kohlenfaser homogenen Durchmessers konnte die Bimodalität deutlich aufgezeigt werden. Verteilung der groben Poren größer 10 µm wird bei AD durch die Größe der Fenster bestimmt. Bei AD aufgrund des feinen Primärkorns noch Infiltrationen bei Porengrößen <0.8 µm, welche zu erhöhter spezifischer Oberfläche führt.

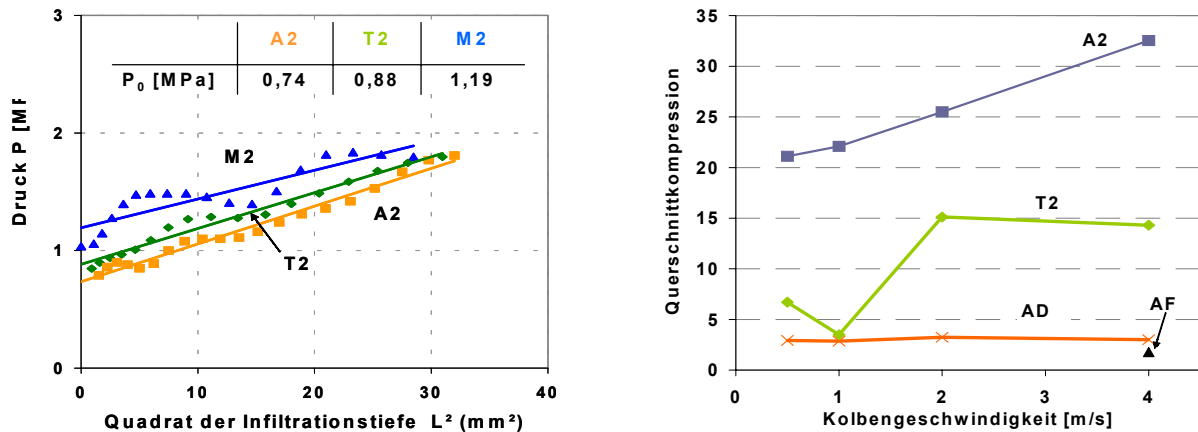
### 3.2 Infiltrationsverhalten

Dichte und porenfreie MMC-Gefüge ließen sich mit allen Varianten durch Metallinfiltration im Squeeze-Casting-Verfahren erzielen. Dies wurde durch 3D-Computertomographie und metallographische Untersuchungen nachgewiesen (Bild 3). Sowohl die groben intergranularen als auch die feinen Poren des intragranularen Bereichs mit Porendurchmessern < 1 µm konnten infiltriert und dicht gespeist werden.



**Bild 4:** Mikrostruktur der MMC-Werkstoffe zu den Preformvarianten A2, T2 und M2 (chemische Variation) mit AlSi-Legierung infiltriert. Dichtes interpenetriertes MMC-Gefüge mit bimodaler Metall-Ligament-Struktur.

Bei der Metallinfiltration wurde der Schwelldruck zur Initiierung der Infiltration  $P_0$  erfasst. Unter Berücksichtigung vom Schwelldruck  $P_0$  sowie der spezifischen Oberfläche (Tabelle 3) und der physikalischen Eigenschaften der Metallschmelze konnte der dynamische Benetzungswinkel  $\theta$  errechnet werden [5]. Eine verbesserte Benetzung ließ sich im Squeeze-Casting bei keiner der chemischen Variationen feststellen. Bei der reinen  $Al_2O_3$ -Variante A2 ergab sich mit  $\theta_{A2} = 108^\circ$  der geringste Benetzungswinkel. Bei M2 wurde mit  $\theta_{M2} = 120^\circ$  der gleiche Benetzungswinkel gemessen wie bei T2 mit  $\theta_{T2} = 119^\circ$ . Interpretation ist, dass bereits während der Infiltration schlecht benetzende Reaktionsprodukte gebildet werden, die zudem noch auf den Kanalquerschnitt verengend wirken können. Übereinstimmend wurde davon bei der Benetzung von  $SiO_2$  durch Al-Schmelzen berichtet [6].



**Bild 5:** Infiltrationskurven der chemisch unterschiedlichen Varianten bei der dynamischen Infiltration im Squeeze-Casting, sowie Kompressionsverhalten der Preforms im Druckguss. Trotz stark differierender chemischer Zusammensetzung bei ähnlicher Porenstruktur nahezu gleichwertige Initiierungsdrücke  $P_0$ . Im Druckguss geringe Kompression der reaktiven Variante T2.

Im Druckguss wurden starke Unterschiede zwischen den Varianten festgestellt. Neben Lunkern trat zum Teil deutliche Kompression bestimmter Preformtypen auf. Die Lunker sind auf eine unzureichende Dichtspeisung in der Druckgussform zurückzuführen. Mit Hilfe der Erstarrungssimulation soll das Werkzeug und Verfahren im weiteren Projektverlauf verbessert werden. Die inerte Variante A2 zeigte bereits bei den sanftesten Bedingungen mit 0,5 m/s eine Querschnittskompression von 22 %. Mit zunehmender Kolbengeschwindigkeit erhöhte sich die Kompression kontinuierlich auf 33 % bei maximaler Geschwindigkeit von 4 m/s. Bei AD ist dagegen über den ganzen Geschwindigkeitsbereich hinweg nur eine Kompression von konstant 3 % zu verzeichnen. Dieses Verhalten kann mit dem dreifach größeren Porendurchmesser und der mit 180 MPa ca. 60fach höheren Druckfestigkeit erklärt werden. Eine noch geringere Kompression von 2 % bei 4 m/s zeigte nur die stark texturierten Freeze-Casting Variante AF. Variante T2 zeigte trotz vergleichbarer Porenstruktur und nur 1/3 Druckfestigkeit im Vergleich zu A2 eine wesentlich geringere Kompression. Bei 1 m/s war sogar ein Minimum von nur 3 % festzustellen. Schlussfolgerung ist, dass bei ausreichend schneller Druckgussinfiltration die Bildung schlecht benetzender Reaktionsschichten ausbleibt und der Vorteil der besseren Reaktivbenetzung somit tatsächlich genutzt werden kann.

## Dank

Diese Arbeit wurde durch die Landesstiftung Baden-Württemberg gGmbH und das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg, Deutschland finanziert.

## 4 Literatur

- [1] Nagel-A; Huchler-B; Staudenecker-D; Mattern-A; Neubrand-A; Westerheide-R; Thielicke-B: *DGM Tagungsband Verbundwerkstoffe, 2-4 Jun 2003, Wien, Wiley-VCH Verlag* **2003**, 85-91.
- [2] Delannay-F; Froyen-L; Deruyttere-A: *Journal of Materials Science* **22**, 1987, 1-16.
- [3] Mattern-A: *"Interpenetrierende Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe mit isotropen und anisotropen  $Al_2O_3$ -Verstärkungen"*; Dissertation Universität Karlsruhe (TH), **2004**.
- [4] Deutsches Institut für Normung: DIN ENV 658 Teil 2: *Hochleistungskeramik-Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur – Bestimmung der Druckfestigkeit*, **1993**.
- [5] Garcia-Cordovilla-C; Louis-E; Narciso-J: *Acta materialia* **47**, 18, **1999**, 4461-4479.
- [6] Laurent-V; Chatain-D; Eustathopoulos-N: *Materials Science and Eng. A135*, **1991**, 89-94.