(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 037 829 A1** 2009.02.12

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 037 829.9**
(22) Anmeldetag: **10.08.2007**
(43) Offenlegungstag: **12.02.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***B32B 27/06*** (2006.01)
B32B 18/00 (2006.01)
B32B 37/24 (2006.01)

(71) Anmelder:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:
Tushtev, Kamen, 28357 Bremen, DE; Grathwohl, Georg, 28207 Bremen, DE; Murck, Michael, 27572 Bremerhaven, DE

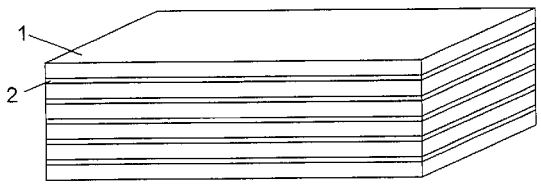
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 198 14 018 A1
DE 42 44 298 A1
DE 26 01 046 A1
DE 299 07 526 U1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung desselben**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen schichtartigen Verbundwerkstoff, der aus einer Vielzahl von alternierend angeordneten Schichten zumindest einer Keramikschichtsorte und zumindest einer organischen Polymerschichtsorte aufgebaut ist, wobei die Verbindung zwischen den Schichten stoffschlüssig sind; sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendungen desselben.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen schichtartigen Verbundwerkstoff auf Keramikbasis, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen desselben.

[0002] Technische Keramiken sind heute hochentwickelt und verfügen über hohe und höchste Festigkeiten. Trotzdem versagen sie spröde, ohne Vorankündigung und Verformung und sind deshalb in ihrem Einsatz unter anspruchsvollen Bedingungen stark behindert. Keramische Bauteile zeigen insbesondere Nachteile gegenüber Belastungsspitzen, Stößen oder schlagartigen Beanspruchungen. Auch die Thermoschockbeständigkeit leidet unter dem Unvermögen der Keramik, Spannungsspitzen und -gradienten durch plastische Verformung abzubauen.

[0003] Dadurch kommt es bei der Konstruktion und beim Einsatz zu großen Unsicherheitsfaktoren, denen durch eine (konventionelle) Überdimensionierung nicht zu begegnen ist. Die mangelnde Zuverlässigkeit der keramischen Bauteile ist letztlich für die immer noch zögerliche Ausweitung des Einsatzes der Hochleistungskeramik verantwortlich.

[0004] Zur Überwindung dieser Nachteile sind unterschiedliche Lösungsversuche vorgeschlagen worden. Einigen Fortschritt in Richtung bruchzäher Keramik gab es durch die Entwicklung faserverstärkter Keramiken. Diese Technologie ist jedoch sehr aufwendig und führt nur zu einem Teilerfolg in Richtung Bruchzähigkeit, da alle Bruchvorgänge im mikro- und makromechnischen Sinne spröde verlaufen. Duktilitätsmechanismen sind bisher nicht realisiert.

[0005] Ein weiterer Lösungsversuch ist über die spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung gegeben. Bei der Umwandlungsverstärkung handelt es sich um eine Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase, die beim Auftreten einer äußeren Spannung (z. B. im Spannungsfeld nahe einer Rissspitze) entstehen kann. Die Phasenumwandlung bewirkt eine Volumenzunahme, die dem weiteren Risswachstum entgegenwirkt. Hierdurch kann eine Steigerung der auf die Keramik aufbringbaren Lastspannungen erzielt werden. Dieser Mechanismus beschränkt sich jedoch nur auf wenige keramische Materialien (z. B. Zirkonoxid) und auf einen Anstieg der Bruchzähigkeit etwa um den Faktor 2 gegenüber unverstärkter Keramik.

[0006] Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind auch keramische Körper mit Schichtstruktur bekannt. Diese enthalten alternierend keramische Schichten hoher Dichte und Schichten hoher Porosität. Der gesamte Schichtkörper wird als Grünkörper hergestellt und anschließend bei hohen Temperaturen gesintert. Diese Wärmebehandlung bringt aber zusätzliche Probleme wie Schrumpfen, unterschiedliche Formänderungen und Eigenspannungen mit sich.

[0007] Ein anderer Weg ist die Entwicklung poröser Keramikverbundwerkstoffe mit lamellarähnlicher Struktur. Dabei wird über ein Freezecast-Verfahren eine poröse Keramik hergestellt, wobei nach Gefrieren eines keramischen Schlickers und Abtrocknen des Wassers ein Polymer oder ein Metall in die erzeugten Poren infiltriert wird. Der Volumenanteil der Poren liegt bei etwa 50%, so dass die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs wesentlich vom großen Anteil des nachinfiltrierten Materials beeinflusst werden. Der Nachteil dieser Werkstoffe ist wiederum der unbedingt notwendige Wärmebehandlungsprozess über Sintern.

[0008] Die Natur gibt mit dem Biomineral Perlmutt einen Weg der Bruchzähigkeitssteigerung harter Werkstoffe vor. Bei diesem Material sind zwei Komponenten extrem unterschiedlicher Charakteristik in einer streng geordneten Weise miteinander verbunden. Perlmutt besteht zu 95% aus der anorganischen Phase Aragonit, angeordnet in Stapeln von dünnen, parallelen Plättchen, und einer organischen Zwischenphase. Die Bruchenergie dieses Verbundwerkstoffs wird in der Literatur mit einem Faktor von 3000 höher als die Bruchenergie des spröd-harten Minerals Aragonit, aus dem der Verbundwerkstoff zu 95% besteht, angegeben.

[0009] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Keramikwerkstoff bereitzustellen, der im Vergleich zu bekannten Keramikmaterialien eine stark verbesserte Bruchzähigkeit aufweist. Insbesondere soll das spröde Versagen keramischer Bauteile wirkungsvoll überwunden werden.

[0010] Eine weitere Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Keramikmaterials und in der Angabe von Verwendungsmöglichkeiten desselben.

[0011] Die erste Aufgabe wird gelöst durch einen schichtartigen Verbundwerkstoff, der aus einer Vielzahl von alternierend angeordneten Schichten zumindest einer Keramikschichtsorte und zumindest einer organischen Polymerschichtsorte aufgebaut ist, wobei die Verbindungen zwischen den Schichten stoffschlüssig sind. Stoffschlüssige Verbindungen werden dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Verbindungen genannt, bei denen die Verbindungspartner durch atomare oder molekulare Kräfte zusammengehalten werden. Sie sind gleichzeitig nicht lösbare Verbindungen, die sich nur durch Zerstörung der Verbindungsmittel trennen lassen.

[0012] Dabei ist bevorzugt, daß das Dickenverhältnis von Polymerschicht zu Keramikschicht 1:5 bis

1:50 beträgt.

[0013] Auch wird vorgeschlagen, daß jede Keramikschicht eine Dicke von weniger als 1 mm aufweist. In Abhängigkeit von den gegebenen Schichtdickenverhältnissen von Keramik und Polymer ergibt sich ein Keramikanteil von 83–98 Volumenprozent. Bevorzugt werden Keramikschichten dünner als 250 µm (zum Beispiel LTCC-Folien, LTCC = low temperature cofired ceramic) eingesetzt, um die Anzahl der Keramikschichten zu erhöhen.

[0014] Die Keramikschicht kann gesinterte Keramik und/oder nach anderen Verfahren hergestellte Keramik, Mineral- oder Glasschichten umfassen und ist bevorzugt auf Basis von Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid.

[0015] Bevorzugt weist die Keramikschicht eine Porosität von weniger als 5 Volumenprozent auf. Besonders bevorzugt sind dichte, hochfeste Keramikschichten mit 0 Volumenprozent Porosität.

[0016] Auch wird vorgesehen, daß die alternierenden Keramikschichten gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Denkbar ist zum Beispiel, daß äußere Keramikschichten aus Aluminiumoxid aufgebaut sind, während innere Schichten aus Zirkonoxid sind.

[0017] Gleiches gilt auch für die Polymerschichten.

[0018] Bevorzugt ist ferner, daß die Keramikschichten entweder aus intakten oder aus segmentierten Keramiklagen bestehen. Die Segmentierung der Schichten erfolgt durch ihre Beanspruchung mittels geeignet profilierter Rollen und führt zu einer weiteren Steigerung der Bruchzähigkeit des Verbundwerkstoffes.

[0019] Dabei ist bevorzugt, daß die Keramiksegmente eine mittlere Größe von weniger als 10 mm aufweisen und Schwerpunkte der Keramiksegmente benachbarter Keramikschichten in Dickenrichtung nicht übereinander liegen.

[0020] Eine Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, daß das organische Polymer biokompatibel und/oder chemisch resistent ist.

[0021] Besonders bevorzugt ist das Polymer ein Klebstoff vorzugsweise auf Basis von Cyanacrylat oder Epoxidharz. Die Polymerschicht ist bevorzugt keramikspezifisch angepaßt und gewährleistet eine maximale Adhäsionswirkung mit der Keramik.

[0022] Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen schichtartigen Verbundwerkstoffs, gekennzeichnet durch Aufschichten einer Vielzahl von alternierenden Schichten zumindest einer Keramikschichtsorte und zumindest einer organischen Polymerschichtsorte sowie optional Verdichten der Aufschichtung und/oder Erwärmung auf eine Temperatur von unter 300°C.

[0023] Dabei wird besonders bevorzugt, daß das organische Polymer in Form eines flüssigen Klebers, als Pulver oder als dünne Folie auf eine Keramikschicht aufgebracht wird.

[0024] Schließlich kann ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff als Implantatmaterial, als technische Keramik, in der Verfahrenstechnik oder in Maschinenbau verwendet werden. Denkbar ist beispielsweise die Verwendung als Ingenieurkeramik, Hochleistungskeramik, als keramisches Implantat für Hüft-, Knie- und andere Gelenke und Knochen, sowie als Lager- oder Leichtbaukeramik.

[0025] Überraschenderweise wurde erfindungsgemäß festgestellt, daß der bereitgestellte schichtartige Verbundwerkstoff eine ausgezeichnete Bruchzähigkeit aufweist, die gegenüber herkömmlichen Keramikmaterialien um das mindestens fünf- bis zehnfache erhöht sein kann. Dies wird durch die wesentlichen Merkmale des Verbundwerkstoffs erreicht, wonach der Verbundwerkstoff schichtartig aufgebaut ist, aus einer großen Anzahl von übereinander aufgeschichteten Lagen besteht, sich keramische und polymere Schichten abwechseln und bevorzugt ein großer Unterschied bezüglich der Dicke der Keramik- und der Polymerschichten vorliegt. So macht das organische Polymer beispielsweise bevorzugt nur einen Anteil von etwa fünf Volumenprozent des Gesamtvolumens des Verbundwerkstoffs aus. Durch die dünnen eingelagerten organischen Schichten können Belastungsspitzen, Stöße oder schlagartige Beanspruchungen abgeleitet und somit ein sprödes Brechen im wesentlichen verhindert werden.

[0026] Die keramikspezifisch angepaßte Polymerschicht gewährleistet eine maximale Adhäsionswirkung mit der Keramik und verleiht dem Verbundwerkstoff damit eine hohe Festigkeit. Durch die Vielzahl der Polymerschichten leistet der Verbundwerkstoff einen Fortschritt in Richtung bruchzäher Keramik. Das Material zeigt im Gegensatz zu monolithischer Keramik ausreichende Verformungen als Vorankündigung des Materialversagens. Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe sind also fehlertolerant und zeigen eine Zuverlässigkeit von daraus hergestellten Bauteilen im technischen Einsatz. Eine Beherrschung ihrer gesicherten Lebensdauer und garantierten Überlebenswahrscheinlichkeit werden durch die vorliegende Erfindung erstmals technisch verfügbar.

[0027] Durch die keramikspezifisch angepaßte Polymerschicht ist der Verbundwerkstoff vielseitig einsetzbar und kann für unterschiedlichste Einsatzfälle optimiert werden. Beispielsweise erhält der Verbund-

werkstoff durch Wahl eines biokompatiblen Polymers Einzug im Bereich der harten und festen Implantatmaterialien.

[0028] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs zielt insbesondere auf eine Optimierung der Haftungskräfte (Adhäsion) und der Festigkeit (Kohäsion) der Polymerschicht ab. Eine definierte Einstellung der Haftungskräfte kann dabei über eine Oberflächenbehandlung der Keramik erreicht werden. Neben einer Oberflächenvorbereitung, wie zum Beispiel Säubern und Entfetten, kann die Oberfläche vor dem eigentlichen Polymerauftrag dabei einer Vorbehandlung unterzogen werden. Die Oberflächenvorbehandlung kann unterschiedliche mechanische, physikalische, chemische oder elektrochemische Verfahren (zum Beispiel Niederdruckplasma oder Laser) umfassen. Durch die Verwendung von polymerspezifischen Haftvermittlern und einen kontrollierten Polymerauftrag werden die Haftungskräfte abschließend gezielt eingestellt. Die Polymerfestigkeit wird bei der Herstellung über eine Polymeraushärtung, das heißt über die Steuerung der Reaktionsparameter (Temperatur, Zeit und Druck), geregelt.

[0029] Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs sowie des Verfahrens zu dessen Herstellung ergeben sich aus der folgenden detaillierten Beschreibung anhand der beigefügten Zeichnungen, in denen

[0030] Fig. 1a) einen schichtartigen Verbundwerkstoff mit intakten Keramikschichten zeigt;

[0031] Fig. 1b) einen schichtartigen Verbundwerkstoff mit segmentierten Keramikschichten zeigt;

[0032] Fig. 2 eine Überdeckung von segmentierten Keramikschichten zeigt; und

[0033] Fig. 3 schematisch das Verfahren zur Herstellung des schichtartigen Verbundwerkstoffs zeigt.

[0034] Fig. 1a) zeigt einen erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff, der aus einer Schichtenabfolge aus Keramikschichten **1** und Polymerschichten **2** aufgebaut ist. In Fig. 1a) sind intakte Keramikschichten **1** gezeigt, während erfindungsgemäß auch ein Verbundwerkstoff vorgesehen sein kann, bei dem die Keramikschichten **1** segmentiert sind. Dies ist in Fig. 1b) gezeigt.

[0035] Fig. 2 zeigt den Schichtaufbau mit segmentierten Keramikschichten, wobei die Schwerpunkte der Keramiksegmente benachbarter Keramikschichten **1** in Dickenrichtung nicht übereinander liegen.

[0036] Schließlich veranschaulicht Fig. 3 das Herstellungsverfahren für einen erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff, nämlich einer schichtweisen Anordnung von Keramik- und Polymerschiten **1** bzw. **2**, gefolgt von einem optionalen Verdichten und/oder Erwärmen des Aufbaus, um im schichtartigen Verbundwerkstoff zu resultieren.

[0037] Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Schichtartiger Verbundwerkstoff, der aus einer Vielzahl von alternierend angeordneten Schichten zumindest einer Keramikschichtsorte und zumindest einer organischen Polymerschichtsorte aufgebaut ist, wobei die Verbindungen zwischen den Schichten stoffschlüssig sind.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dickenverhältnis von Polymerschicht zu Keramikschicht 1:5 bis 1:50 beträgt.

3. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jede Keramikschicht eine Dicke von weniger als 1 mm aufweist.

4. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht gesinterte Keramik und/oder nach anderen Verfahren hergestellte Keramik-, Mineral- oder Glasschichten umfaßt.

5. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht eine Porosität von weniger als 5 Volumenprozent aufweist.

6. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die alternierenden Keramikschichten gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

7. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschichten entweder aus intakten oder aus segmentierten Keramiklagen bestehen.

8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramiksegmente eine mittlere Größe von weniger als 10 mm aufweisen und Schwerpunkte der Keramiksegmente benachbarter Keramikschichten in Dickenrichtung nicht übereinander liegen.

9. Verbundwerkstoff nach einem der vorange-

henden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer biokompatibel und/oder chemisch resistent ist.

10. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Klebstoff ist. vorzugsweise auf Basis von Cyanacrylat oder Epoxidharz.

11. Verfahren zur Herstellung eines schichtartigen Verbundwerkstoffs nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Aufschichten einer Vielzahl von alternierenden Schichten zumindest einer Keramikschichtsorte und zumindest einer organischen Polymerschichtsorte sowie optional Verdichten der Aufschichtung und/oder Erwärmen auf eine Temperatur von unter 300°C.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer in Form eines flüssigen Klebers, als Pulver oder als dünne Folie auf eine Keramikschicht aufgebracht wird.

13. Verwendung eines schichtartigen Verbundwerkstoffs nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 10 als Implantatmaterial, als technische Keramik, in der Verfahrenstechnik oder im Maschinenbau.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

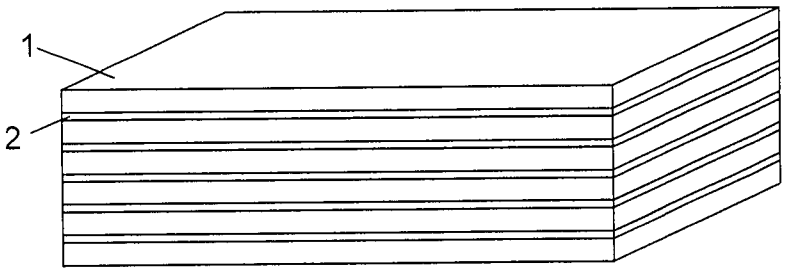


Fig. 1 a)

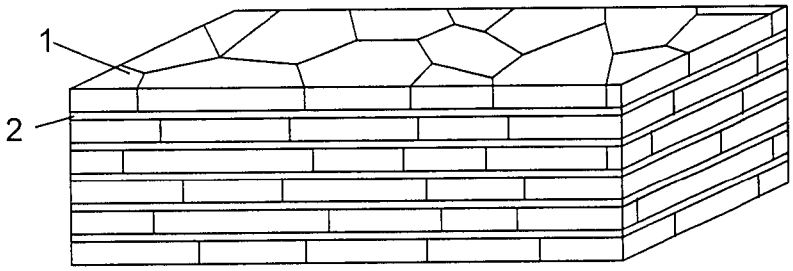


Fig. 1 b)

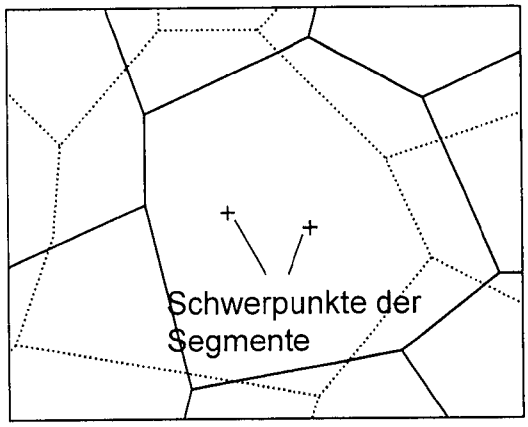


Fig. 2

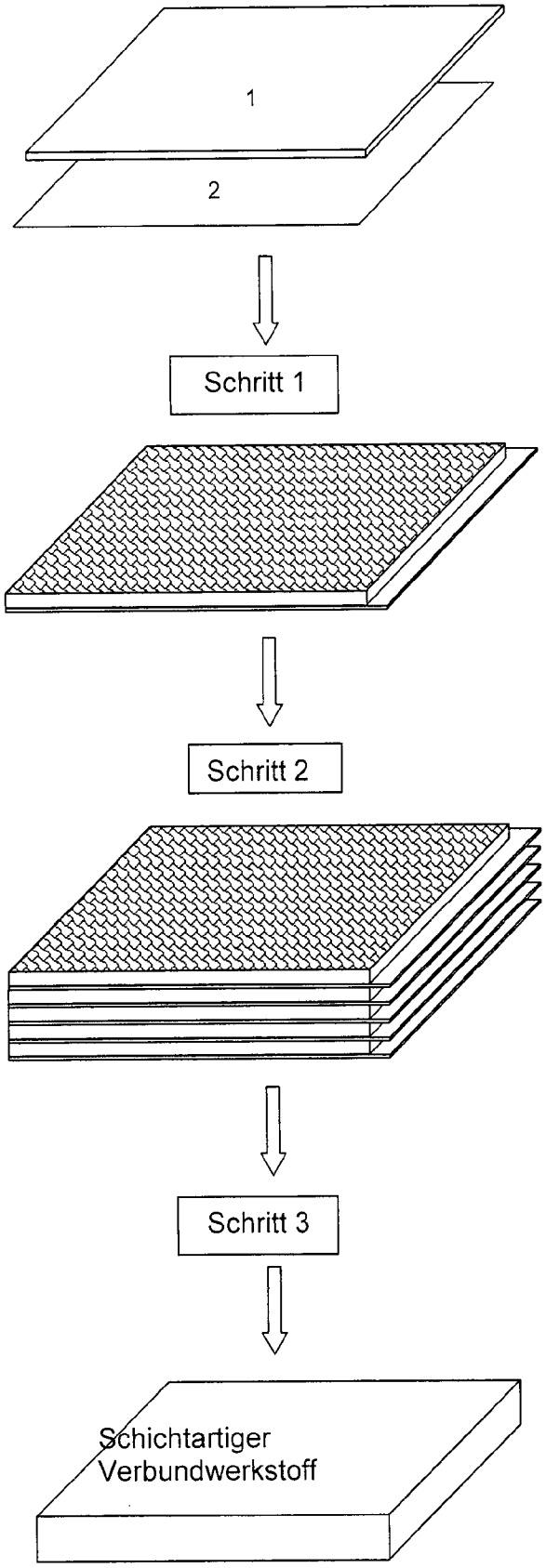

1
2
Schritt 1
Schritt 2
Schritt 3
Schichtartiger
Verbundwerkstoff

Fig. 3