

2.2 Darum Keramik!

- Dr. Hans Hoppert
ETEC Technische Keramik GmbH
Siegburg

Die Folien finden Sie ab Seite 106.

Wissenschaft und Technik stehen in einem kontinuierlichen Entwicklungsprozess. Dabei führt der Weg zu immer anspruchsvolleren intelligenteren Technologien. Mit derselben Dynamik steigen auch die Anforderungen, die an die Werkstoffe gestellt werden. Gefordert werden Energie- und Materialeinsparungen. Gleichzeitig werden Verbesserungen bei Funktion, Qualität, Lebensdauer und Sicherheit erwartet. Miniarisierung und Mikronisierung von Bauteilen, Funktionsgruppen, Maschinen und Anlagen bringen weitere Herausforderungen.

2.2.1. Eigenschaftspotential der Keramik

Für viele technische Anwendungen weisen keramische Werkstoffe ein hohes Zukunftspotential auf. Sie sind verfügbar, leicht, hart, fest, formbeständig, verschleißfest, korrosionsbeständig, hochtemperaturfest, zeigen häufig sehr gute elektrische und dielektrische Eigenschaften, besitzen z.T. gute thermisch isolierende Eigenschaften, z.T. wie z.B. die Siliciumcarbide haben sie auch hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit.

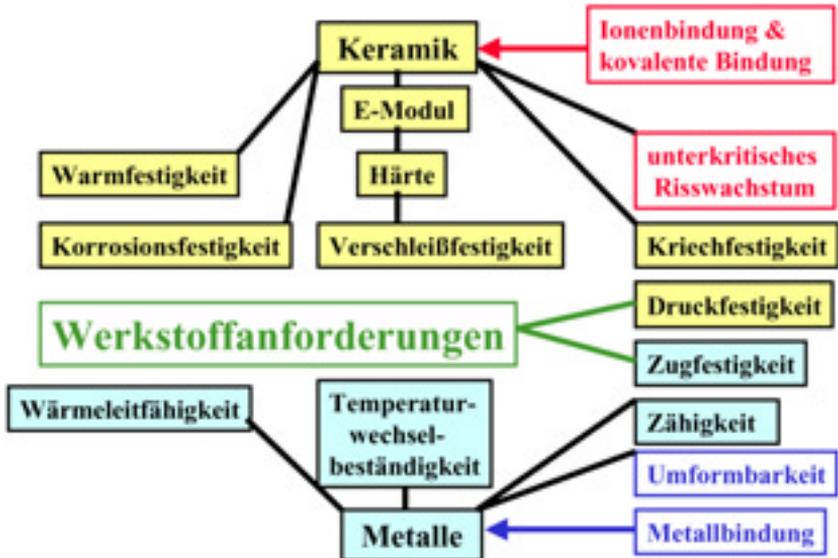


Bild 1: Werkstoffvergleich: Keramik mit Metallen

Während sich Metalle als gutmütige Konstruktionswerkstoffe erweisen – sie verzeihen durch ihre Duktilität Konstruktionsfehler – sind bei den sprödelastischen Keramikwerkstoffen strenge Konstruktionsrichtlinien zu beachten. Ein erprobtes Metallbauteil lässt sich in den seltensten Fällen erfolgreich auf Keramik übertragen. Die Gründe hierfür liegen in den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften und den daraus resultierenden Versagensmechanismen der beiden Werkstoffgruppen.

Auf einen wesentlichen Punkt für die Anwendung von Keramik muss an dieser Stelle noch hingewiesen werden.

Im Unterschied zu den Metallen erfolgt die Formgebung bei der Keramik vor dem Brand. Erst beim Sintern entstehen die für die Keramik charakteristischen Eigenschaften. Umformprozesse oder Nachhärten – wie bei Metallen üblich – sind bei Keramik nicht möglich. Selbst ein Nachbrennen ist keine Garantie für eine Verbesserung der Werkstoffeigenschaften.

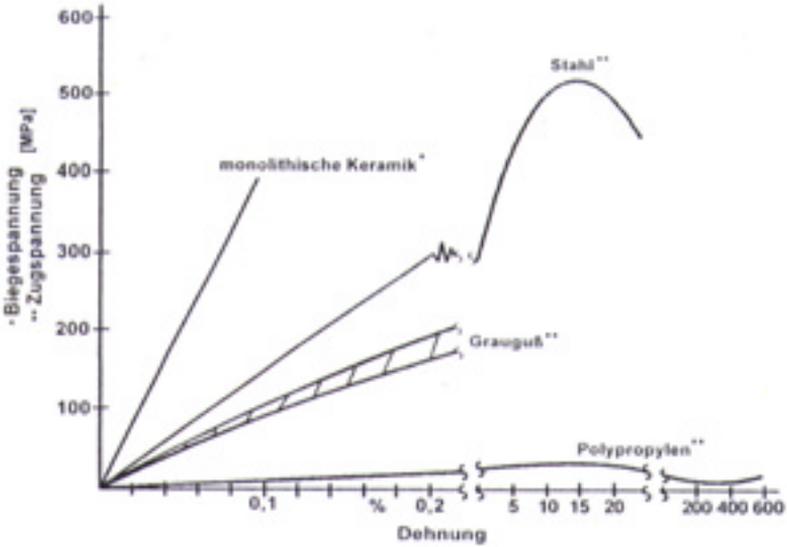


Bild 2a: Spannungs-/ Dehnungsdiagramm
Vergleich: Keramik, Stahl, Guß Polypropylen

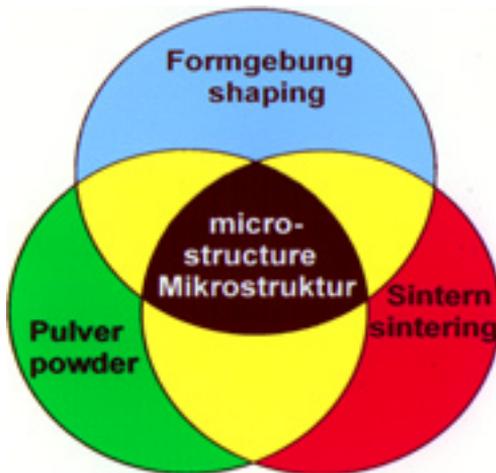


Bild 2b: Einfluss der Technologie auf die Eigenschaften der Keramik

2.2.2 Toleranzen und Oberflächengüten

Keramische Bauteile schwinden beim Sintern bis zu 20%. Dadurch ergeben sich in der Fertigung relativ hohe Toleranzen. Ursachen hierfür sind die nicht zu vermeidenden Versatzenschwankungen und Gründichteunterschiede im Formkörper.

Fertigungsschritte		Toleranzen	
Formgebung Grünbearbeitung		Standard	Präzision
Sintern		$\pm 3 \dots 5\%$	$\pm 0,5 \dots 1\%$
Hartbearbeitung		$\pm 5\mu\text{m}$	$\pm 0,1\mu\text{m}$

Bild 3: Toleranzen von keramischen Bauteilen nach DIN 40680

Nicht umsonst gibt DIN 40680 Toleranzen von ca. $\pm 5\%$ (grob) und ca. $\pm 2\%$ (mittel) für keramische Bauteile vor. Für Konstruktionsbauteile sind diese Werte deutlich zu hoch. Durch den Einsatz von optimierten Pulvern und Arbeitsmassen, aber auch durch moderne Formgebungs- und Sinterprozesse lassen sich heute Toleranzen von $< \pm 0,5\%$ garantieren. Dadurch ergeben sich neue Anwendungen für die Keramik z.B. bei Auskleidungen im ballistischen Schutz, aber auch für verschleißfeste und korrosionsbeständige Komponenten in Mess- und Regelmaturen.

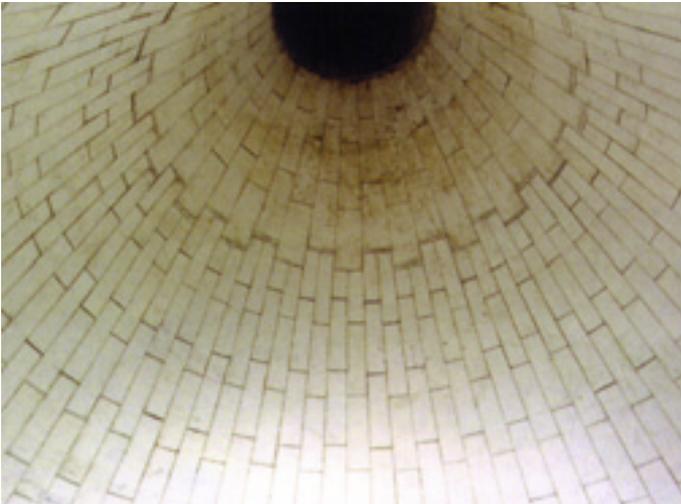


Bild 4: Zyklonauskleidung

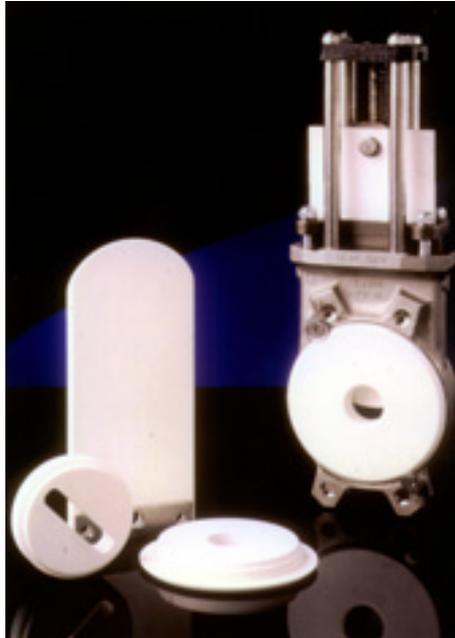


Bild 5: Dosierschieber

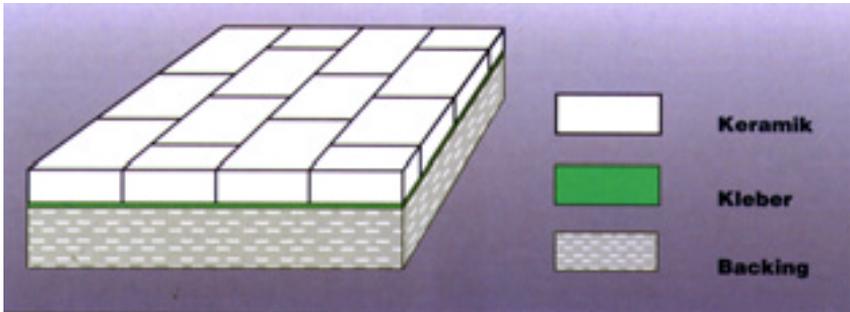
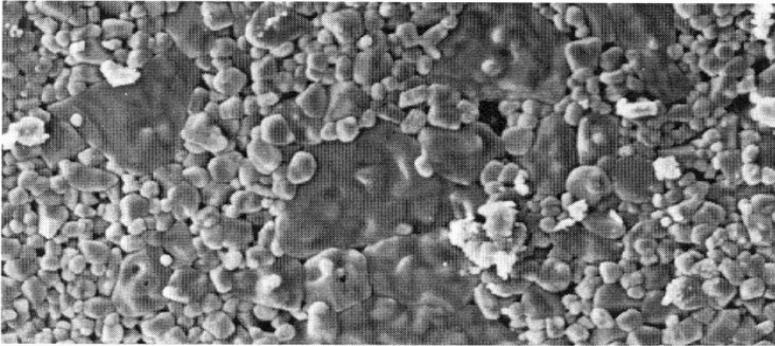


Bild 6: Keramikverbund für den ballistischen Schutz

Sind engere Toleranzen notwendig oder werden hohe Anforderungen an die Oberflächengüte gestellt, müssen die keramischen Bauteile nachbearbeitet werden. Speziell für diese keramische Hartbearbeitung sind endkonturnahe Bauteile erforderlich, um die Bearbeitungszeiten so gering wie möglich zu halten: **Near Net Shape Technologie**

Die Kosten der Hartbearbeitung steigen mit der erforderlichen Abtragsrate, mit der Erfüllung engster Toleranzen und mit der zu erreichenden Oberflächengüte. Sie können in Extremfällen bis zu 80% der Bauteilkosten betragen.

Bild 7 bis Bild 9 zeigt die erreichbaren Rauheitswerte am Beispiel von Aluminiumoxid - Keramik.



1. Oberfläche nach dem Sintern

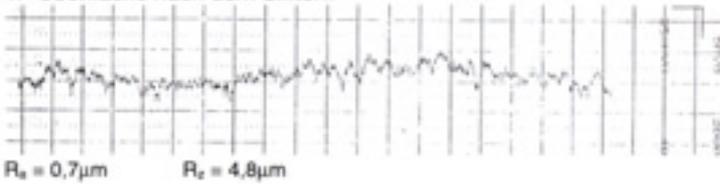
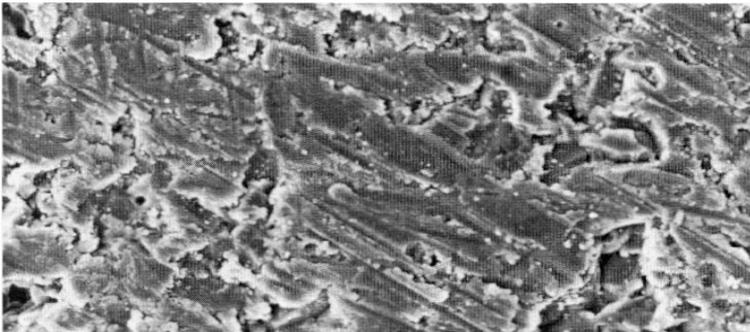


Bild 7: Keramik „as fired“



3. Geschliffen

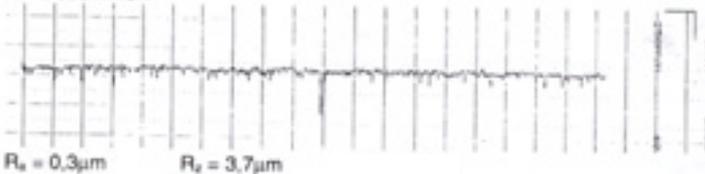
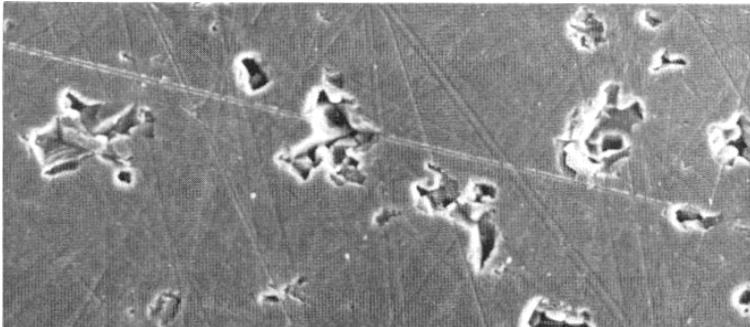


Bild 8: Keramik geschliffen



5. Poliert (lang)

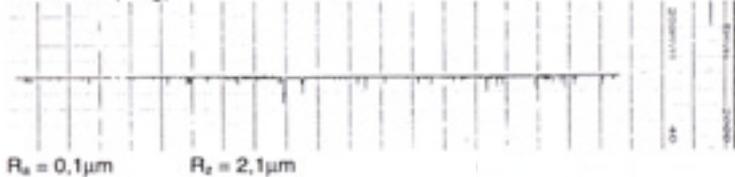


Bild 8: Keramik poliert

Die Fertigung von Bauteilen mit engen Toleranzen erfordert eine umfassende Beherrschung der gesamten keramischen Prozessfolge vom Pulver über die Formgebung bis zum Brand. Hier ist in Betracht zu ziehen, dass Rohstoffchargen nie absolut identisch ist. Der Keramikhersteller muss wissen, wie er auf diese Schwankungen der Rohstoffbeschaffenheit zu reagieren hat, um alle Forderungen hinsichtlich Toleranzen und Eigenschaften zu erfüllen.

Es ist allerdings die Frage erlaubt, ob die vom Kunden oft vorgegebenen Toleranzen für die vorgesehene Anwendung erforderlich sind. In der Regel werden die Maße aus vorhandenen Bauteilzeichnungen für Stahl übernommen. Ein Ventil aus Siliciumnitrid im Krafftfahrzeug muss für seine Funktion engste Toleranzen erfüllen. Bei einer Düse aus Borcarbid, Siliciumcarbid oder Aluminiumoxid zum Versprühen von erosiven oder korrosiven Medien sind sie zur Aufrechterhaltung der Prozessfähigkeit einer Anlage nicht zwingend erforderlich.

2.2.3 Reproduzierbarkeit, Festigkeit, Bruchzähigkeit

Bei keramischen Werkstoffen ist die Festigkeit keine eindeutige Werkstoffkonstante, wie z.B. die Dichte, der E-Modul oder der Wärmeausdehnungskoeffizient. Letztere Größen können mit einem Fehler von < 5% gemessen werden. Dagegen gilt für die Festigkeit eine Streuung von 15 bis 20% als normal.

Die Festigkeit ist auch nicht die herausragende Eigenschaft, weshalb keramische Werkstoffe unverzichtbar geworden sind. Dies sind andere Eigenschaften wie Härte, Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Formbeständigkeit und Warmfestigkeit. Aber ein Werkstoff kann häufig nur dann richtig genutzt werden, wenn er gleichzeitig über eine ausreichend hohe Festigkeit verfügt.

Nach der Griffith – Gleichung sind Werkstoff – „Fehler“ bruchauslösende Defekte. Ihre Größe bestimmt die Festigkeitsstreuung.

Griffith – Gleichung

$$\sigma_b = K_{Ic} / \sqrt{a} Y$$

- σ_b = Bruchfestigkeit
- K_{Ic} = Spannungsintensitätsfaktor
(als Maß für die Bruchzähigkeit)
- a = größter, bruchauslösender Defekt
- Y = Geometriefaktor

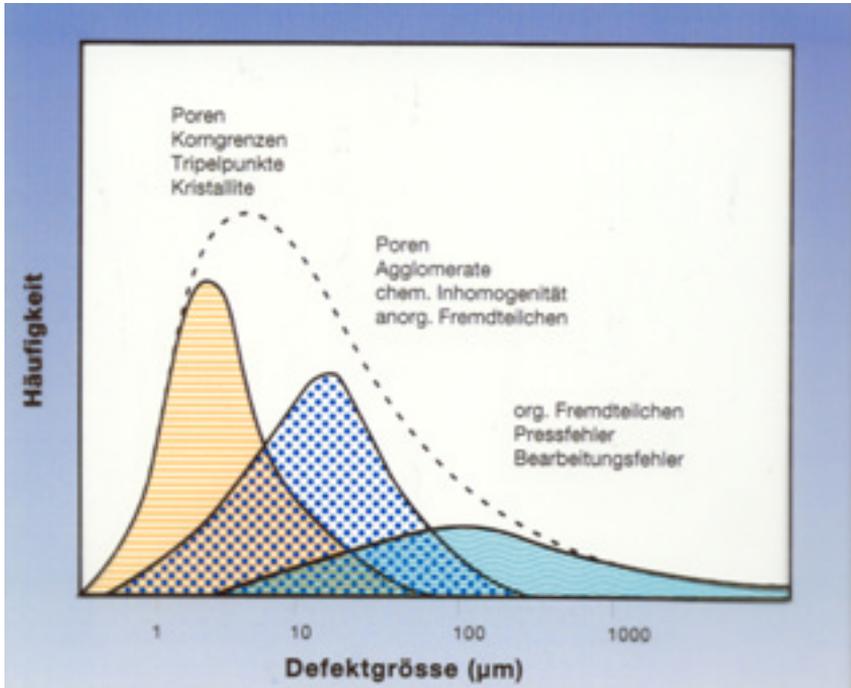


Bild 10: Bruchauslösende Defekte in einem Keramikwerkstoff

Eine Maßzahl für die Festigkeitsstreuung ist der **Weibullmodul m** . Während bei Aluminiumoxid der Weibullmodul noch vor nicht allzu langer Zeit zwischen fünf und zehn lag, werden heute durch Optimierung der Pulver und verbesserte Formgebungstechnologien Werte von 15 bis 20 erreicht. Ähnlich hohe Werte sind heute auch bei Siliciumcarbid bereits Stand der Technik. Bei Siliciumnitrid und vor allem bei Zirkoniumoxid liegt er über 20. Der Weibullmodul ist ebenso keine echte Werkstoffkonstante wie die Festigkeit. Er beschreibt die Festigkeitsverteilung und ist damit ein Maß für die Prozess – Sicherheit und damit ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften in der Serienfertigung.

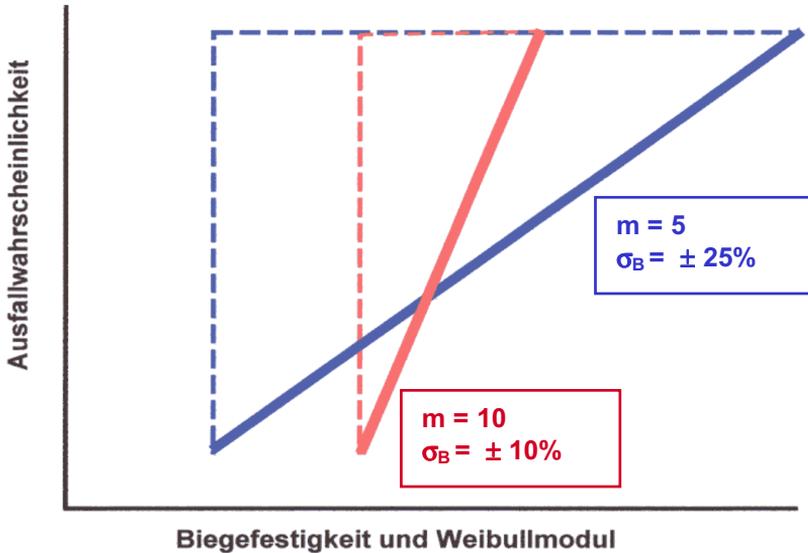


Bild 11: Biegefestigkeit und Weibullmodul

Da die Anzahl der möglichen Fehlstellen in der Keramik vom Bauteilvolumen abhängt, ist bei Berechnungen das belastete Volumen zu berücksichtigen. Die Festigkeit liegt deshalb bei größeren Bauteilen unter der z.B. an Prüfkörpern gemessenen Werten

effektives Volumen	zulässige Biegespannung, MPa			
	Werkstoff I	Werkstoff II	Werkstoff III	Werkstoff IV
1 : 1	300 (m = 10)	500 (m = 5)	200 (m = 30)	20 (m = 2)
10 : 1	237 (79%)	315 (63%)	166 (83%)	6 (33%)
100 : 1	189 (63%)	200 (40%)	122 (61%)	2 (10%)
	Aluminiumoxid SiC Stand der Technik	hochgezogener Werkstoff Fertigung (z.B.) m Grif	Wundersches Konstruktivglas	Reaktives Feuerfest Steinsalz

Tabelle 1: Einfluss des Volumens auf die Festigkeit unter Berücksichtigung des Weibullmoduls

Vor allem durch Reduzierung der Defektgrößen und der Defektdichten konnten in den letzten Jahren deutliche Erfolge in der Zuverlässigkeit von keramischen Bauteilen erreicht werden

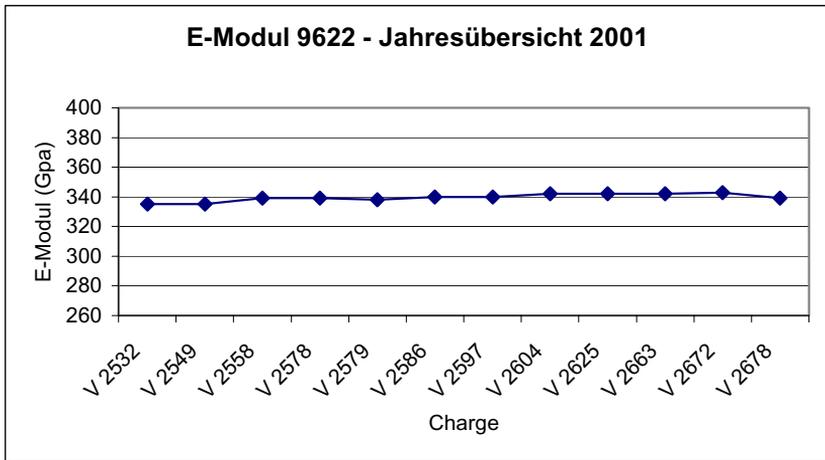
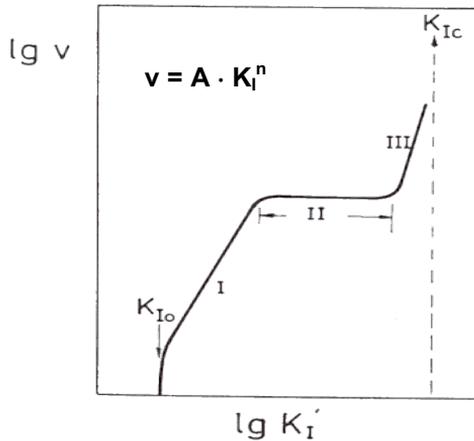


Bild 12: Prozess – Sicherheit am Beispiel E – Modul

Die große Gefügestabilität der Konstruktionskeramik bedingt die hohe Sprödigkeit der Werkstoffe. Damit liegen Zugfestigkeit und Rissausbreitungswiderstand deutlich unterhalb der Werte für metallische Werkstoffe. Die aufgrund der Herstellungstechnologie gegebene Inhomogenität des Werkstoffes (Dichtegradienten, Porosität) ist mit eine Ursache des Phänomens des unterkritischen Risswachstums auch bei statischer Belastung. Damit hängt die Festigkeit von der Einsatzdauer des Bauteils ab. Die Zeit zwischen Rissinitiiierung und Umschlagen des stabilen Risswachstums in instabiles bestimmt wesentlich die Lebensdauer des Keramikbauteils.



$< K_{Io}$	praktisch kein Risswachstum
Bereich I	Risswachstum abhängig von K_I
Bereich II	Risswachstum unabhängig von K_I
Bereich III	Beginn des kritischen Risswachstums

Bild 13: Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeit vom K_I

In der doppelt logarithmischen Darstellung tritt in einem großen Bereich der Rissgeschwindigkeit ein linearer Bereich (I) auf. Bei großen Rissgeschwindigkeiten zeigt sich ein Plateau (II), in dem die Rissgeschwindigkeit unabhängig von K ist. Nach dem weiteren Anstieg der Rissgeschwindigkeit (III) setzt bei $K_I = K_{Ic}$ instabile Rissausbreitung ein. Der untere Grenzwert, der Spannungsintensitätsfaktor K_{Io} beschreibt einen K_I – Wert, unterhalb dessen kein unterkritisches Risswachstum auftritt

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt bei der Beurteilung der Festigkeit von Keramik ist die **Festigkeitsanisotropie**. In Bild 14 sind diese Zusammenhänge von **Druckfestigkeit** zu **Biegefestigkeit** und **Zugfestigkeit** am Beispiel von Aluminiumoxid als sprödelastischer Werkstoff und Zirkonoxid als „pseudoduktiler“ Werkstoff dargestellt.

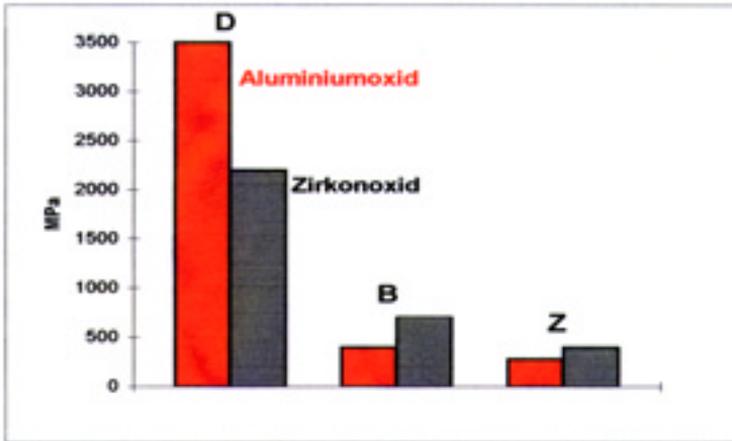


Bild 14: Festigkeitsanisotropie mit
 D = Druckfestigkeit
 B = Biegefestigkeit
 Z = Zugfestigkeit

Tabelle 2 fasst die Zusammenhänge zwischen Biegebruchfestigkeit, Weibullmodul und Bruchzähigkeit der wichtigsten Keramikwerkstoffe zusammen:

Einführung in die Technische Keramik

Werkstoff	Weibull Parameter		Bruchzähigkeit
	m	σ_c (Mpa)	K_{Ic} (MPa * m)
Aluminiumoxidkeramik	15	330	4,5
Zirkoniumoxidkeramik			
- ZrO ₂ -MgO-CaO	25	350	6,0
- ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	25	960	10,5
Dispersionskeramik			
- Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	610	5,8
- Al ₂ O ₃ -TiC	10	610	5,4
Siliciumcarbidkeramik			
- SISiC	15	360	4,0
- LPSiC	15	400	3,8
Siliciumnitridkeramik			
- Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃	25	810	7,0
Aluminiumtitanatkeramik	20	30	-

Tabelle 2: Biegebruchfestigkeit, Weibullmodul, Bruchzähigkeit
Die Bruchzähigkeit (beschrieben durch den Spannungsintensitätsfaktor) erlaubt eine anwendungsorientierte Einteilung der keramischen Werkstoffe, wie Tabelle 3 zeigt:

Extrem spröde	Spröde	„Duktil“	CMCs
$K_{Ic} < 3$	$K_{Ic} 3 - 5$	$K_{Ic} 5 - 12$	“ K_{Ic} ” 10 – 20
Glas Porzellan	Aluminiumoxid SiC SN Al ₂ O ₃ / TiC Al ₂ O ₃ / SiC SN / SiC	SN Zirkoniumoxid ZTA	Keramik-/Metall- Verbunde C – SiC Langfaserverstärkte Keramiken
Zum Vergleich: Hartmetall			K_{Ic} 10 – 20
Gusseisen			K_{Ic} 15 – 25
Stahl			K_{Ic} > 100

Tabelle 3: Einteilung der keramischen Werkstoffe

2.2.4 Standardeigenschaften der keramischen Werkstoffe im Vergleich zu Metallen

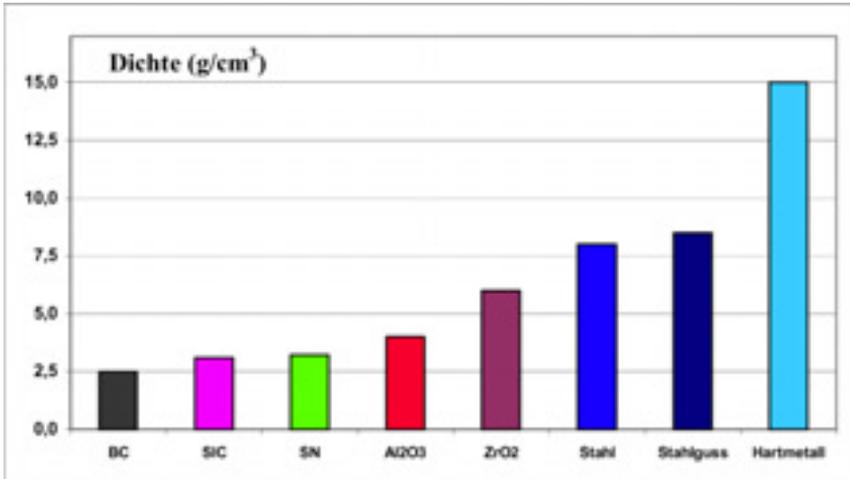


Bild 15: Dichte

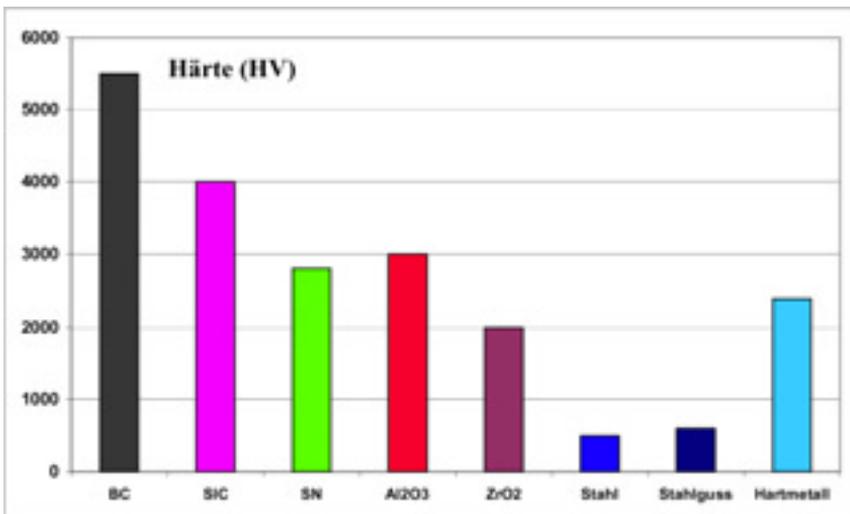


Bild 16: Härte

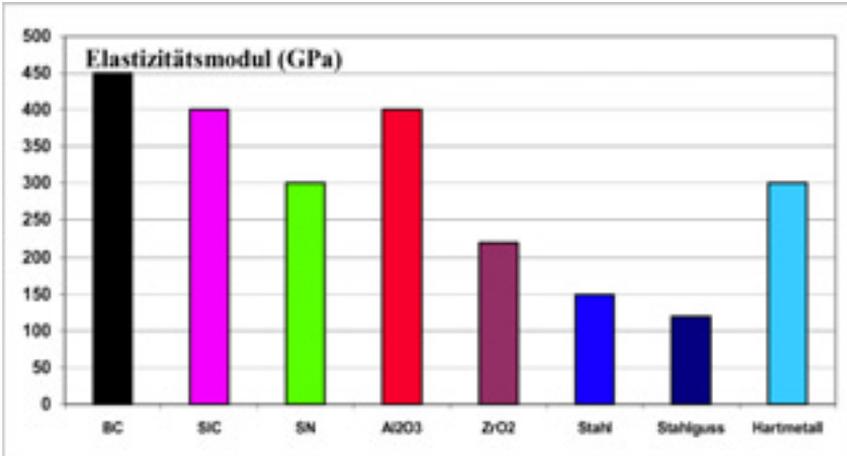


Bild 17: E-Modul

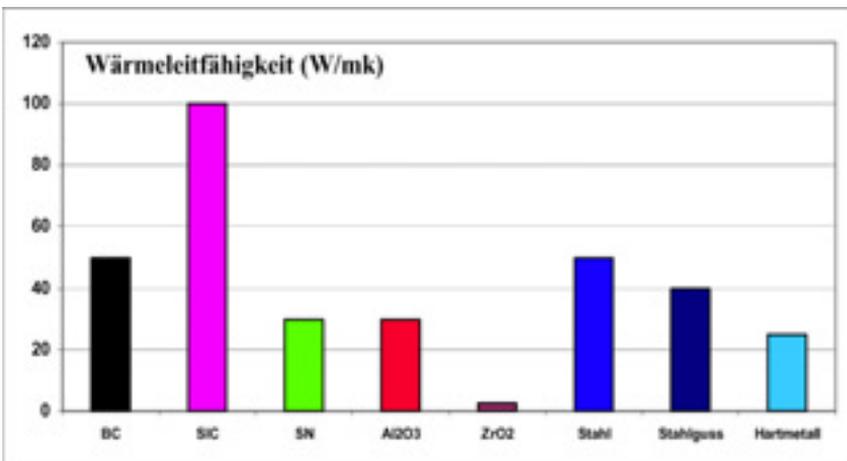


Bild 18: Wärmeleitfähigkeit

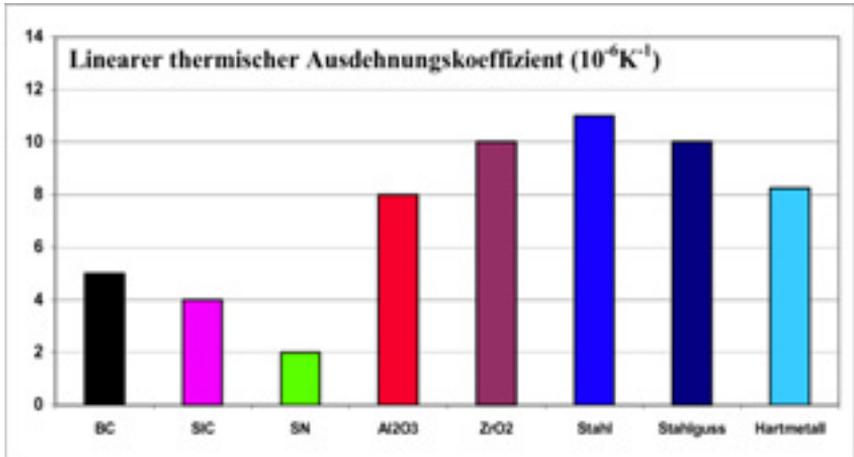


Bild 19: Thermischer Ausdehnungskoeffizient

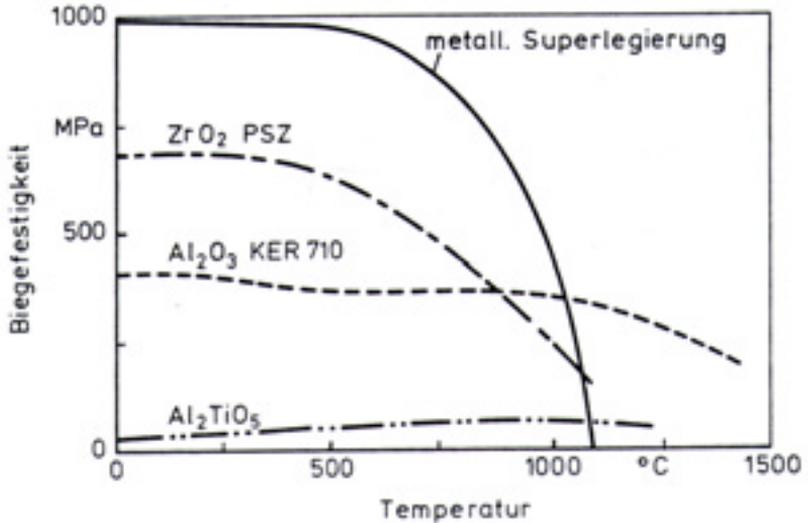


Bild 20b: Hochtemperaturfestigkeit von Oxiden und Carbiden

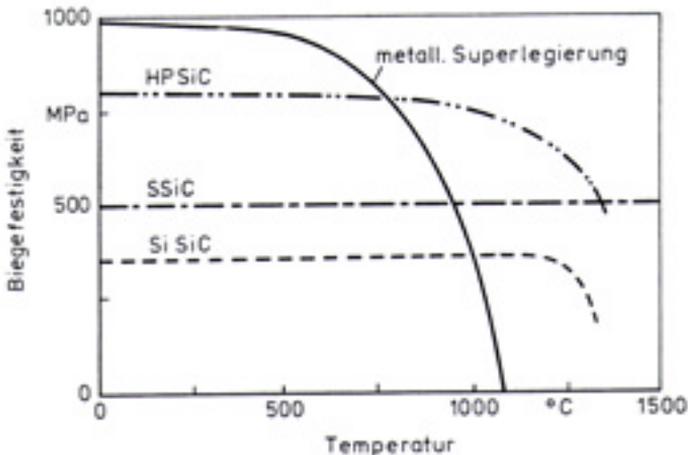


Bild 20b: Hochtemperaturfestigkeit von Oxiden und Carbiden

2.2.5. Verschleiß

Keramische Werkstoffe finden zunehmendes Interesse in hochbeanspruchten Tribosystemen. Voraussetzung hierfür ist ihr oben diskutiertes Eigenschaftsspektrum mit hoher Steifigkeit (E-Modul), Druckfestigkeit, Härte, niedriger Wärmedehnung, Temperaturstabilität und Korrosionsbeständigkeit. Sie ermöglichen Systemlösungen für Bedingungen, bei denen metallische und polymere Materialien versagen.

Bei allen Überlegungen im Verschleißschutz ist immer zu berücksichtigen: **Verschleiß ist keine reine Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft!** Des Zusammenwirken der vier Elemente des Systems: Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenmedium und Beanspruchungskollektiv bestimmen das Verschleißverhalten und die Verschleißhöhe.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen offenen und geschlossenen Tribosystemen:

Typische Anwendungen für **geschlossene Tribosysteme** sind Lager, Dichtungen, Schneidplatten, Fadenführer u.a. Als Beispiel für das Verschleißverhalten sollen hier die Ergebnisse mit einem Zylinder / Platte Tribometer dargestellt werden. Verwendet wurde als Gleitpaarung

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Isooktan als Zwischenmedium bei einer Normalkraft von $F_N = 60\text{N}$

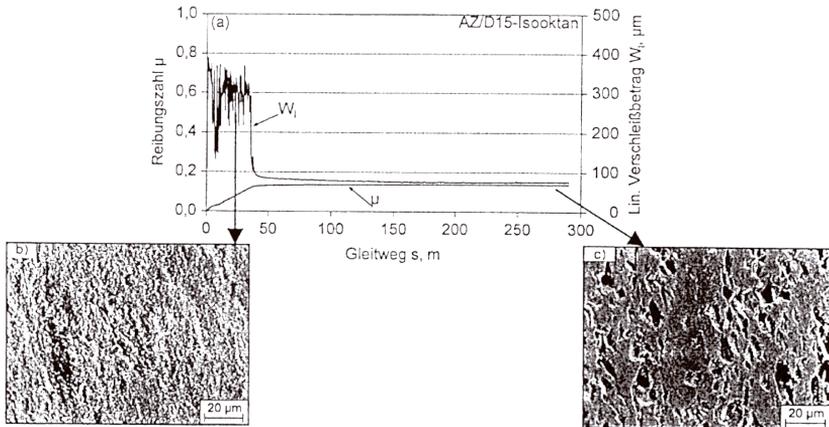


Bild 21: Reibungszahl und Verschleißintensität (Zylinder/Platte geschliffen) in Abhängigkeit vom Gleitweg (nach Dulias, Zum Gahr)

Vergleicht man verschiedene Keramiken miteinander, so zeigt die Erfahrung, dass sich bei gleichen Verarbeitungsverfahren höhere Oberflächengüten mit Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid als mit Aluminiumoxid erzielen lassen.

Die geringere Oberflächengüte von Al_2O_3 ist dadurch begründet, dass mit konventioneller Sintertechnik etwa 98% der theoretischen Dichte erreicht werden kann. Daraus folgt, dass immer noch eine Restporosität von ca. 2% im „dicht“ gesinterten Werkstoff vorhanden ist. Allerdings lässt sich die Dichte auch bei Al_2O_3 durch Nachverdichten auf Werte von $> 99,5\%$ der theoretischen Dichte, ähnlich wie bei SN und SiC, steigern.

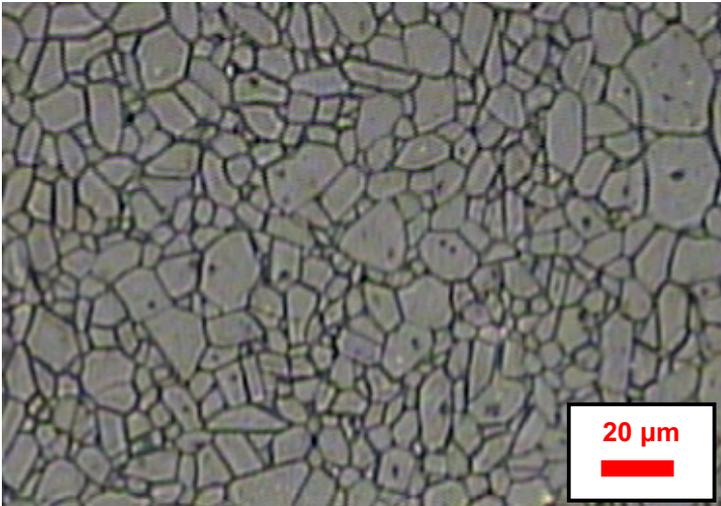


Bild 22: Gefüge von Al₂O₃ (99,7%)

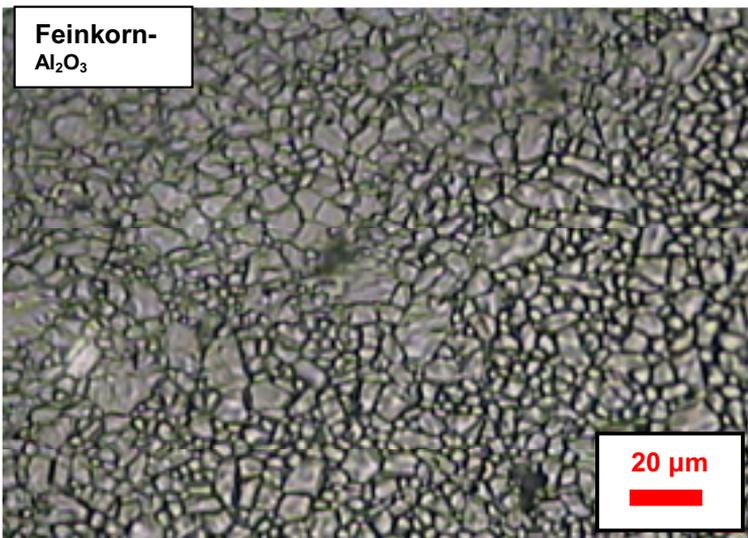


Bild 23: Mikrokristalline Al₂O₃ – Keramik

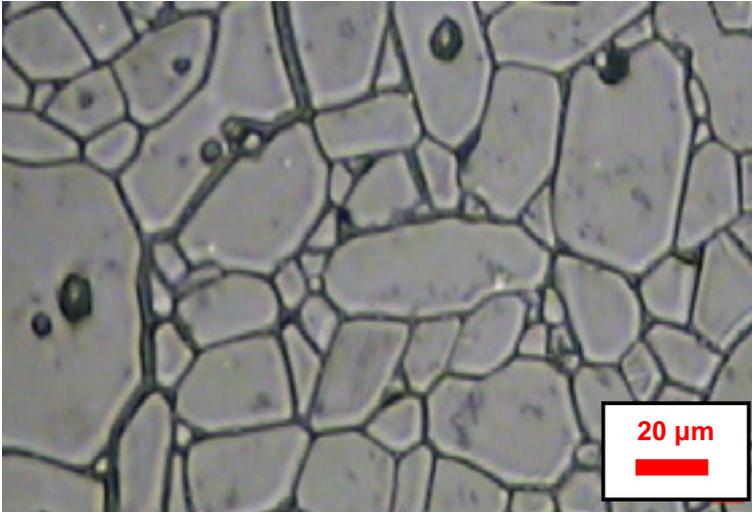


Bild 24: Grobkristalline Al₂O₃ – Keramik

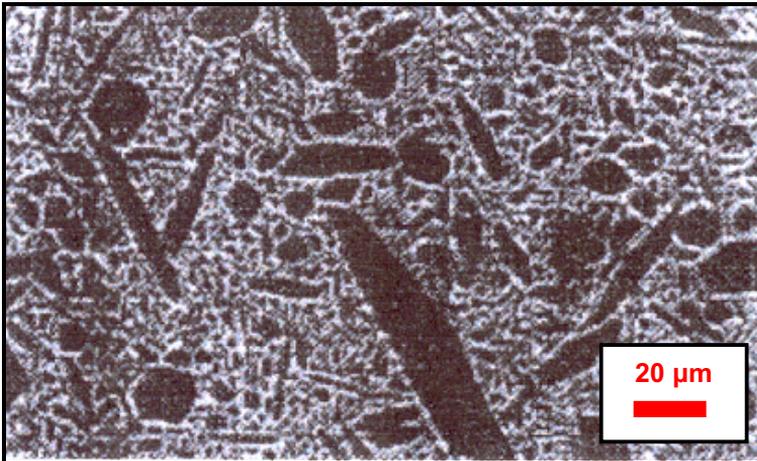


Bild 25: Gefüge von SN – Keramik

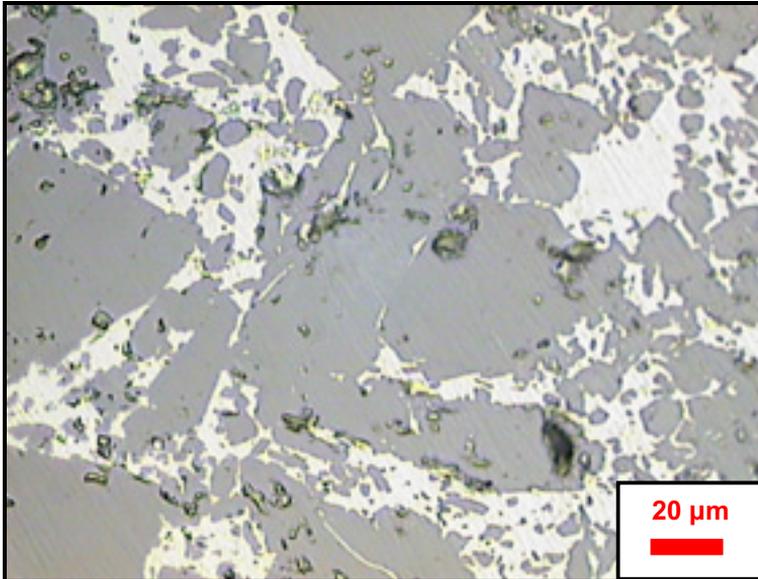


Bild 26: Gefüge von SISIC – Keramik

Offene Tribosysteme liegen dann vor, wenn der Gegenkörper fehlt und das Zwischenmedium seine Funktion übernimmt. Verschleiß tritt durch die gleitende, reibende oder prallende Wechselwirkung am Grundkörper mit den unzähligen Partikeln des Fördergutes auf. Beispiele sind hier Mühlen, Rutschen, Mischer, aber auch Zykclone, Regelarmaturen, Düsen u.a. Die Vorteile der Keramik liegen hier in der deutlich höheren Härte der Keramikwerkstoffe im Vergleich mit Metallen und Polymeren. Den Einfluss der Härte auf den Verschleißbetrag zeigt die folgende Grafik:

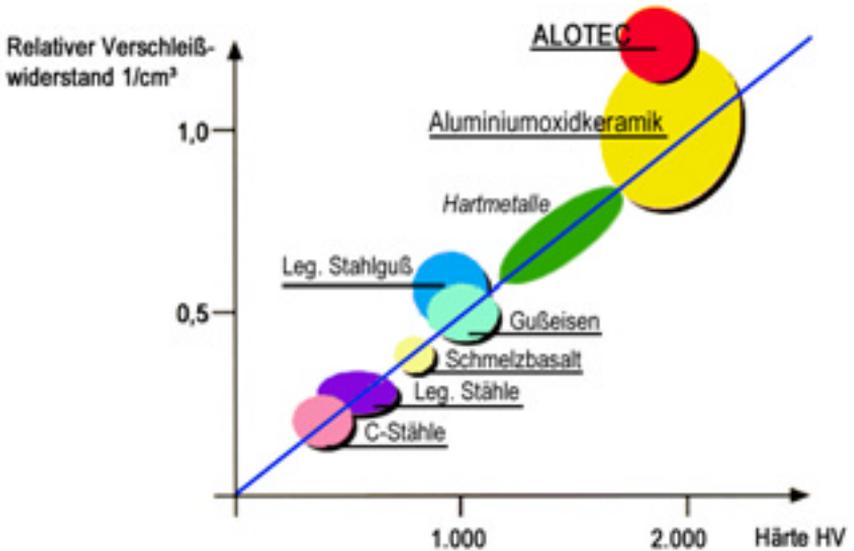


Bild 27: Einfluss der Härte auf die Verschleißhöhe bei Abrasivverschleiß

Relativ einfach und schnell lässt sich durch den Strahltest ein Werkstoffvergleich durchführen und eine Rangfolge der verschiedenen Keramikwerkstoffe in ihrer Verschleißfestigkeit ermitteln.

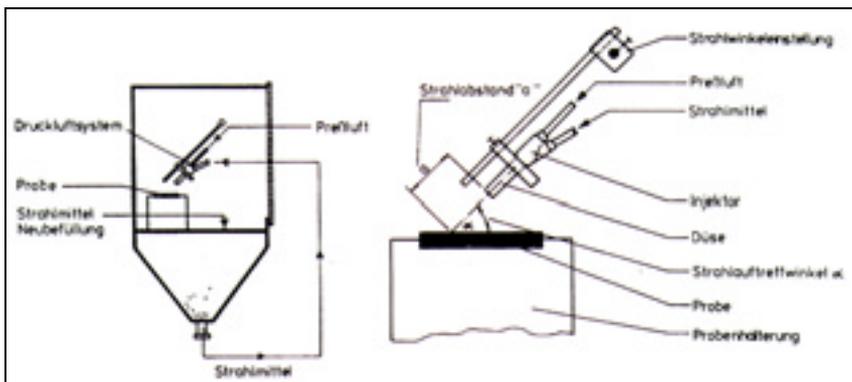


Bild 28: Versuchsanordnung für Strahlverschleiß nach DIN 50320

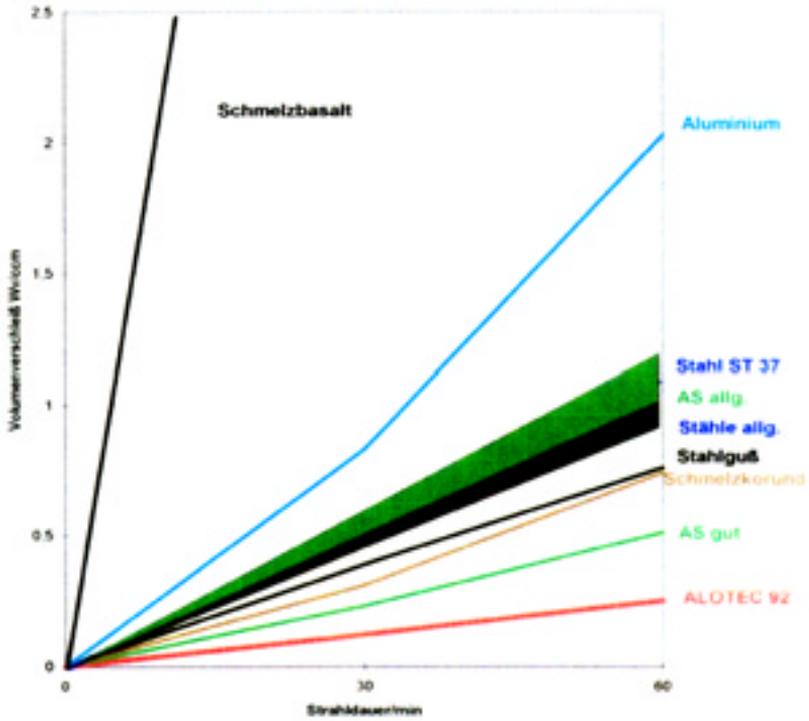


Bild 29: Vergleich Al_2O_3 zu silicatischen und metallischen Werkstoffen

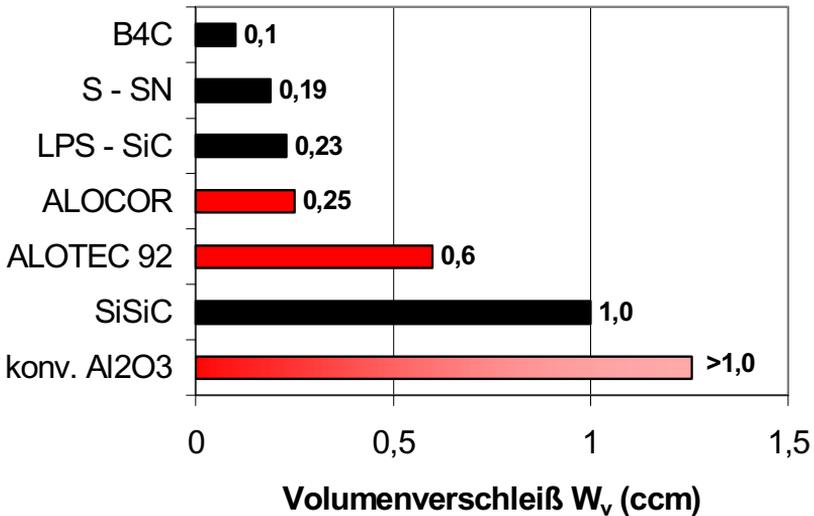


Bild 30: Vergleich unterschiedlicher Keramikwerkstoffe

Partikelgeschwindigkeit, Partikelgröße und Partikelart haben einen entscheidenden Einfluss auf die ermittelten Verschleißwerte. Wichtig ist hier die Berücksichtigung der Hoch- / Tieflage-Beziehung (Härte [Grundkörper] zu Härte [Partikel]).

Bei sehr hohen kinetischen Energien (Geschwindigkeit und Partikelgröße) sind „zähe Werkstoffe“ wie ZrO_2 und SN verschleißärmer als die spröden Werkstoffe Al_2O_3 und SiC.

Härte und Bruchzähigkeit bestimmen wesentlich den Verschleißwiderstand ($1/W$). Bei allen bekannten Werkstoffen gilt: Hohe Härte und hoher E – Modul bedingt eine niedrige Bruchzähigkeit. Bis heute ist es noch nicht gelungen einen Werkstoff herzustellen, der den optimalen Kompromiss zwischen „hart“ und „duktil“ erreicht.

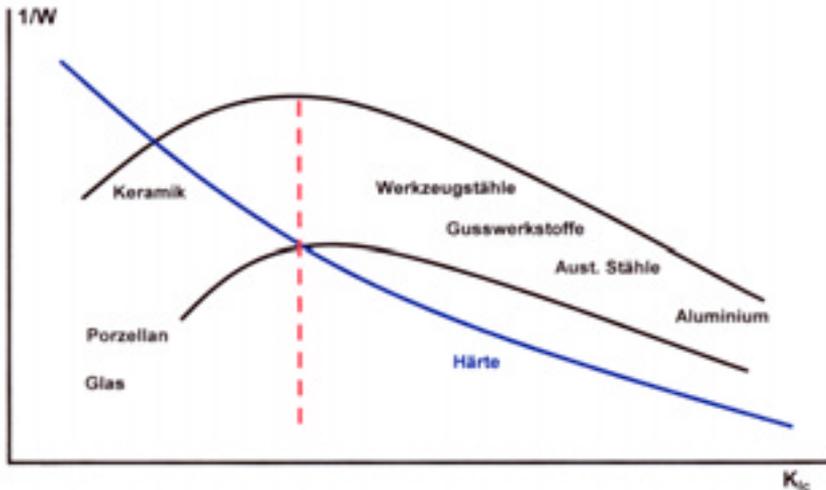


Bild 31: Abhängigkeit des Verschleißwiderstandes ($1/W$) von Härte und Bruchzähigkeit

2.2.6 Korrosion

Im Allgemeinen gelten keramische Werkstoffe als korrosionsbeständig. Diese Aussage bedarf allerdings einer genaueren Interpretation. Zwischen den einzelnen Werkstoffgruppen – aber auch zwischen den einzelnen Werkstoffklassen – gibt es doch deutliche Unterschiede im Korrosionsverhalten. Allerdings liegen die Korrosionsraten relativ niedrig.

Grundsätzlich unterscheidet man:

- **Korrosion durch aggressive Gase**, einschließlich Hochtemperaturkorrosion
- **Korrosion durch Flüssigkeiten**
- **Korrosion durch Schmelzen** (Metall- und Glasschmelzen)

Für die Charakterisierung von Korrosionsprozessen sind für Keramik folgende Korrosionsformen in Betracht zu ziehen:

- Flächenkorrosion:** der korrosive Abtrag erfolgt gleichmäßig
- Fehlstellenkorrosion:** Ursachen sind hier Fehlstellen an den Oberflächen, z.B. Verunreinigungen, Risse, Poren
- Intergranulare Korrosion:** Korrosiver Angriff entlang der Korngrenzen
- Selektive Korrosion:** Herauslösen von leicht löslichen Bestandteilen aus dem Werkstoffverbund

Am Beispiel der Flüssigphasenkorrosion soll das Korrosionsverhalten näher betrachtet werden. Heute wissen wir, dass die kristalline Gefügestruktur einen chemischen Angriff verhindern, aber auch fördern kann. Auch schon kleinste Zusätze oder Verunreinigungen können einen negativen Einfluss auf die Korrosionsfestigkeit ausüben. Hier muss zwischen kritischen und unkritischen Fremdstoffen differenziert werden.

Additive bzw. Verunreinigungen von Na_2O und MgO bilden innerhalb größerer Korundkristalle oder an den Korngrenzen Kristallformen der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Spinell) oder $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ebenso kann aus SiO_2 und Al_2O_3 Mullit ($2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) entstehen. Diese auf das ganze Gefüge verteilten Kristallite sind nicht miteinander verbunden. Selbst wenn sie relativ instabil sind, wie z.B. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, findet ein Angriff nur statt, wenn sie sich direkt an der Oberfläche befinden. Deshalb kann man diese Fremdstoffe als nicht kritisch gegenüber Flüssigkeitskorrosion bezeichnen.

Anders ist es mit Verunreinigungen des Glasbildners SiO_2 . Schon Anteile unterhalb 0,1% können zusammen mit Alkali- und Erdalkalioxi- den Glasphasen bilden, die sich als dünner, aber durchgehender Film entlang der Korngrenzen des Al_2O_3 – Gefüges ausbreiten. Diese inter- kristallinen Glasphasen werden sowohl von Säuren wie auch von Laugen angegriffen. Die amorphe Zwischenschicht löst sich auf. Der anfänglich dichte Werkstoff wird mit der Zeit von außen nach innen porös.

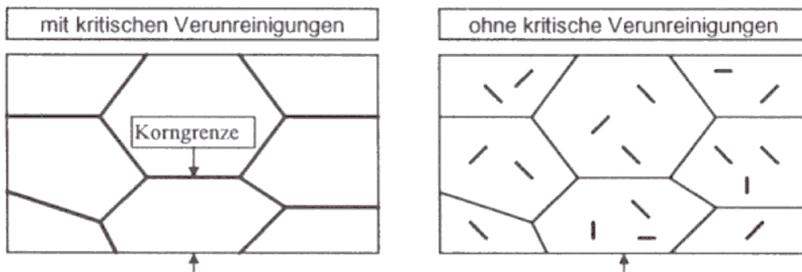


Bild 32: Schematischer Aufbau von Keramik mit und ohne kritischen Verunreinigungen

Die selben Korrosionsmechanismen liegen auch bei flüssigphasen- gesinterten SiC- und SN – Werkstoffen vor. Während die Hauptkompo- nenten (SiC , Si_3N_4) praktisch unlöslich sind, findet die Korrosion an der Zwischenschicht statt. Gute Beständigkeit gegen Flüssigkeitskorrosion ergibt sich nur dann, wenn keine interkristallinen Phasen vorhanden sind (z.B. bei SSiC) oder eine Zusammensetzung besitzen, die gegen Säuren und Laugen beständig ist. Im nächsten Bild sind die Ergebnisse von Korrosionsversuchen am Beispiel Aluminiumoxid zusammen- gestellt:

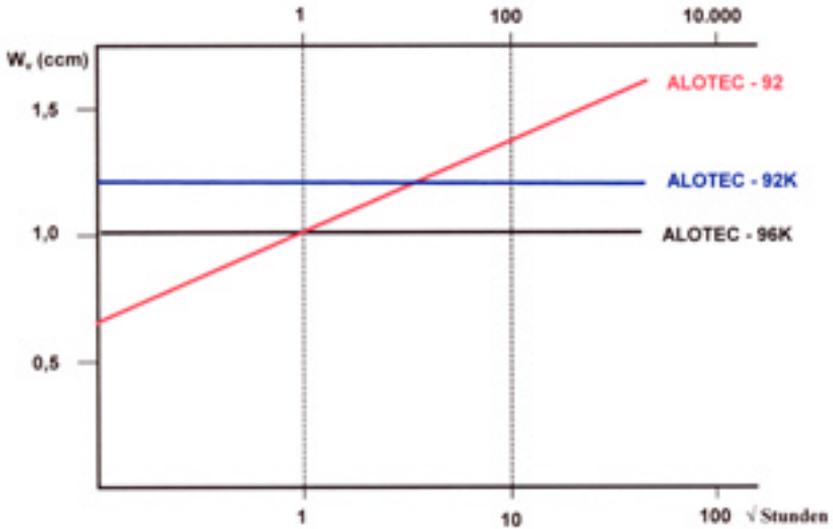


Bild 33: Korrosion bei ALOTEC – 92, ALOTEC – 92K und ALOTEC – 96K

Die durch den Verschleißtest an korrodierten Proben erhaltenen Ergebnisse werden durch Messungen der Biegebruchfestigkeit bestätigt.

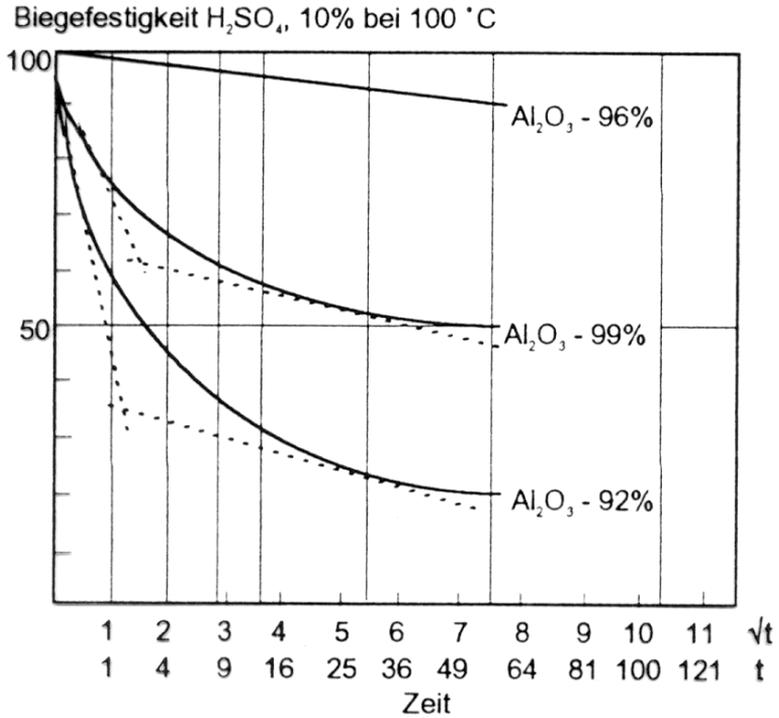


Bild 34: Einfluss der Korrosion auf die Biegebruchfestigkeit



Bild 35: Oberfläche Al_2O_3 poliert (links) und nach korrosiven Angriff (rechts)

Bei allen bisher analysierten Proben lässt sich die Korrosion von keramischen Werkstoffen durch ein parabolisches Zeitgesetz beschreiben. Geschwindigkeitsbestimmender Parameter ist die Diffusion des korrodierenden Mediums entlang der Korngrenzen.

Intergranulare Korrosion ist der wichtigste Korrosionsmechanismus. Fehlstellenkorrosion hat praktisch keinen wesentlichen Einfluss auf das Versagensverhalten von Keramik. Bei grobkristallinen Werkstoffen (Feuerfestkeramik) ist die selektive Korrosion in Betracht zu ziehen, bei silicatischen Werkstoffen (Porzellan) die Flächenkorrosion zu berücksichtigen.

2.2.7 Thermoschockverhalten

Keramische Werkstoffe sind thermoschockempfindlich, d.h. plötzliche Temperaturänderungen können zum Versagen führen. Ursache hierfür sind die z.T. hohe Sprödigkeit der Keramik. Während bei Metallen lokale hohe Temperaturspannungen lediglich eine geringe lokale plastische Verformung zur Folge haben, können diese Spannungen bei keramischen Werkstoffen Risswachstum auslösen. Deshalb sind hohe Thermospannungen bei den meisten Keramiken möglichst zu vermeiden. Außerdem muss bei der Werkstoffauswahl auf die unterschiedliche Thermoschockempfindlichkeit geachtet werden.

Die Berechnung der Thermospannungen ist ein wichtiger Schritt bei der Dimensionierung von keramischen Bauteilen. Die Thermospannungen hängen ab von:

- **Physikalischen Größen:** Wärmeausdehnungskoeffizient
Elastische Konstanten E und ν
Wärmeleitfähigkeit, Spez. Wärme
Festigkeit und Bruchzähigkeit
Dichte
- **Geometrische Randbedingungen**
- **Thermische Randbedingungen**

Die experimentelle Ermittlung der Thermoschockempfindlichkeit erfolgt nach einer von Hasselmann vorgeschlagenen Methode. Proben – im einfachsten Fall Biegestäbchen – werden von einer Temperatur T_0 auf eine Temperatur T_u abgeschreckt. Nach dem Abschrecken wird die Festigkeit der Proben gemessen. Die Festigkeit in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_0 - T_u$ gibt den in Bild 35 aufgezeichneten Verlauf. Bis zur Temperaturdifferenz ΔT_c ändert sich das Festigkeitsverhalten nicht. Dann fällt die Festigkeit innerhalb eines engen Bereiches von ΔT stark ab. Bis zu $\Delta T = T_c'$ bleibt diese reduzierte Festigkeit konstant und fällt dann bei größeren Temperaturdifferenzen weiter ab.

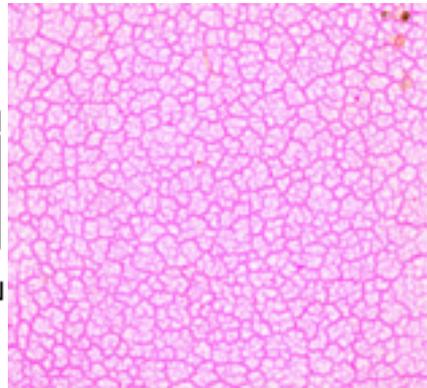
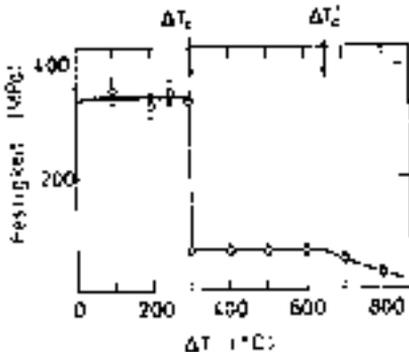


Bild 36: Festigkeit von thermoschockten Biegeproben nach Hasselmann

Bild 37: Krakelee nach Thermoschock ($\Delta T = 350\text{K}$)

Charakterisieren lässt sich die Thermoschockempfindlichkeit durch die R_s – Werte der Werkstoffe. An dieser Stelle soll nur die Formel für den R_s - und R_s' - Wert angegeben werden:

$$R_s = \sigma_c (1 - \nu) / \alpha \cdot E \quad (\text{unendlich großer Wärmeübergang})$$

$$R_s' = \lambda \cdot \sigma_c (1 - \nu) / \alpha \cdot E \quad (\text{konstante Wärmeübergangszahl})$$

Ertragbare Temperaturdifferenz

$$\Delta T_c = A \cdot R' / h$$

A = Geometriefaktor

h = Wandstärke

Aus den R_s – Werten lässt sich eine Rangfolge der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) der wichtigsten Keramikwerkstoffe ableiten:

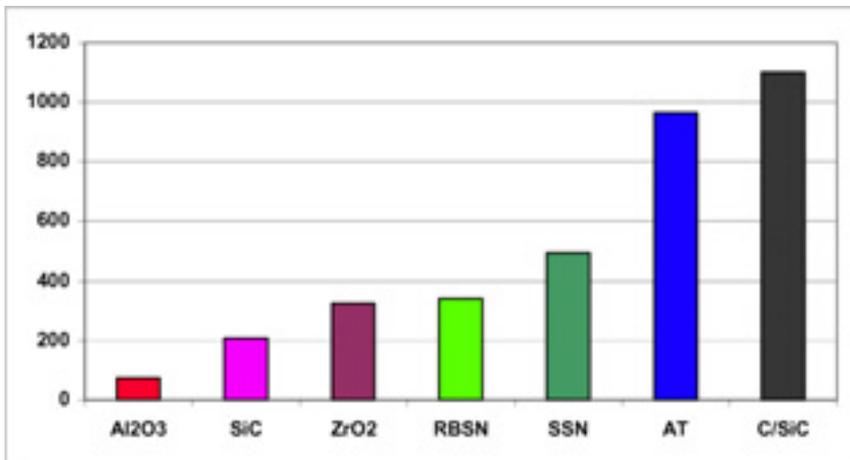


Bild 38: TWB wichtiger Keramikwerkstoffe

Die aufgeführten Werte sind lediglich grobe Anhaltspunkte für das Thermoschockverhalten der einzelnen Werkstoffe anzusehen, da die einzelnen physikalischen und mechanischen Daten stark schwanken können. Ursachen hierfür sind: Mikrogefüge, chemische Zusammensetzung und die angewandte Fertigungstechnologie.

2.2.8 Zusammenfassung und Ausblick

Keramische Hochleistungswerkstoffe haben mit den traditionellen Keramiken nur noch wenig gemeinsam. Ihre Rohstoffe bestehen nicht mehr aus Ton, Kaolin, Quarz und Feldspat. Chemische Syntheseverfahren ermöglichen heute die Herstellung von Pulvern mit hoher bis höchster Reinheit, Mikrokristallinität und Homogenität. Weiterentwicklung der Versätze und Arbeitsmassen und der Anwendung von modernen Prozesstechniken – verbunden mit modernen Qualitätsmanagement - Systemen – sind weitere wichtige Voraussetzungen für eine bessere Reproduzierbarkeit und höhere Zuverlässigkeit von keramischen Bauteilen. Von Bedeutung sind hier: prozessorientierte Qualitätssicherung, zerstörungsfreie Prüfverfahren mittels Ultraschall oder Gammastrahlen und Röntgentomografie. Finite Elemente erlauben die Bestimmung der Spannungsverteilung im Bauteil nach dem Sinterprozess und am mechanisch bzw. keramisch belasteten Bauteil.

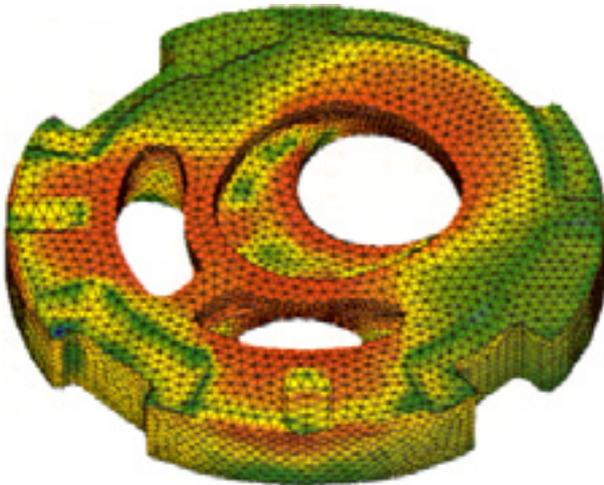


Bild 39: Spannungsverteilung in einer Dichtscheibe

Heute ermöglichen keramische Bauteile wirtschaftliche Problemlösungen im Verschleiß- und Korrosionsschutz. Im Maschinen- und Anlagenbau ist der Einsatz von Keramik oft die einzige Lösung, um die Forderungen nach ausreichenden Standzeiten bei hohen Durchsätzen zu

erfüllen. Das Anwendungspotential ist groß. Es wird heute leider nur noch zu wenig genutzt. Ein Grund hierfür liegt auch in den hohen Herstellkosten von Prototypen bedingt durch den hohen mechanischen Aufwand bei der Formgebung (Grün-, Weiß- und Hartbearbeitung) bzw. bei der Anfertigung von aufwendigen Formgebungswerkzeugen.

Die Vorteile von keramischen Werkstoffen können oft nur durch Verbundkonstruktionen zufriedenstellend ausgeschöpft werden. Zur zuverlässigen Verbindung von keramischen Komponenten unter sich und mit anderen Werkstoffen werden stoff-, form- und kraftschlüssige Fügeverfahren eingesetzt. Der Aufbau von keramischen Bauteilen bietet in vielen Fällen Vorteile bezüglich der Kombination wirtschaftlicher Formgebungsprozesse, Erleichterung der Qualitätssicherung, Anhebung der Beanspruchbarkeit, Reduzieren von mechanischen und thermischen Spannungen u.a.m.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 29) finden sich auf den folgenden Seiten.

Allgemeine Einführung in die Technische Keramik

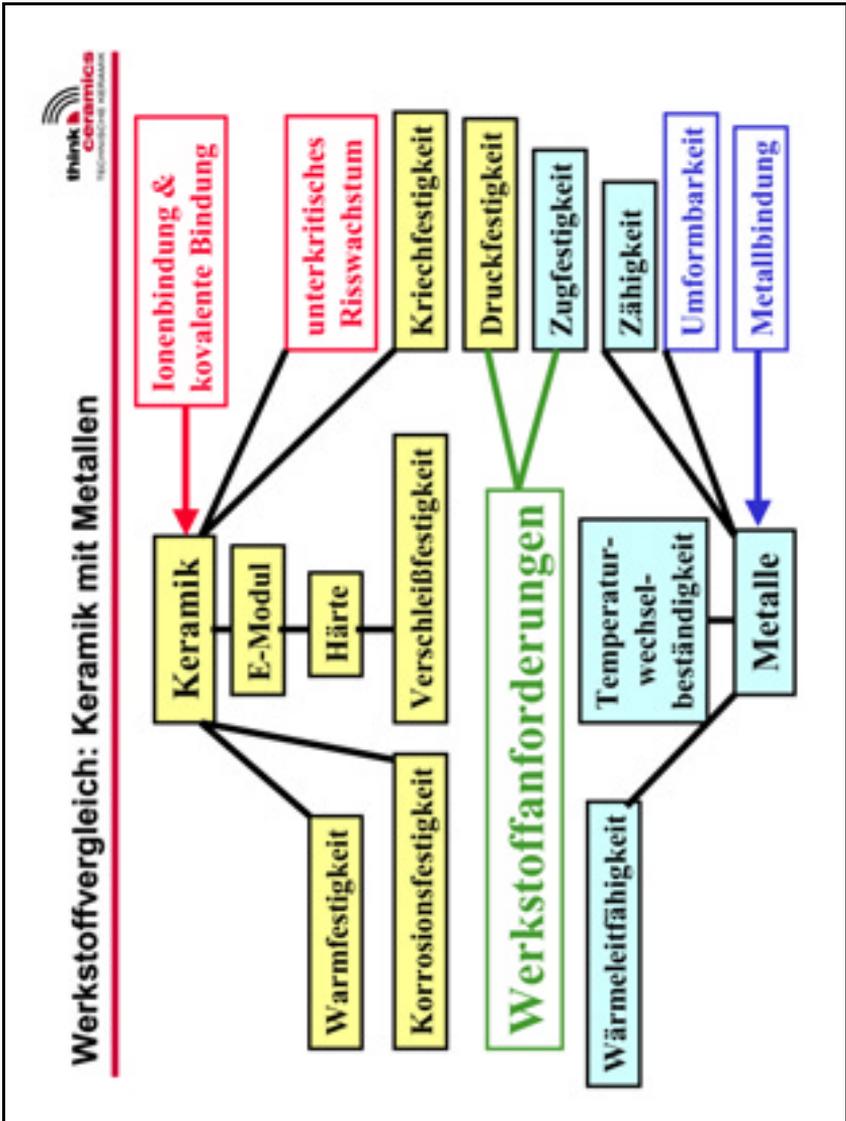
Darum Keramik!

Dr. Hans Hoppert
ETEC GmbH
Siegburg



Darum Keramik!



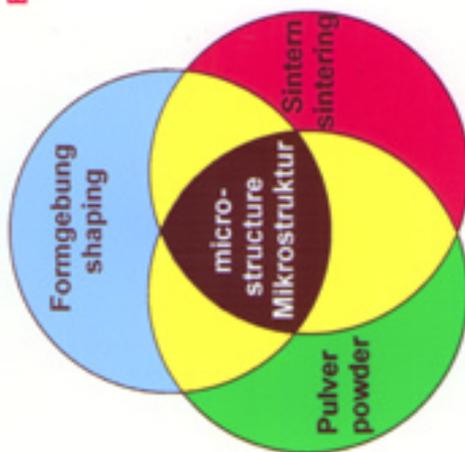


Folie 3

Technologie

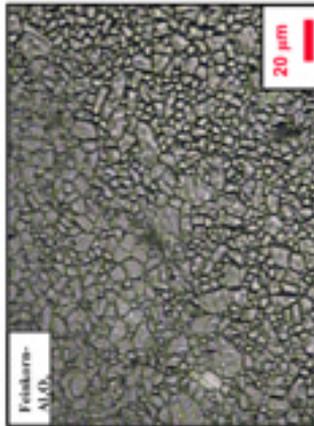
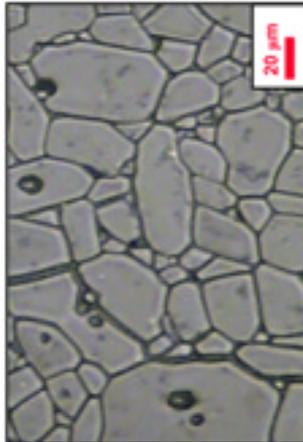


Einfluß der Technologie auf die Eigenschaften der Keramik



Die Mikrostruktur bestimmt die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Keramik.

Gefügebilder Al_2O_3

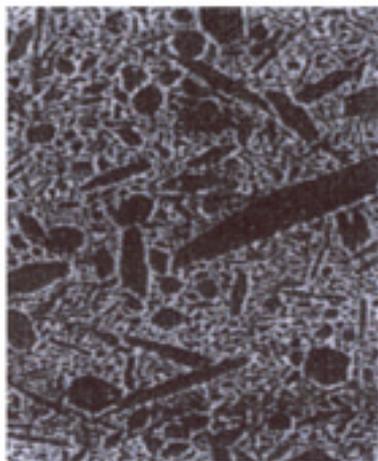


Oben links:
Gefüge von Al_2O_3 (99,7%)

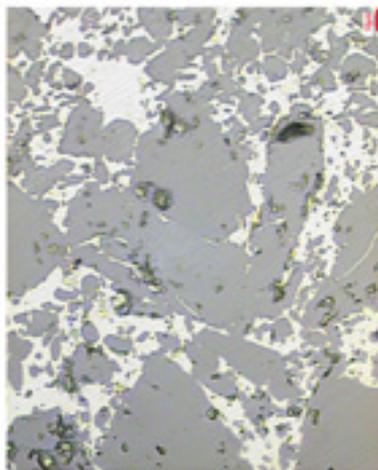
Unten links:
Mikrokristalline Al_2O_3 – Keramik

Oben rechts:
Grobkristalline Al_2O_3 – Keramik

Gefügebilder



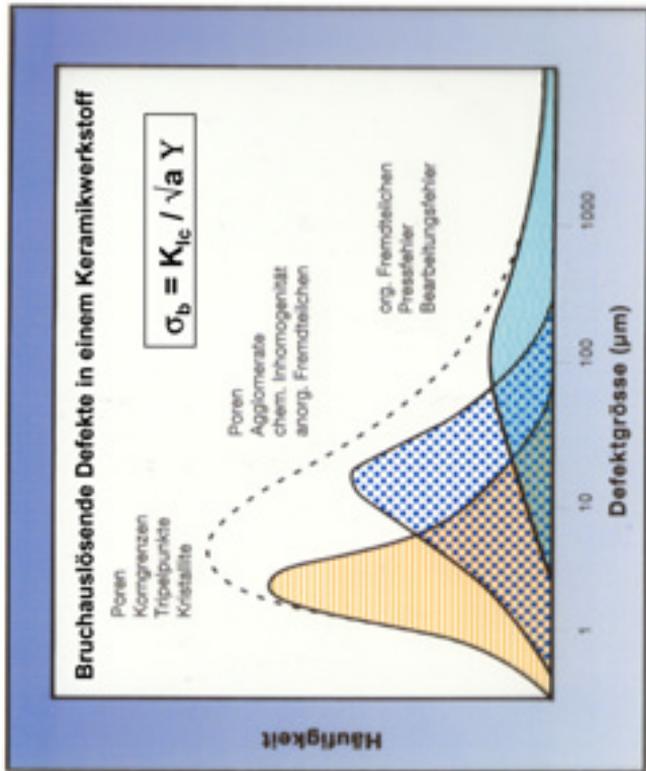
Gefüge von SN – Keramik

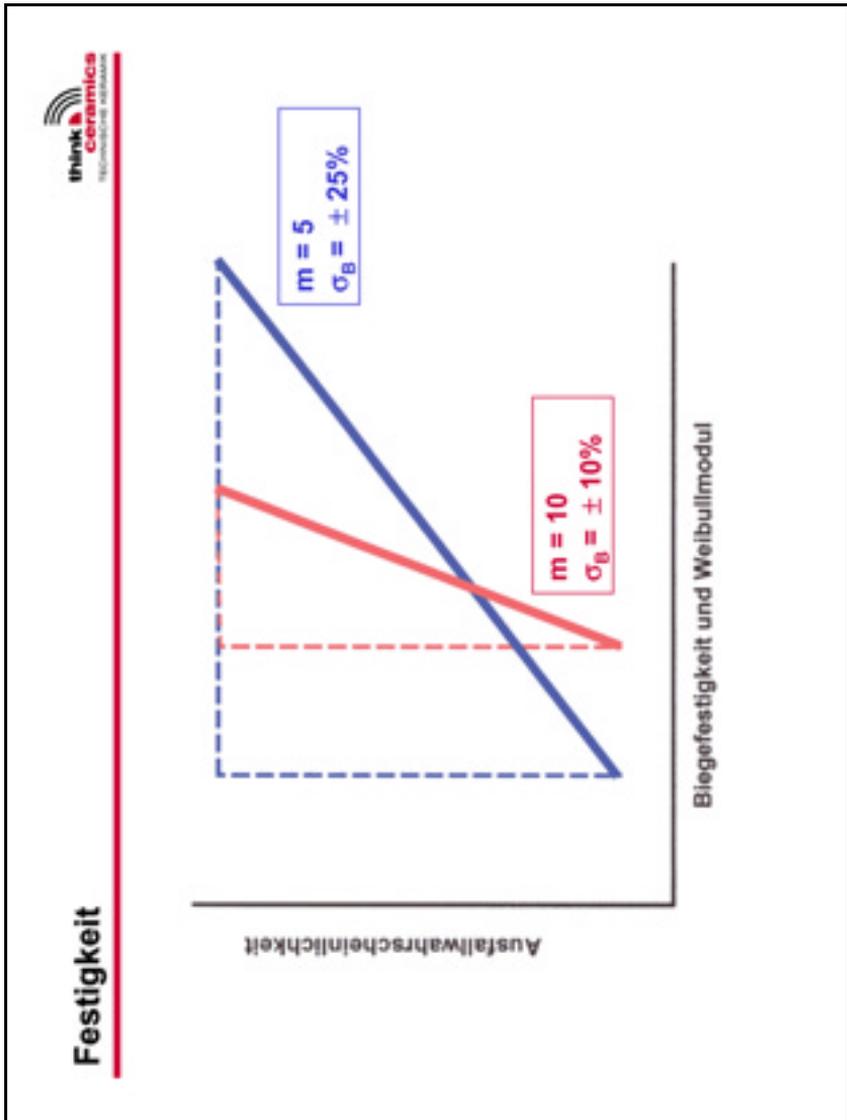


Gefüge von SISIC – Keramik

Eigenschaften

- Dichte, Prozent der theoretischen Dichte
- Festigkeit, Weibullmodul, Bruchzähigkeit, Reproduzierbarkeit
- Elastizitätsmodul, Schubmodul, Querkontraktionszahl, Schallgeschwindigkeit
- Härte
- Wärmeleitfähigkeit
- Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- Hochtemperaturfestigkeit, Thermoermüdung, Kriechen
- Verschleißfestigkeit, Reibungszahl, Oberflächengüte
- Korrosionsbeständigkeit
- Temperaturwechselbeständigkeit (TWB)





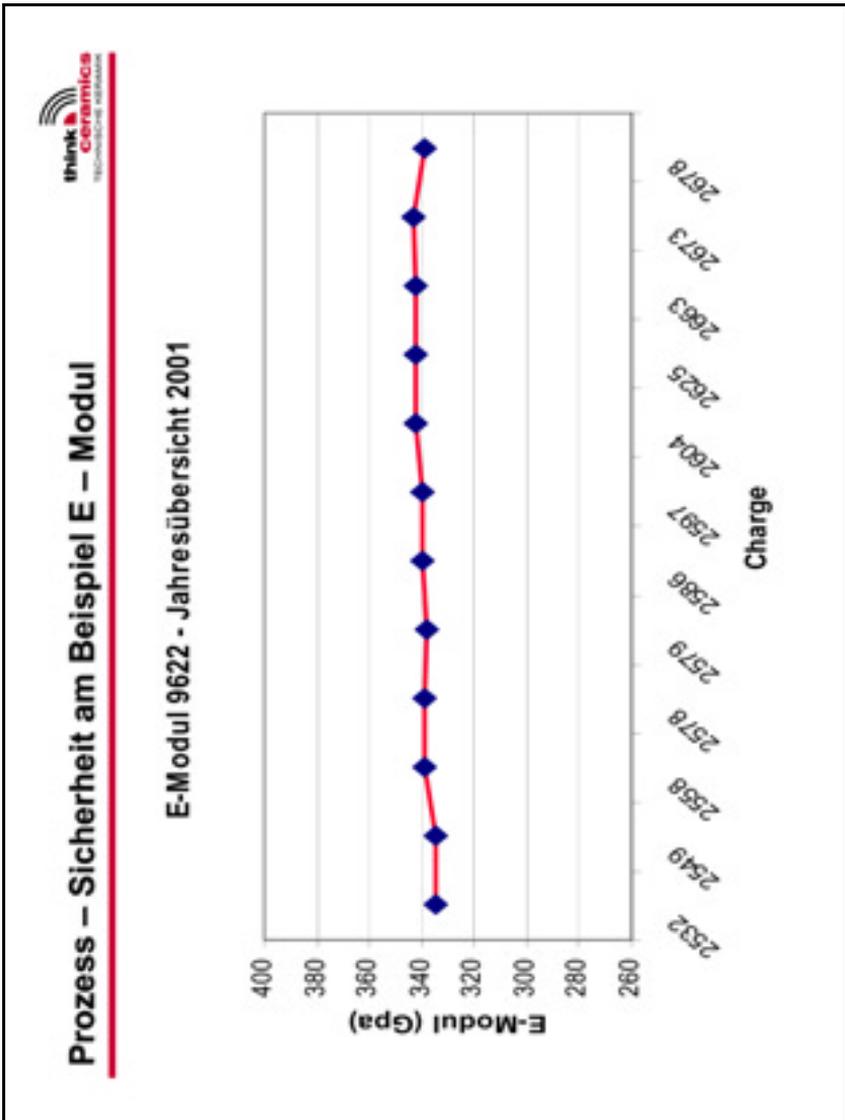
Folie 9

Festigkeit

effektives Volumen	zulässige Biegespannung, MPa		
	Werkstoff I	Werkstoff II	Werkstoff III
1 : 1	300 (m = 10)	500 (m = 5)	200 (m = 30)
10 : 1	237 (79%)	315 (63%)	186 (94%)
100 : 1	189 (63%)	200 (40%)	172 (86%)
	Aluminiumoxid SiSiC Stand der Technik	hochgezüchteter Werkstoff Fertigung nicht im Griff	Wunsch des Konstruktors
			20 (m = 2) 6 (32%) 2 (10%) Realität bei Feuerfest Steinzeug

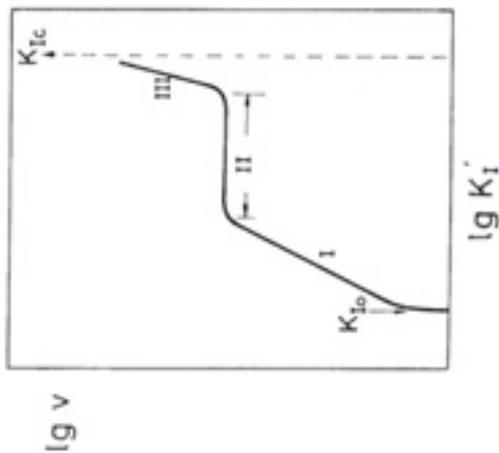
Einfluss des Volumens auf die Festigkeit unter Berücksichtigung des Weibullmoduls

$$\sigma_1 / \sigma_2 = (V_{\text{eff } 2} / V_{\text{eff } 1})^{1/m}$$



Folie 11

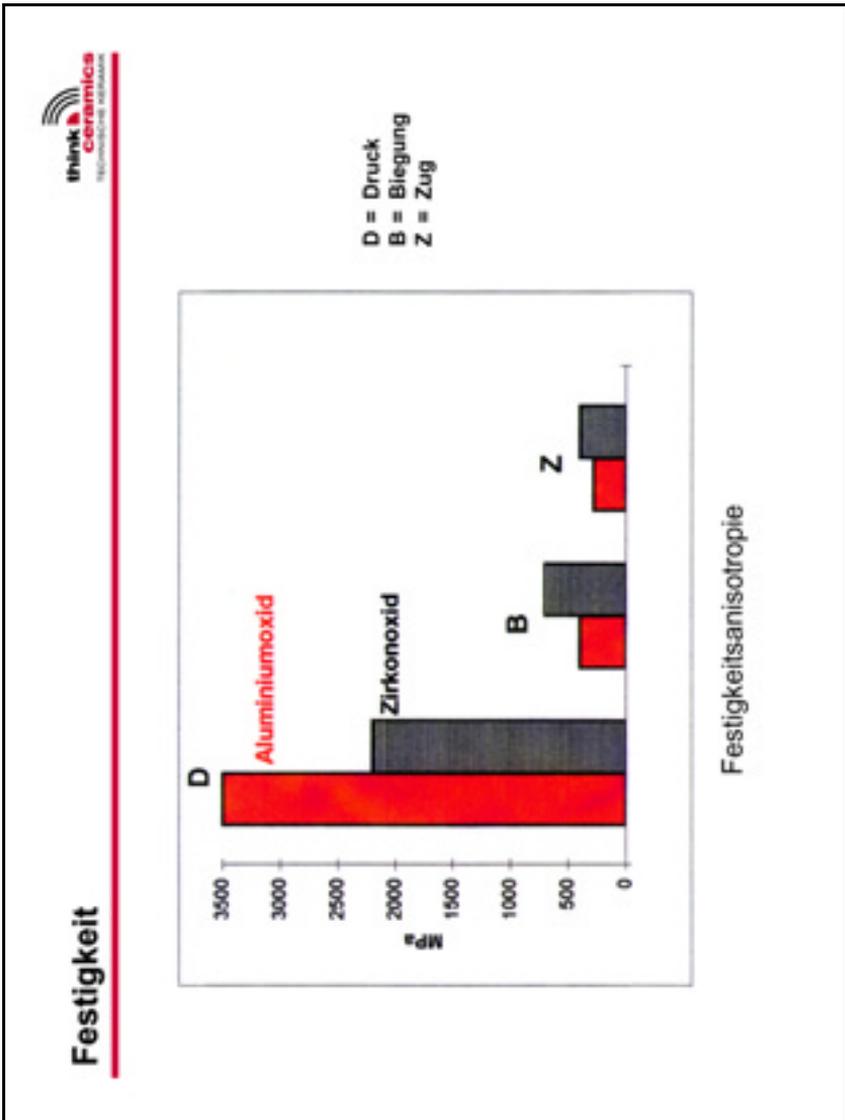
Festigkeit



$$v = A \cdot K_I^n$$

- $< K_{I,0}$ praktisch kein Risswachstum
- Bereich I Risswachstum abhängig von K_I
- Bereich II Risswachstum unabhängig von K_I
- Bereich III Beginn des kritischen Risswachstums

Abhängigkeit der Risswachstums-
geschwindigkeit vom $K_{I,c}$



Folie 13

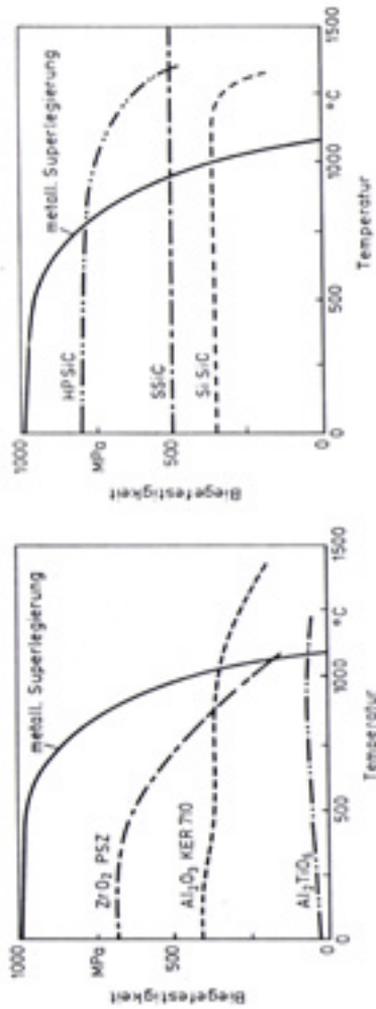
Biegebruchfestigkeit, Weibullmodul, Bruchzähigkeit

Werkstoff	Weibull Parameter		Bruchzähigkeit
	m	σ_c (MPa)	
Aluminiumoxidkeramik	15	330	4,5
Zirkoniumoxidkeramik	25	350	6,0
- ZrO ₂ -MgO-CaO	25	960	10,5
- ZrO ₂ -Y ₂ O ₃			
Dispersionskeramik	10	610	5,8
- Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	610	5,4
- Al ₂ O ₃ -TiC			
Siliciumcarbidkeramik	15	360	4,0
- SiSiC	15	400	3,8
- LPSiC			
Siliciumnitridkeramik	25	810	7,0
- Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃	20	30	-
Aluminiumtitanatkeramik			

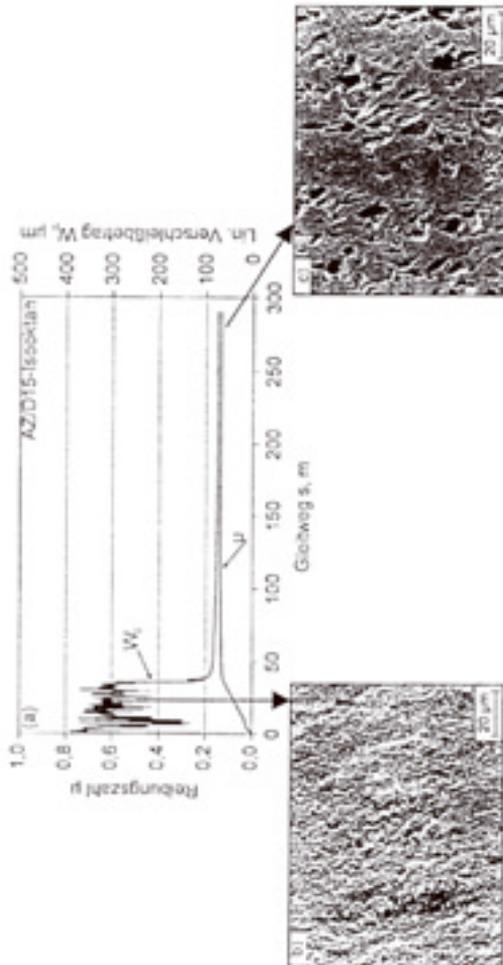
Einteilung der keramischen Werkstoffe

Extrem spröde Werkstoffe $K_{Ic} < 3$	Spröde Werkstoffe $K_{Ic} 3 - 5$	"duktiler" Werkstoffe $K_{Ic} 5 - 12$	CMC- Werkstoffe "K _{Ic} " 10 – 20
Glas Porzellan	Aluminiumoxid SiC SN	SN Zirkoniumoxid ZTA	Keramik-/Metall- Verbunde C – SiC Langfaserver- stärkte Keramiken
	Al ₂ O ₃ / TiC Al ₂ O ₃ / SiC SN / SiC		
Zum Vergleich: Hartmetall $K_{Ic} 10 - 20$ Gusseisen $K_{Ic} 15 - 25$ Stahl $K_{Ic} > 100$			

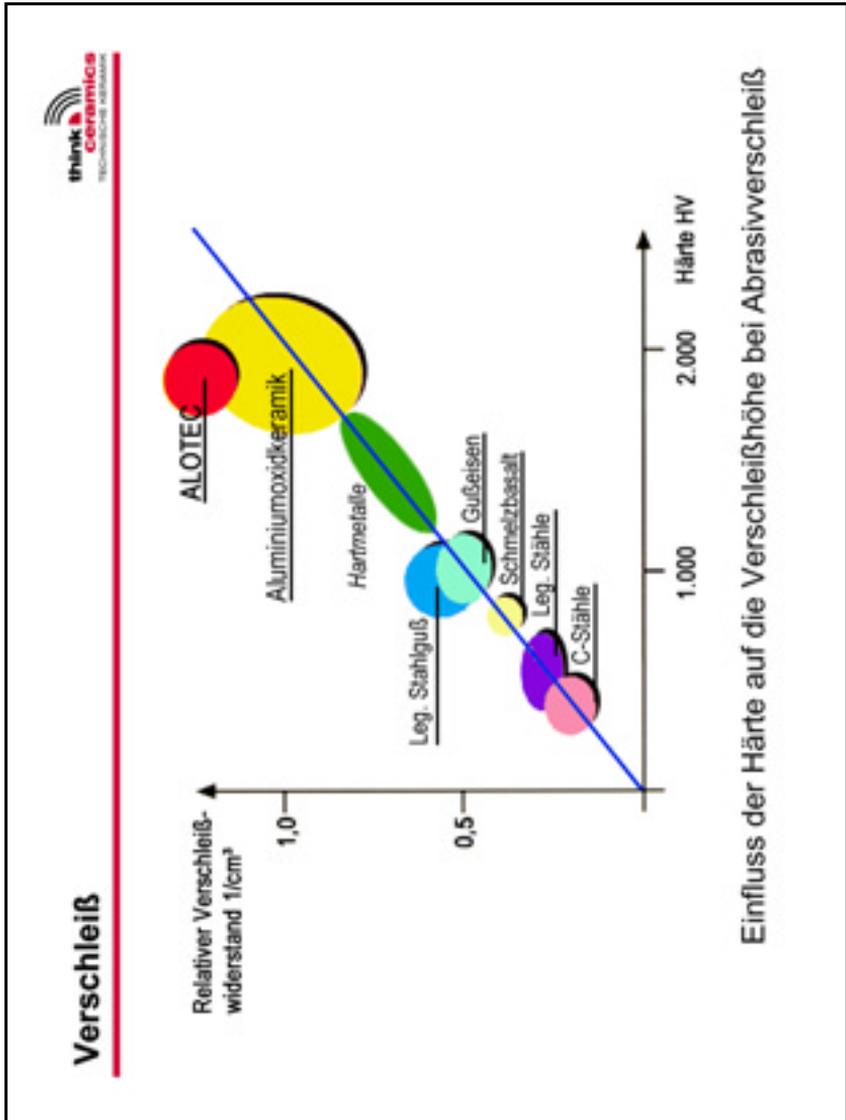
Hochtemperaturfestigkeit von Oxiden und Carbiden

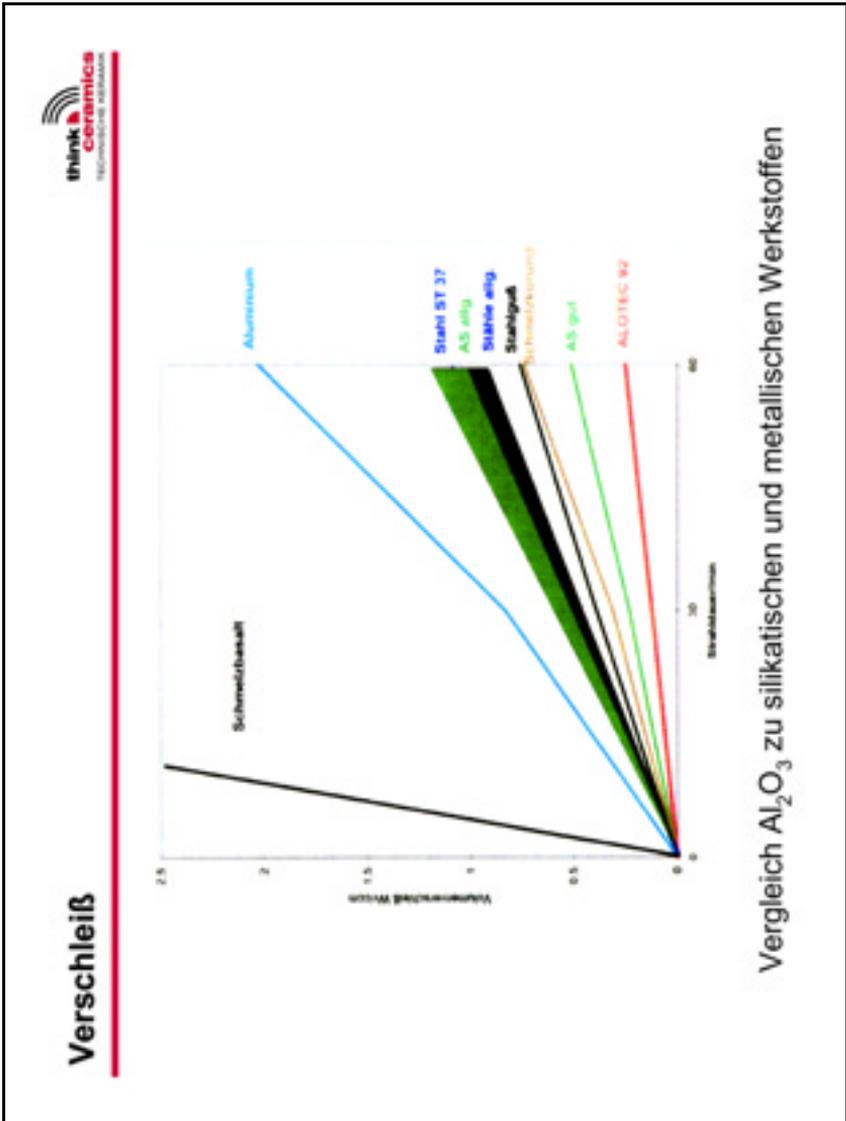


Verschleiß



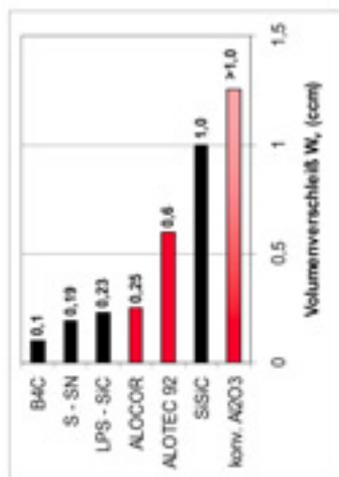
Reibungszahl und Verschleißintensität (Zylinder/Platte geschliffen)
in Abhängigkeit vom Gleitweg (nach Dulias, Zum Gahr)



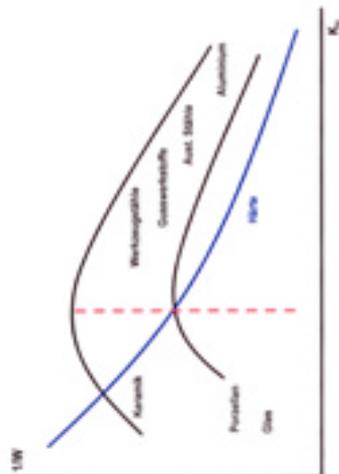


Folie 19

Verschleiß



Vergleich unterschiedlicher
Keramikwerkstoffe



Abhängigkeit des
Verschleißwiderstandes $1/W$ von
Härte und Bruchzähigkeit

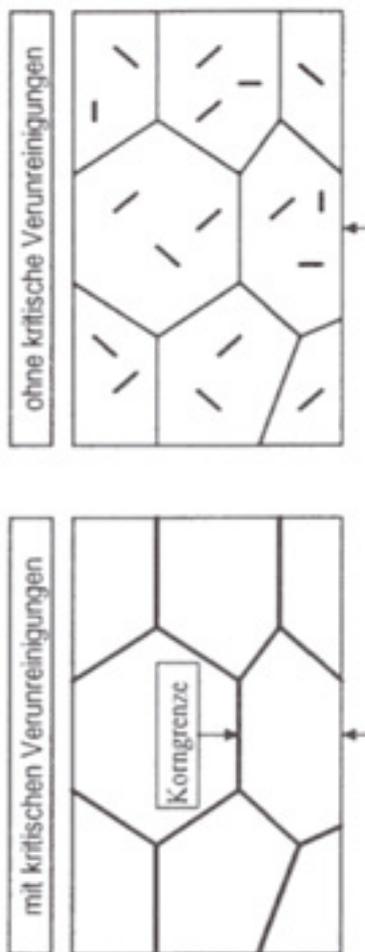
Korrosionsarten

- Korrosion durch aggressive Gase, einschließlich Hochtemperaturkorrosion
- Korrosion durch Flüssigkeiten
- Korrosion durch Schmelzen (Metall- und Glasschmelzen)

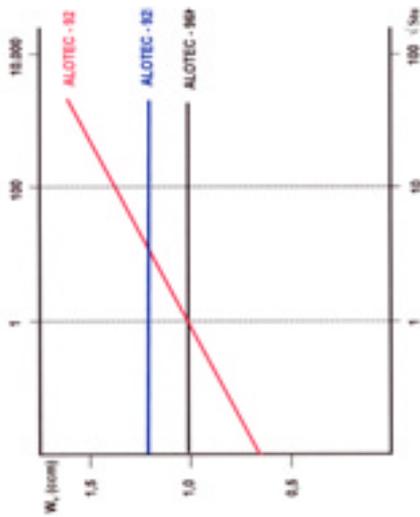
Korrosionsmechanismen

- **Flächenkorrosion:** der korrosive Abtrag erfolgt gleichmäßig
- **Fehlstellenkorrosion:** Ursachen sind Fehlstellen an der Oberfläche z.B. Verunreinigungen, Risse, Poren
- **Intergranulare Korrosion:** Korrosiver Angriff entlang der Korngrenzen
- **Selektive Korrosion:** Herauslösen leicht löslicher Bestandteile

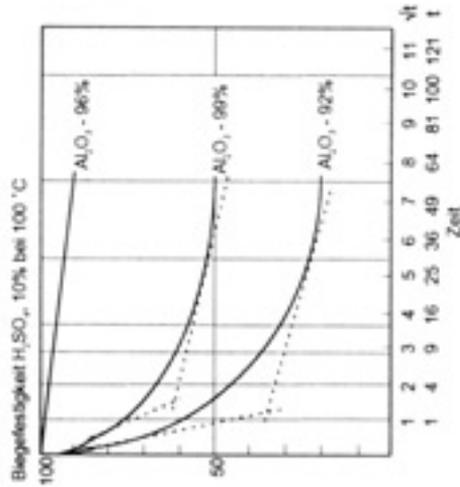
Korngrenzenkorrosion



Korrosion bei Keramiken



ALOTEC – 92,
ALOTEC – 92K und
ALOTEC – 96K



**Einfluss der Korrosion auf die
Biegebruchfestigkeit**

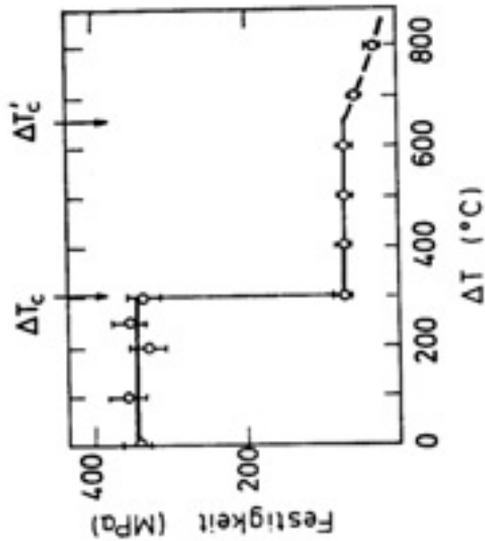
Thermoschockverhalten



Thermospannungen hängen ab von:

- **Physikalische Größen:**
 - Wärmeausdehnungskoeffizient
 - elastische Konstanten E und ν
 - Wärmeleitfähigkeit
 - Spezifische Wärme
 - Dichte
- **Geometrische Randbedingungen**
- **Thermische Randbedingungen**

Temperaturwechselbeständigkeit TWB



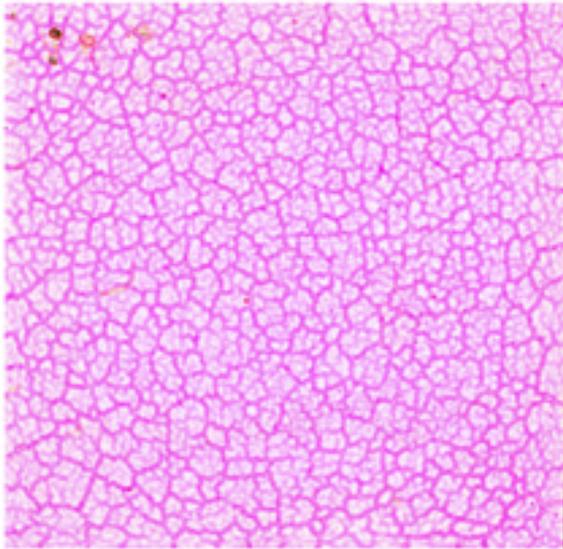
$$R_s = \sigma_c (1 - \nu) / \alpha \cdot E$$

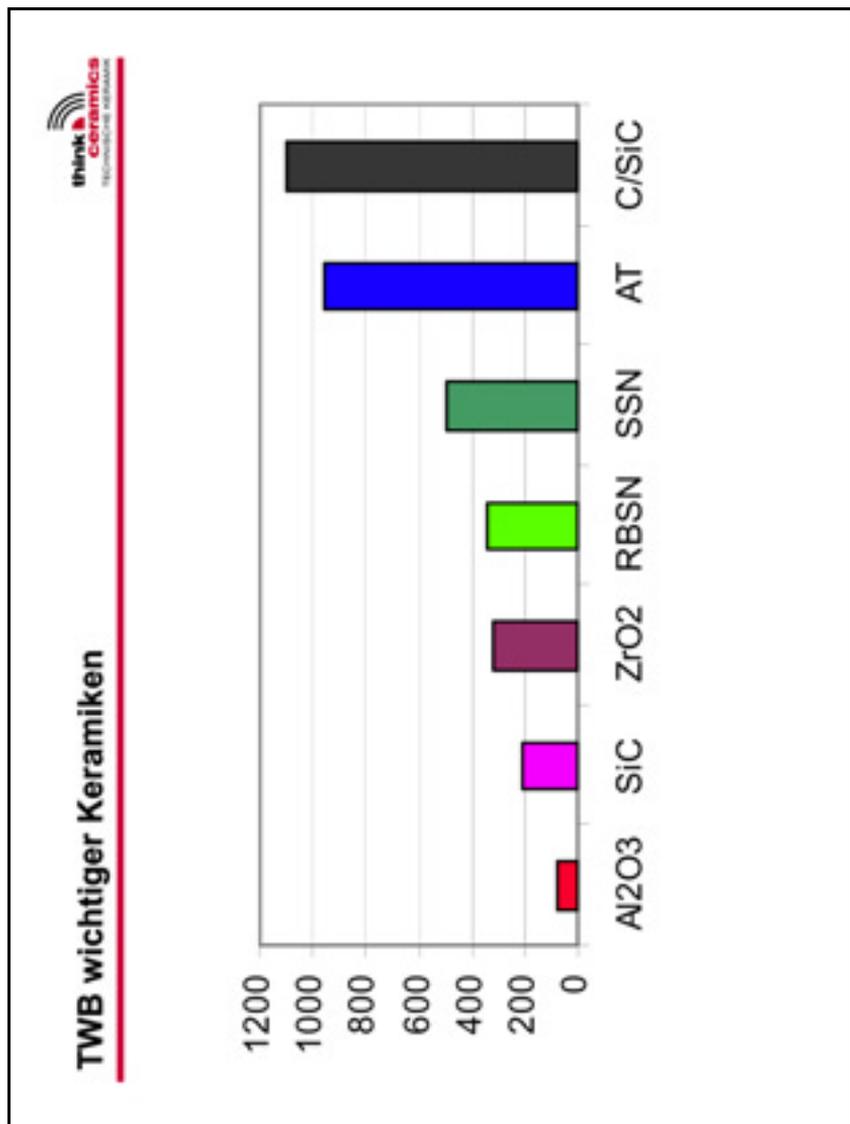
$$R_s' = \lambda \cdot \sigma_c (1 - \nu) / \alpha \cdot E$$

$$\Delta T_c = A \cdot R' / h$$

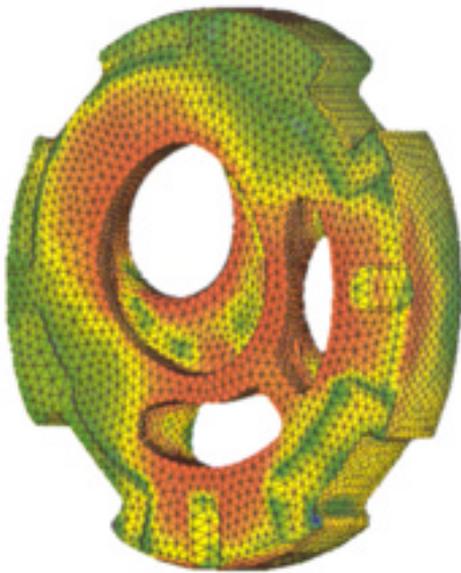


Krakelee nach Thermoschock ($\Delta T = 350\text{K}$)





Zusammenfassung



Spannungsverteilung in einer Dichtscheibe

Folie 29