

2. Vorträge 1

2.1 Einführung in die Technische Keramik

- Dr. Detlev Nicklas
Verband der Keramischen Industrie e.V.
Selb

in Zusammenarbeit mit
Dr. Peter Stingl
CeramTec AG
Lauf a. d. Pegnitz

Die Folien finden Sie ab Seite 41.

2.1.1. Keramik in der Geschichte

Die menschliche Verwendung von Keramiken auf Tonerdenbasis ist Tausende von Jahren alt. Mit der Erfindung und Weiterentwicklung der Dampfmaschine im 18. Jahrhundert ersetzen Eisen und Stahl zunehmend die bis dahin vorherrschenden Hauptwerkstoffe Holz und Ton. Am Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts stieg der Bedarf an neuen Industrieprodukten und Elektrizität überproportional an. Um diese neuen Produkte (z. B. in der Chemieindustrie Schwefelsäure, Soda, mineralische Düngemittel) herzustellen, bedurfte es u. a. neue Technologien und Werkstoffe, die diese neuen Verfahren überhaupt erst beherrschbar machten. Einige Entwicklungsingenieure entdeckten dabei den Werkstoff Keramik für die Technik "neu"!

Als das "Geburtsjahr" für die Technische Keramik gilt im Allgemeinen 1849, als erstmalig, im größeren Maßstab, in Deutschland, Porzellan für die Isolierung von Telegrafleitungen verwendet wurde.

Vortragsblock 1

Heute werden unter dem Oberbegriff Technische Keramik, alle keramische Werkstoffgruppen und deren daraus entwickelten Produkte verstanden, die Verwendung in der Technik finden.

Nach einer nun mehr als einhundertfünfzigjährigen Entwicklung, stehen gegenwärtig den Herstellern und Anwendern von Technischer Keramik die unterschiedlichsten keramischen Rohstoffe in den verschiedensten Anwendungsfeldern zur Verfügung (Bild 1).

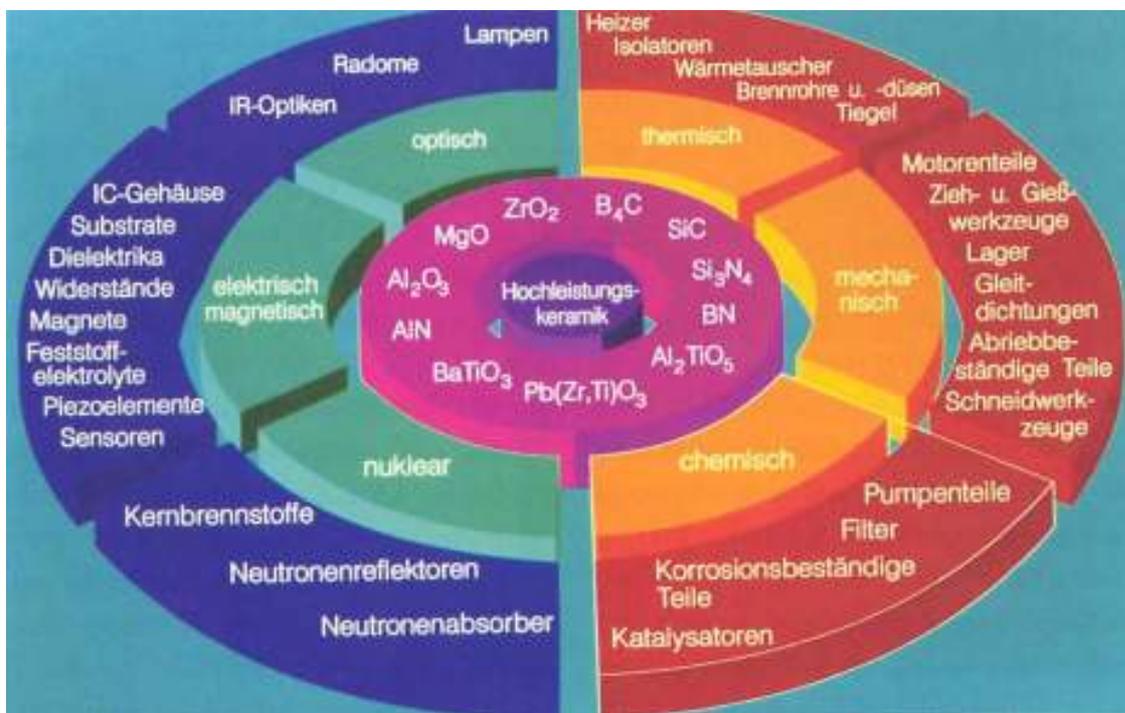


Bild 1: Keramische Rohstoffe und eine Auswahl von Anwendungsfeldern

2.1.2. Definitionen / Nomenklatur

Unter dem Begriff Keramik (griechisch: Erden) wird allgemein ein nichtmetallischer anorganischer Werkstoff verstanden. Bild 2 zeigt eine Übersicht, die die Einordnung der Technischen Keramik im Spektrum der organischen und anorganischen Werkstoffe aufzeigt.

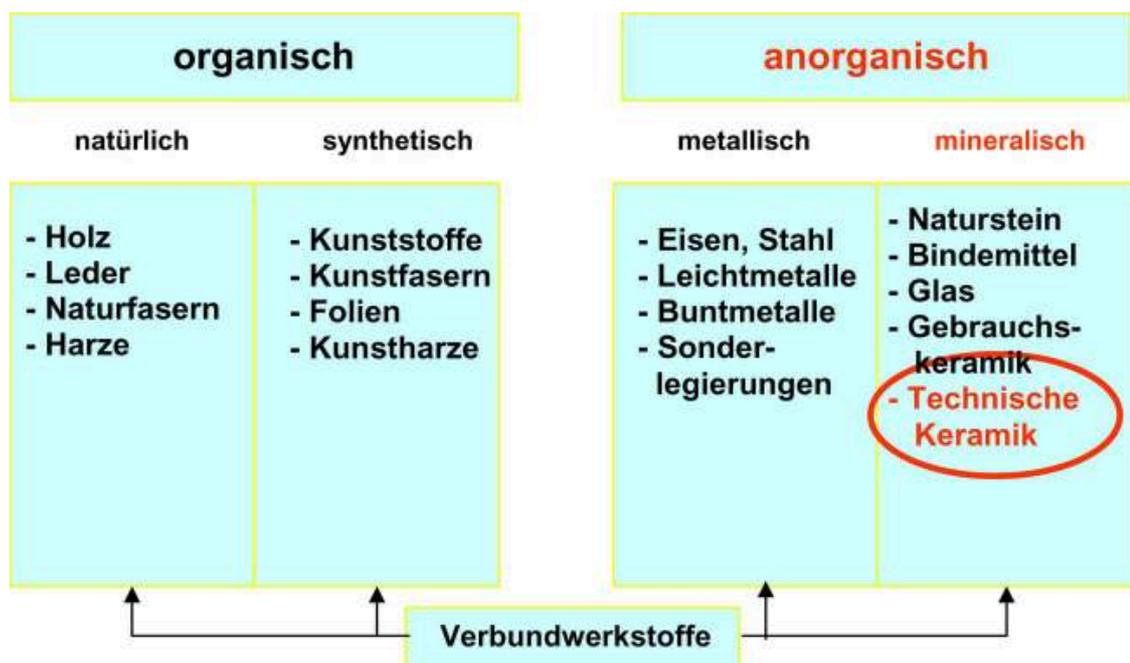


Bild 2: Übersicht, die die Einordnung der Technischen Keramik im Spektrum der organischen und anorganischen Werkstoffe

Innerhalb der Technischen Keramik unterscheidet man in die folgenden Werkstoffgruppen (Bild 3).



Bild 3: Werkstoffgruppen der Technischen Keramik

Silikatkeramik (Bild 3 und 4) als die älteste Gruppe aller Keramiken besitzt einen dominierenden Anteil an allen feinkeramischen Erzeugnissen. Wesentliche Bestandteile dieser mehrphasigen Werkstoffgruppe sind Ton und Kaolin sowie Feldspat und Speckstein als Silikatträger. Daneben werden auch Komponenten wie Tonerde und Zirkon zur Erzielung spezieller Werkstoffeigenschaften, z. B. für eine höhere Festigkeit, verwendet. Im Sinterbrand entsteht neben den kristallinen Phasen meist ein hoher Anteil an Glasphase ($> 20\%$), deren wesentlicher Bestandteil Siliziumoxid (SiO_2) ist. Zu den bekanntesten Werkstoffen der Silikatkeramik (Bild 4) zählen das:

- Porzellan,
- Steatit,
- Cordierit und
- Mullit.

Wegen der relativ niedriger Sintertemperaturen, der guten Prozessbeherrschung und der hohen Verfügbarkeit der natürlichen Rohstoffe sind Produkte aus Silikatkeramik im Allgemeinen kostengünstiger als Produkte aus Oxid- oder Nichtoxidkeramik. Letztere benötigen aufwändig hergestellte synthetische Pulver und entsprechend höhere Sintertemperaturen.

Produkte aus Silikatkeramik kommen in der Wärmetechnik, der Mess- und Regeltechnik, der Verfahrens- und Umwelttechnik, der Hoch- und Niederspannungstechnik mit typischen Anwendungen, wie Isolatoren, Sicherungspatronen, Katalysatoren, Gehäusen sowie bei vielfältigen Anwendungen in der Elektroinstallationstechnik zum Einsatz. Silikatkeramik findet sich weiterhin im Feuerfestbereich wieder.

Oxidkeramiken (Bild 3 und 4) bestehen im Wesentlichen aus einphasigen und einkomponentigen Metalloxiden (> 90 %). Die Materialien sind glasphasearm oder glasphasefrei. Die Rohstoffe werden synthetisch hergestellt und besitzen einen hohen Reinheitsgrad. Bei sehr hohen Sintertemperaturen entstehen gleichmäßige Mikrogefüge, die für die verbesserten Eigenschaften verantwortlich sind. Wichtige Vertreter der Oxidkeramik (Bild 4) sind für

- Einstoffsysteme wie
 - Aluminiumoxid
 - Magnesiumoxid,
 - Zirkoniumoxid und
 - Titandioxid (Kondensatorwerkstoff)

sowie für

- Mehrstoffsysteme als
 - Mischoxidkeramik wie
 - Aluminiumtitanat,
 - Bleizirkonattitanat (Piezokeramik),
 - Dispersionskeramik wie
 - Zirkoniumoxid verstärktes Aluminiumoxid (ZTA - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$)

Die Oxidkeramik kommt in Elektrotechnik und Elektronik und vielfach als Strukturwerkstoff, also für nichtelektrische Anwendungen zum Einsatz. Sie bietet die dafür geeigneten typischen Eigenschaften wie Bruchzähigkeit, Verschleiß- und Hochtemperaturfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit.

Vortragsblock 1

Nichtoxidkeramik (Bild 3 und 4) sind keramische Werkstoffe auf der Basis von Verbindungen von Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium. (Kohlenstoffprodukte aus amorphem Graphit gehören **nicht** dazu!)
.Bekannte Nichtoxidkeramiken (Bild 4) sind das:

- Siliziumcarbid,
- Siliziumnitrid,
- Aluminiumnitrid,
- Borcarbid und
- Bornitrid.



Bild 4: Keramische Werkstoffgruppen mit ihren bekanntesten Vertretern

2.1.3. Wichtige Werkstoffgruppenvertreter mit ihren typischen Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

Basierend auf Marktuntersuchungen hinsichtlich der heutigen Marktbedeutung der einzelnen keramischen Werkstoffgruppen ergibt sich in etwa folgendes (Bild 5):

Silicate	nach Menge	nach Wert
• Porzellan	ca. 40 %	ca. 15 %
• Steatit	ca. 20 %	ca. 10 %
Oxide		
• Aluminiumoxid	ca. 20 %	ca. 40 %
Nichtoxide		
• Siliziumcarbide	ca. 5 %	ca. 15 %
Nicht aufgeführte	ca. 15 %	ca. 20 %

Bild 5: Wichtige Vertreter der Werkstoffgruppen und deren Marktbedeutung

Anhand der Darstellung im Bild 5 werden nachfolgend die wichtigsten Werkstoffe und daraus gebildeten Keramiken der o. g. drei Werkstoffgruppen beschrieben und ausgewählte Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

2.1.3.1. Silicate

Die **Steatitkeramik** basieren auf natürlicher Rohstoffe und besteht aus der Hauptkomponente Speckstein, einem natürlichen Magnesiumsilikat sowie aus Zusätzen von Ton und Feldspat oder Bariumcarbonat. Steatit wird normalerweise dicht gesintert. Die Art des Flussmittels beeinflusst die elektrischen Eigenschaften des Werkstoffes und führt zur Unterscheidung in *Normalsteatit* und *Sondersteatit*, der auch *Hochfrequenzsteatit* genannt wird.

Sondersteatit wird in der internationalen Normung als Steatit mit niedrigem Verlustfaktor geführt und eignet sich nicht nur für verlustarme

Vortragsblock 1

Hochfrequenzbauteile, sondern wegen seiner guten Verarbeitbarkeit auch sehr gut zur Herstellung von Bauteilen mit dünnen und gleichmäßigen Wandstärken. Dadurch werden wärmebedingte, gefährliche mechanische Spannungen beherrschbar. Das Material eignet sich aufgrund seiner geringen Schwindung besonders für die wirtschaftliche Fertigung von Bauteilen mit engen Toleranzen und wegen der abrasionsärmsten, Werkzeug schonendsten Rohstoffbasis aller keramischen Werkstoffe für das Trockenpressverfahren.

Sondersteatit besitzt beste mechanische und dielektrische Eigenschaften und findet seit mehr als 90 Jahren vielfach Anwendung in der Elektrotechnik, bei elektronischen Bauteilen und in der Wärmetechnik. Typische Anwendungen sind Sockel, Reglergehäuse, Isolierperlen, NH-Sicherungen und Grundplatten.

Für Sonderzwecke, z. B. für Heizpatronen, wird *poröser Steatit* eingesetzt, der auch noch nach dem Brand mit Werkzeugen gut bearbeitet werden kann und sich durch gute Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnet.

Cordieritkeramiken und darauf basierende Varianten sind Magnesiumaluminiumsilikate, welche direkt beim Sintern von Speckstein oder Talkum mit Zusätzen von Ton, Kaolin, Schamotte, Korund und Mullit entstehen. Cordierite haben einen niedrigen Wärmedehnungskoeffizienten. Daraus resultiert die hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit bei guter mechanischer Festigkeit. Unterschieden wird zwischen *porösem* und *dichtem Cordierit*. Die *porösen Varianten* haben gegenüber den dichten eine niedrige Biegefestigkeit, aber dafür auch eine noch höhere Temperaturwechselbeständigkeit, da sich mechanische Spannungen in den Poren abbauen können. Cordierite sind bei Temperaturen bis 1.000 °C bzw. 1.200 °C indifferent gegen Heizleiterlegierungen (keine Reaktion zwischen Heizleiter und Keramik). Deshalb werden sie in der Elektrowärmetechnik und ganz allgemein in der Wärmetechnik eingesetzt.

Anwendungsbeispiele sind z. B. Isolierkörper für elektrische Durchlauferhitzer, Heizleiterrohre, Heizleiterträger in Öfen, Gliederheizkörper, Heizpatronen für Lötkolben, Gasbrennereinsätze, Funkenschutzkammern sowie Katalysatorträger im PKW.

Für Sonderzwecke bietet sich ein cordierit- und mullithaltiger Werkstoff mit hohem Aluminiumoxidgehalt (C 530) an, der z. B. höhere Anwendungstemperaturen ermöglicht.

2.1.3.2. Oxide

Aluminiumoxid ist der derzeit wichtigste oxidkeramische Werkstoff, der mit seinen Produkten ein sehr breites Anwendungsspektrum anbietet. Dicht gesintertes Aluminiumoxid zeichnet sich durch

- hohe Festigkeit und Härte,
- Temperaturstabilität,
- hohe Verschleißbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit

auch bei hohen Temperaturen aus.

Im Einsatz haben sich synthetisch hergestellten Werkstoffe mit Aluminiumoxidgehalten von mehr als 80 % bis mehr als 99 % bewährt. Die Auswahl des Werkstoffs wird von technischen und wirtschaftlichen Kriterien bestimmt.

Aluminiumoxidwerkstoffe erfüllen alle Bedingungen für Isolierstoffe bei Anwendungen in der Elektrotechnik. Hervorragende Eigenschaftswerte für Biegefestigkeit, Verschleiß- und Hochtemperaturbeständigkeit empfehlen sich für mechanische Anwendungen.

Die Aluminiumoxidkeramik findet wegen ihres guten Preis-Leistungs-Verhältnisses und ihrer universellen Eigenschaften unter anderem Anwendung

- in der Sanitärindustrie als Dichtelement,
- in der Elektrotechnik als Isolierteil,
- in der Elektronik als Substrat (Leiterplatte),
- im Maschinen- und Anlagenbau als Verschleißschutz (verschleißfestes Material),
- in der chemischen Industrie als Korrosionsschutz (korrosionsfestes Material, das bis zu hohen Temperaturen gegenüber Dämpfen, Schmelzen und Schlacken weitestgehend beständig ist) und als Filter,
- in der Messtechnik als Schutzrohr für Thermoelemente bei Hochtemperaturmessungen,
- in der Humanmedizin als Implantat und
- in der Hochtemperaturanwendung als Brennerdüse oder als Tragrohr für Heizleiter.

Zirkoniumoxid (Zirkonoxid), hat in den letzten Jahren eine zunehmende Marktbedeutung erlangt. Gründe sind seine:

- hoher Bruchzähigkeit,
- Wärmedehnung, ähnlich Gusseisen,
- höchster Biegebruch- und Zugfestigkeit,
- hoher Verschleißbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit,
- niedriger Wärmeleitfähigkeit,
- Sauerstoffionenleitfähigkeit und
- sehr guter tribologischer Eigenschaften (sehr gut für Gleitpaarungen geeignet).

Zirkoniumoxid tritt in monokliner, tetragonaler und kubischer Kristallmodifikation auf. Dicht gesinterte Bauteile lassen sich in der kubischen und/oder tetragonalen Kristallmodifikation herstellen.

- Bei *vollstabilisiertem Zirkoniumoxid* (**FSZ** – fully stabilized zirconia) bleibt durch den Einbau von Fremdoxiden in das Kristallgitter die kubische Hochtemperaturstruktur auch nach dem Abkühlen erhalten. Der für den technischen Einsatz störende Volumensprung findet beim FSZ nicht statt.
- Das *teilstabilisierte Zirkoniumoxid* (**PSZ** – partly stabilized zirconia) hat große technische Bedeutung. Hier liegt bei Raumtemperatur eine grobe kubische Phase mit tetragonalen Bereichen vor, die durch geeignete Prozessführung oder Anlassprozesse in ihrem Zustand metastabil erhalten wird. Dadurch wurde eine Umwandlung in die monokline Phase verhindert und das Gefüge „vorgespannt“, was mit einer Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung verbunden ist.
- Beim *polykristallinen tetragonalen Zirkoniumoxid* (**TZP** – tetragonal zirconia polycrystal) wird durch die Verwendung von extrem feinen Ausgangspulvern und Anwendung von niedrigen Sintertemperaturen ein sehr feinkörniges Gefüge erreicht. Dieses Material zeichnet sich wegen seines extrem feinen Gefüges und der metastabilen tetragonalen Struktur durch außerordentlich hohe mechanische Festigkeit von bis über 1.500 MPa aus.

Die sehr fein ausgebildete tetragonale Kristallphase im *PSZ* und im *TZP* zeigt ein einzigartiges Phänomen im Bereich der Hochleistungskeramik: Die Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline kann durch Druck gehemmt werden. Bei Druckentlastung, z. B. durch Rissspitzen oder Zugeigenspannungen, tritt dann die Umwandlung auf. Die druckgesteuerte Volumenzunahme bei der Kristallphasenumwandlung schließt Risse, verlangsamt oder verzweigt sie. Dieses Verhalten wird als Umwandlungsverstärkung technisch genutzt. Sie führt bei *PSZ*- und vor allem aber *TZP-Keramiken* zu extrem hoher Bauteilfestigkeit, welche in Abhängigkeit von der Stabilisierung für maximale Anwendungstemperaturen zwischen 600 °C und 1.100 °C genutzt werden kann. Zirkoniumoxide werden daher bevorzugt für mechanisch hoch belastbare Komponenten eingesetzt.

Eine weitere werkstoffspezifische Eigenschaft ist seine Sauerstoffionenleitfähigkeit. Dieses Phänomen wird zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken genutzt. So besteht z. B. die so genannte Lambda-sonde für die Abgasregelung von Benzinmotoren aus Zirkoniumoxid.

2.1.3.3. Nichtoxide

2.1.3.3.1. Carbide

Siliziumcarbid – eine der derzeit wichtigsten Nichtoxidkeramiken, die, je nach Anwendungszweck, in diversen Varianten hergestellt wird. Produkte aus Siliziumcarbid zeichnen sich aus, durch:

- sehr hohe Härte,
- Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen,
- hohe Verschleißbeständigkeit,
- hohe Festigkeit auch bei hohen Temperaturen,
- Oxidationsbeständigkeit bis zu sehr hohen Anwendungstemperaturen,
- gute Temperaturwechselbeständigkeit,
- geringe Wärmedehnung,
- sehr hohe Wärmeleitfähigkeit,
- gute tribologische Eigenschaften und
- Halbleitereigenschaften.

Vortragsblock 1

Typischen Eigenschaften kommen bei den Werkstoffvarianten unterschiedlich zum Tragen. Je nach Herstellungstechnik muss bei Siliziumcarbidkeramiken zwischen artfremdgebundenen und arteigengebundenen Keramiken unterschieden werden, sowie zwischen offenporöser und dichter Keramik:

- *offenporöses Siliciumcarbid:*
 - silikatisch gebundenes Siliziumcarbid
 - rekristallisiertes Siliciumcarbid (**RSIC**)
 - nitrid- bzw. oxynitridgebundenes Siliciumcarbid (**NSIC**)
- *dichtes Siliciumcarbid:*
 - reaktionsgebundenes siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (**SISIC**)
 - gesintertes Siliciumcarbid (**SSIC**)
 - heiß [isostatisch] gepresstes Siliciumcarbid (**HPSIC [HIPSIC]**)
 - flüssigphasengesintertes Siliciumcarbid (**LPSIC**)

Silikatisch gebundenes Siliziumcarbid wird aus groben und mittelfeinen SiC-Pulvern hergestellt und mit ca. 5 bis 15 % alumosilikatischer Bindematrix unter Luftatmosphäre gebrannt. Die Festigkeiten, Korrosionsbeständigkeiten und vor allem die Hochtemperatureigenschaften werden durch die silikatische Bindematrix bestimmt und liegen daher unterhalb der nichtoxidisch gebundenen SiC-Keramiken. Bei sehr hohen Einsatztemperaturen beginnt die silikatische Bindematrix zu erweichen, der Werkstoff verformt sich unter Last bei hohen Temperaturen. Vorteil ist sein vergleichsweise geringer Herstellungsaufwand. Typische Anwendung findet dieser Werkstoff z. B. als Tellerkapsel beim Porzellanbrand.

Flüssigphasengesintertes Siliziumcarbid (LPSIC) ist ein dichter Werkstoff, der SiC und eine oxinitridische SiC-Mischphase sowie eine oxidische Sekundärphase enthält. Der Werkstoff wird aus Siliziumcarbidpulver und variierenden Mischungen von oxidkeramischen Pulvern, oft auf der Basis von Aluminiumoxid, hergestellt. Dabei sind die oxidischen Bestandteile für die gegenüber SSIC etwas höhere Dichte von ca. $3,24 \text{ g/cm}^3$ verantwortlich. Die Bauteile werden in einem Drucksintervallverfahren bei einem Druck von 20–30 MPa und einer Temperatur von über 2.000 °C verdichtet.

Der Werkstoff zeichnet sich auch durch seine feinkörnige Matrix und dadurch, dass er praktisch porenfrei ist, durch sehr hohe Festigkeit und hohe Bruchzähigkeit aus. LPSIC liegt somit von den mechanischen Eigenschaften her gesehen zwischen dem SSIC und dem hochfest-„zähen“ Si_3N_4 .

Drucklos gesintertes Siliciumcarbid (SSIC) wird aus gemahlenem SiC-Feinstpulver hergestellt, das mit Sinteradditiven versetzt, in den keramiküblichen Formgebungsvarianten verarbeitet und bei 2.000 bis 2.200 °C unter Schutzgas gesintert wird. Neben feinkörnigen Varianten sind auch grobkörnige erhältlich. SSIC zeichnet sich durch hohe Festigkeit aus, die bis zu sehr hohen Temperaturen (ca. 1.600 °C) nahezu konstant bleibt und zwar dauerhaft! Dieser Werkstoff weist eine extrem hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren und basischen Medien auf, denen er ebenfalls bis zu sehr hohen Temperaturen standhalten kann. Grobkörnige Varianten weisen hier Vorteile auf. Diese in der Gruppe der Hochtemperaturkeramiken herausragenden Eigenschaften werden durch eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit, hohe Verschleißbeständigkeit und eine diamantähnliche Härte ergänzt. Das SSIC ist daher für Anwendungen mit extremen Ansprüchen prädestiniert, z. B. für Gleitringdichtungen in Chemiepumpen, Gleitlager, Hochtemperaturbrennerdüsen oder auch Brennhilfsmittel für sehr hohe Anwendungstemperaturen. Die Verwendung von SSIC mit Grafiteinlagerungen steigert die Leistung von Tribosystemen.

Vortragsblock 1

Heiß gepresstes Siliciumcarbid (HPSIC) sowie heiß isostatisch gepresstes Siliciumcarbid (HIPSIC) weisen gegenüber dem drucklos gesinterten SSIC sogar noch höhere mechanische Kennwerte auf, da die Bauteile durch die zusätzliche Anwendung von mechanischen Pressdrücken bis zu ca. 2.000 bar während des Sintervorgangs nahezu porenfrei werden. Die axiale (HP) bzw. die isostatische (HIP) Presstechnik beschränkt die zu fertigenden Bauteile auf relativ einfache bzw. kleine Geometrien und bedeutet zusätzlichen Aufwand gegenüber dem drucklosen Sintern. HPSIC bzw. HIPSIC finden daher ausschließlich Anwendung in Bereichen extremster Beanspruchung.

Reaktionsgebundenes siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SISIC) besteht zu ca. 85 bis 94 % aus SiC und entsprechend aus 15 bis 6 % metallischem Silicium (Si). SISIC besitzt praktisch keine Restporosität. Dieses wird erreicht, indem ein Formkörper aus Siliciumcarbid und Kohlenstoff mit metallischem Silicium infiltriert wird. Die Reaktion zwischen flüssigem Silicium und dem Kohlenstoff führt zu einer SiC-Bindungsmatrix, der restliche Porenraum wird mit metallischem Silicium aufgefüllt. Vorteil dieser Herstellungstechnik ist, dass im Gegensatz zu den Pulversintertechniken die Bauteile während des Silizierungsprozesses keine Schwindungen erfahren. Daher können außerordentlich große Bauteile mit präzisen Abmessungen hergestellt werden. Der Einsatzbereich des SISIC ist aufgrund des Schmelzpunktes des metallischen Siliziums auf ca. 1.380 °C begrenzt. Bis zu diesem Temperaturbereich weist SISIC hohe Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit, verbunden mit guter Temperaturwechselbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit auf. SISIC ist daher prädestiniert als Werkstoff für hoch belastete Brennhilfsmittel (Balken, Rollen, Stützen etc.) und verschiedenste Brennerbauteile für direkte und indirekte Verbrennung (Flammrohre, Rekuperatoren und Strahlrohre). Es findet aber auch im Maschinenbau bei hoch verschleißfesten und korrosionsbeständigen Bauteilen (Gleitringdichtungen) Anwendung.

Rekristallisiertes Siliciumcarbid (RSIC) ist ein reiner Siliziumcarbidwerkstoff mit ca. 11 bis 15 % offener Porosität. Diese Keramik wird bei sehr hohen Temperaturen von 2.300 bis 2.500 °C gebrannt, wobei sich ein Gemisch aus feinstem und grobem Pulver schwindungsfrei zu einer kompakten SiC-Matrix umwandelt. Bedingt durch seine offene Porosität hat das RSIC im Vergleich zu den dichten Siliziumcarbidkeramiken geringere Festigkeiten

Das RSIC zeichnet sich infolge seiner Porosität durch eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit aus. Die schwindungsfreie Brenntechnik erlaubt analog zum SISIC die Herstellung großformatiger Bauteile, die vorwiegend als hoch belastbare Brennhilfsmittel (Balken, Rollen, Platten etc.) z. B. beim Porzellanbrand eingesetzt werden. Bedingt durch seine offene Porosität ist diese Keramik nicht dauerhaft oxidationsbeständig und unterliegt als Brennhilfsmittel oder auch als Heizelement einer gewissen Korrosion. Die maximale Anwendungstemperatur liegt zwischen 1.600 und 1.650 °C.

Nitridgebundenen Siliciumcarbid (NSIC) ist ein poröser Werkstoff, mit 10 bis 15 % Porosität und davon 1 bis 5 % offener Porosität, der schwindungsfrei hergestellt wird, indem ein Formkörper aus Siliziumcarbidgranulat und Si-Metallpulver in einer Stickstoffatmosphäre bei ca. 1.400 °C nitridiert. Dabei wandelt sich das anfänglich metallische Silicium zu Siliziumnitrid um und bildet damit eine Bindung zwischen den Siliziumcarbid-Körnern aus. Anschließend wird das Material oberhalb 1.200 °C einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt. Das bewirkt die Entstehung einer dünnen Oxidationsschutzschicht in Form einer Glasschicht. Die Siliziumnitridmatrix bewirkt, dass Werkstücke aus NSIC durch NE-Metallschmelzen schlecht benetzbar sind.

Wegen seiner gegenüber RSIC geringeren Porengröße weist NSIC eine um ca. 100 % höhere Biegebruchfestigkeit sowie eine bessere Oxidationsbeständigkeit auf und unterliegt aufgrund seiner besseren Oberflächenbeständigkeit keiner Verformung über die Einsatzdauer hinweg. Dieser Werkstoff ist hervorragend als hoch belastbares Brennhilfsmittel bis 1.500 °C geeignet.

Borcarbidkeramiken werden ähnlich wie die Siliziumcarbidkeramiken aus einem Submicron-B₄C-Pulver unter Inertgasatmosphäre bei Temperaturen oberhalb 2.000 °C drucklos gesintert (**SBC**), heiß gepresst (**HPBC**) oder heißisostatisch verdichtet (**HIPBC**). Borcarbidkeramiken zeichnen sich durch überragende Härte aus, die nur noch von kubischem Bornitrid und Diamant übertroffen wird. Die mechanischen Eigenschaften der Borcarbidkeramiken entsprechen in etwa denen der Siliziumcarbidkeramik, sie weisen aber vergleichsweise höhere Verschleißbeständigkeit auf. Die Kombination von sehr geringer Dichte (2,51 g/cm³), hohen mechanischen Festigkeiten und Elastizitätskonstanten machen diese Keramiken insbesondere für den Bereich des ballistischen Schutzes interessant. Im Bereich der Hochtemperaturanwendungen können Borcarbidkeramiken nur bis maximal 1.000 °C an O₂-haltiger Atmosphäre eingesetzt werden, bei höheren Temperaturen würde diese Keramik überproportional schnell oxidieren.

2.1.3.3.1. Nitride

Siliziumnitrid spielt unter den Nitridkeramiken eine derzeit klar dominierende Rolle und verfügt über eine bislang von anderen Keramiken nicht erreichte Kombination von hervorragenden Werkstoffeigenschaften, die

- hohe Zähigkeit,
- hohe Festigkeit, auch bei hohen Temperaturen,
- ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit,
- hervorragende Verschleißbeständigkeit,
- niedrige Wärmedehnung,
- mittlere Wärmeleitfähigkeit und
- gute chemische Beständigkeit umfasst.

Diese Eigenschaftskombination ergibt eine Keramik, die extremsten Einsatzbedingungen gerecht wird. Siliziumnitridkeramik ist somit prädestiniert für Maschinenbauteile mit sehr hohen dynamischen Beanspruchungen und Zuverlässigkeitsanforderungen. Um dichte Siliziumnitridkeramik herzustellen, wird von einem mit Sinteradditiven versetzten Submicron-Si₃N₄-Pulver ausgegangen, das nach dem

Formgebungsprozess bei Temperaturen zwischen 1.750 bis 1.950 °C gesintert wird. Bedingt durch die Zersetzung von Si_3N_4 - ab ca. 1.700 °C bei Normaldruck der Sinteratmosphäre - wird während des Sinterns der N_2 -Druck erhöht, um der Zersetzung entgegenzuwirken.

Eine relativ kostengünstige Variante ist *niederdruckgesintertes Siliziumnitrid (SSN)*, das mittlere Biegefestigkeiten aufweist und aus dem sich großvolumige Bauteile, z. B. für die Metallurgie herstellen lassen.

Das *gasdruckgesinterte Siliziumnitrid (GPSSN)* wird in einem Gasdrucksinterofen bei einem N_2 -Überdruck bis zu 100 bar gesintert. Dadurch entsteht ein leistungsfähiger Werkstoff für hohe mechanische Belastungen.

Noch höhere Drücke bis zu 2.000 bar erfahren während des Sinterprozesses das *heiß gepresste* und das *heiß isostatisch gepresste Siliziumnitrid (HPSN bzw. HIPSN)*. HPSN und HIPSN zeichnen sich durch noch höhere Festigkeiten im Vergleich zu GPSSN aus, da die hohen mechanischen Drücke im Herstellungsprozess die Restporosität nahezu vollständig beseitigen. Nachteilig sind die eingeschränkten Geometrien beim axial gepressten HPSN (mechanischer Pressstempel) sowie sehr hohe Prozesskosten beim HIPSN.

Wichtige Einsatzgebiete für Teile aus diesen dichten Siliziumnitridwerkstoffen sind die Metallbearbeitung mit Schneidwerkstoffen (Wendeschneidplatten), die Wälzlagertechnik mit Kugeln, Rollen und Ringen und der Maschinenbau mit hoch belasteten Maschinenelementen. Der Einzug solcher Teile auch in den Bereich der Umformtechnik demonstriert die Leistungsfähigkeit dieser Werkstoffe.

Das *reaktionsgebundene Siliziumnitrid (RBSN)* wird nach einem völlig anderen Herstellungsprozess gefertigt. Hier wird alternativ zum kostenintensiven Si_3N_4 -Pulver das vergleichsweise preiswerte Si-Pulver als Rohstoff verwendet, geformt und in N_2 -Atmosphäre bei Temperaturen von ca. 1.400 °C zu Si_3N_4 nitridiert, und zwar schwindungsfrei! Die resultierende Keramik weist gute mechanische Kennwerte auf, ist aber durch ihre sehr feine und offene Porosität hochtemperaturoxidationsempfindlich. Anwendungsbeispiele für RBSN sind Brennhilfsmittel, Schmelztiegel und Schmelzkokillen, z. B. für die Herstellung von Siliziumbauelementen für die Solartechnik.

Werden dem Si-Pulver zusätzlich Sinteradditive zugegeben, kann das nitridierte Si_3N_4 anschließend dicht gesintert werden (*gesintertes*

RBSN = SRBSN). Beide Werkstoffvarianten eignen sich allerdings prozessbedingt nur für Bauteile mit Wandstärken von maximal 20 mm.

Keramiken aus **Aluminiumnitrid** bestechen durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit, wobei $180 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ der Standardwert ist, aber auch Werte von $> 220 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erreicht werden können. Kombiniert mit der guten elektrischen Isolierfähigkeit eignet sich Aluminiumnitrid hervorragend für elektrotechnische Anwendungen. Hinzu kommt, dass sich Aluminiumnitridkeramik mit allen gängigen Verfahren metallisieren lässt und dadurch für Hart- oder Weichlöten vorbereitet werden kann. Da die Temperaturexpansion von Aluminiumnitrid mit der von Silizium vergleichbar ist, bleiben bei thermisch belasteten Lötverbindungen mechanische Spannungen zwischen diesen beiden Werkstoffen besonders klein.

Wegen seiner Weiterverarbeitbarkeit mittels Dickschichttechnik und Dünnschichttechnik sowie der möglichen Kupferbeschichtung im **DCB-Verfahren** (direkt copper bonding) und dem **AMB-Verfahren** (active metall brazing) für $> 1 \text{ mm}$ hohe Leiterbahnen ist Aluminiumnitrid z. B. ein idealer Werkstoff für die Telekommunikationstechnik.

Aus Aluminiumnitridkeramik werden Substrate für Halbleiterbauelemente sowie für Leistungselektronikbausteine, Gehäuse oder Kühlkörper gefertigt.

Hohe Resistenz gegen Gase, wie sie bei der Verarbeitung von Silizium-Wafern verwendet werden, sorgt für eine weite Verbreitung von Aluminiumnitridkeramik auch auf diesem Sektor.

Aluminiumnitridkeramik ist dann für eine Anwendung besonders geeignet, wenn

- sehr hohe Wärmeleitfähigkeit,
- hohes elektrisches Isolationsvermögen und
- thermische Ausdehnung ähnlich Si ($< \text{Al}_2\text{O}_3$) notwendig sind oder
- ein inertes Verhalten gegen Schmelzen der III-V-Verbindungen gefordert wird.

Weniger geeignet ist Aluminiumnitridkeramik für Anwendungen bei Temperaturen über 1.000 °C in wasser- oder sauerstoffhaltiger Umgebung oder unter mechanischer Belastung mit gleichzeitiger Benetzung durch Wasser.

2.1.4. Aussichten

Hochleistungskeramik (Technische Keramik) gilt als eine der Schlüsseltechnologien für die nächsten Jahrzehnte. Weltweit wird mit größter Intensität an der Weiterentwicklung solcher keramischen Werkstoffe gearbeitet, wobei insbesondere in Europa, USA und Japan in großen Umfang Anwendungsbezogene Projekte durchgeführt werden.

Aufgrund der zunehmenden Investitionsbereitschaft, sowohl bei Pulver- als auch Keramikhersteller kann davon ausgegangen werden, dass der Technischen Keramik für die Zukunft eine große marktstrategische Bedeutung beigemessen wird.

Zurzeit hat die Technische Keramik am Gesamtmarkt "Keramik" der führenden Industrienationen einen Anteil von ca. 33 % (davon > 66 % Elektronik). Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich in Anwendungen, dort wo die spezielle Werkstoffstärken der Keramik konsequent genutzt werden, sich die Märkte der Zukunft für die Technische Keramik entwickeln. Die jährliche Wachstumsrate liegt derzeit bei ca. 6 – 8 %. Experten gehen davon aus, dass diese Steigerungsrate nicht kleiner sondern eher zunehmen wird.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 33) finden sich auf den folgenden Seiten.

Einführung in die Technische Keramik

Dr. Detlev Nicklas
Verband der Keramischen Industrie e.V.
Selb

mit freundlicher Unterstützung durch

Dr. Peter Stingl
CeramTec AG
Lauf a.d. Pegnitz



Gliederung

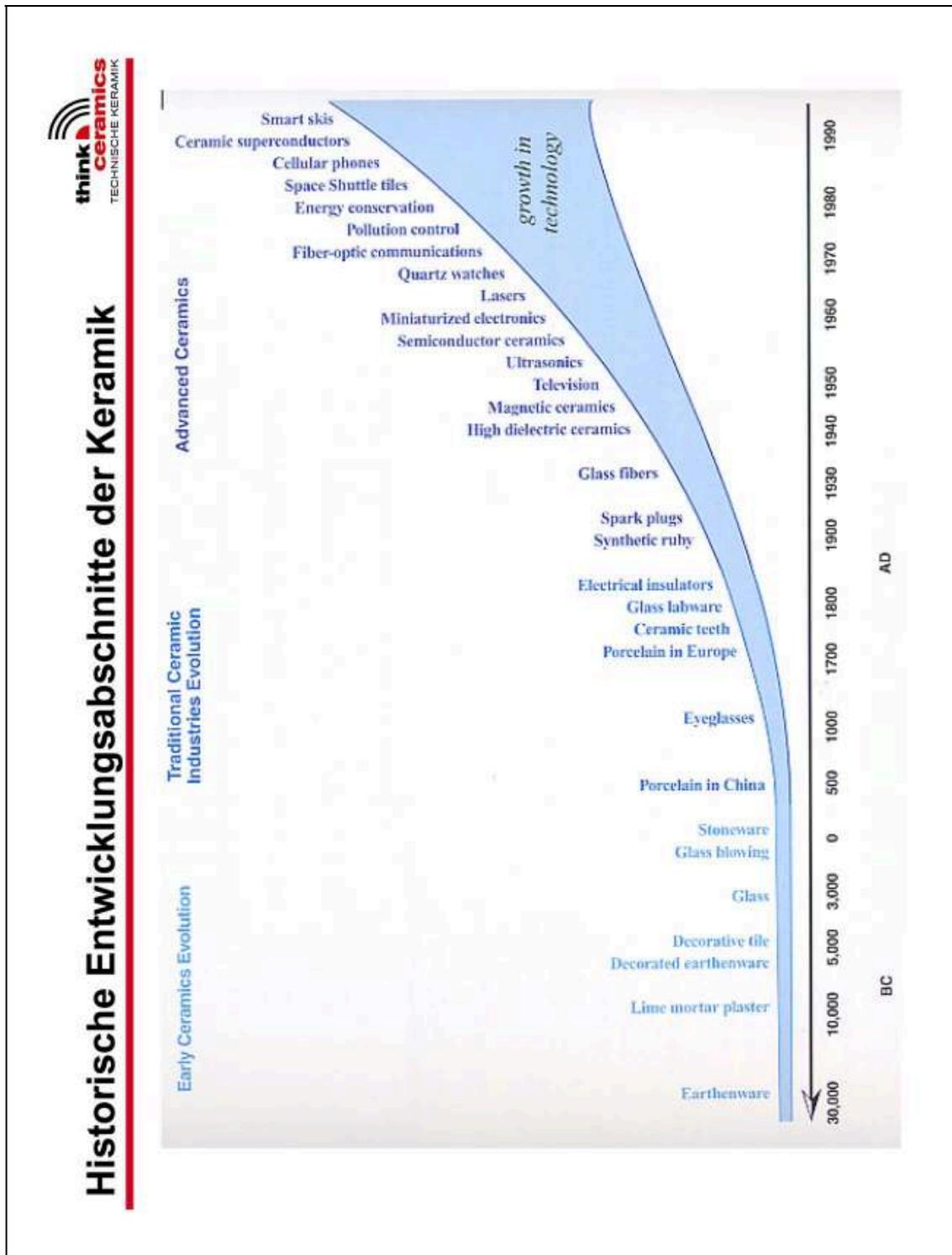
- 1. Keramik in der Geschichte**
- 2. Definitionen / Nomenklatur**
- 3. Wichtige Werkstoffgruppenvertreter mit ihren typischen Eigenschaftenmerkmalen und einige Anwendungsmöglichkeiten**
- 4. Ausblick**

Gliederung



1. Keramik in der Geschichte

2.1 Einführung - Folie 3

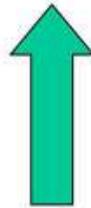


2.1 Einführung - Folie 4

Keramik in der Entwicklung



Tonskulpturen von Bisons
(Frankreich ca. 12.000 v.u.Z.)

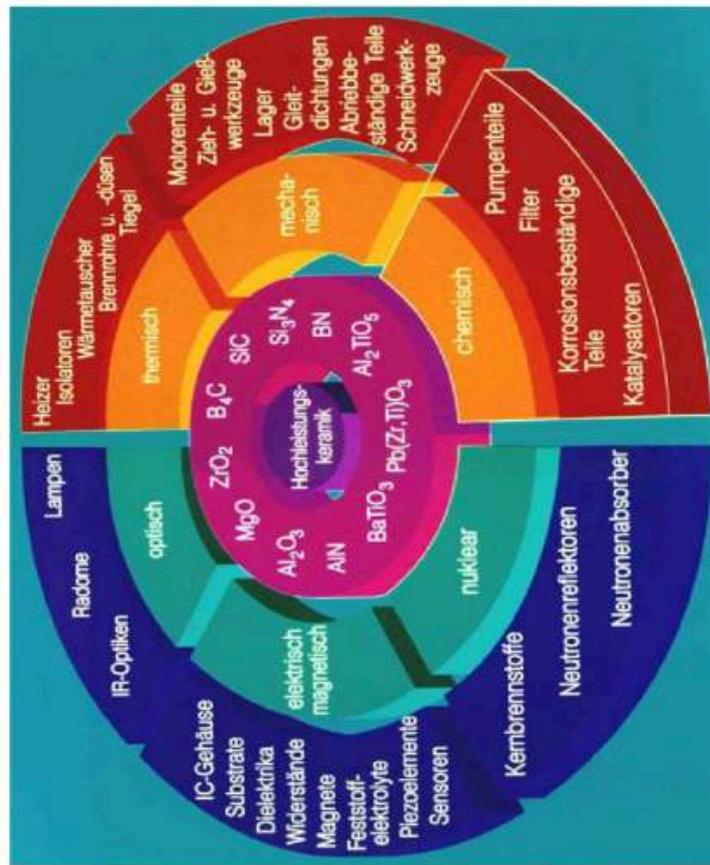


ca. 14.000
Jahre !



Space-Shuttle beim Start
(USA im 20. Jahrhundert u.Z.)

Anwendungen von Technischer Keramik

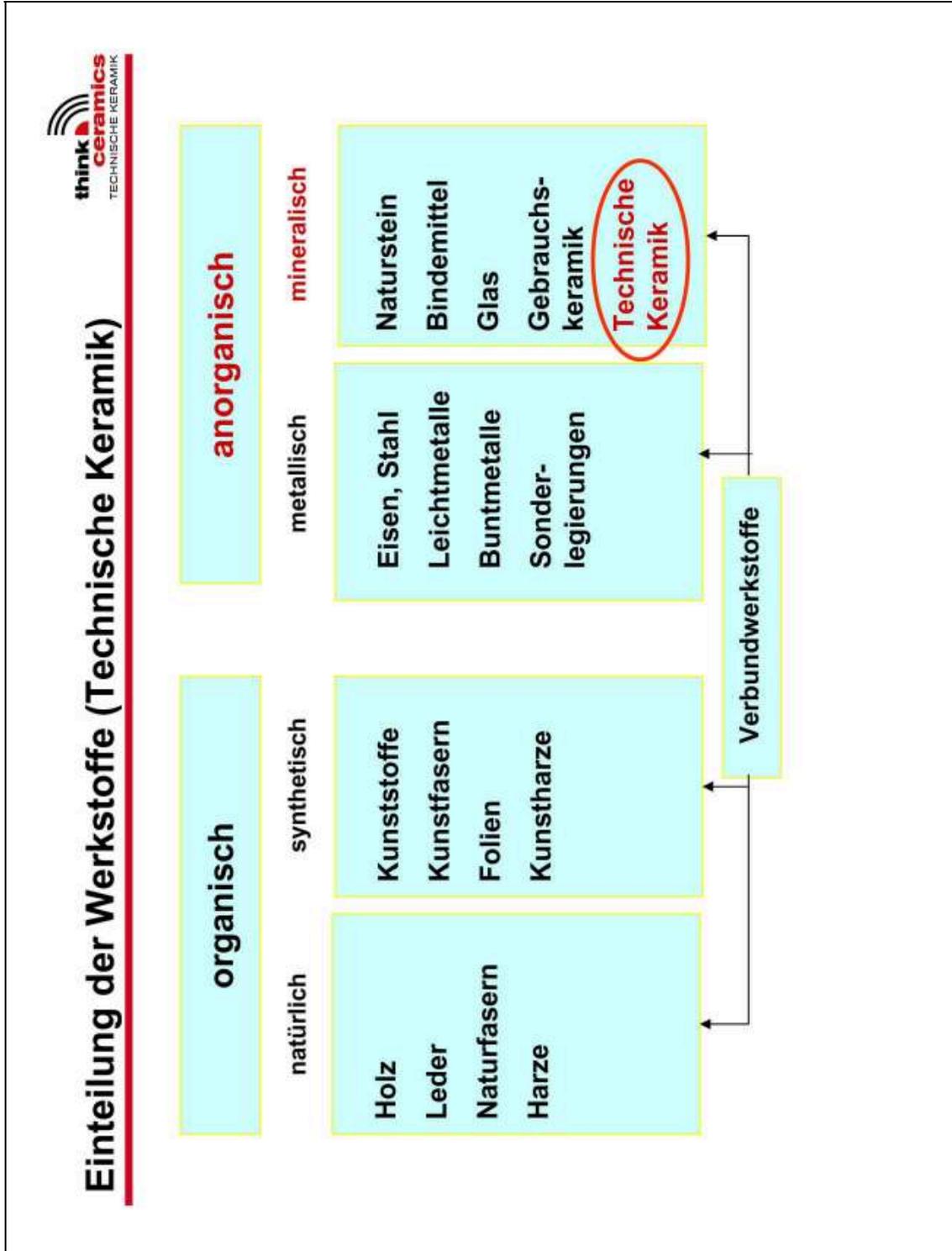


Die "ersten" 150 Jahre Entwicklung !



2. Definitionen / Nomenklatur

2.1 Einführung - Folie 7



2.1 Einführung - Folie 8

Definitionen

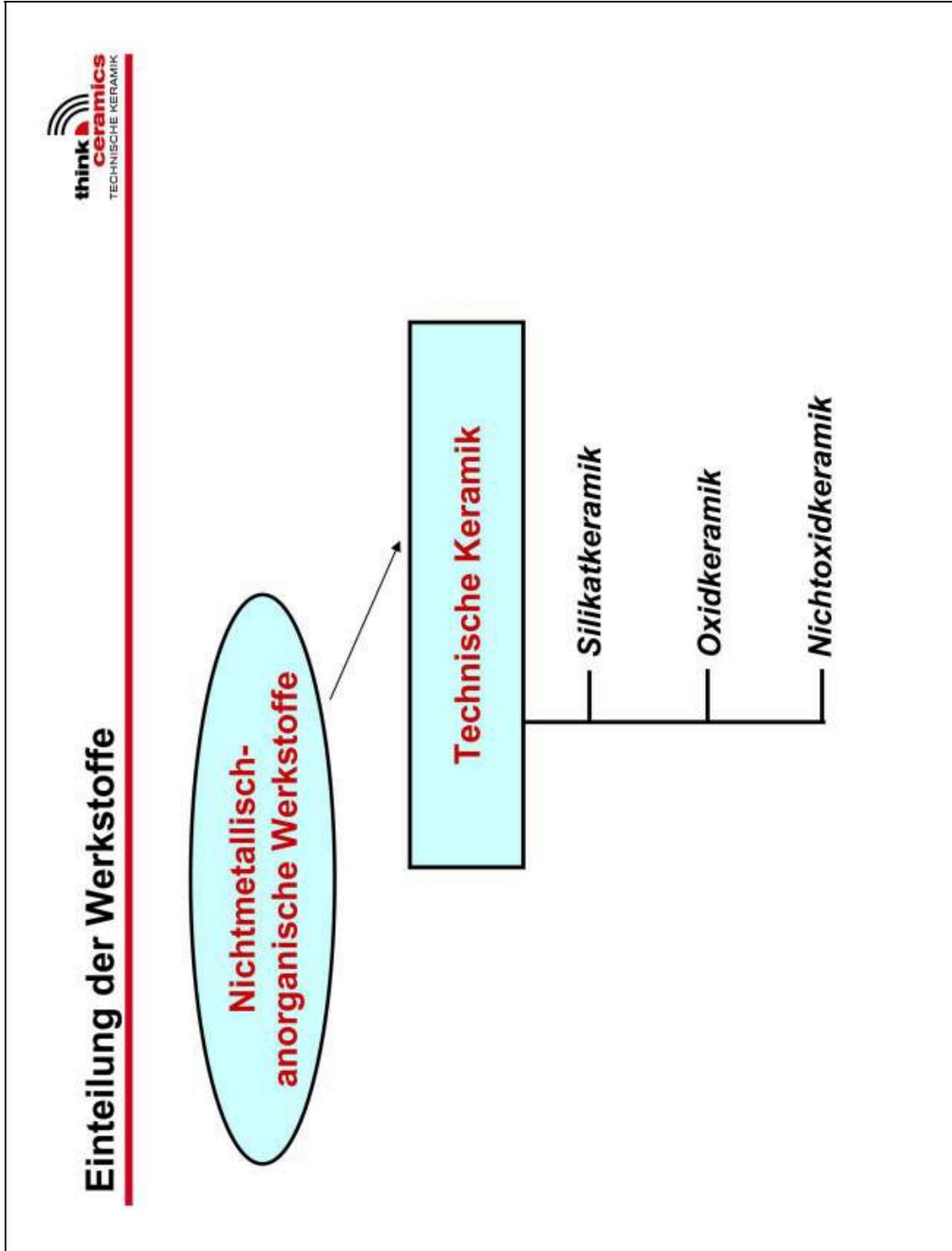
➤ Keramische Werkstoffe (deutschsprachiger Raum)

- anorganisch / nichtmetallisch
- i. allg. Formgebung bei Raumtemperatur
- typische Werkstoffeigenschaften durch Temperaturbehandlung (Sintern)

➤ Ceramics (angelsächsischer Sprachraum)

Technische Keramik +

- Gläser
- Emaille
- Anorg. Bindemittel (Zement, Kalk, Gips)



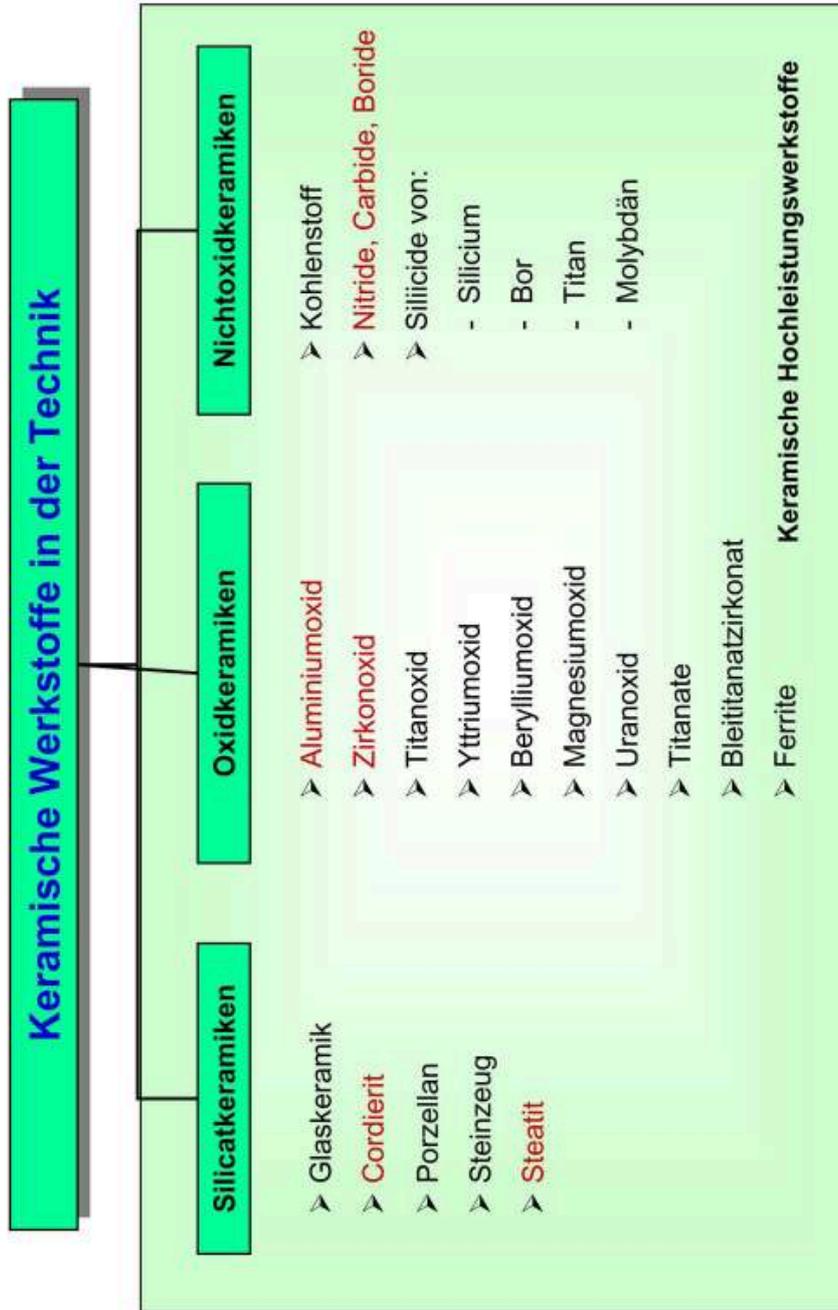
2.1 Einführung - Folie 10



***4. Wichtige Werkstoffgruppen mit typischen
Eigenschaftsmerkmalen und
Anwendungsbeispiele***

2.1 Einführung - Folie 11

Werkstoffübersicht



Wichtige Keramiken und deren Bedeutung

	nach Menge	nach Wert
Silicate		
• Porzellan	ca. 40 %	ca. 15 %
• Steatit	ca. 20 %	ca. 10 %
Oxide		
• Aluminiumoxid	ca. 20 %	ca. 40 %
Nichtoxide		
• Siliziumcarbide	ca. 5 %	ca. 15 %
Nicht aufgeführte	ca. 15 %	ca. 20 %

Silikatkeramik – Typische Werkstoffdaten

Eigenschaften	Dimension	Technisches Porzellan	Steatit (Mg-Silikat)	Cordierit (Erdalkali-Aluminiumsilikat)	Mullitkeramik (Al-Silikat)
offene Porosität	Vol.-%	0	0 35	0,5	0
Dichte	g/cm ³	2,2 – 2,6	1,8 – 2,8	2,1 – 2,7	2,6 – 2,8
Biegefestigkeit	MPa	60 – 160	30 – 140	60 – 100	150
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	1 – 4	1 – 4	1 – 8	2 – 15
WAK	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4 – 8	6 – 11	2 – 6	5 – 7
Max. Einsatztemperaturen	°C	-	1000 – 1200	(-) 1200	1200
Spezifischer elektrischer Widerstand	Ωm	10 ¹¹	10 ¹⁰ – 10 ¹¹	10 ¹⁰ – 10 ¹²	10 ¹¹

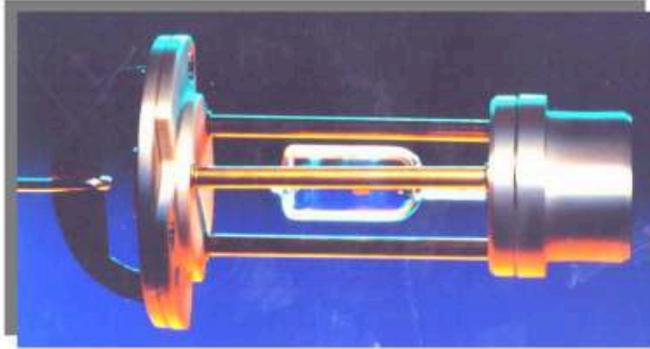
Steatit – Merkmale / Technische Applikationen



- *gute Festigkeit auch bei höheren Temperaturen*
- *Temperaturwechselbeständigkeit*
- *gute dielektrische Eigenschaften*
- *niedriger Verlustfaktor*
- *komplizierte Bauteile machbar*



Socket und Fassungen



Lampenfassung,
vernietet

Silikatkeramik - Technische Applikationen



Katalysator auf Basis keramischer Komponenten



Katalysator-Ringe aus Aluminiumtitanat
und Wabenkörper für Katalysatoren aus
Cordierit



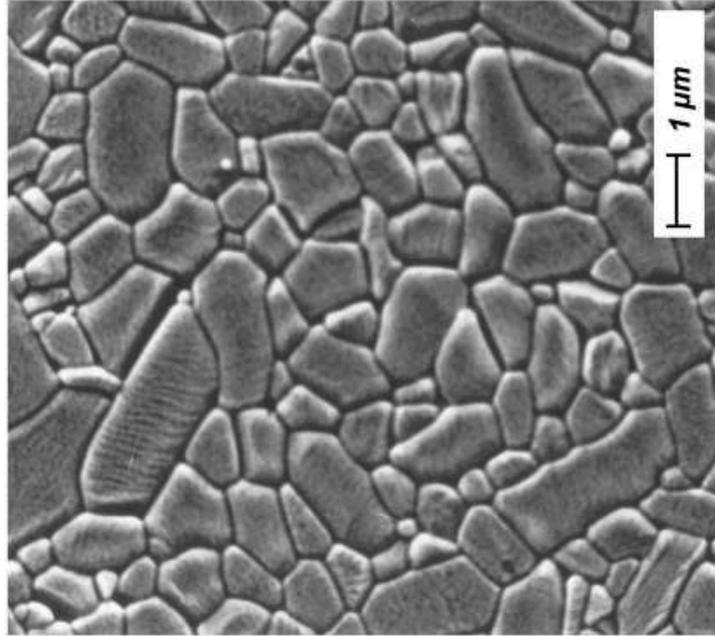
Oxid-Keramik – Typische Werkstoffdaten

Eigenschaften	Dimension	Aluminium-oxid 95 - 99%	Aluminium-oxid > 99%	Teilstabilisiertes Zirkonoxid	Aluminium- titanat
offene Porosität	Vol.-%	0	0	0	10 - 16
Dichte	g/cm ³	3,5	3,9	5 - 6	3,0 - 3,7
Biege- festigkeit	MPa	280	300 - 600	500 - 1000	20 - 100
Wärmeleit- fähigkeit	W/mK	16 - 28	19 - 30	1,5 - 3	2
WAK	10 ⁻⁶ K ⁻¹	6 - 8	6 - 8	10 - 12	0,5 - 2
Max. Einsatz- temperaturen	°C	1500	1700	1600	900 - 1600
Spezifischer elektrischer Widerstand	Ωm	10 ¹²	10 ¹²	10 ⁸ - 10 ¹³	10 ¹⁴

2.1 Einführung - Folie 17

Aluminiumoxid – Wichtige Merkmale

- Elektrischer Isolator
- Werkstoff mit hoher Härte
 - mechanische Festigkeit
 - Verschleißfestigkeit
- Chemische Beständigkeit
 - Korrosion
 - Alterung
 - Lebensmittelechtheit
 - Körperverträglichkeit
- Relativ gute Wärmeleitfähigkeit
- Lötbar Keramik (Metallisierung)



Gefüge Aluminiumoxid

Aluminiumoxid – Technische Applikationen

Prallplättchen aus Aluminiumoxid für Einspritzanlagen (Gemischmengenregler)

Vorteile

- Verschleißbeständigkeit
- keine chemische Korrosion (Benzin)



- Großserie über ca. 10 Jahre
- Bosch Jetronic



Aluminiumoxid – Technische Applikationen

Seitenplatten aus Aluminiumoxid für die Kraftstoffpumpe

Werkstoff

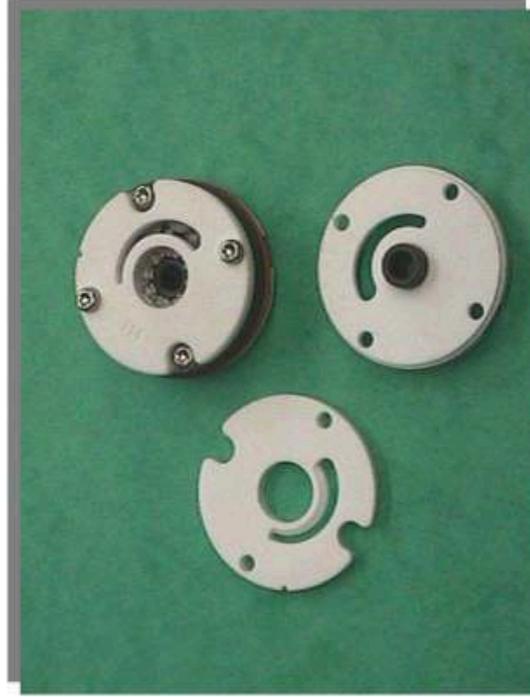
- Aluminiumoxid

Vorteile

- Optimierte Oberflächentopografie für metallische Laufpartner
- Integriertes Kohlenstofflager für die Motorwelle
- Korrosionsbeständigkeit gegen Kraftstoff

Status

- Serieneinsatz seit >15 Jahren



Zirkonoxid – Wichtige Merkmale



- *Extrem hohe Festigkeit und Reißähigkeit (insbes. TZP)*
- *Wärmeausdehnung ähnlich Stahl (⇒ Verbindungstechnik!)*
- *Sehr niedriges Wärmeleitvermögen*
- *Sauerstoffionenleiter (λ -Sonde)*



Polykristallines tetragonales Zirkonoxid

Zirkonoxid – Technische Applikationen

Lagerbuchse für das Abgasregelventil

Werkstoff

- Stabilisiertes Zirkonoxid

Vorteile

- Temperatur- und Korrosionsbeständig
- Wärmeausdehnung an Stahl angepasst
- schmierungsfreie Lagerung

Status

- Serieneinsatz seit ca. 1994



Wichtige nichtoxidische keramische Werkstoffe



Grundlage	Bezeichnung	Kurzbezeichnung
Siliciumcarbid (SiC)	Silikatisch gebundenes SiC	RSIC
	rekristallisiertes SiC	NSIC
	nitridisch gebundenes SiC	SISIC
	siliciuminfiltriertes SiC	SSIC
	gesintertes SiC	HPSIC
	heißgepresstes SiC	HIPSIC
Siliciumnitrid (Si ₃ N ₄)	reaktionsgebundenes Si ₃ N ₄	RBSN
	gesintertes Si ₃ N ₄	SSN
	heißgepresstes Si ₃ N ₄	HPSN
	heißisostatisch gepresstes Si ₃ N ₄	HIPSN
	gasdruckgesintertes Si ₃ N ₄	GPSN
AlN	Aluminiumnitrid	AN
B ₄ C	Borkarbid	BC

2.1 Einführung - Folie 23

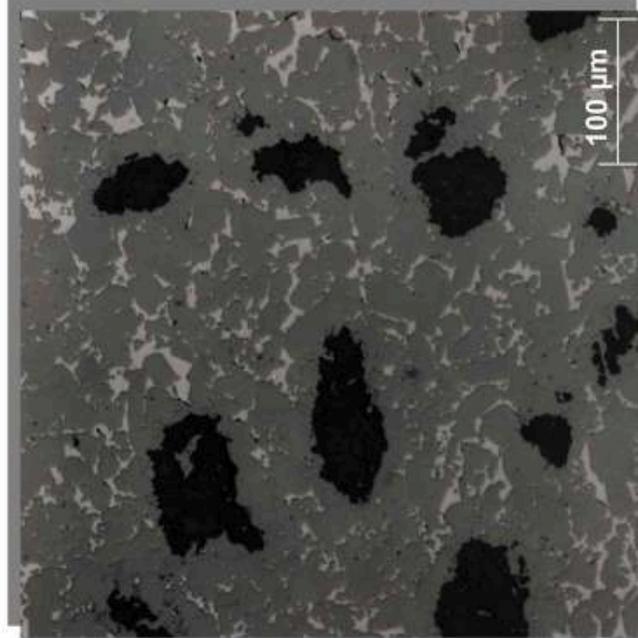
Siliciumcarbid-Keramik – Typische Werkstoffdaten

Eigenschaften	Dimension	SSiC gesintertes SiC	SiSiC siliciuminfiltriertes SiC	RSiC rekristallisiertes SiC	LPSiC flüssigphasen- gesintertes SiC
offene Porosität	Vol.-%	0	0	10 – 15	< 1
Dichte	g/cm ³	3,08 – 3,15	3,05 – 3,12	2,7	3,2
Biege- festigkeit	MPa	300 – 500	200 – 450	80 – 120	600
Wärmeleit- fähigkeit	W/mK	40 – 120	100 – 160	18 – 20	100
WAK	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4,0 – 4,8	4,0 – 4,8	4,8	4,1
Max. Einsatz- temperaturen	°C	1400 - 1750	1350	1600	1200 – 1400
Spezifischer elektrischer Widerstand	Ωm	10 ³ - 10 ⁴	10 ¹ - 10 ³	-	10 ¹

Siliciumcarbid – Wichtige Merkmale



- *Härte/Verschleißfestigkeit*
- *Hohe Wärmeleitfähigkeit*
- *Hochtemperaturbeständigkeit*
- *Chemische Beständigkeit*



Siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid
mit Kohlenstoffeinlagerungen (CSiSiC)

Rußpartikelfilter aus Siliziumkarbid für Diesel – Kfz

Vorteil:

- Drastische Reduzierung der Emission von Rußpartikeln

Status:

- Großserie seit einigen Jahren



- 01: Filterblock aus SiC
- 02: Temperatursensor
- 03: Messung der Druckverhältnisse

Quelle: Volkswagen Magazin 04.2003

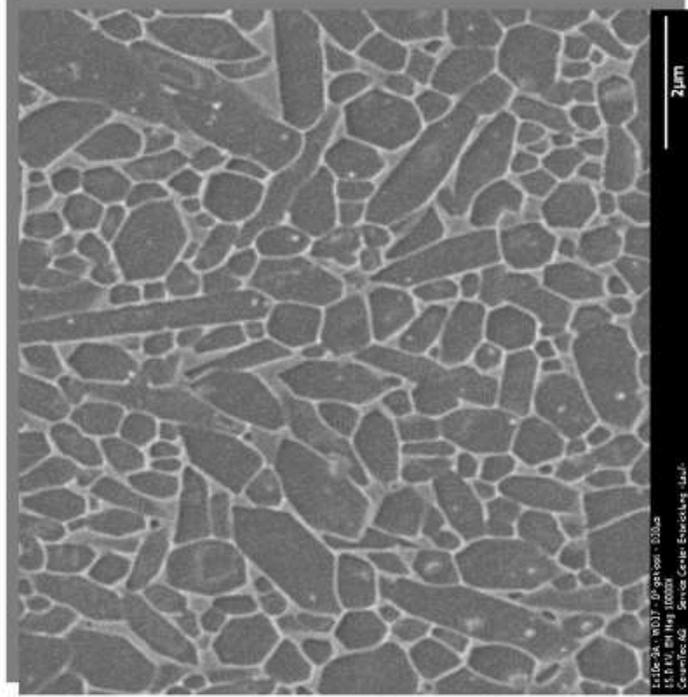
Nitrid-Keramik – Typische Werkstoffdaten

Eigenschaften	Dimension	SSN gesintertes Si_3N_4	HIPSN heißisostatisch gepresstes Si_3N_4	RBSN reaktionsgebundenes Si_3N_4	BN Bohrnitrid	AlN Aluminiumnitrid
offene Porosität	Vol.-%		0		0	0
Dichte	g/cm^3	3,2 - 3,3	3,2 - 3,3	1,9 - 2,5	2,0 - 2,1	3,0 - 3,3
Biege- festigkeit	MPa	700 - 1000	800 - 1100	200 - 330		200 - 350
Wärmeleit- fähigkeit	W/mK	15 - 40	15 - 50	4 - 15	< 1	180 - 220
WAK	$10^{-6} K^{-1}$	2,5 - 3,5	3,1 - 3,3	2,1 - 3,0	2,2 - 4,4	4,5 - 5,6
Max. Einsatz- temperaturen	$^{\circ}C$	1300	1400	1400	800 - 1000	1000
Spezifischer elektrischer Widerstand	Ωm	10^{11}	10^{13}	10^{13}		10^{13}

2.1 Einführung - Folie 27

Siliziumnitrid – Wichtige Merkmale

- **Sehr hohe Festigkeit und Härte**
(⇒ **Verschleißbeständigkeit**)
auch bei hohen Temperaturen
- **Hohe Anwendungstemperaturen**
- **Sehr gute Temperaturwechsel-**
beständigkeit
- **Gute chemische Beständigkeit**



Gefüge Siliziumnitrid

Keramische Ventilplatte für die Hochdruckpumpe im Common-Rail-System

Vorteile:

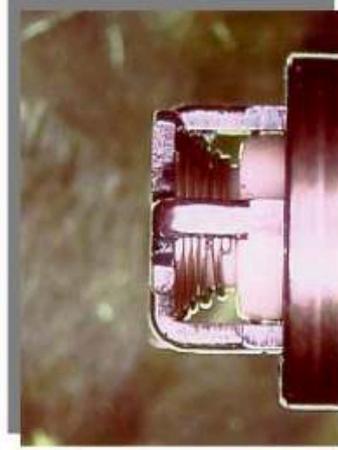
- Formstabilität bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung
- Verschleißbeständigkeit

Werkstoff:

- **Siliziumnitrid**

Status:

- Serie (Peugeot 307)



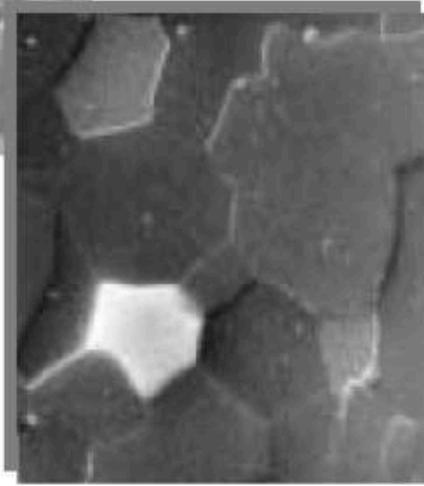
Aluminiumnitrid – Wichtige Merkmale



- *sehr hohe Wärmeleitfähigkeit*
- *hohes elektrisches Isolationsvermögen*
- *thermische Ausdehnung ähnlich Si*



AlN-Oberfläche:
as-fired



AlN-Oberfläche:
poliert

Aluminiumnitrid - Technische Applikationen

Keramische Substrate für die Hochleistungselektronik

Werkstoffe

- Aluminiumoxid
- Glaskeramik (LTTC)
- **Aluminiumnitrid**

Vorteile

- Temperaturbeständigkeit
- Hohe Wärmeleitfähigkeit (insbesondere AlN)
- Höhere Leistungsdichte

Status

- Großserie im Automotivbereich
- Diverse Applikationen in der HL-Elektronik

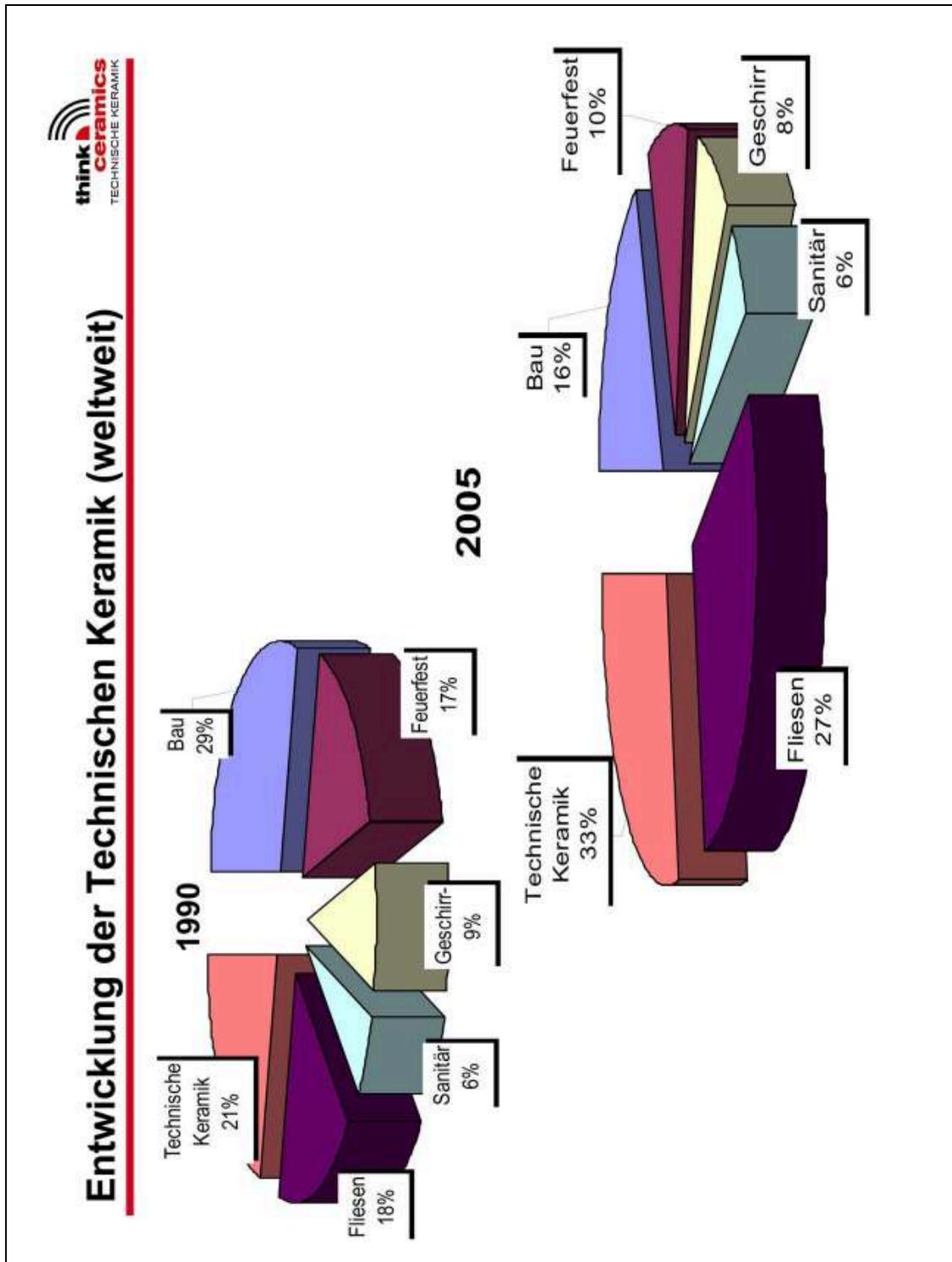


Werkbild Bosch



Werkbild Bosch

5. Ausblick



2.1 Einführung - Folie 33