

2. Vortragsblock 1

2.1 Einführung in die Technische Keramik und Marktüberblick

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

Die Folien finden Sie ab Seite 41.

2.1.1. Keramik in der Geschichte

Nach den technischen Erfindungen im 18. Jahrhundert ersetzten Eisen und Stahl zunehmend die bis dahin dominierenden Werkstoff Holz. Parallel dazu entwickelte sich am Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts neue Fertigungstechnologien, und der Bedarf an einem neuen Energieträger (elektrische Energie) stieg überproportional an.

Dieser technische Fortschritt führte zu einer anhaltenden Suche nach neuen, geeigneten Werkstoffen.

Dabei entdeckten die Entwicklungsingenieure den Werkstoff Keramik für die Technik neu!

Als ein "Geburtsjahr" für die Technischen Keramik gilt 1849, als erstmalig, im größeren Maßstab, Porzellan für die Isolierung von Telegrafleitungen verwendet wurde.

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

Nach einer nunmehr über 150-jährigen Entwicklung, steht den Herstellern und Anwendern von Technischer Keramik eine Werkstoffvielfalt zur Verfügung, die es ohne weiteres mit den Werkstoffklassen von Stählen aufnehmen kann (Bild 1).

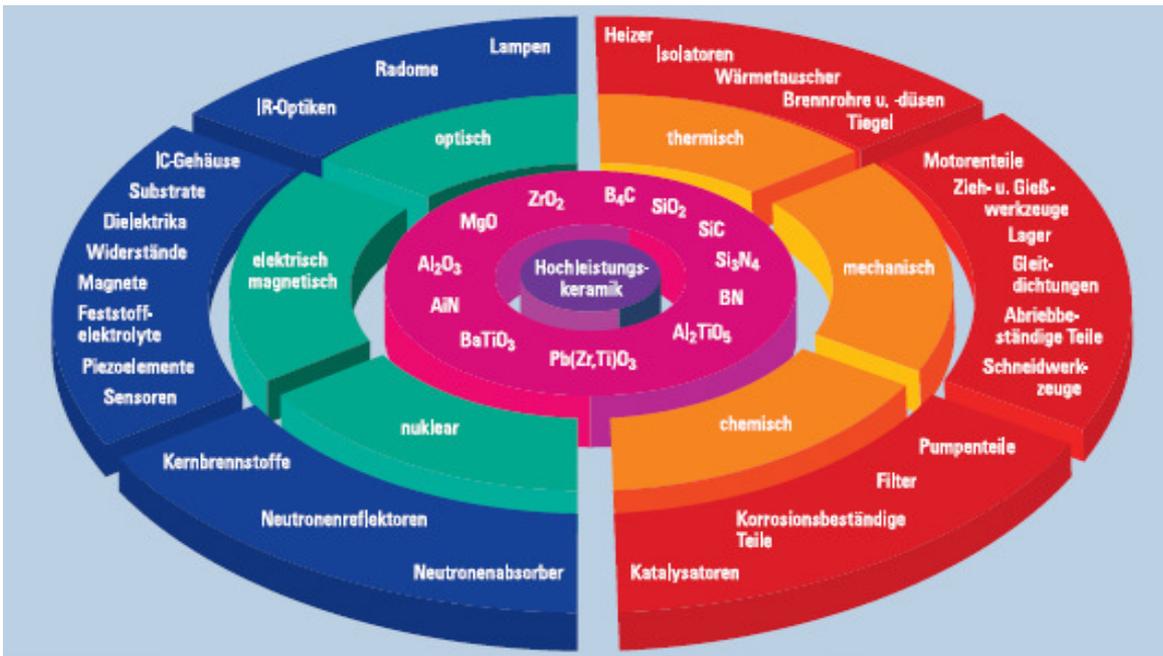


Bild 1: Auswahl von keramischen Werkstoffen, Eigenschaften und Anwendungsfeldern

2.1.2. Definitionen / Nomenklatur

Unter dem Begriff Keramik (griechisch: Erden) wird ein nichtmetallischer und anorganischer Werkstoff verstanden, der i. allg. seine Formgebung bei Raumtemperatur erhält und typische Werkstoffeigenschaften durch eine spezielle Temperaturbehandlung (Sintern) erfährt.

Entsprechend der mineralogischen bzw. chemischen Zusammensetzung werden dabei die keramischen Werkstoffe in der Technik und die daraus entstehenden Erzeugnisse in drei Hauptgruppen unterteilt (Bild 2).



Bild 2: Keramische Hauptgruppen in der Technischen Keramik

2.1.3. Die Werkstoffgruppen mit ihren Eigenschaftsmerkmalen

Silikatkeramik 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 zählen:

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

Wegen der relativ niedriger Sintertemperaturen, der guter Prozessbeherrschung und der hoher 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 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 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.

Nichtoxidkeramik - sie zeichnen sich gegenüber den Oxidkeramiken durch höhere kovalente und geringere ionische Bindungsanteile aus und stellen einen Werkstoff auf der Basis der Verbindungen von Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium dar. (Kohlenstoffprodukte aus amorphem Graphit gehören **nicht** dazu!). Bedingt durch die starken Bindungsenergien im Werkstoff ergeben sich hohe chemische und thermische Stabilität, Härte und Festigkeit.

Bekannte Nichtoxidkeramiken sind das:

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

Nichtoxidkeramiken eignen sich ideal für Anforderungen in den verschiedensten Industriebereichen (chemische – und metallurgische Industrie, Maschinen- und Anlagenbau, keramische Schneidwerkzeuge sowie Gasturbinen und Otto- und Dieselmotoren).

2.1.4. 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 3):

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 3: 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.

2.1.4.1. 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

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, Funkenschuttkammern 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.

2.1.4.2. 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 Risspitzen 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.

2.1.4.3. Nichtoxide

2.1.4.3.1. 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.

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 Drucksinterverfahren 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 Siliziumcarbid (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 Grafitelagerungen steigert die Leistung von Tribosystemen.

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.

2.1.4.3.1. 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 (Wendeschnidplatten), 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 Weichlötten 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.

2.1.5. Marktüberblick

Die Technische Keramik ist schon heute ein Garant für den Aufbau von Schlüsseltechnologien (Elektronik, Raumfahrt, Biotechnologie etc.).

Weltweit wird mit größter Intensität an der Neu- und Weiterentwicklung von keramischen Werkstoffen gearbeitet, wobei insbesondere in Europa, den USA und Japan in großem Umfang vorwiegend anwenderorientierte Projekte durchgeführt werden. Aufgrund dessen und der zunehmenden Investitionsbereitschaft (Anwender, Pulver- und Keramikhersteller) ist davon auszugehen, dass der Technischen Keramik für die Zukunft eine noch größere marktstrategische Bedeutung beigemessen wird.

Derzeit hat die Technische Keramik am "Gesamtmarkt Keramik" der führenden Industrienationen einen Anteil von ca. 36 % (davon > 50 % Elektronik). Die jährliche Wachstumsrate liegt in diesen Industrienationen bei bis zu 10 %. Experten gehen davon aus, dass diese Steigerungsrate nicht kleiner sondern eher zunehmen wird.

Die derzeit aktuellen Marktdaten entnehmen Sie bitte den beige-fügten Folien.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 31) finden sich auf den folgenden Seiten.

Einführung in die Technische Keramik

Marktüberblick

Dr. Detlev Nicklas
Verband der Keramischen Industrie e.V.
Fachgruppe Technische Keramik



Vortragsgliederung



1. Einführung in die Technische Keramik

- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?

Vortragsgliederung

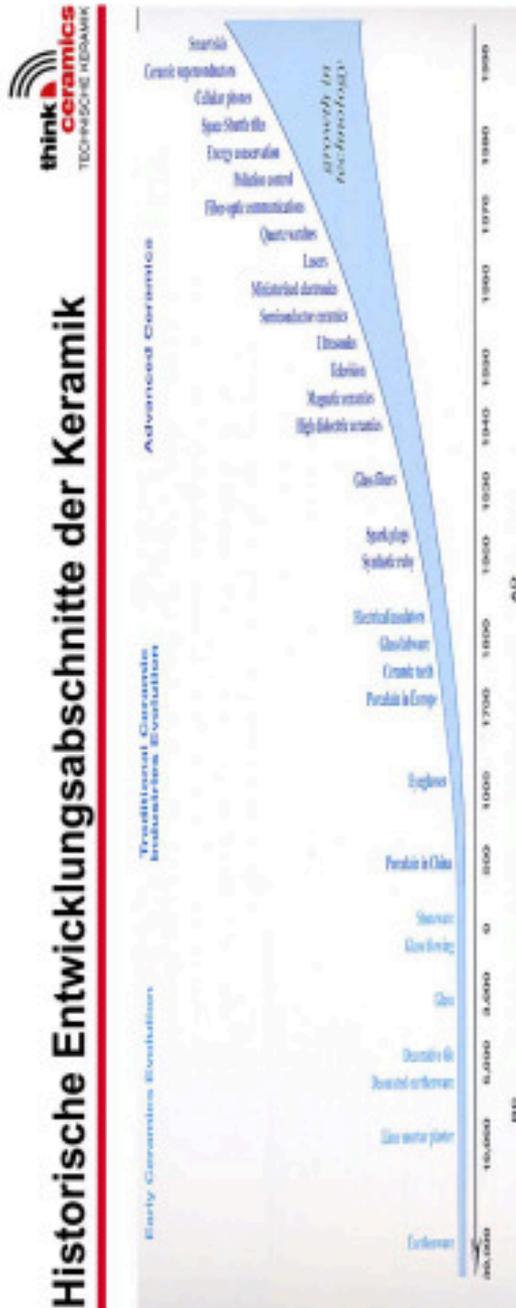
1. Einführung in die Technische Keramik

- **Historischen Abschnitte in der Entwicklung**
- **Heutige Definition / Nomenklatur**
- **Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit
Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten**

2. Markt und globaler Wettbewerb

- **Bedeutung der Technischen Keramik in der
feinkeramischen Industrie**
- **Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)**
- **Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien**
- **Was bringt die Zukunft?**

Historische Entwicklungsabschnitte der Keramik

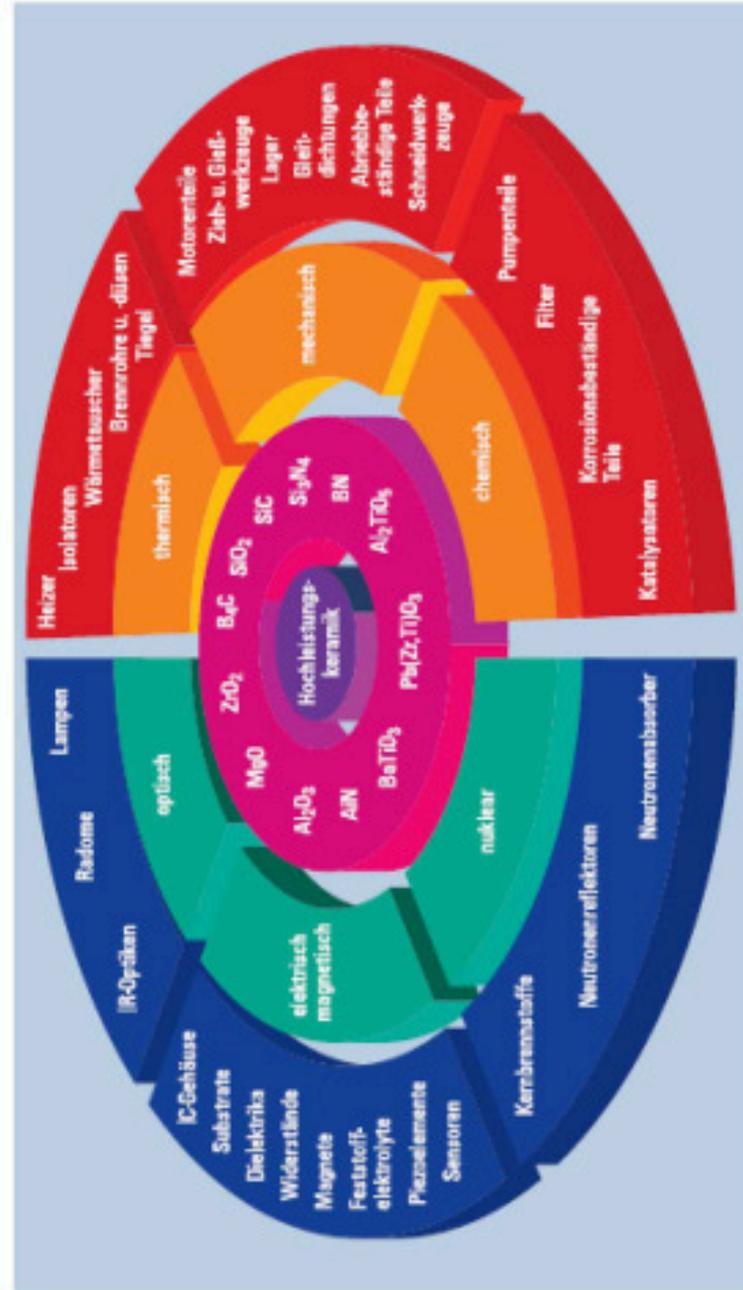


- 1. Abschnitt - Frühkeramische Entwicklung**
 Zeitspanne: ca. 30.000 Jahre v. u. Z. (?) – ca. 500 u. Z.
 Anwendungen: Ton- und Steinwaren
- 2. Abschnitt - Traditionelle Keramik (erster industrieller Einsatz)**
 Zeitspanne: 500 u. Z. - erste Hälfte des 19. Jahrhunderts
 Anwendungen: Porzellan, erste Isolatoren aus Keramik
- 3. Abschnitt - Hochentwickelte Keramik (Technische Keramik)**
 Zeitspanne: Mitte 19. / Anfang 20. Jahrhunderts bis
 Anwendungen: Entwicklungen von Oxid- und Nichtoxidkeramiken

2.1 Einführung und Markt - Folie 4

Technische Keramik

Werkstoff- und Einsatzvielfalt nach 150-jähriger Entwicklung



Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- **Heutige Definition / Nomenklatur**
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit
Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der
feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?

Definitionen

➤ Keramik (deutschsprachiger Raum)

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

➤ Ceramics (angelsächsischer Sprachraum)

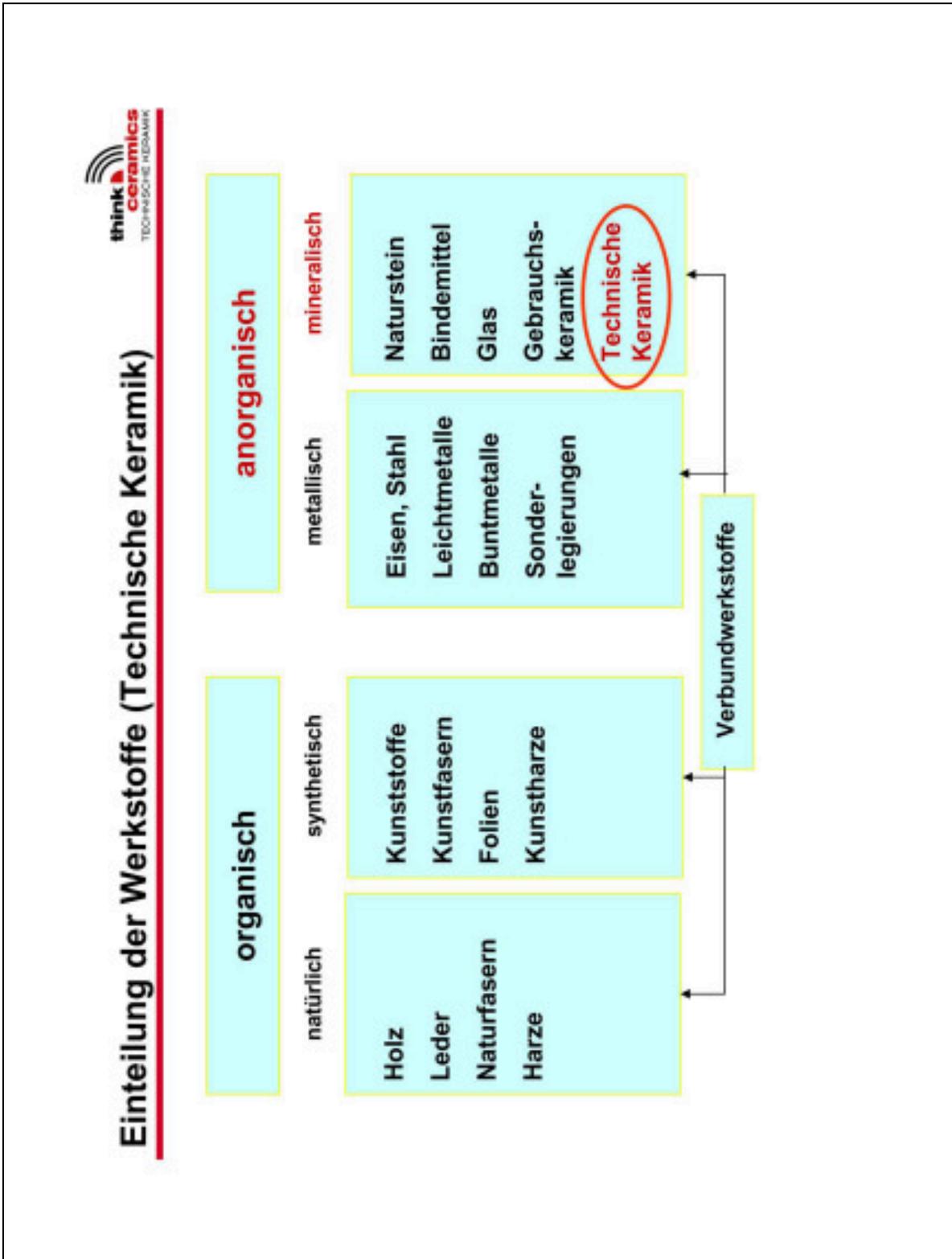
alle keramischen Werkstoffe (siehe auch deutschsprachiger Raum)

+

- Gläser

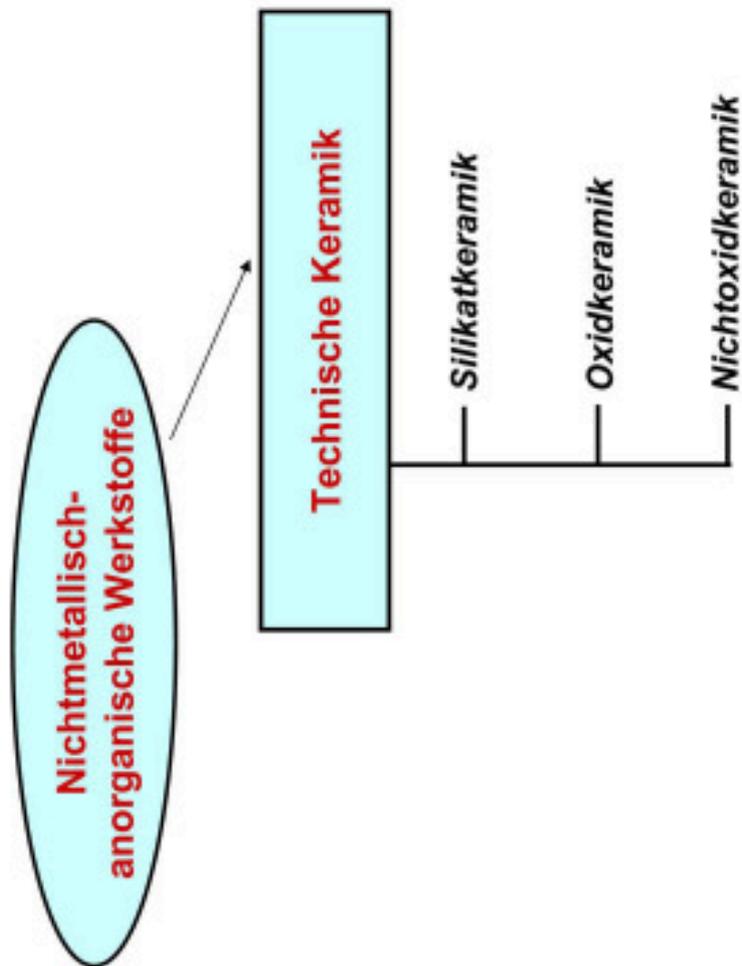
- Emaille

- alle anorg. Bindemittel (Zement, Kalk, Gips etc.)



2.1 Einführung und Markt - Folie 8

Einteilung der Werkstoffe



Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

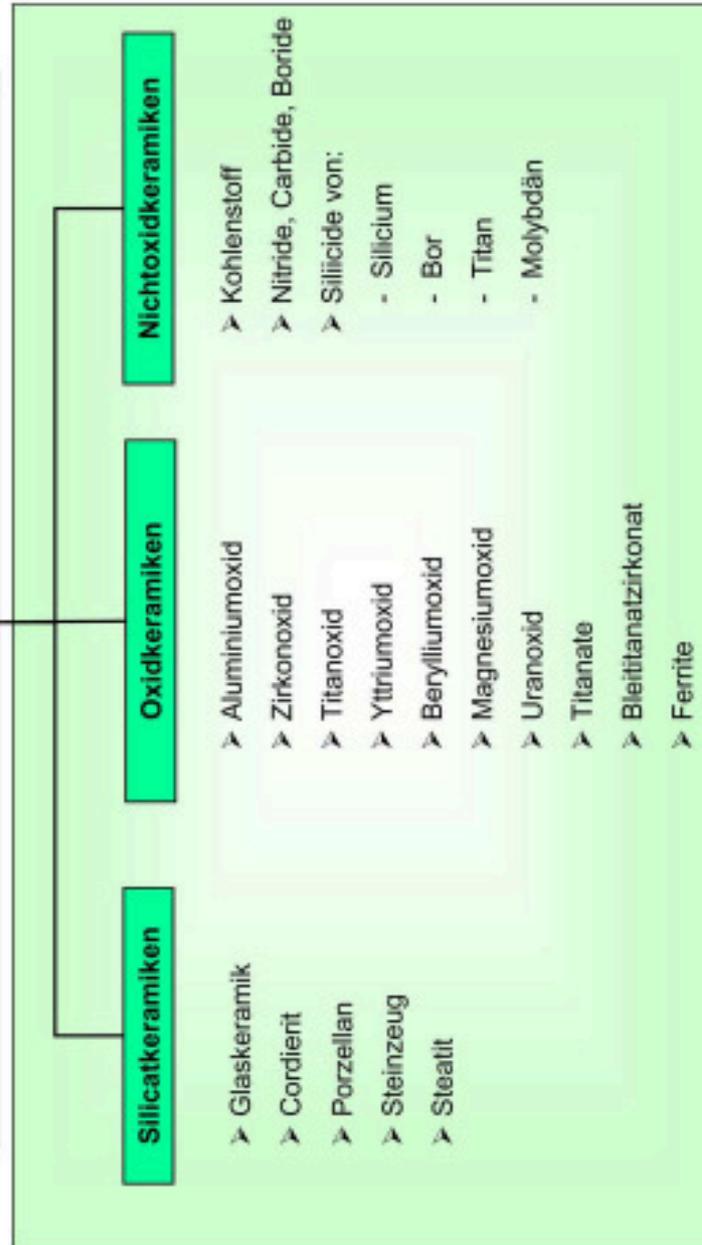
- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- **Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten**

2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?

Werkstoffübersicht

Keramische Werkstoffe in der Technik



Die Werkstoffvielfalt in der Technischen Keramik kann es ohne weiteres mit der Anzahl von Werkstoffklassen der Stähle aufnehmen!

Silikatkeramik am Beispiel Steatit **Technische Merkmale und Applikationen**



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



Keramischer Produkte der Elektrotechnik für den Automobilbau

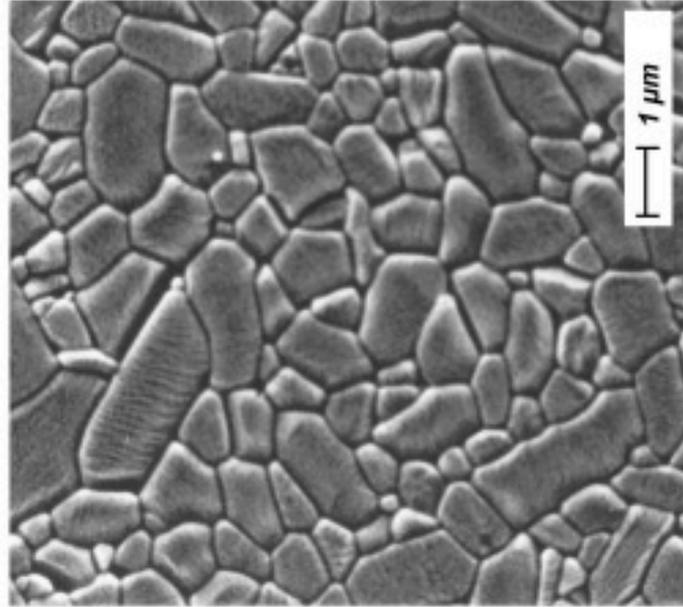


Keramische Niederspannungsbauteile (Qualitätssicherung)

Oxidkeramik am Beispiel Aluminiumoxid Technische Merkmale



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



Gefüge Aluminiumoxid

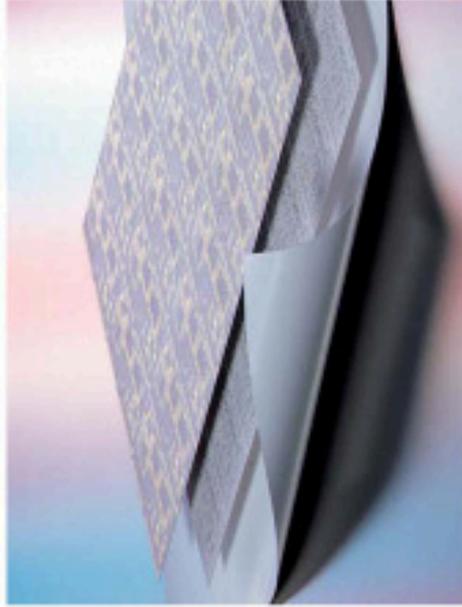
Oxidkeramik Aluminiumoxid – Technische Applikationen



Prallplättchen für Einspritzanlagen
(Gemischmengenregler / Großserie
seit 10 Jahre / Bosch Jetronic)

Vorteile:

- Verschleißbeständigkeit
- keine chemische Korrosion (Benzin)



Metallisiertes keramisches Substrat
(Standardprodukte in der Elektronik)

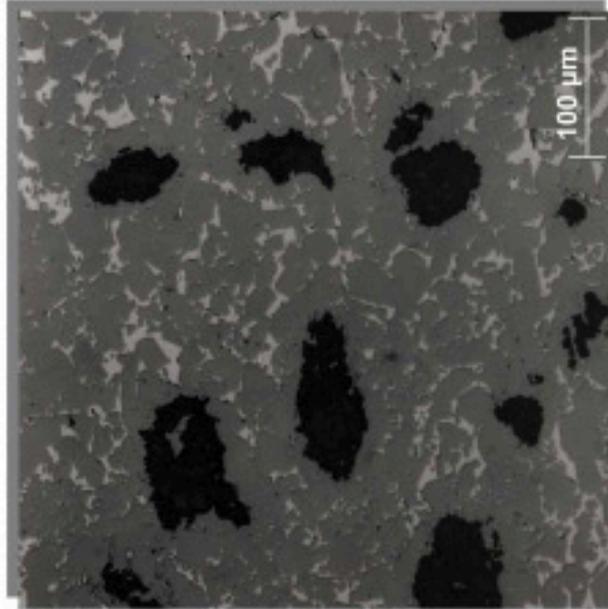
Vorteile:

- hohe mechanische Festigkeit
- hoher elektrischer Widerstand
- hohe chemische Resistenz
- Temperaturwechselbeständigkeit
- Niedrige dielektrische Verluste

Nichtoxidkeramik am Beispiel Siliziumcarbid Wichtige Merkmale



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



Siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid
mit Kohlenstoffeinlagerungen (CSiSiC)

Nichtoxidkeramik– Technische Applikationen



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



Russpartikelfilter mit Filterblock aus
Siliziumkarbid für Dieselmotoren



Keramische Wälzlagerkomponenten
aus **Siliziumnitrid**

Vorteile:

- gute tribologische Eigenschaften
- Ausgeprägte Verschleiß – und Formstabilität
- Geringer Ausdehnungskoeffizient

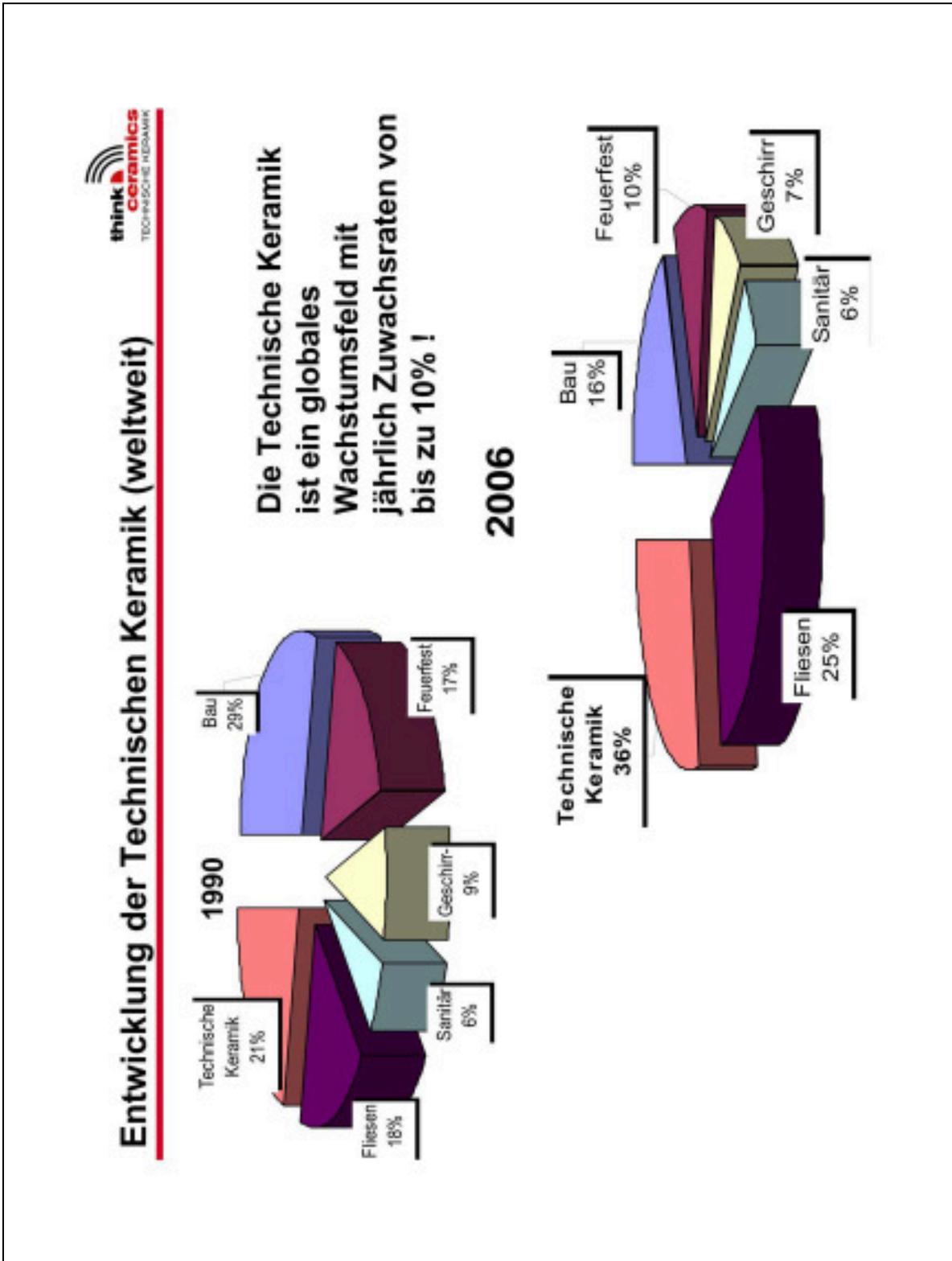
Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit
Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der
feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?



2.1 Einführung und Markt - Folie 18

Keramische Werkstoffe und deren wirtschaftliche Bedeutung (Deutschland)



	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 %



Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der feinkeramischen Industrie
- **Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)**
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?

Die Entwicklung der feinkeramischen Industrie in Deutschland 2006 zu 2005 (VKI)

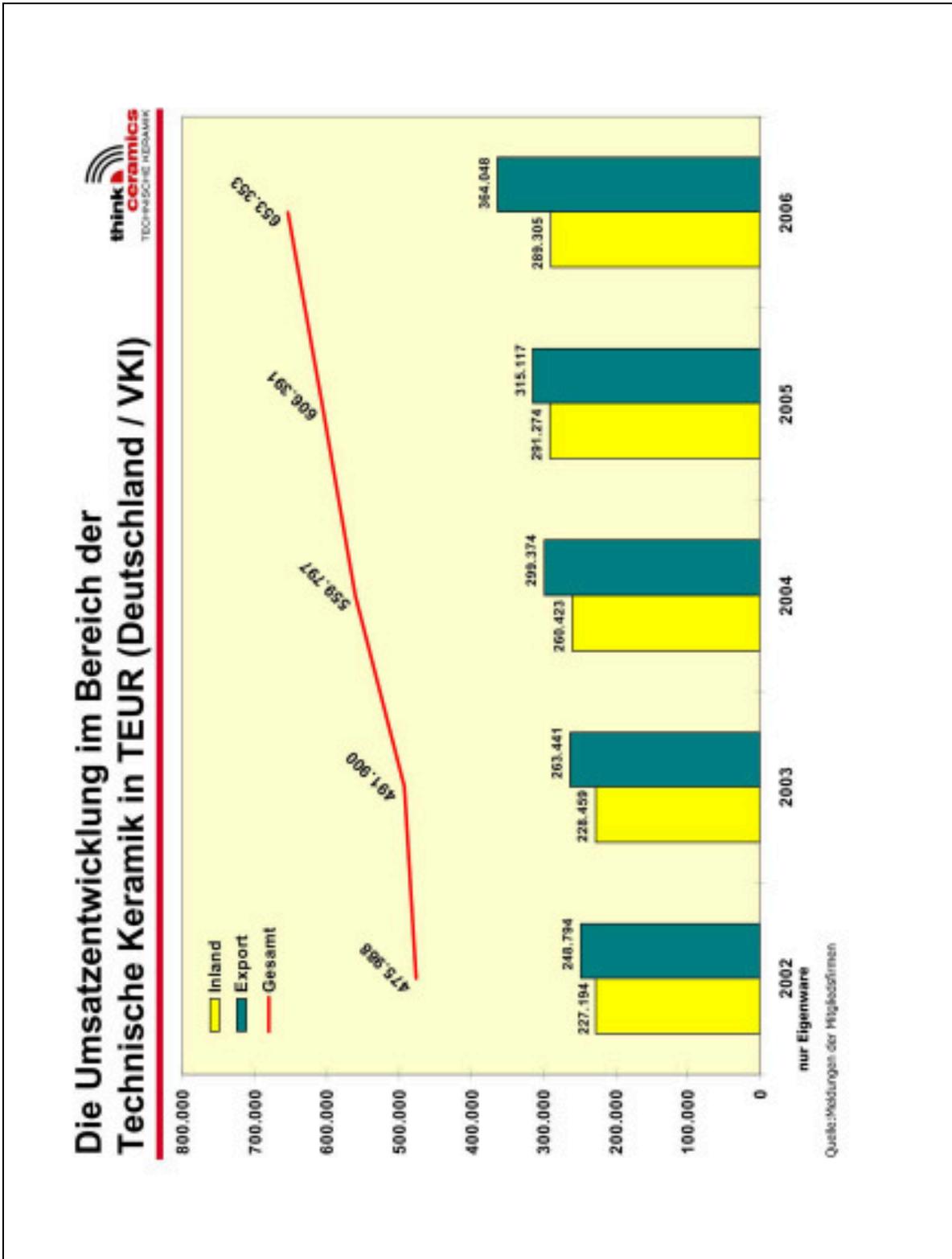


Technische Keramik	Produktion	2005	2006	Veränderung zum Vorjahr %
Produktion	Tonnen	47.172	52.861	12,1
Inlandsumsatz	TEUR	301.900	301.272	-0,2
Auslandsumsatz	TEUR	335.857	387.787	15,5
Gesamtumsatz	TEUR	637.756	689.060	8,0
Ausfuhranteil	%	52,7	56,3	3,6
Beschäftigte *		5.721	5.624	-1,7

Umsätze enthalten Handelsware
mit Vorjahresbereinigung

* Beschäftigte im Jahresdurchschnitt

Quelle: Meldungen der Mitgliedsfirmen

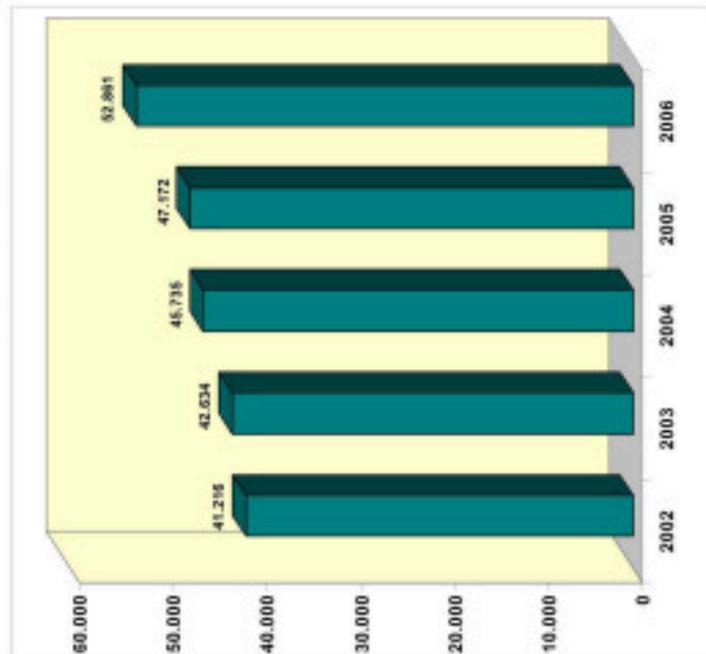


2.1 Einführung und Markt - Folie 22

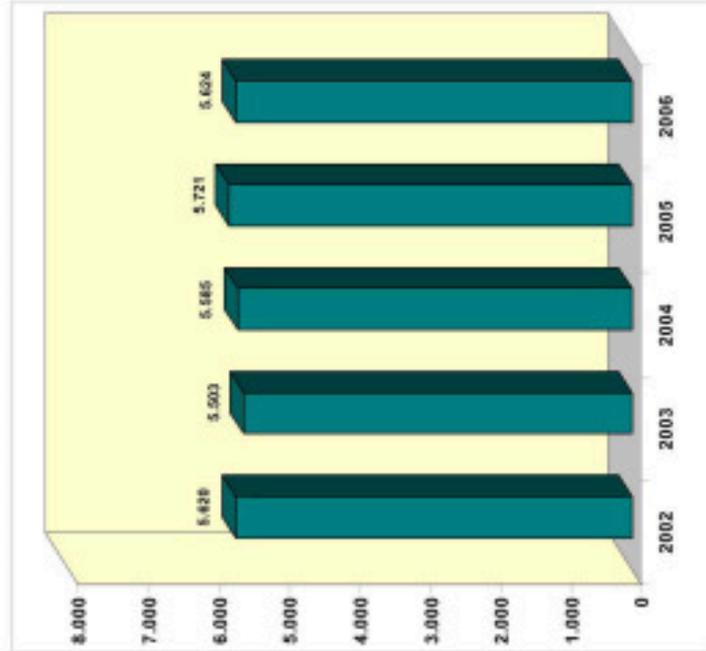
Produktion und Beschäftigte in der Technischen Keramik (Deutschland / VKI)



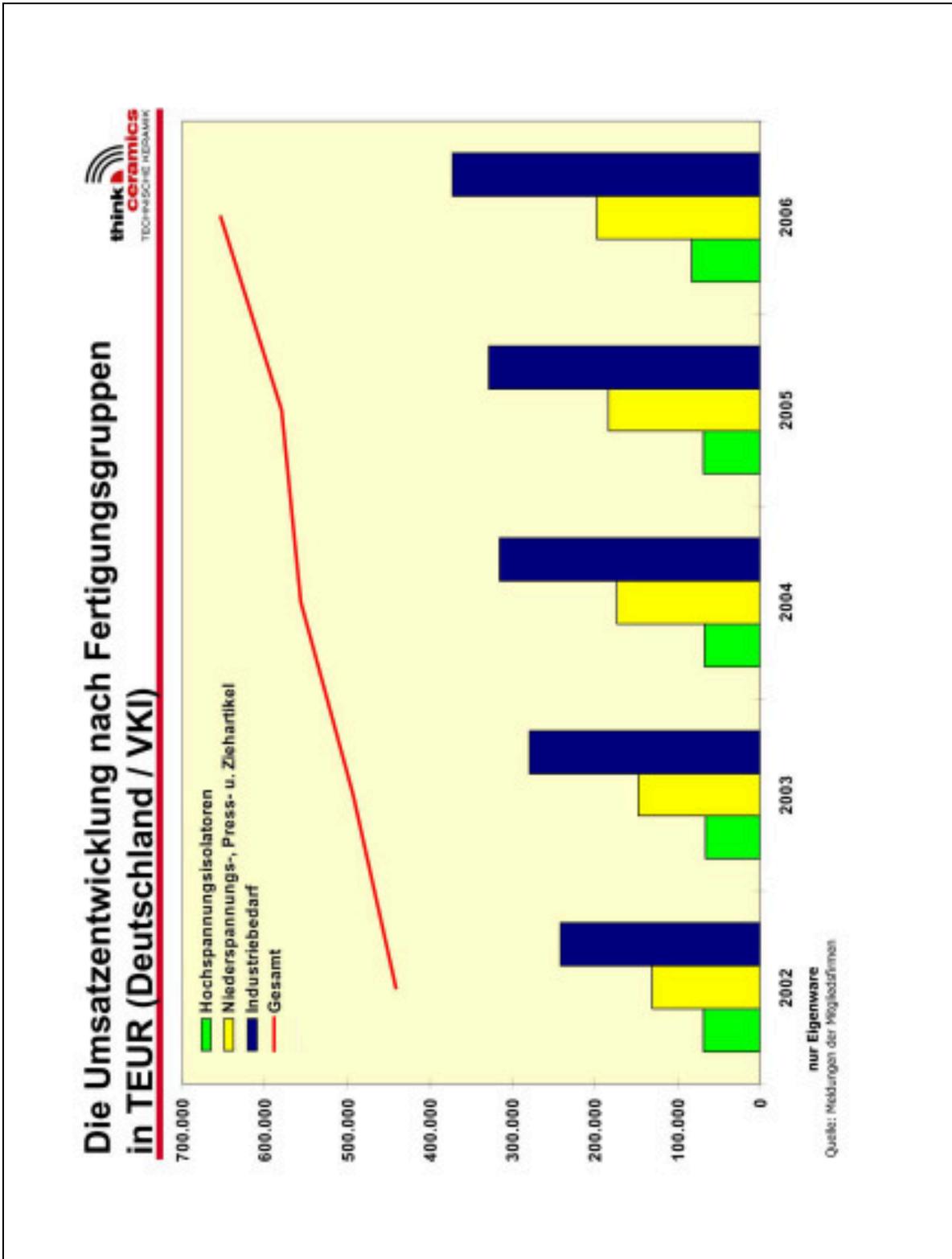
Produktion in Tonnen



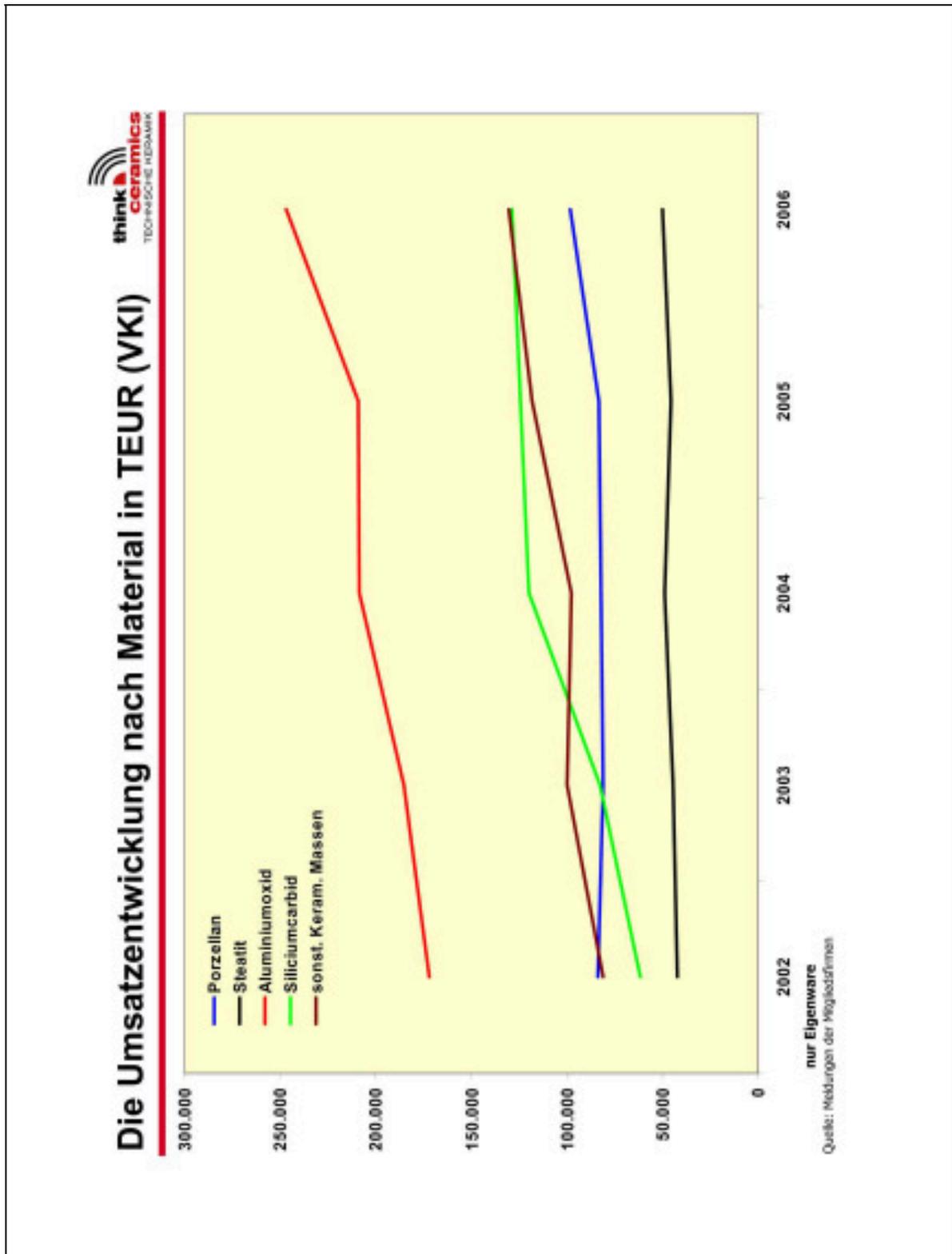
Anzahl der Beschäftigten im Jahresdurchschnitt



Quelle: Meldungen der Mitgliedsfirmen



2.1 Einführung und Markt - Folie 24



2.1 Einführung und Markt - Folie 25

Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

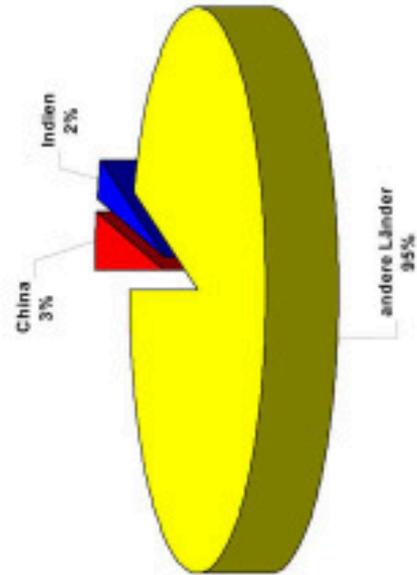
- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

2. Markt und globaler Wettbewerb

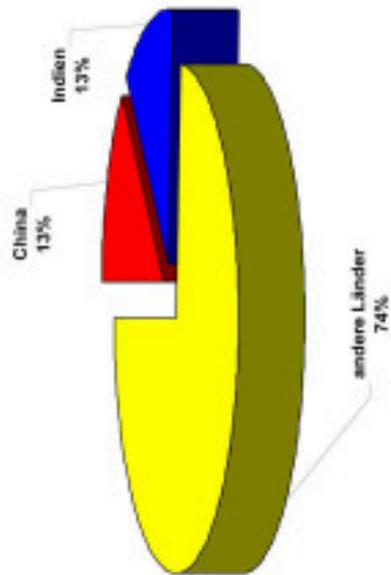
- Bedeutung der Technischen Keramik in der feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- **Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien**
- Was bringt die Zukunft?

Anteil Chinas und Indiens am Gesamtimport in 2006

in TEUR



in Tonnen



Quelle: Stat. Bundesamt



Vortragsgliederung

1. Einführung in die Technische Keramik

- Historischen Abschnitte in der Entwicklung
- Heutige Definition / Nomenklatur
- Ausgewählte Werkstoffgruppenvertreter mit Eigenschaftsmerkmalen und Anwendungsmöglichkeiten

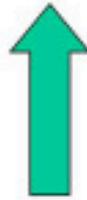
2. Markt und globaler Wettbewerb

- Bedeutung der Technischen Keramik in der feinkeramischen Industrie
- Wirtschaftliche Situation in Deutschland (2006)
- Globaler Wettbewerb – Importe aus Asien
- Was bringt die Zukunft?

**Was bringt die Zukunft (1)
Keramik – eine Triebkraft der menschlichen Zivilisation**



Tonskulpturen
ca. 12.000 v. u. Z.



in
500
Generationen



Space-Shuttle
(Projektskizze)
im 21. Jahrhundert u. Z.

Was bringt die Zukunft (2)



Grundlagen der heutigen Anwendungen von Technischer Keramik sind im Wesentlichen monolithische Keramiken.

Eine mittelfristige Zukunft - faserverstärkte Keramiken?

- Erste Erfahrungen und Anwendungen mit faserverstärkten Keramiken zeigen schon heute, dass die verfügbaren sehr guten Werkstoffeigenschaften der monolithischen Keramik weiter verbessert werden können!
- Derzeitiges Problem - die heute verwendeten Herstellungsverfahren sind noch sehr aufwendig, hier gilt es neue Herstellungstechnologien zu entwickeln!

Was bringt die Zukunft (3)

Sichere Zukunftsaussichten

- Viele Hochschulen und Hersteller von Technischer Keramik befassen sich permanent mit der Erforschung und Entwicklung von neuen Keramikwerkstoffen!
- Im Allgemeinen sind nur die öffentlich geförderten Projekte der Fachwelt zugänglich!
- Anwendungsnahen Industrieprojekte zwischen Kunden und Herstellern sind auch aus wettbewerblichen Gründen eher nicht zugänglich und bekannt!



Hier ist und bleibt Vertraulichkeit das oberste Gebot!