

3. Keramik in Verbindung

3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund

- Roland Zils
Friatec AG Frialit® Degussit®
Mannheim

Die Folien finden Sie ab Seite 132

3.1.1. Einleitung

Der erfolgreiche Einsatz von keramischen Bauteilen hängt immer von der genauen Kenntnis der Einsatzparameter und der Einbausituation ab. Neben den thermischen und mechanischen Belastungen, die auf den Werkstoff einwirken ist es daher ebenfalls von großer Bedeutung zu wissen, wie die Keramik in die Gesamtkonstruktion eingebunden ist.

Für den Verbund stehen die aus der klassischen Mechanik bekannten Kombinationen aus Kraftschluss, Formschluss und Stoffschluss zur Verfügung.

In diesem Vortrag soll anhand von Beispielen aus den unterschiedlichen Bereichen der Technik auf ausgewählte Verbindungstypen und deren Konstruktionsprinzip hingewiesen werden.

3.1.2. Werkstoffcharakteristik

Um die Kompatibilität der einzelnen Werkstoffe bewerten zu können, ist es notwendig die wichtigsten Werkstoffkennwerte zu wissen.

Eigenschaft	Aluminiumoxid 99,70% F99,7		Zirkonoxid MgO teilstab. FZM		Siliziumkarbid SSiC SiC 198 D		Siliziumnitrid Si ₃ N ₄ HP 79		Si ₃ N ₄ GP 79		Hart- metall K20	Edel- stahl 1.4571	Baustahl S 235 (St 37)
	Einheit												
Dichte	g/cm ³	3,9 - 3,95	5,7	6,0 - 6,1	3,15	3,25	3,25	15	7,9	7,85			
Härte (Vickers)	GPa	23	17	18	26	17	17	15,5	(HB) 130	(HB) 120			
Druckfestigkeit	MPa	3500	2000	2200	2500	3000	3000	5.500	200/490	235 / 370			
Biegebruchfestigkeit (4-Punkt)	MPa	350	500	800	400	850	760	1.700	200 / 490 *)	235 / 370 *)			
Elastizitätsmodul	GPa	380	200	200	400	320	320	600	200	200			
Maximale Einsatztemperatur	°C	1950	900	1200	1900	1200	1200	<<1000	400 (800)	400			
Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁶ /K	8,5	10	11	4,5	3,2	3,2	5	16,8	12			
Spezifische Wärme 20 °C	J/kgK	900	400	400	1000	800	800	800	510	490			
Wärmeleitfähigkeit 100 °C	W/mK	30	2,5	2,5	100	30	30	81,4	15	50			
Spez. Widerstand 20 °C	Ω cm	10 ¹⁴	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵			

*) Streckgrenze und Zugfestigkeit im Zugversuch ermittelt

Tabelle 1: Eigenschaften von Werkstoffen

Wichtige Werkstoffkenngrößen, die die Funktionsfähigkeit der Werkstoffkombinationen beeinflussen sind in Bild 1 dargestellt.

Neben der Grundkenntnis, dass keramische Werkstoffe besser auf Druck als auf Zug zu belasten sind, ist wichtig zu wissen, dass die thermischen Eigenschaften der Keramiken vielfach anders sind als die der Metalle.

Ein Punkt, der, wie praktische Erfahrungen zeigen, leicht vernachlässigt wird, ist die bei vielen Keramiken im Vergleich zu den Metallen vorhandene unterschiedliche Wärmeausdehnung.

Im klassischen Maschinenbau mit Anwendungen bis 350°C sind Längenänderungen aufgrund der Wärmedehnung genauso zu berücksichtigen, wie im Ofenbau bis zu Temperaturen >2.000°C.

Ein Beispiel soll zeigen, welche kleinen, aber manchmal doch entscheidenden Differenzen bei einer Temperaturerhöhung auftreten.

Bei der Kombination einer Wellenhülse aus Al_2O_3 mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) $\alpha=8,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ und einer Welle aus Edelstahl 1.4571 mit $\alpha=16,8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ dehnt sich der Durchmesser ($D=40\text{mm}$) der Welle bei Temperaturerhöhung um 150°K stärker aus als der der Keramik. Wäre die Verbindung als Passung mit geringem Spiel z. B. H7/h6 ausgelegt worden, so hätte die unterschiedliche Ausdehnung schon zu einem Aufsprengen der keramischen Hülse führen können.

- Ausdehnung Al_2O_3 : $40\text{mm} \cdot (8,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}) \cdot 150^\circ\text{K} = 0,051\text{mm}$
- Ausdehnung 1.4571: $40\text{mm} \cdot (16,8 \cdot 10^{-6} / \text{K}) \cdot 150^\circ\text{K} = 0,1\text{mm}$

3.1.3. Fügeverfahren

Eine Übersicht zu den wichtigsten Fügeverfahren von Keramik-Metallverbindungen (KMV) und Keramik-Keramik Verbindungen (KKV) ist in Bild 1 dargestellt.

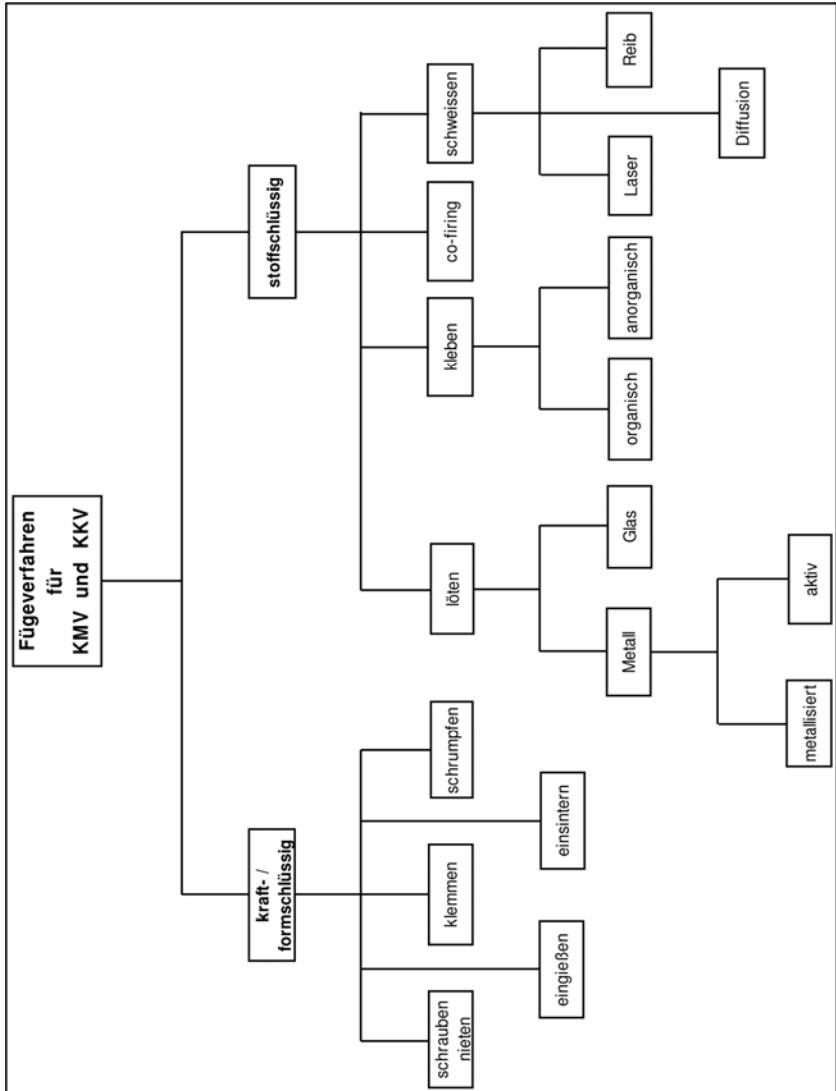


Bild 1: Übersicht von Fügeverfahren[1]

3.1.3.1. Kraftschlüssige Verbindungen

Kraftschlüssige Verbindungen setzen eine Normalkraft auf die miteinander zu verbindenden Flächen voraus. Die daraus resultierende Haftreibung verhindert ein Lösen der Verbindung.

3.1.3.1.1. Presspassungen

Ein Beispiel für den keramikgereichten Kraftschluss ist die Pressverbindung zwischen einem keramischen Innen- und einem metallischen Außenteil.

Um den äußeren metallischen Körper über den mit Übermaß gefertigten keramischen Kern zu schieben, muss das Außenteil erwärmt werden. Beim Erkalten bildet sich eine Pressverbindung durch das Aufschrumpfen des Außenteils auf die Keramik. Da keramische Werkstoffe sehr gut Druckkräfte aufnehmen können, kommt dieses Konstruktionsprinzip den Festigkeitseigenschaften der Keramik entgegen.

Ein klassisches Beispiel für eine solche Schrumpfverbindung sind Pressmatrizen bestehend aus einem Mg-PSZ (FRIALIT FZM) Innenbauteil und einer Aufnahme aus hochfestem Vergütungsstahl oder Werkzeugstahl.

Durch den aufgeschrumpften äußeren Ring werden auf die innenliegende Keramik zusätzlich Druckkräfte induziert, so dass der Verbund Keramik-Metall die durch den Pressvorgang erzeugten Spannungen problemlos aufnehmen kann. Die Keramik selbst dient zur Verbesserung des Verschleißverhaltens und zur Verringerung der Korrosion. Des Weiteren wird die Kontamination des Endproduktes mit schädlichem metallischen Abrieb ausgeschlossen.

Pressverbindungen bestehend aus innenliegendem Ziehring aus ZTA (FRIALIT FZT) und Schrumpfring aus Vergütungsstahl haben sich beim Tiefziehen von großen Ölfilterpatronen ebenfalls bestens bewährt.

Dass die Pressverbindungen recht stabil, sind zeigen hausinterne Versuche an Presspassungen bestehend aus einem metallischen Außenring und einem innenliegenden keramischen Zylinder mit Durchmesser von 19mm und einer Länge von 17mm. Die erforderliche Kraft zum Lösen der Verbindung betrug 25kN.

Durch Einfügen einer zusätzlichen Zwischenlage aus duktilem Metall zwischen Innen- und Außenteil können sogar vakuumdichte Verbindungen realisiert werden.



Bild 2: Pressmatrizen auf FRIALIT FZM

3.1.3.1.2. Klemmen

Werden bei Keramik-Metallverbindungen keine oder nur geringe Drehmomente übertragen, so eignen sich Klemmverbindungen. Bei dieser Konstruktion ist, wie eingangs bereits erwähnt, die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu berücksichtigen. Beispiele für Klemmverbindungen finden sich zum Beispiel im Pumpenbau, wie etwa Runddichtungen (O-Ringe) bei keramischen Gleitringdichtungen und Toleranzringe bei keramischen Gleitlagern auf einer Stahlwelle, wie in Bild 3 dargestellt.

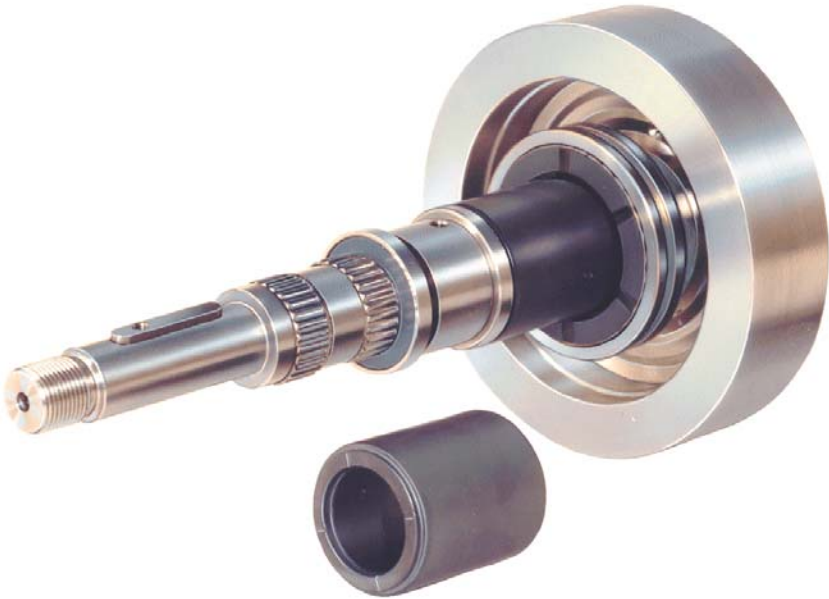


Bild 3: Verbindung metallische Welle m. keramischer Wellenhülse [3]

Toleranzringe bestehen aus einem gewellten Band aus korrosionsbeständigem Stahl. Der auf dem Umfang nicht geschlossene Ring wird in eine flache Ringnut in der Welle oder in der Nabe eingelegt. Beim Fügen der Welle dehnt sich der Ring in Umfangsrichtung aus, wobei eine leichte Pressung entsteht. Zur Übertragung von Drehmomenten ist der Toleranzring allerdings ungeeignet.

Auch der keramische Spalttopf aus Mg-PSZ (FRIALIT FZM) wird durch einen Überwurfring durch Klemmen mit dem Pumpengehäuse verbunden.

Trotz des an Stahlguss (z. B. 1.0619) oder Gusseisen (z. B. GJL-250) angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten des Spalttopfes aus FRIALIT FZM ist darauf zu achten, dass zwischen Überwurfring und Spalttopf eine zusätzliche Flachdichtung zu legen ist, um unkontrollierte Spannungen zu egalisieren.

Keramische Spalttöpfe werden bevorzugt in hermetisch dichten

Pumpen eingesetzt, bei denen das zu fördernde Medium keinerlei Wärmeeintrag von außen oder Verunreinigungen über ein Fremdmedium vertragen kann.

Da keramische Spalttöpfe absolut unmagnetisch sind, werden in Ihnen auch keinerlei Wirbelströme durch das rotierende Magnetfeld induziert. Wirbelströme in metallischen Spalttöpfen (z. B. 2.4610) sorgen für eine Verringerung des Wirkungsgrades der Pumpe und können gleichzeitig eine schädliche Überhitzung des zu fördernden Mediums bewirken. Keramische Spalttöpfe haben sich in einer Vielzahl von kritischen Medien, wie Wärmeträgeröle bis 350°C, Schweröl bis 160°C oder Ethylenoxid bewährt [3].

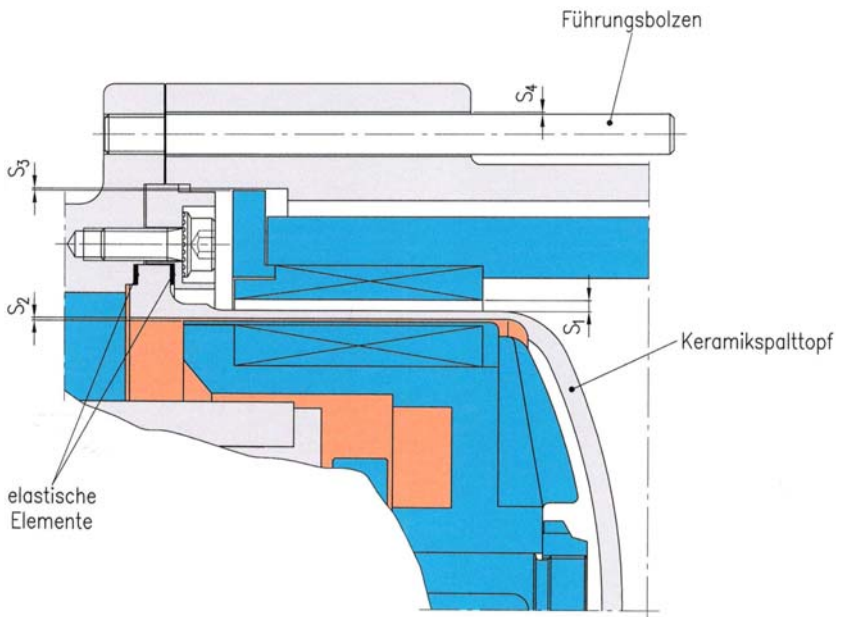


Bild 4: Verbindung Keramischer Spalttöpf mit Pumpengehäuse und Flansch [3]

3.1.3.1.3. Verschrauben

Die bekannteste kraftschlüssige Verbindung in der Technik ist die Verschraubung. Auch diese lässt sich, wie Bild 5 zeigt, mit keramischen Werkstoffen realisieren.

Bei Anwendungen im Bereich der Raumtemperatur lassen sich metallische Außengewindeträger problemlos in ein keramisches Innengewinde einschrauben.

Bei dem Anbringen von Außengewinde an Keramik ist zu berücksichtigen, dass das Gewinde eine erhöhte Sollbruchgefahr darstellt.

Fertigungstechnisch sind Innengewinde mit modernen ultraschallunterstütztem Schleifen (Ultrasonic) effektiv zu fertigen. Weitaus weniger aufwendig ist eine Verschraubung, wenn die Anwendung Standardschrauben aus Metall und das Einkleben einer metallischen Gewindebuchse in das Keramikbauteil zulässt.

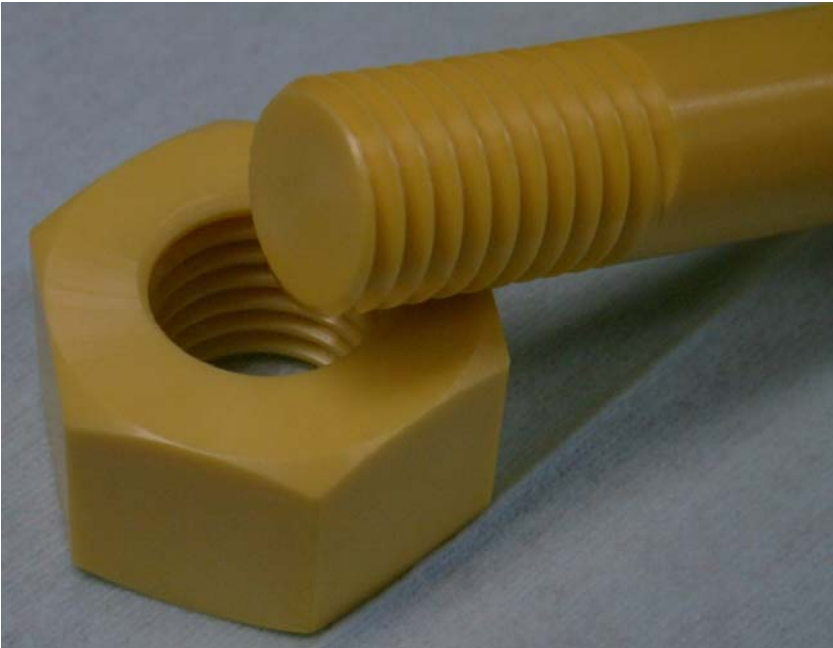


Bild 5: Schraube und Mutter aus FRIALIT FZM

3.1.3.4. Formschlüssige Verbindungen

Das **Eingießen** nimmt eine Zwischenstellung zwischen formschlüssiger und stoffschlüssiger Verbindung ein.

Um keramische Bauteile gegen kritische äußere Krafteinwirkung zu schützen, oder um die im Einbau vorhandenen Zug- und Biegebelastungen aufzunehmen, werden keramische Bauteile mit metallischen Armierungen versehen.

Dabei wird die Keramik in der metallischen Aufnahme oder dem Gehäuse fixiert und der Zwischenraum mit einer Vergußmasse aufgefüllt. Diese Vergußmassen haben in der Regel keine großen Kräfte aufzunehmen, sie dienen lediglich zur dauerhaften Positionierung der Keramik im metallischen Gehäuse.



Bild 6: Pumpe Typ FRIATEC Rheinhütte FNC aus FRIKORUND

Ein Beispiel stellen keramische Pumpen dar. Dabei wird das innere Spiralgehäuse aus Keramik in einem äußeren Gehäuse aus Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS-400) durch eine Vergußmasse aus Zement fixiert. Das äußere Gehäuse wird mit den Rohrleitungen und der Bodenplatte verbunden und kommt nicht mit dem zu fördernden Medium in Kontakt. Keramische Pumpen aus säurefestem Steinzeug, wie der Typ FNC, haben sich hervorragend in Anwendungen bewährt, bei denen der Werkstoff sowohl durch Korrosion als auch durch Ab- rasion beansprucht wird. Ein typisches Beispiel ist die TiO_2 Herstellung nach dem Chloridverfahren, bei dem große Mengen salzsäure- haltige TiO_2 Schlacken anfallen [2].

3.1.3.5. Stoffschlüssige Verbindungen

3.1.3.5.1. Kleben mit organischen Klebstoffen

Organische Klebstoffe sind Kunststoffe und lassen sich nach dem Abbinde-Mechanismus in zwei Klassen unterteilen. Bei den **chemisch reagierenden Klebstoffen** wird die Abbindung durch die Reaktionstypen Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation erreicht. Je nach Reaktionstyp unterscheidet man zusätzlich in kalt- und warm- aushärtend, sowie in Ein- oder Zweikomponentensystemen. Bei physikalisch **abbindenden Klebstoffen** verdunstet das Lösungs- oder Dispergiermittel und die Grundstoffe härten aus.

In vielen Bereichen des Klebens von Keramik-Metallbauteilen haben sich Kleber auf Epoxidharzbasis bestens bewährt. Diese zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus [4]:

- gute mechanische Eigenschaften
- gute allgemeine chemische Beständigkeit
- geringe Aushärtungsschrumpfung
- durch den Reaktionstyp Polyaddition einfache, drucklose Verarbeitung

Der große Vorteil der Klebeverbindung liegt in der einfachen Kombi- nation von unterschiedlichen Werkstoffen.

Konstruktiv sind Klebeverbindungen jedoch so zu gestalten, dass die

Beanspruchung möglichst nur auf Scherung und/oder Zug/Druck erfolgen. Biege- oder Schälbelastungen wirken sich ungünstig auf die Klebeverbindung aus.

Eine zweckmäßige Vorbereitung ist grundsätzlich die Reinigung, und wenn möglich, ein leichtes Aufrauen der zu klebenden Oberflächen. Bei keramischen Werkstoffen hat sich das Aufrauen durch Strahlen sehr gut bewährt. Beim Einkleben von Zylindern in Sacklochbohrungen sollte darauf geachtet werden, dass die eingepresste Luft vor dem Erhärten des Klebstoffs entweichen kann.

Klebeverbindungen zwischen Keramik und Metall können bei Auswahl geeigneter Klebstoffe und entsprechender klebegerechter Konstruktion Zugfestigkeiten bei Raumtemperatur von 50MPa erreichen. Es ist jedoch zu beachten, dass Klebeverbindungen mit organischen Klebstoffen einem Alterungsprozess unterliegen und im Allgemeinen nicht über 150°C dauerhaft erhitzt werden sollten. Spezielle Hochleistungsklebstoffe können jedoch noch bis zu Anwendungstemperaturen von 250°C eingesetzt werden. Auch die, je nach Klebstoffart, mehr oder weniger ausgeprägte chemische Beständigkeit, ist zu berücksichtigen.

Beispiele für den sehr erfolgreichen Einsatz von Keramik-Metallklebeverbindungen sind keramische Kolben mit metallischem Schaft. Die keramischen Kolben zeigen folgende Besonderheiten:

- hohe Abriebfestigkeit
- gute Reibwerte zwischen Pumpendichtung und keramischem Kolben
- hervorragende chemische Beständigkeit
- niedrige Dichte

Ein weiteres für Beispiel anspruchsvoller Anwendungen von geklebten Keramik-Metallverbindungen sind Positionier- und Schweißstifte, die im Karosseriebau aller namhaften deutschen Automobilhersteller eingesetzt werden.



Bild 7: Kolben aus FRIALIT F99,7 verklebt mit Edelstahl

3.1.3.5.2. Kleben mit anorganischen Klebstoffen

Werden höhere Anwendungstemperaturen gefordert, kommen nur noch Klebstoffe auf anorganischer Basis in Frage.

Die Klebstoffe bestehen in der Regel aus mineralischen Füllstoffen wie Al_2O_3 , ZrO_2 und MgO und einer Bindephase aus Wasserglas, wasserlöslichen Alumosilikaten oder Phosphaten. [5]

Auch hier unterscheidet man ebenfalls in physikalisch und chemisch aushärtende Varianten. Die sehr häufig verwendeten auf Wasserglas basierenden Klebstoffe härten unter Bildung einer räumlich vernetzten Polykieselsäure durch Reaktion mit dem CO_2 der Luft aus.

Die Zug- und Zugscherfestigkeiten von anorganischen Klebstoffen hängen sehr stark von der Oberflächenvorbehandlung der Fügepartner ab. Die Festigkeitswerte liegen weit unter denen von organischen

Klebstoffen, je nach Aushärtemechanismus bei 10 bis 20% von standardmäßigen Epoxidharzklebstoffen.

Der entscheidende Vorteil dieser Klebstoffe liegt jedoch in den sehr hohen Anwendungstemperaturen, die bis maximal 1.750°C gehen können. Graphithaltige Systeme können unter Schutzgas bis 2.900°C eingesetzt werden. Die in manchen Fällen gewünschte Gasdichtigkeit kann jedoch nicht gewährleistet werden.

3.1.3.5.3. Lötten mit Glasloten



Bild 8: Glasgelöteter Ozongenerator aus DEGUSSIT Al23

Sollen keramische Bauteile gasdicht miteinander verbunden werden, so bietet sich das Glaslötten an. Dieses Fügeverfahren zeichnet sich

durch eine sehr gute allgemeine chemische Beständigkeit und Einsatztemperaturen bis 1.100°C aus. Die Raumtemperaturfestigkeiten solcher Verbindungen können Werte von 100 MPa erreichen. Entscheidend für die Qualität der Verbindung ist ein zwischen der Keramik und Glaslot abgestimmter Wärmeausdehnungskoeffizient.

Der Gestaltungsspielraum hinsichtlich der zu realisierenden Geometrien ist recht groß, da vom Fertigungsablauf das Glaslöten im Vergleich zum Löten mit metallischen Loten weniger aufwendig ist, das Löten kann unter normaler Luftatmosphäre durchgeführt werden und die Metallisierung entfällt.

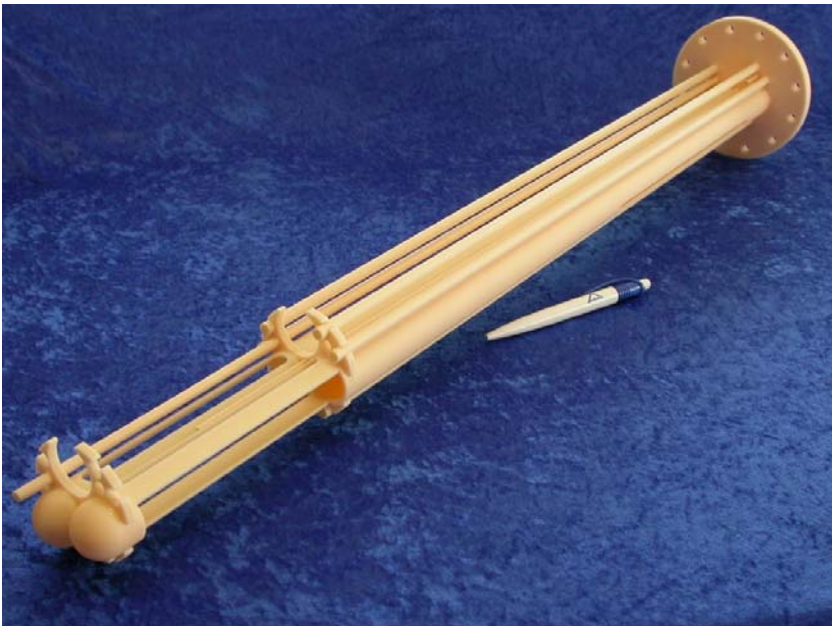


Bild 9: Glasgelötete Konstruktion aus DEGUSSIT Al 23 zur Probenauslagerung

Konstruktiv sollte ein Lötreservoir vorgesehen werden, in das pulverförmiges Glaslot sicher eingebracht wird, sowie ein ausreichend großer Lötspalt zur optimalen Benetzung der zu fügenden Flächen. Bei dem in Bild 8 dargestellten Ozongenerator werden keramische Rohre an den Enden über Glaslot mit der Aufnahme verbunden. Die

Verbindung ist absolut gasdicht und chemisch inert. Ein weiteres Beispiel ist die in Bild 9 dargestellte Rohrkonstruktion, mit der Probekörper aus dem Bereich der Brennstoffzellenfertigung auf 1.100°C erhitzt werden.

3.1.3.5.4. Löten mit metallischen Loten

Das technologisch anspruchsvollste Fügeverfahren stellt das Verlöten von Keramik mit metallischen Werkstoffen dar. Das Grundprinzip des Lötens besteht in der thermisch aktivierten Diffusion von Atomen aus dem Lot in das Gitter des Grundwerkstoffs und wie beim Löten von rein metallischen Partnern festgestellt, auch von Atomen des Grundwerkstoff in das Gefüge des Lotes. Entlang der Benetzungsfläche bildet sich, je nach Auswahl der verwendeten Partner, eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Diffusionszone aus. Der Grundwerkstoff verbleibt dabei, anders als beim Schweißen, in festem Zustand.

Die Kombination zwischen Keramik und Metall ist aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten hinsichtlich der Werkstoffauswahl begrenzt und bedingt durch das geringen Benetzungsvermögens der keramischen Oberflächen für klassische metallische Lote auch nicht ohne weiteres möglich. Um ein ausreichendes Benetzungsverhalten des Lotes zu ermöglichen ist es notwendig, die keramische Fläche vorher zu metallisieren, oder das Lot selbst so zu modifizieren, dass ein direktes Benetzen der Keramik stattfinden kann. Hinsichtlich des Lötprozesses unterscheidet man daher zwischen dem Löten von metallisierter Keramik und dem Aktivlöten.

Das Löten metallisierter Keramik ist eine seit mehreren Jahrzehnten erprobte Technik zur Verbindung von keramischen und metallischen Bauteilen. Bestens bewährt hat sich das Mo-Mn Verfahren, bei dem das keramische Bauteil an der Fügestelle mit einer fein aufgemahlene Pulversuspension bestehend aus Molybdän, Mangan, sowie silikatischen Zuschlägen und organischem Binder, beschichtet wird. Die Schichtdicke der Metallisierung beträgt etwa 10-25µm.

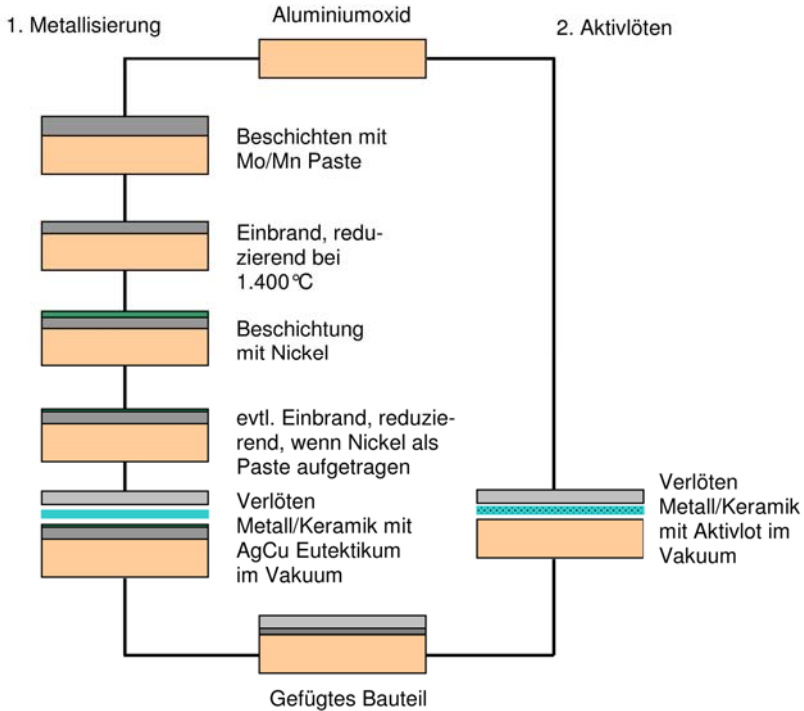


Bild 10: Prozessablauf des Lötens mittels vorheriger Metallisierung und des Aktivlötens [1]

Diese Schicht wird anschließend bei etwa 1.400°C in reduzierender Atmosphäre bestehend aus Wasserstoff/Stickstoff und Wasserdampf eingebrannt.

Das Mangan wird aufgrund des Feuchtigkeitsgehaltes der Ofenatmosphäre zu MnO aufoxidiert [5], und reagiert mit dem Al_2O_3 an der Grenzfläche zu Spinell. Gleichzeitig bildet sich an der Oberfläche eine niedrig schmelzende Silikatphase, sowie eine poröse Sinterschicht aus metallischem Molybdän, in deren Lücken die Silicatschmelze eindringt. Während der Einbrandtemperatur wird die Schmelze fest und das Ergebnis ist eine auf der Oberfläche der Keramik stoffschlüssig verankerte Basisschicht [1]. Zur besseren Benetzbarkeit wird diese etwa 10µm dicke Decklage mit einer 2 - 5 µm dicken Schicht aus Kupfer oder Nickel galvanisch oder stromlos beschichtet. Galvanisch auf-

gebrachte Schichten müssen nicht eingebrannt werden, eine zusätzliche Vorbehandlung kann jedoch die Benetzungsfähigkeit verbessern.

Das anschließende Löten kann in reduzierender Atmosphäre oder Vakuum erfolgen. Dadurch kann auf die Verwendung von Flussmittel verzichtet werden.

Die gebräuchlichsten Lotwerkstoffe basieren auf Silber-Kupfer Eutektikum. Die Festigkeiten dieser Verbindungen betragen bei einer Metallisierungsbreite von mindestens 2mm mehr als 50MPa.

Das sogenannte Aktivlöten ermöglicht die Verbindung von Keramik und Metall in einem einstufigen Prozess, also ohne vorhergehende Metallisierung.

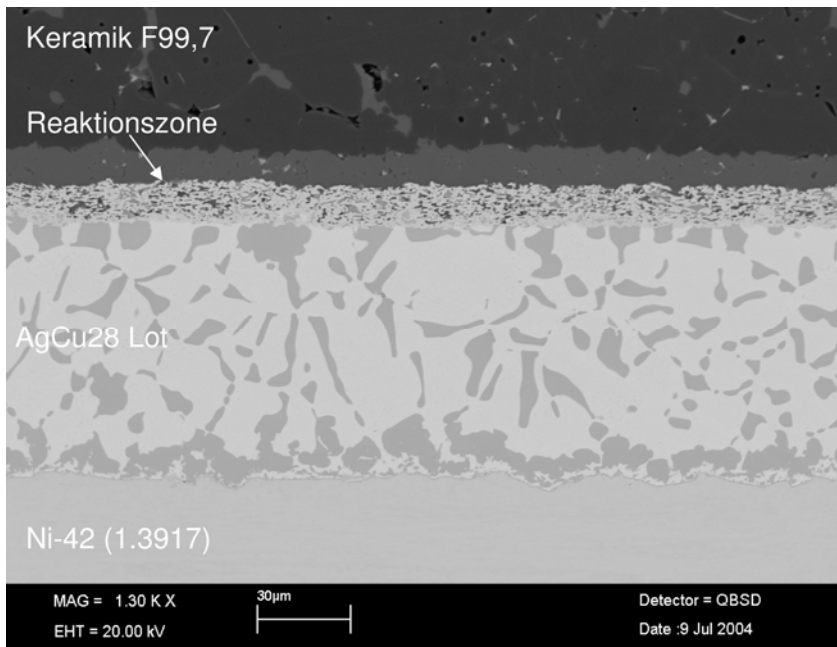


Bild 11: Schliffbild einer Mo/Mn metallisierten Keramik, verlötet mit 1.3917

Durch das Zulegieren von sauerstoffaffinen Elementen wie Titan, Zirkonium oder Hafnium zu dem Lotwerkstoff kommt es beim Lötpro-

zess zu einer Reaktion mit der Keramik, wodurch die Benetzungsfähigkeit des Lotes auf der Keramik ermöglicht wird. Besonders gute Ergebnisse werden mit Lotverbindungen auf Basis Silber-Kupfer Eutektikum mit Titanzusätzen erzielt. Dabei ist zu beachten, dass Titangehalte größer als 5% ungünstige Festigkeitseigenschaften aufgrund von Sprödphasenbildung zeigen [6].

Die Zugfestigkeiten von aktiv gelöteten Verbindungen sind vergleichbar mit denen von klassisch über die Vorstufe des Metallisierens gelöteter Bauteile, die Duktilität der aktiv gelöteten Verbindung ist jedoch geringer.

Auch wenn das Umgehen der Metallisierung zunächst auf Kostenvorteile schließen lässt, so ist zu berücksichtigen, dass das Aktivlötverfahren aufgrund der reaktiven Zusatzstoffe nur im Vakuum oder Edelgasatmosphäre durchgeführt werden. Des Weiteren bedarf es einer genauen Ofenführung, um einer Sprödphasenbildung entgegenzutreten. Aufgrund der schlechten Fließeigenschaften werden einfache Stirnkantenlötungen bevorzugt, Umfangslötungen erfordern einen zusätzlichen konstruktiven Aufwand.

Diese Besonderheiten, sowie die Tatsache, dass die Reaktionszone von aktivgelöteten Bauteilen nur etwa $5\mu\text{m}$ beträgt, im Vergleich zu Schichtdicken von $200\mu\text{m}$ beim Löten von metallisierten Keramiken, zeigen, dass für die Herstellung von zuverlässigen, reproduzierbaren Aktivlotverbindungen eine genaue Prozesskenntnis erforderlich ist.

Neben dem etablierten Grundwerkstoff Aluminiumoxid lassen sich auch andere Keramiken sowohl über das Aktivlöten als auch über spezielle Metallisierungsverfahren, wie CVD (Chemical Vapour Deposition) oder PVD (Physical Vapour Deposition) verlöten [5]. Verbindungen von SiC und Si_3N_4 mit Metallen sind möglich, haben aber noch nicht den kommerziellen Stand der Konstruktionen auf Basis von Aluminiumoxid erreicht. Bei dem Werkstoff Mg-PSZ ist zu beachten, dass bei Temperaturen $>1.000^\circ\text{C}$ Phasenumwandlungen beginnen, die zu der Zerstörung der Keramik führen. Somit stellt das Aktivlöten für diesen Werkstoff ein bewährtes Verfahren dar.



Bild 12: Großer Isolator mit DA Flansch=500mm für eine Vakuumkammer

3.1.3.5.5. Konstruktionshinweise

Da beim Lötten sowohl Keramik als auch Metall auf Temperaturen um 800°C erhitzt werden, ist es notwendig einige Konstruktionsprinzipien zu berücksichtigen, sowie eine geeignete Werkstoffauswahl zu treffen.

Um beim Lötten einen optimalen Lötspalt zu garantieren, dürfen sich Metall und Keramik während des Lötprozesses nicht zu weit aufgrund der thermischen Ausdehnung voneinander entfernen. Dies kann durch sogenannte thermisch angepasste Metalle, wie etwa die unter den Handelsnamen Vakodil (Ni 42=1.3917) oder Kovar (NiCo29 18=1.3981) bekannten Legierungen, sichergestellt werden. Diese Werkstoffe lassen sich im Anschluss an das Lötten sehr gut mit Edelstählen und Nickelbasislegierungen verschweißen, wodurch eine nahezu universelle Bandbreite an Einbaumöglichkeiten gewährleistet

wird. Eine Auswahl der möglichen Werkstoffe für die Kombination mit Keramik ist in Tabelle 2 dargestellt.

Des Weiteren sind übermäßige Zugspannungen in dem Werkstoffverbund konstruktiv zu vermeiden. Diese können durch Rissbildung im Lötverbund zu Undichtigkeiten führen, oder sogar die Zerstörung der Keramik bewirken.

Idealerweise verwendet man bei großen Bauteilen die sogenannte Umfangslötung. Dadurch wird auf die Keramik eine dem Werkstoff entsprechende, günstige Druckspannung induziert. Der optimale Sitz des Metalls wird durch maßgenaues Schleifen der Keramik an den Fügeflächen erzielt. Selbst bei großen Bauteilen können somit Leckraten $<10^{-10}$ mbar*/l/s realisiert werden.

Metallwerkstoff		Lotwerkstoff		
Werkstoff-Nr.:	Kurzbezeichnung	Typ	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
1.0038	S235JR (St37-2)	SnAg4	221	221
1.4301	X5CrNi18 10	AgCu28	779	779
1.4541	X6CrNiTi18 10	AgCu26,5Ti3	780	805
1.4571	X6CrNiMoTi17 12 2	AgCu21Pd25	901	950
1.3917	Ni 42	AuNi18	950	950
1.3981	NiCo29 18	CuGe10	900	1.000
1.3982	NiCo28 23	AuCu65	1.000	1.020
2.0040	OF – Cu			
2.0070	SE – Cu			
2.4610	NiMo16Cr16Ti			
2.0842	CuNi44			
CW451K	CuSn5			
Reinmetalle >99%	Ti, Ni, Nb, Mo, Ag, Pt			

Tabelle 2: Auswahl von metallischen Werkstoffen und Lotwerkstoffen

3.1.3.5.6. Kombiniertes Sintern

Eine weitere Möglichkeit Keramik mit Metall zu verbinden ist das gemeinsame Sintern beider Werkstoffe während des Brennprozesses. Die Keramik schwindet dabei auf einen Körper aus einer hochtemperaturbeständigen Metall oder Cermet auf. Eine der wenigen Werkstoffe die dafür in Frage kommen ist Platin, das neben einem Schmelzpunkt von 1.772°C über eine exzellente Oxidationsbeständigkeit verfügt. Das Paradebeispiel für den äußerst erfolgreichen Einsatz dieser Technik stellen Messzellen für magnetisch-induktive Durchflussmessgeräte (MID) dar. Das Funktionsprinzip dieser Durchflussmesser ist das Faraday'sche Induktionsgesetz, nachdem ein in einem Magnetfeld bewegter Leiter eine Spannung induziert. Die Fließgeschwindigkeit des elektrisch leitenden Mediums korreliert dabei mit der induzierten Spannung.



Bild 13: Messzellen für magnetisch-induktive Durchflussmesser

Der zum Spannungsabgriff benötigte Leiter, ein Platindraht oder wie bei den MID neuerer Generation ein auf Platin basierender Cermet

[7], wird im Verbund mit der Keramik des Typs FRIALIT FZM gesintert. Varianten mit Ceramtelektroden zeigen Leckraten $<10^{-10}$ mbar·l/s und können bis zu einem Berstdruck von >1.000 bar belastet werden.

3.1.3.5.7. Diffusionsschweißen

Beim Diffusionsschweißen, oder auch Pressschweißen genannt, werden Bauteile bei höheren Temperaturen, aber unterhalb des Schmelzpunktes miteinander verbunden. Durch Diffusionsschweißen können sowohl keramische Bauteile untereinander oder mit metallischen Bauteilen verbunden werden [5]. Die zu fügenden Bauteile müssen an den Kontaktflächen hinsichtlich der Oberflächengüte und den Formtoleranzen mit der benötigten Präzision bearbeitet werden, so dass im Sinterprozess eine stoffschlüssige Verbindung durch Diffusion der einzelnen Gefügebestandteile entsteht.

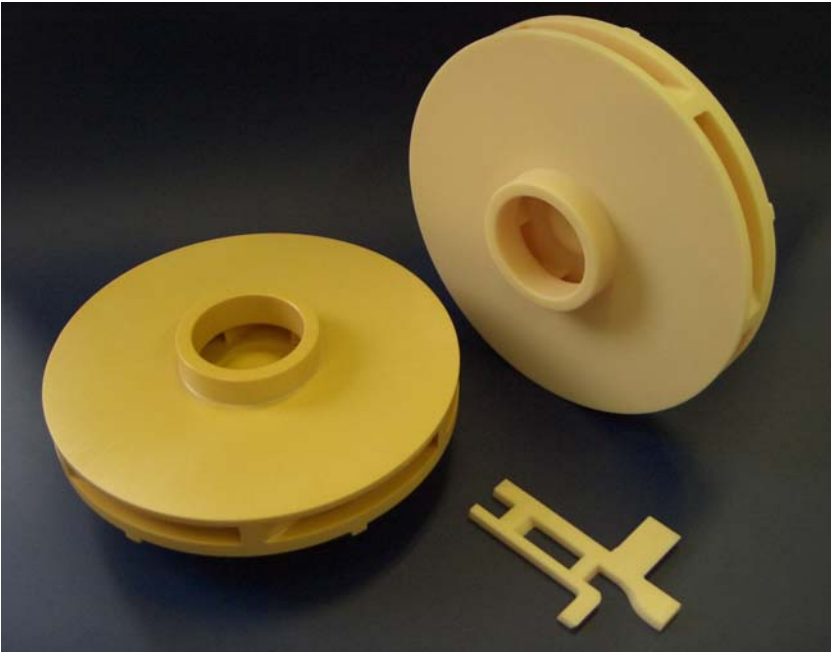


Bild 14: Pumpenlaufräder aus FRIALIT FZM und FRIALIT F99,7

Ein Beispiel für komplexe keramische Bauteile, die über dieses Fügeverfahren gefertigt wurden, sind keramische Pumpenlaufräder mit gebogenen Schaufeln.

3.1.4. Zusammenfassung

Die ausgewählten Beispiele verdeutlichen, wie vielfältig die Möglichkeiten sind Keramik mit Keramik oder mit Metallen zu kombinieren. Vielfach werden die Verbindungsarten mit dem Kunden zusammen erarbeitet. Die jeweiligen Verbindungstechniken sind den Bauteilanforderungen entsprechend angepasst. Grundlage jeder Konzeption ist die Gewährleistung höchstmöglicher Verfügbarkeit, je nach Belastungsfall abgestimmt auf die Einbausituation, die zu fügenden Werkstoffe, sowie die wirtschaftliche Realisierbarkeit.

3.1.5. Quellenangaben:

- [1] Helmut Mayer; Fügen von Oxidkeramik, cfi/Ber. DKG 85 (2008)
- [2] Roland Zils; Werkstoffe im Pumpenbau, Chemie Ingenieur Technik 4/2008
- [3] Jürgen Konrad; Keramikspalttöpfe in magnetgekuppelten Pumpen, Werksveröffentlichung der Firma Dickow
- [4] Bergmann; Werkstofftechnik Band 2, Hanser Verlag
- [5] Kriegesmann; Fügetechnik, Vorlesungsskript der FH Koblenz
- [6] Dr. W. Weise, W. Malikowski, Dr. W. Böhm; Verbinden von Keramik mit Keramik oder Metall durch Aktivlötten unter Aron oder Vakuum; Degussa AG Hanau
- [7] Helmut Mayer; Oxidkeramische Präzisionsmeßzellen für magnetisch-induktive Durchflußmessungen

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 23) finden sich auf den folgenden Seiten.

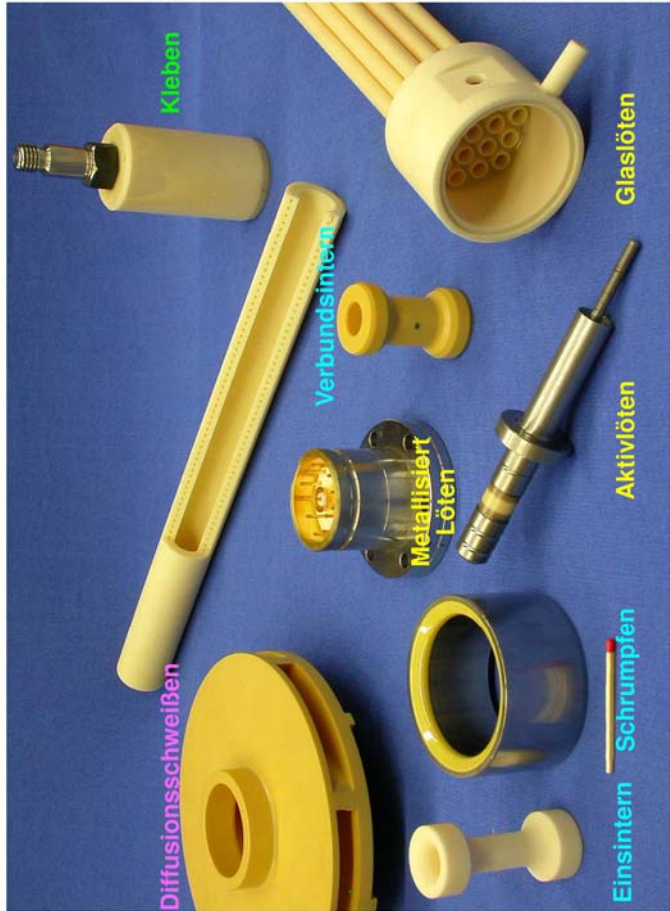
Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund

Roland Zils
Friatec AG Frialit® Degussit®
Mannheim



3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 1

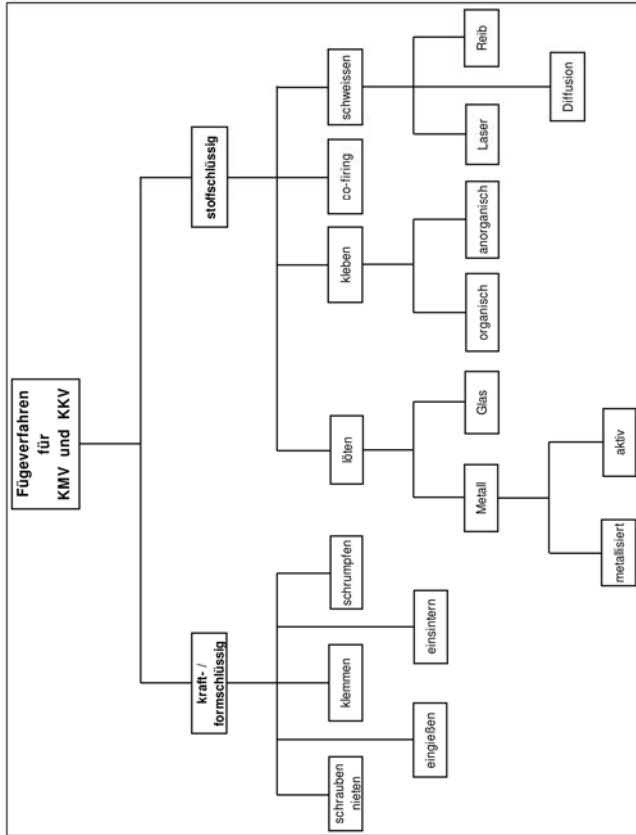
Keramik im Werkstoffverbund



3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 2

Keramik im Werkstoffverbund

Übersicht zu den wichtigsten Verbindungsverfahren



3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 3

Keramik im Werkstoffverbund

Wichtige Werkstoffkennwerte im Vergleich

Eigenschaft	Aluminiumoxid 99,70%		Zirkonoxid MgO teilstäb., Y ₂ O ₃ stab.		Siliziumkarbid SSiC		Siliziumnitrid Si ₃ N ₄		Hart- metall K20	Edel- stahl 1.4571	Baustahl S 235 (SI 37)
	Einheit	F99,7	FZM	FZMK	SIC 198 D	HP 79	GP 79				
Dichte	g/cm ³	3,9 - 3,95	5,7	6,0 - 6,1	3,15	3,25	3,25	7,9	15	7,85	
Härte (Vickers)	GPa	23	17	18	26	16	17	15,5	15,5	(HB) 120	
Druckfestigkeit	MPa	3500	2000	2200	2500	3000	3000	5.500	5.500	235 / 370	
Biegebruchfestigkeit (4-Punkt)	MPa	350	500	800	400	850	760	1.700	1.700	235 / 370 *)	
Elastizitätsmodul	GPa	380	200	200	400	320	320	600	600	200	
Maximale Einsatztemperatur	°C	1950	900	1200	1900	1200	1200	<<10000	400	400	
Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁶ /K	8,5	10	11	4,5	3,2	3,2	5	16,8	12	
Spezifische Wärme 20 °C	J/kgK	900	400	400	1000	800	800	800	510	480	
Wärmeleitfähigkeit 100 °C	W/mK	30	2,5	2,5	100	30	30	81,4	15	50	
Spez. Widerstand 20 °C	Ω cm	10 ⁻¹⁴	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ⁻¹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	

*) Streckgrenze und Zugfestigkeit im Zugversuch ermittelt

Beispiel für die unterschiedliche Wärmeausdehnung:

Ausdehnung Al₂O₃ : 40mm * (8,5*10⁻⁶/K) * 150 °K = 0,051mm

Ausdehnung 1.4571 : 40mm * (16,8*10⁻⁶/K) * 150 °K = 0,1mm

Keramik im Werkstoffverbund



Preßpassung: Schrumpfverbindung von Keramik und Metall

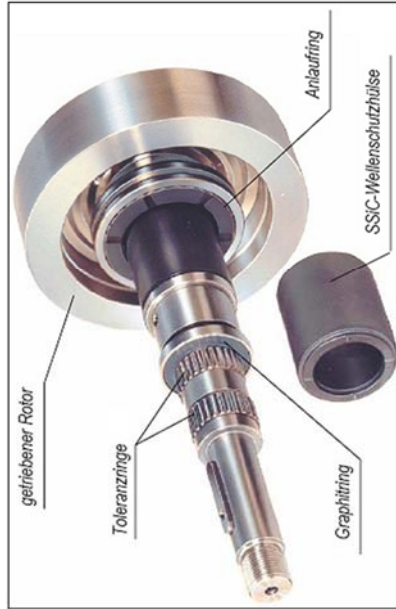


Preßmatrizen zum Pressen von Batteriekernen: keramischer Kern aus Mg-PSZ ist korrosionsbeständig und verschleißfest.

Ziehringe im Bereich Metallumformung: Ringe aus ZTA hohe Standzeiten und und beste Oberflächengüten auf dem gezogenen Metall.

Keramik im Werkstoffverbund

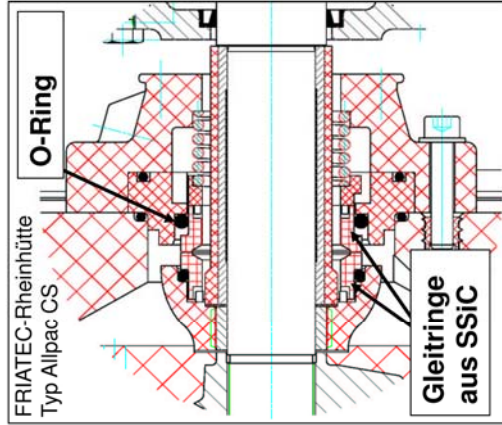
Klemmen: Gleitlager und Gleitringdichtung



Quelle: Firma Dickow, Waldkraiburg

Gleitlager aus SSiC

Toleranzringe aus Edelstahl oder **O-Ringe** kompensieren Spannungen resultierend aus der unterschiedlichen Wärmeausdehnung von Keramik und Metall bzw. Kunststoff.

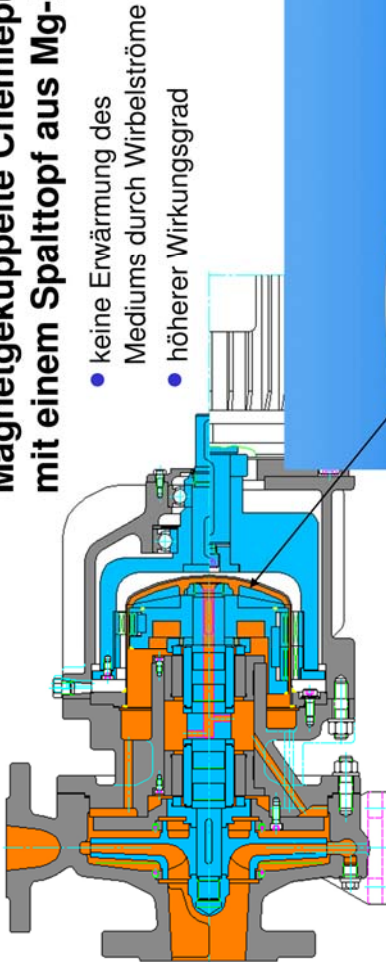


Gleitringe aus SSiC

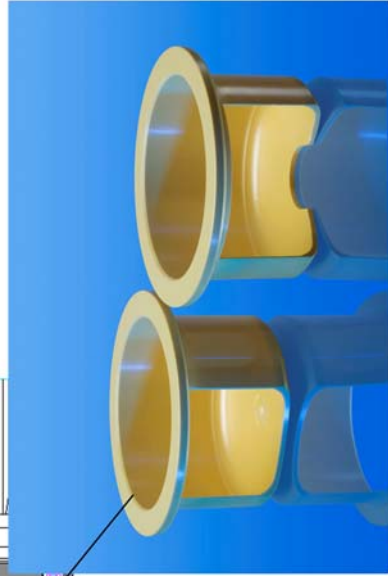
Keramik im Werkstoffverbund



**Magnetgekuppelte Chemiepumpe
mit einem Spalttopf aus Mg-PSZ**



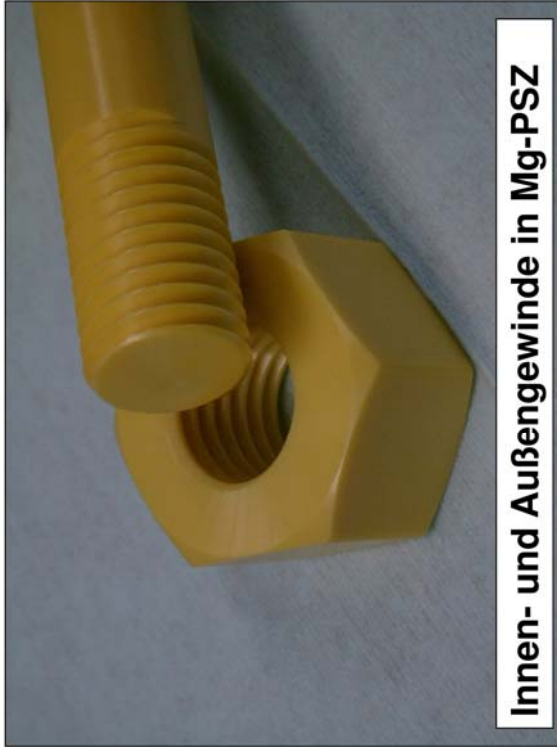
- keine Erwärmung des Mediums durch Wirbelströme
- höherer Wirkungsgrad



- Standarddrucktest bei 25 bar
- Maximum bis 100 bar
- Wanddicke kann je nach Druck auf bis zu 1,8mm reduziert werden.

3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 7

Keramik im Werkstoffverbund



Innen- und Außengewinde in Mg-PSZ

Gewinde:

- Schleiftechnisch sind Innen- und Außengewinde möglich.
- Bei dem Innengewinde würde das Einkleben einer metallischen Gewindebuchse eine günstigere Alternative darstellen.
- Das Gewinde erzeugt eine Kerbwirkung.

Keramik im Werkstoffverbund

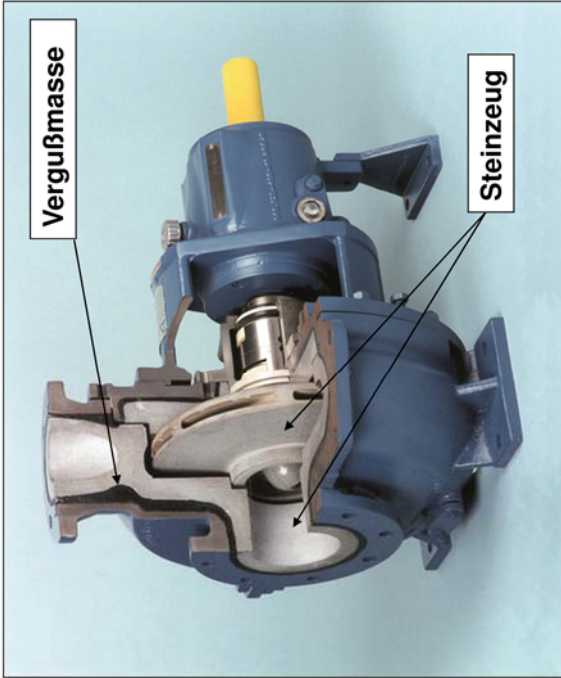


Eingießen:

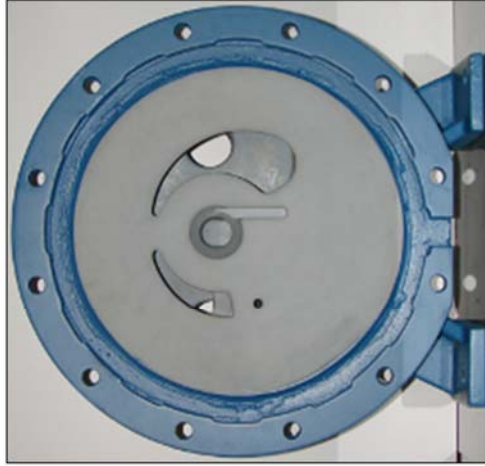
Das Pumpengehäuse einer Kreiselpumpe aus Steinzeug ist in eine Armierung aus GJS- 400 eingegossen.

Die äußere Armierung nimmt die Kräfte aus den Rohrleitungen auf und schützt die Keramik vor Schlagbeanspruchung.

Steinzeug ist der ideale Werkstoff bei einer kombinierten Beanspruchung aus Korrosion und Verschleiß.



Keramik im Werkstoffverbund



Flüssigkeitsringpumpe zur Förderung aggressiver Gase.

- Komplexe Geometrien durch Gießkeramik möglich.
- Wettbewerbsfähige Kostenstruktur im Vergleich zu Sonderwerkstoffen, wie Nickelbasiswerkstoffe, Titan oder Zirkonium.

Keramik im Werkstoffverbund



Kleben: stoffschlüssige Verbindung von Keramik und Metall



Kolben aus Al_2O_3 für Hochdruckkolbenpumpen



Positionier- und Schweißstifte aus unterschiedlichen Keramiken im Bereich der Karosseriefertigung

Keramik im Werkstoffverbund

Eigenschaften von Klebeverbindungen

- **einfache Kombination** von unterschiedlichen Werkstoffen
- Beanspruchung sollte konstruktiv auf **Scherung und/oder Zug** ausgelegt werden
- **Schälbeanspruchung vermeiden**
- **Oberflächenvorbereitung** (Reinigung, Aufrauen) ist notwendig
- **Zugfestigkeiten** bei Epoxidharzverbindungen bis zu **50MPa**
- **Korrosionseinflüsse** und **Alterungserscheinungen** beeinträchtigen die Festigkeit
- Temperatureinsatzgrenze der organischen Klebstoffe auf $T \leq 250^\circ\text{C}$ begrenzt.
Epoxidharzkleber 150°C, Polyimidkleber bis zu 250 °C
- Klebstoffe auf Basis von anorganischen Klebstoffen haben weit geringere Festigkeiten (<10% der Organischen Klebeverbindungen)
- Verbindungen aus **anorganische Klebstoffen** können je nach Atmosphäre sehr **hohe Temperaturen** ausgesetzt werden. Auf Oxidkeramik basierende Klebstoffe können bis zu 1750 °C in normaler (oxidierender Atmosphäre) eingesetzt werden.

Keramik im Werkstoffverbund



Glaslöten: Kombination Keramik - Keramik



Innenteil eines Ozongenerators:

gasdicht, chemisch beständig,
elektrisch isolierend

Probenhalter:

komplexe Geometrie,
hohe Temperaturbeständigkeit

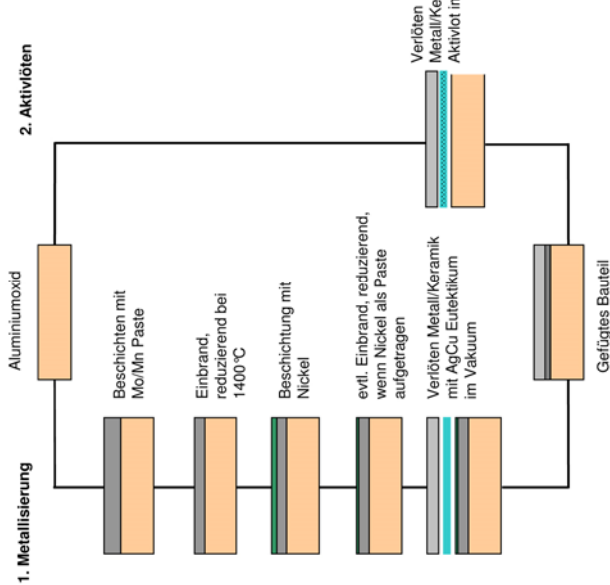
Keramik im Werkstoffverbund

Eigenschaften von Glaslotverbindungen

- Lötverbindung kann in klassischen Öfen mit **oxidierender Atmosphäre** durchgeführt werden
- gute chemische Beständigkeit
- **gasdicht** – geeignet für **Vakuumanwendungen**
- **Temperaturbeständig bis 1100 °C**
- **Zugfestigkeiten** von glasgelöteten Keramiken liegen bei **100MPa (RT)**
- Voraussetzung für eine gute Verbindung ist die Anpassung des WAK des Lotes an den der Keramik, sowie ein ausreichend dimensioniertes Lotdepot für das Glaslot

Keramik im Werkstoffverbund

Löten mit metallischen Loten:



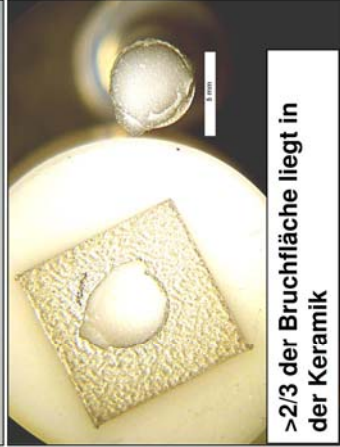
Fügen von Keramik und Metall

Das geringe **Benetzungsvermögen** keramischer Oberflächen für metallische Lote erfordert eine Metallisierung der Keramik oder spezielle, reaktive Lote.

Klassischerweise wird in der Vakuumtechnik das **Hartlotverfahren** ($T > 450^\circ\text{C}$) durchgeführt.

Bei **Löttemperaturen** $T < 450^\circ\text{C}$ spricht man von **Weichlöten**.

Keramik im Werkstoffverbund



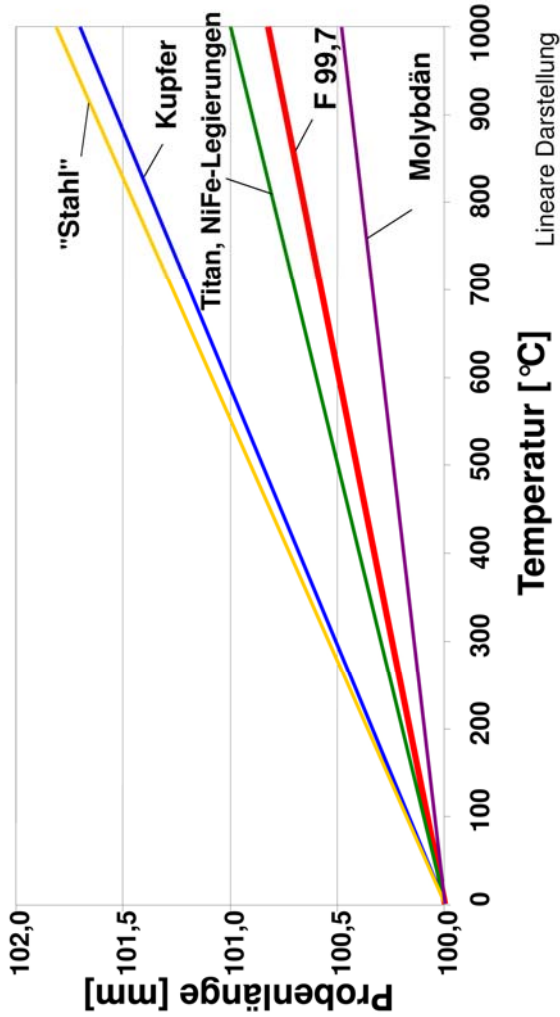
>2/3 der Bruchfläche liegt in der Keramik

- Ausbildung einer Silikatphase in der Keramik und einer darüber liegenden porösen Schicht aus metallischem Molybdän (Mo)
- Festigkeiten >50 MPa werden garantiert
Im Zugversuch gemessen 200MPa.

Keramik im Werkstoffverbund



Wärmeausdehnung der unterschiedlichen Werkstoffe



3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 17

Keramik im Werkstoffverbund

Metallwerkstoff		Lotwerkstoff		
Werkstoff-Nr.:	Kurzbezeichnung	Typ	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
1.0038	S235JR (St37-2)	SnAg4	221	221
1.4301	X5CrNi18 10	AgCu28	779	779
1.4541	X6CrNiTi18 10	AgCu26,5Ti3	780	805
1.4571	X6CrNiMoTi17 12 2	AgCu21Pd25	901	950
1.3917	Ni 42	AuNi18	950	950
1.3981	NiCo29 18	CuGe10	900	1000
1.3982	NiCo28 23	AuCu65	1000	1020
2.0040	OF – Cu			
2.0070	SE – Cu			
2.4610	NiMo16Cr16Ti			
2.0842	CuNi44			
CW451K	CuSn5			
Reinmetalle >99%	Ti, Ni, Nb, Mo, Ag, Pt			

Keramik im Werkstoffverbund

**Großbauteile für die
Vakuumtechnik**



Quelle: FZ/KATRIN, Karlsruhe

Konischer Hochspannungsisolator:
glasiert, Flanschdurchmesser: 500mm

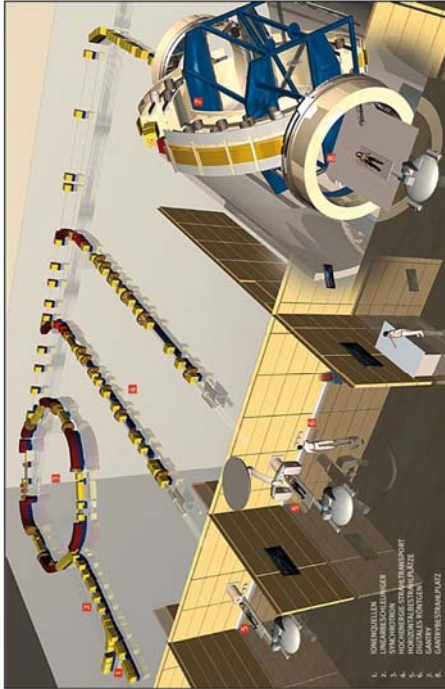


Keramik im Werkstoffverbund



Vakuumdichtheit:
Leckrate im Helium
Lackagetest: $< 10^{-9}$ mbar^{*}/l/s

Absolut unmagnetisch:
ideal für den Einsatz in
starken Magnetfeldern



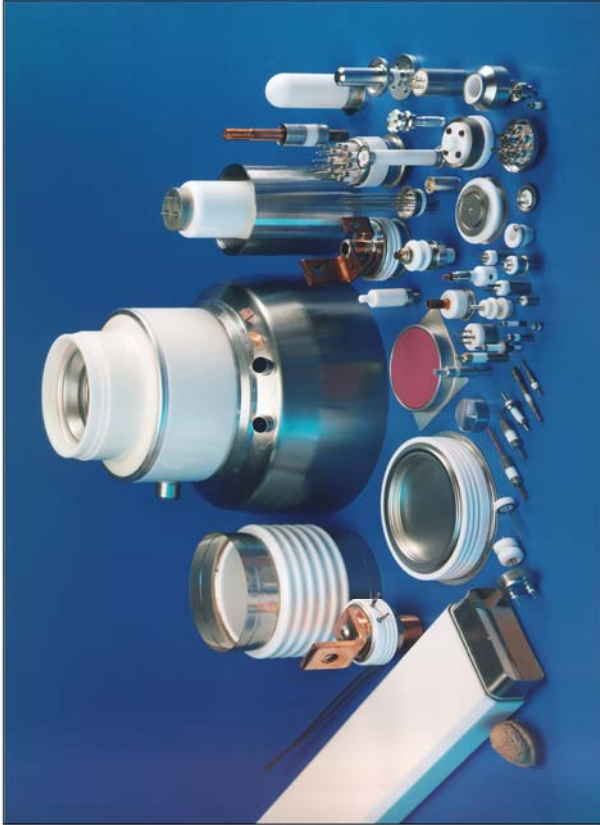
Quelle: Universitätsklinik Heidelberg

"Kicker Tubes" für die
Protonen- und Schwerionen-
therapie

Steuerung und Fokussierung des
Partikelstrahls im Magnetfeld



Keramik im Werkstoffverbund



Große Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten

3.1 Einsatz von Oxidkeramiken im Werkstoffverbund - Folie 21

Keramik im Werkstoffverbund



Kombiniertes Sintern: "Co-Firing"



**MID - Magnetisch Induktiver
Durchflußmesser**

**Tiegel mit Haltevorrichtung
Analytik**

Fügen von Keramik und Metall durch einen gemeinsamen Sinterprozeß

Keramik im Werkstoffverbund



Diffusionsschweißen:



Pumpenlaufrad aus Mg-PSZ und Al_2O_3

Realisierung großflächiger komplexer Geometrien