

Zusammenfassung : Keramik

1 Begriffe aus der Werkstoffkunde:

1.1 Einteilung der Werkstoffe:

- metallische Werkstoffe
- anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe
- organische Werkstoffe

Unterscheidung : Werkstoff <-> chemischer Stoff

Werkstoff: anwendungsrelevante Eigenschaften stehen im Vordergrund (mechanisch, optisch, elektronisch)
Kenntnis von Struktur und Eigenschaft ist von hohem Interesse, Unkenntnis verhindert Einsatz als Werkstoff aber nicht.

Keramik:

- Sammelbegriff für anorganisch nichtmetallische Werkstoffe gleichartiger Fertigungstechnologie
- In Wasser schwer löslich und mindestens 30% kristallin
- Bei RT aus Rohmasse geformt und anschließen bei ca. 800°C temperaturbehandelt
⇒ typische Gebrauchseigenschaften

1.2 Oxidkeramik :

- Bestehen zu mind. 90% aus einphasigen, Einkomponenten Metalloxiden (hochschmelzende Metalloxide :Aluminium-, Zirkon-, Magnesium-, Titan- und Berylliumoxid)

auch dazurechenbar:

- magnetkeramische Werkstoffe
- Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante
- Ker. Werkstoffe auf SiO₂- Basis zählen **NICHT** dazu

1.3 Nicht-oxidische Keramik

- wichtige Vertreter sind :
Bornitrid, Wolframcarbid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid
- keramische Einkomponentensysteme, die keinen Sauerstoff enthalten
- Bauteile gekennzeichnet durch:
 - hohe Arbeitstemperaturen
 - mechanische Festigkeiten

1.4 Begriffe:

1.4.1 Struktur:

- = Nahordnungsstruktur, Erfassung durch Röntgenanalytik
- Glasphasen = unregelmäßige Nahordnungsstruktur (keine röntgenographische Erfassung)
 - Spielen als Korngrenzphasen bei keramischen Materialien immer eine Rolle
- defektfreie Einkristalle:
 - Einsatzgebiet beschränkt
 - Im eigentlichen Sinn keine Keramik mehr
- nutzbare Werkstoffeigenschaften durch:
 - Wechselwirkung von strukturellen, chemischen und gefügekundlichen Basis-Eigenschaften

1.4.2 chemische Bindung:

- wichtig bei ker. Werkstoffen: kovalente und heteropolare Bindungen
- bei speziellen Verbindungen auch: metallische und Van-der-Waalsche Bindungsanteile
- kovalente Bindung <-> heteropolare Bindung => Übergangsformen
 - ab EN Differenz > 1,7 = überwiegend heteropolare Bindung
 - Na:1,01 Cl:2,95 => heteropolar
 - Si:1,74 O:3,30 => überwiegend kovalent
 - Si:1,74 C:2,50 => kovalent
- siehe auch Hybridisierung

1.4.3 Gefüge:

- Zusammenspiel verschiedener Phasen eines keramischen Materials, wobei die Korngrenze als eine Phase definiert wird
- Keramiken haben Gefüge (Unterscheidung von Einkristallen)
- Poren zählen ebenso zum Gefüge

1.4.4 Textur:

- beschreibt Orientierungserscheinungen in Gefügen und auf Oberflächen
- haben Kristallkörner z.B. längliche Gestalt und sind noch orientiert in eine Hauptrichtung, so spricht man von Textur

1.4.5 Sintern:

- chemische Reaktion von keramischen Ausgangsmaterialien, bei über 800°C
- chemische Umsetzung ohne Bildung einer homogenen Schmelze
 - ⇒ Kristallwachstum oder Bildung komplett neuer Phasen

1.4.6 Sprödigkeit:

- Spannungs-/Dehnungsverhalten
 - ⇒ ideal elastischer Verlauf nach Hook'schem Gesetz bis zu einer gewissen Grenze
 - ⇒ bei kritischer Spannungsgrenze beginnt Riß „überkritisch“ durch das Werkstück zu laufen -> Bruch

1.4.7 Grob- und Feinkeramik:

- traditionelle Bezeichnung, die Korngrößen der Keramik als Richtlinie hat
- Korngrößen $< 0,1$ mm = Feinkeramik (mit bloßem Auge nicht mehr identifizierbar)
- Korngrößen $> 0,1$ mm Grobkeramik

1.4.8 Hochleistungskeramik:

- Bezeichnung für hochfeste Keramiken, für den Maschinenbau vorgesehen
- Festigkeiten liegen meist über 300 MPa, neuere sogar bis 1 GPa
- Frühere Bezeichnungen: Strukturkeramik, Industriekeramik, Ingenieurkeramik

1.4.9 Rißwachstum

- Wachstum eines Risses aufgrund von Oberflächenfehlern oder Fehlern im Gefüge = unterkritisches Risswachstum
- Riss wächst sehr langsam, führt nicht sofort zum katastrophalen Versagen
- Unterkritisches Risswachstum wird von dem Umgebungsmedium, der Art der Belastung sowie der Temperatur stark beeinflusst

Unterkritisches Risswachstum = Ermüdung

- unterkritisches Risswachstum läuft häufig entlang von Korngrenzen, überkritisches Risswachstum häufig durch kristalline Körner durch
- Maßzahl : Bruchzähigkeit K_{IC} -Wert

1.5 Gefügebestandteile

- ➔ Bezeichnung für den Realbau eines kristallinen Verbundes, differenziert durch Großwinkelkorngrenzen
- ➔ Gefügebestandteile bei Keramiken :
 - kristalline Phasen
 - Glasphasen (amorphe Struktur ohne Nahordnung)
Auftreten meist in den Korngrenzen
- ➔ Entstehung von Glasphasen:
 - Verunreinigungen führen zu niedriger schmelzenden Eutektika
 - Verunreinigungen kristallisieren beim Abkühlen nicht mit und liegen als Glas vor
 - Sie werden beim Kristallationsprozess der keramischen Gefügebestandteile in die Korngrenzen gedrängt und haben dort die Eigenschaft schon bei rel. niedrigen Temp. zu erweichen (Glas hat keinen Schmelzpunkt, sondern einen Tranf.- bzw. Erweichungspunkt) => Erniedrigung der Hochtemperaturfestigkeit
- ➔ Auftreten von Poren:
 - Im Grünkörper (= noch ungebranntes Werkstück, durch entspr. Keramische Technologie geformt) bleiben nach Formgebungsprozess Poren zurück
 - Schwierig im Sinterprozess zu entfernen meist bleibt eine Restporenmenge zurück
- ➔ Eigenschaften eines keramischen Materials werden weniger durch dessen chem. Zusammensetzung als durch die oben beschriebenen Parameter bestimmt
- ➔ Die Ausbildung der Gefügeeigenschaft wird hauptsächlich durch die physikalischen Eigenschaften des Ausgangspulvers bestimmt und wesentlich weniger durch die Zusammensetzung

1.5.1 Defekte in keramischen Materialien

- ➔ Alle Defektarten steigern die Gitterenergie
- ➔ im thermodynamischen Gleichgewichtszustand treten grundsätzlich keine Defekte auf (Ausnahme: Punktdefekte)

1.5.1.1 Punktdefekte:

- ➔ in Ionenkristallen sind wegen der Wahrung der äußeren Elektronenneutralität möglich:
 - ✓ Leerstellen gl. Konzentration im Kationen- und Anionengitter:
 - **Schottky – Fehlordnung**
 - ✓ Anionen und Kationen in gl. Konzentration auf Zwischengitterplätzen:
 - **Anti – Schottky – Fehlordnung**

- ✓ Leerstellen im Kationengitter und Kationen gleicher Konzentration auf Zwischengitterplätzen:

- **Frenkel – Fehlordnung**

- ✓ Leerstellen im Anionengitter und Anionen gleicher Konzentration auf Zwischengitterplätzen:

- **Anti - Frenkel – Fehlordnung**

- ✓ Kationen im Anionengitter und Anionen im Kationengitter gl. Konzentration:

- **antistrukturale – Fehlordnung**

→ Zwang zur Ladungsneutralität
⇒ keine Einzellehrstelle

1.5.1.2 eindimensionale Defekte:

- ➔ Bei Keramiken treten wie auch bei Metallen auf:
 - Stufenversetzungen
 - Schraubenversetzungen
 - Gekoppelte Versetzungen zum Schutz der Nachbarschaft vor gleichartigen Ionen
 - doppelte und paarweise Stufenversetzungen
 - gemischte Versetzungen

1.5.1.3 zweidimensionale Defekte:

- ➔ Kleinwinkelkorngrenzen
 - relevant bis zu einem Inklinationswinkel der benachbarten Kristallblöcke von ca. 4°
 - gekennzeichnet durch periodisch auftretende (Stufen-)Versetzungen
 - auch unperiodische Versetzungen möglich (tilt, twist)
- ➔ Großwinkelkorngrenzen GKG
 - charakterisiert durch Kumulation von Versetzungen in der Korngrenzenregion
-> Übergang zu Polykristall
 - räumliche Anordnung zu den angrenzenden Kristalliten wird bestimmt durch:
 - kristallographischen Aufbau der NE
 - energetischen Verhältnissen in dieser NE
 - energetischen Verhältnissen zwischen den angrenzenden NE
 - ⇒ Bildung einer GKG mit minimaler Erhöhung der Gitterenergie
 - ⇒ Relaxierung der Atome
- ➔ Antiphasen- und Stapelfehlergrenzflächen

1.6 Mechanische Eigenschaften:

- ➔ keramische Materialien gehören zu den spröden Materialien
- ➔ Bruchzähigkeit $K_{IC} < 10$ (Bei Metallen ≥ 100)
- ➔ Grund für die Sprödigkeit liegt in der Struktur keramischer Materialien:
 - dreidimensionale Vernetzung führt zu einem starren Körper, nicht mehr in der Lage Belastungsspitzen durch plastische Verformung abzubauen
 - Belastungsspitzen treten in der Regel bei mechanischer Belastung an sog. Fehlstellen auf

$$K_{ic} = \sigma_c \cdot \sqrt{\pi \cdot l \cdot f} \left(\frac{N}{mm^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

σ_c : krit. Belastung bei der weiterer Rißfortschritt geschieht, sie ändert ihren Wert mit der Rißlänge l
 f : Formfaktor, in dem die Dimension des geprüften Werkstückes eingeht

1.7 Bruchmechanik

Damit verbundene Begriffe:

- > Zähigkeit
- > Festigkeit
- > Kriechverhalten
- > Ermüdung

Bruchmechanik unterteilbar in 2 Bereiche:

- ➔ linear-elastische (LEBM)
- ➔ ideal-plastische

kritische Spannungskonzentration im Rißgrund:

$$\sigma_c = \sigma \left(1 + \frac{2l}{r} \right) \quad ; \quad r = \text{im Rißgrund herrschende Radius}$$

=> Riß pflanzt sich beschleunigt fort, Probe bricht

1.7.1 Zähigkeit:

= Fähigkeit eines Werkstoffes mechanische Belastungen durch plastische Verformung entgegen zu treten

Maß: Bruchdehnung A

$$A [\%] = 100 \cdot \frac{l_B - l_0}{l_0} \quad ; \quad l_B = \text{Längenänderung nach dem Bruch}$$

$l_0 = \text{Längenänderung vor dem Bruch}$

Unterscheidung von :

- ➔ **Gleitbruch** : zäher Bruch unter Bildung und Wachstum von Poren
- ➔ **Spaltbruch** : spröder Bruch; Aufbrechen des Kristallgitters längs speziell orientierter NE (tritt bei Keramiken auf oder (allg.) bei Werkstoffen die unter mehrachsigen Spannungszustand stehen)

1.7.2 Griffith – Bruchtheorie

- ➔ Verfeinerung der LEBM für spröde Werkstoffe unter Einbeziehung energetischer Betrachtungen

Im Werkstoff vorhandene (mechanische) Energie : U_0
Energie zur Bildung einer neuen Rissoberfläche: U_s

Rissausweitung nur dann wenn : $U_0 \geq U_s$

Es gilt für die Rissenergie $U_{(C)}$:

$$U_{(C)} = U_0 - U_e + U_s \quad ; \quad U_e = \text{Energie, aufzubringen für Risschließung}$$

$$U_0 = \text{const.} ; U_e = \sigma^2 \cdot c^2 \cdot \pi \cdot E^{-1} ; U_s = 4 \cdot c \cdot \tau$$

$$\Leftrightarrow U_{(C)} = U_0 - \sigma^2 \cdot c^2 \cdot \pi \cdot E^{-1} + 4 \cdot c \cdot \tau$$

τ = spez. Oberflächenenergie ; c = Risslänge ; σ = Zugspannung ; E = Elastizitätsmodul

$U_{(C)}$ durchläuft in Abhängigkeit von der Risslänge ein Maximum, d.h. erst oberhalb einer **kritischen Zugspannung** σ_C kommt es zur Rissausbreitung

$$\sigma_C = \sigma_n \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{c}{r}} \quad ; \quad \sigma_n = \text{Nominalspannung}$$

1.7.3 Festigkeit

= Widerstand eines Werkstoffes gegen plastische Verformung und Ausbreitung von Rissen.

Bruchfestigkeit = Maximale Last die ein Werkstoff ertragen kann bis ein Bruch eintritt
Definiert durch Messgröße der *Spannungsintensität*

Festigkeitssteigerung durch:

Blockierung von Versetzungen
d.h. Einbau von null- bis dreidimensionale
Gitterbaufehlern

- ➔ Lösung von Atomen im Gitter (Mischkristallhärtung)
- ➔ Gegenseitige Versetzungsblockade
- ➔ Korngrenzenhärtung
- ➔ Teilchen – oder Ausscheidungshärtung

1.7.4 Kriechen:

Zeitabhängige Verformung ε unter konstanter Belastung.

Kenngröße ist die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$

1.8 Thermisches Verhalten

Herstellung von Keramiken : -> Hochtemperaturprozesse
 typisch : -> Formgebung vor der Werkstoffherstellung bzw.
 während des Temperaturprozesses (Drucksintern)

Hohe T für :

- Erzeugung keramischer Phasen
 - Erzeugung eines festen Verbundes
- ⇒ Erzeugung von kristallinen Phasen

Kristalline Phase $\alpha - Al_2O_3$ schon ab 1200 °C

$\alpha - Al_2O_3$ mit nutzbaren mechanischen Eigenschaften erst ab 1600 °C

Erklärung:

Erst ab 1600°C läuft die Rekristallisation mit ausreichender Geschwindigkeit ab

2 Übersicht über die Reaktionen beim Herstellen keramischer Werkstoffe

2.1 Rohstoffaufbereitung

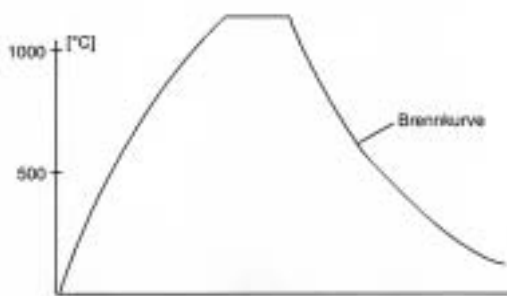
- Zerkleinern
- Dispergieren (Oberflächenreaktionen)
- Formgebung

2.2 Trocknen

- Entfernung von physikalisch gebundenem Wasser

2.3 Brennen

- bei etwa 500 – 600 °C beginnen chemische Reaktionen
 - Zersetzung durch CO₂-Abspaltung bei Carbonaten aus Ausgangsprodukte
 - Reaktionen von OH – Gruppen (z.B. Kondensation)
 - Bildung neuer Phasen beim Al
 - Bildung von Glasphasen
- bei weiterem Aufheizen beginnen Sinterprozesse
- Haltezeit : Ausbildung thermodynamisch stabiler Phasen, Kornwachstum



2.4 Abkühlen:

- Kristallausscheidung aus Schmelzphasen
- Erstarrung von Schmelzphasen
- Rissbildung (Untersch. im Ausdehnungskoeffizient : Glasphase \Leftrightarrow kristalline Phase)

! chemische Analyse der Phasen schwer, da in der Regel ein inniges Phasengemisch vorliegt !

2.5 Entwässern

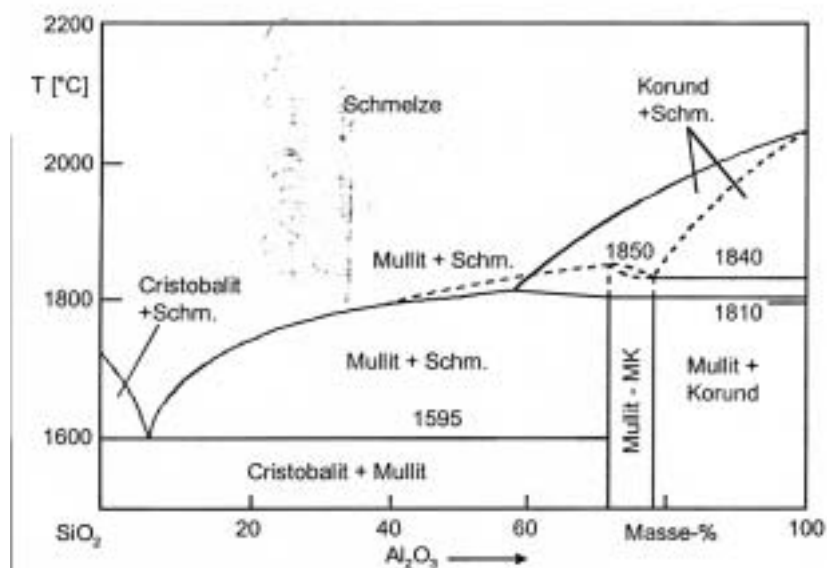
→ physikalisch, chemisch gebundenes Wasser

2.6 Zersetzung

z.B.

- CO_2 – Abspaltung
- Auftreten von
 - Schmelzphasen
 - Sintern
 - Kristallisation
- Ausscheidung aus
 - Schmelzphasen
 - Erstarrung
 - Rissbildung

2.7 Darstellungsform



- keine Aussage über Geschwindigkeiten mit der Gleichgewichtszustände erreicht werden
- zum Teil sehr lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung
 - ⇒ viele keramische Systeme sind nur kinetisch stabil oder metastabil
 - ⇒ Bsp. Ausbildung von Glasphasen die eigentlich ein höheres G als die entspr. kristalline Phase
- Gründe:
 - Behinderung von Keimbildungsvorgängen
 - Geschw. von Stofftransportreaktionen

2.8 Einige physikalische Grundlagen zur Keramik

2.8.1 Stofftransport

Diffusion:

1. Fick'sches Gesetz (Änderung der Konz. Vom Weg)

$$J = D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad \text{mit} \quad D = \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

c = Konzentration

x = Weg in Diffusionsrichtung

D = Diffusionskoeffizient

2. Fick'sches Gesetz (Änderung der Konz. Von der Zeit)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t$$

$$D = J(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT} \right)}, \quad D = f(\eta), \quad D = \frac{kT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

r = Radius der wandernden Teilchen

- ➔ Volumendiffusion
- ➔ Korngrenzendiffusion
- ➔ Oberflächendiffusion : bei Festkörpern schneller da weniger Einschränkungen

Diffusionskoeffizient D ist abhängig von:

- Viskosität μ
- Temperatur T
- Radius des wandernden Teilchens r

2.8.2 Sintern

- ➔ Verfestigung und Verdichtung eines porösen Körpers durch Temperaturbehandlung
- ➔ Prozess zur Veränderung der Form eines Festkörpers (oder Festkörperperhaufwerks), der nicht über das komplette Aufschmelzen verläuft
Flüssige Phasen (Schmelzphasen) können vorkommen
- ➔ treibende Kraft : Bestreben des Systems seine Oberfläche zu verringern
Anteil an chemischer Bindung wird erhöht
⇒ Verfestigung des Körpers
- ➔ ist mit Stofftransportreaktion verbunden (eventuell Diffusionsprozess)

es existieren:

1. Festphasensintern (ohne flüssige Phase)
2. Flüssigphasensintern (mit flüssiger Phase)
3. Sintern mit chemischer Reaktion (Reaktionsintern)
4. Sintern unter Druck (isostatisch + nicht isostatisch)

Bsp: Verdichtung eines Haufens Kieselglasteilchen (dichtester Kugelpackung) zu einem kompakten Glas

Grund: Beweglichkeit wird temperaturbedingt so groß, dass aufgrund der äußeren Kraft die Kugeln durch viskoses Fließen zusammenwachsen

2.8.2.1 Festphasensintern:

➔ für Leerstellen besteht Konzentrationsgefälle aus dem Sinterhals hinaus
⇒ Materialtransport in den Sinterhals hinein

- 1) Verdampfung-Kondensation
- 2) Oberflächendiffusion
- 3) Volumendiffusion (Oberfläche)
- 4) Volumendiffusion (Korngrenze)
- 5) Grenzflächendiffusion

1-3: ohne Schwindung; 4-5: mit Schwindung.

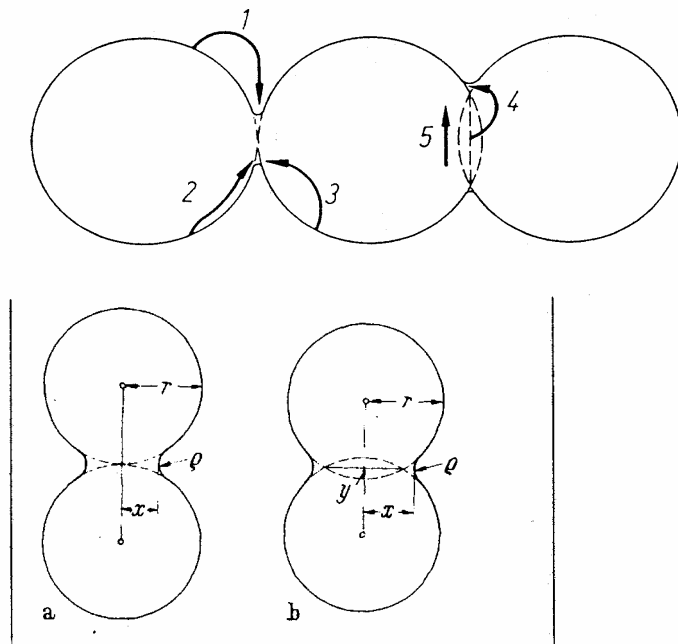


Bild 15: Sintermodell des viskosen Fließens bei zwei Kugeln, a) ohne, b) mit Schwindung

➔ Schwindung im Kontaktbereich setzt Wanderung von Leerstellen aus dem Kontaktbereich voraus, d.h. es existiert Grenzflächendiffusion und Volumendiffusion (siehe hierzu die allgemeine Gl. Im Skript)

- Unterscheidung von :
 - Anfangsstadium (Schwindung $< 5\%$)
 - Zwischenstadium (bis 95% Verdichtung)
 - Endstadium (Kristallwachstum)

Anfangsstadium:

- Zahl der Poren bleibt konstant
- Körner ändern sich mit Ausnahme der Halsbildung nicht

Zwischenstadium:

- weiteres Wachstum der Sinterhalse
- weiteres Annähern der Körner bei den betreffenden Mechanismen
- Poren schwinden und nehmen in ihrer Zahl ab, wobei durch Porenvereinigung auch größere Poren entstehen können
- Kanalporen schwinden und es entstehen einzelne isolierte Poren

Endstadium:

- gerade Grenzen in einem Gefüge können nur dann entstehen, wenn die Körner 6 Seiten haben
- ist die Zahl der Seiten geringer
 - ⇒ konvexe Grenze
- ist die Zahl der Seiten größer
 - ⇒ konkave Grenze
- da konkav gekrümmte Oberfl. eine größere Grenzflächenenergie haben als konvex gekrümmte Oberflächen
 - ⇒ KG der gr. Körner wachsen in Richtung des Zentrums der kleinen Körner
 - ⇒ insgesamt Kornwachstum

2.8.2.2 Flüssigphasensintern

- auch hier treibende Kraft : Minimierung der Grenzflächenenergie

Sinterstadien: 1 und 2 (nur 1 wenn keine Löslichkeit der festen Phase in der Flüssigkeit)

1. Umlagerungsvorgänge durch viskoses Fließen

- setzt bei Flüssigkeitszugabe sofort ein
- da in keramischen Systemen meist gute bis vollständige Benetzbarkeit vorhanden
 - ⇒ dünner Film um alle Körner
 - ⇒ Ausbildung eines Halses um die Kontaktkörner
- stärkerer Zusammenhalt der Teilchen durch die Kapillarkräfte, wesentl. Verdichtung tritt aber erst bei einem Flüssigkeitsgehalt von 30 % auf
 - ⇒ Umorientierung in Richtung dichtester Kugelpackung

2. Lösungs- und Wiederausscheidungsprozess

- gekrümmte Oberflächen zeigen größere Löslichkeit als ebene Flächen
 - + wie unter 1. beschrieben werden Teilchen aneinander gezogen
 - ⇒ da Gleichgewichtsdicken i.d.R. nicht erreicht werden, verbleibt ein Restdruck der die Löslichkeit ebenfalls erhöht

- ⇒ sich auflösendes Material geht in Lösung und scheidet sich dort wieder ab, wo der Druck und damit die Löslichkeit wieder geringer ist
 - ⇒ Abflachung der Kontaktstellen
- bei direktem Kontakt Ausbildung fester Brücken
- ⇒ weiteres Sintern wie unter 1.

2.8.2.3 Drucksintern (Heißpressen)

- bisher:
 - schwierig einen vollständig dichten Körper zu erhalten
 - vor allem die Poren lassen die Sintervorgänge zum Stillstand kommen da der Gesamtdruck steigt
- 2 Wege zum Sintern bis zur theoretischen Dichte:
 - Sintern in Vakuum (Vermeidung des Gases in den Poren)
 - Sintern unter hohem äußeren Druck
- **Drucksintern:**
 - erste Verdichtungsstufe beim aufbringen des Drucks durch mechanische Umlagerung der Teilchen, abbrechen von Spitzen und Kanten der Teilchen und Zerschneiden einiger Körner
 - anschließend gleiche Vorgänge wie beim drucklosen Sintern

2.8.2.4 Reaktionssintern

- Überlagerung des Sinterprozesses mit einer chem. Reaktion
 - Bsp.: Si_3N_4 : Si_3N_4 lässt sich bei benötigten Temp. wegen seines hohen Dampfdrucks nicht sintern
 - Abhilfe: $3 \text{Si} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
 - Formling aus Si wird hergestellt u. vorgesintert
 - In N_2 -Atmosphäre fertig sintern
- das entstehende Si_3N_4 füllt nur einen Teil der vorher vorhandenen Poren aus
 - ⇒ Restporosität um 25 %

2.8.3 Keimbildung

- Unterscheidung: **homogene und heterogene Keimbildung**
- Siehe kritischer Keimradius usw.

Heterogene Keimbildung:

- Fremdpartikel die als Kristallisationskeime wirken
- durch z.B. Fremdpartikel wie ZrO_2 und TiO_2

2.9 Charakterisierung keramischer Rohstoffe bzw. Materialien

2.9.1 Spezifische Oberfläche

- wichtig bei Ausgangspulvern bzw. Körnungen
- gibt Auskunft über Größe der Körner
- Restporosität von Körnungen, Grünkörpern oder gebrannten Materialien

Restporositätsbestimmung:

- durch das Wasseraufnahmevermögen
- Quecksilberporosimetrie gibt Auskunft über Gesamtporosität
 - Quecksilber wird durch keramische Oberflächen nicht benetzt
 - Druck zum Hineindrücken von Quecksilber in die Poren ist eine Funktion der Porenhalsweite => über Rechenmethode Porenradienverteilung (Bsp. BET Methode)

2.9.2 Korngrößen

- Siebkurven, Mikroskop
- Automatische Bildauswerteeinrichtungen
- Lichtstreuungsmethoden (statisch und dynamisch)
- Elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM, TEM)

2.9.3 Thermisches Verhalten

- Thermogravimetrie, Differentialthermogravimetrie
- Differentialthermoanalyse
- Dilatometrie

2.9.4 Gefüge

- Mikroskopie
 - Elektronenmikroskopie
 - Bildauswertung von Anschliffen
- besonders wichtig zur Charakterisierung keramischer Gefüge :
- Grenzflächen
 - Korngrößen
 - Poren

2.9.5 Oberflächenbeschaffenheit

2.9.5.1 Mechanische Beschaffenheit

- Rauigkeitsmessung
- Tribologische Messung
- Verschiedene Härtemessungen

2.9.5.2 Physikalische Beschaffenheit

- Rasterelektronenmikroskop
- Photoelektronenspektroskopie

2.9.6 Mechanische Eigenschaften

- Festigkeit (3 und 4 – Punkt Biegeversuch)
- Bestimmung der Bruchzähigkeit
- E-Modul-Bestimmung (mit Ultraschall oder mechanisch)
- Rissausbreitungsverhalten
- ...

2.9.7 Dichtebestimmung

Wägung eines geometrisch sehr maßgenauen Körpers :

Vorteile:

- wahre Dichte wird gemessen, da geschlossene Poren mitgezählt werden

bei Keramiken existieren **verschiedene** Dichtebegriffe:

a) Rohdichte:

- Dichte, die aus der geometrischen Abmessung und der Masse des Körpers resultiert
- Poren werden hier also mitgezählt

b) Reindichte

- bez. Dichte des kompakten Materials ohne Poren
- bei bekannter Porosität lässt sich aus der Masse und dem Porenvolumen die Reindichte ermitteln, wenn eine Volumenbestimmung möglich
- **Bsp. Pyknometrie**
Ungeeignet wenn Flüssigkeit partiell in die Poren eindringen kann

c) Schüttdichte

- Schüttung eines Haufwerks
- Masse und Schüttvolumen wird herangezogen, d.h. Poren werden also mitgezählt

d) Theoretische Dichte:

- wird meist in Prozent angegeben
- bezieht sich auf die Dichte eines entsprechenden Einkristalls (100 %)
(Bsp. Saphir bei Al_2O_3)
- sie bezeichnet in Prozent die Zahl, die bei einem realen Sinterprozess erreicht wird
- Dichten von 98 % = hervorragende Dichten = „**praktisch dicht**“

2.10 Keramische Rohstoffe

2.10.1 Natürliche Rohstoffe

→ ohne chemische Veränderung

- Tonminerale
- Quarz
- Feldspäte
- $CaCO_3$
- Dolomit
- Eisenoxide

→ häufig ist verfahrenstechnische Aufbereitung erforderlich

- reinigen
- zerkleinern
- klassieren
- mischen

2.10.1.1 Silikatkeramische Rohstoffe

- weitaus größte Gruppe aller keramischen Stoffe ist die der Silikate
- die Oxidverbindungen von Si bilden mit 67% aller kristallinen Verbindungen eine dominierende Rolle als Rohstofflieferant
- Silikate sind gekennzeichnet durch die Anwesenheit von tetraedischen $[SiO_4]^{4-}$ Komplexen
(Komplex = Metall-Ion oder -Atom als Zentralatom, an welches mehrere Moleküle oder Ionen, die Liganden, angelagert sind über kovalente bis ionische Bindung)

Erläuterung:

Silikate = Salze der Monokieselsäure (H_4SiO_4) und der Polykieselsäure.

Einteilung je nach Vernetzung der SiO_4 – Baugruppen :

- **Inselsilikate:** mit $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Komplexen
- Dreier-, Vierer- und Sechser – **Ringsilikate** mit $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Komplexen
- **Kettensilikate** mit $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Komplexen
- **Doppel, Dreifach-Kettensilikate** mit 2 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ oder 3 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{8-}$ -Komplexen
- **Schichtsilikate** mit $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Komplexen
- **Gerüstsilikate** mit vollständiger Vernetzung zu SiO_2

Siehe Abbildungen im Skript

Technologisch bedeutsame Silikate:

- Kettensilikate
 - Einfachdoppelkettensilikat Sillimanit $\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2$
 - Zweierdoppelkettensilikat Mullit
- Sillimanit, ;Mullit, Verbindungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{SiO}_2$
 - für oxidischen Feuerfestausbau von Hochtemperaturöfen
 - Al_2O_3 –Gehalt in Mullit zw. 72 und 78 %
- Mullit : rhombisch, Zersetzungstemperatur ~ 1800 °C
- Sillimanit : rhombisch, Zersetzungstemperatur ~ 1500 °C
- Andalusit : rhombisch, Zersetzungstemperatur ~ 1400 °C
- Disthen : triklin, Zersetzungstemperatur ~ 1300 °C
- wasserhaltige Phyllosilikate: (Tonminerale)
 - Aufbau aus vernetzten $[\text{SiO}_4]$ – Ketten zu 2D – Schichten mit alternierender Ausrichtung
- Tektosilikate : Quarz und Modifikationen

Tief – Quarz:

➔ trigonale Struktur besteht aus schraubenförmig angeordneten Tetraederfolgen

Hoch – Quarz:

➔ durch leichte Verschiebung der Atomlagen wird die hexagonale Symmetrie hergestellt

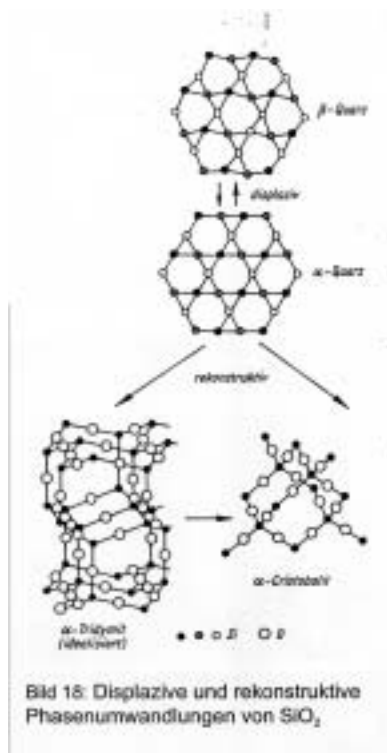
Tridymit :

- Stark fehlgeordnete hexagonale Zweischichtstruktur mit Strukturpolytypie
- Tritt nur bei Fremdioneneinfluss auf, die die Struktur stabilisieren

Cristobalidit:

- kubisch, stabil oberhalb 1025 °C bis zur Schmelze bei 1723 °C
- kristallisiert durch Dreierschichtfolge
- bei Fehlernordnungen auftreten von Übergängen zu Tridymit

Umwandlungsmechanismen:



- Beim Tief-Hoch-Übergang treten nur displazive Atomumordnungen auf (**reversibel**)
- Übergang Tridymit-Cristobalid geschieht unter Aufbruch bestehender Bindungen (**irreversibel**) = rekonstruktiv

• Tektosilikate: Feldspäte:

- wichtige Minerale für Grob und Feinkeramik, Baustoffindustrie, Glasindustrie
- Aufbau: Ersetzung von Si -Atomen durch Al-Atome
+ Wertigkeitsausgleich mit Kali und Erdalkali-Ionen
- Unterscheidung von:

Kalifeldspat

→ *Mikrolin* : für Tieftemperatur **K[AlSi₃O₈]**
triklin

→ *Sanidin*: für Hochtemperatur **K[AlSi₃O₈]**
monoklin

Alkalifeldspäten

→ vollständig mischbare Na und Ca-Endglieder

→ *Albit*: **Na[AlSi₃O₈]** **triklin**

→ *Anorthit*: **Ca[Al₂Si₂O₈]** **triklin**

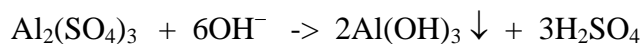
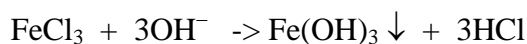
2.10.2 Synthetische Rohstoffe

- ➔ verschiedene Ausgangsmaterialien für oxidische Keramik kommen in der Natur nicht, nicht in ausreichender Menge oder Reinheit vor
- ➔ Herstellung über chemisch synthetische Verfahren
- ➔ weitere Gründe:
 - bessere Verarbeitbarkeit
 - besser reproduzierbare Qualitäten
 - bessere Prozessbedingungen (Bsp. niedrigere Brenntemperaturen)
 - höhere Festigkeit
 - weniger Kornphasengrenzen
 - bessere Dotierbarkeit

2.10.3 Herstellung synthetische Rohstoffe

2.10.3.1 Fällungsverfahren (Präzipitation, Co-Präzipitation)

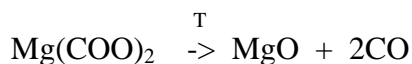
Aus Salzlösungen



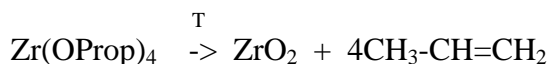
Methoden: Puffern
Zersetzung von Harnstoff

2.10.3.2 Pyrolytische Verfahren

Thermische Zersetzung von Salzen, z.B. Oxalaten:



Thermische Zersetzung von Alkoxiden



Ti

2.10.3.3 Sprühtrocknung

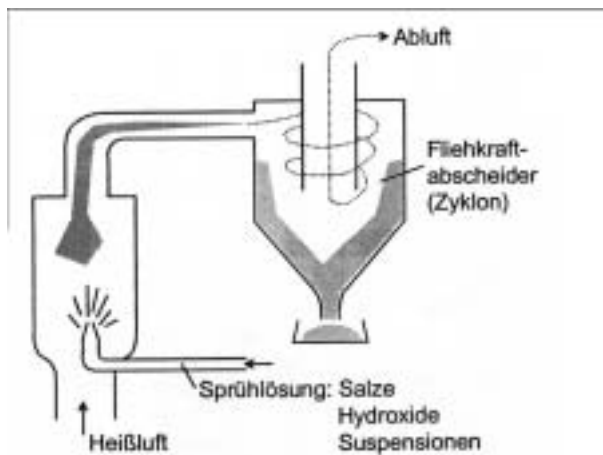


Bild 19: Schema eines Sprühtrockners

2.10.3.4 Kondensation von Polyoxykationen

Siehe Skript

2.10.3.5 Gezieltes Partikelwachstum aus wässriger Phase

Siehe Skript

2.10.3.6 Flammenpyrolyse

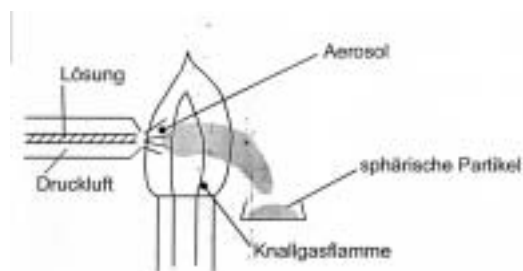
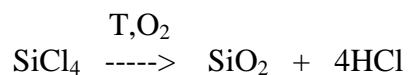
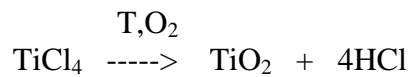
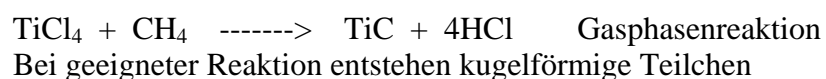


Bild 21: Schema der Flammenpyrolyse

2.10.3.7 Plasmapyrolyse

Ähnlich wie Flammenpyrolyse, aber statt Flamme HF-Plasma

2.10.3.8 CVD-Verfahren (chemical vapor deposition)



2.10.3.9 Sol-Gel-Techniken

Def.:

- Sol-Gel-Prozess hat seinen Namen aufgrund der Tatsache, dass ein kolloidaler (Sol-) Zustand durchlaufen wird, der bei einem Gel endet
- **Gel** : weitmaschiges Netzwerk, dessen Zwischenräume entweder mit einer flüssigen Phase (Hydrogel, Alkogelee) oder einer gasförmigen Phase gefüllt sind
- **Sol** : kolloidale Lösungen, bei denen Partikel oder MM in Flüssigkeit dispergiert sind, und zwar so, dass ihre WW untereinander sehr klein ist (Stabilisierung). Stabilisierung ist notwendig, da sonst wegen der gr. Oberfläche eine Aggregation zu größeren Teilchen mit kleinerer Oberfläche stattfindet
⇒ Präzipitation würde folgen
- Sol = nanopartikuläre Dispersionen

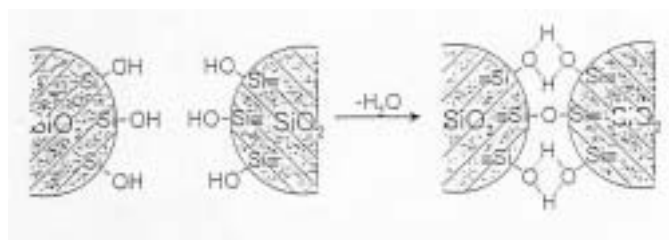
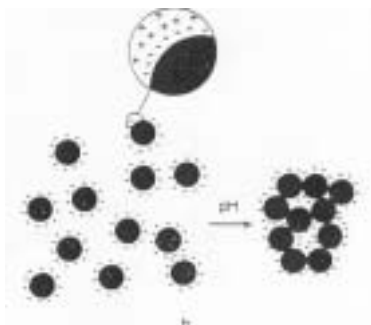
Es gibt:

- ➔ kolloidale Sole mit globulären Partikeln
- ➔ „makromolekulare“ Sole mit linearen „Partikeln“ = Makromoleküle

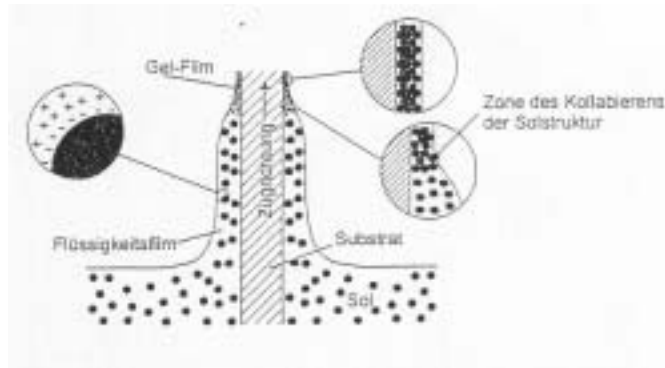
- Je nach Art des Sols sind die Verarbeitungseigenschaften unterschiedlich, besonders die rheologischen Eigenschaften
(Rheologie : mechanisches (Fließ-) Verhalten einer Flüssigkeit unter Einwirkung einer äußeren Kraft)
- Messung der rheologischen Parameter: über Viskosität (Bsp. Durchfluss Viskosimetrie)
- ➔ Begriff ist für organische Sole **nicht** gebräuchlich
- ➔ Begriff Sol-Gel Prozess: bezieht sich auf anorganische Reaktionsprinzipien

Elektrostatistische Stabilisierungsprinzipien:

- Gelbildung durch Destabilisierung der Sole z.B. durch pH-Änderung
Bsp.: pH-Änderung gegen 0
⇒ elektrostatische Stabilisation bricht zusammen
⇒ aufgrund der hohen Oberflächenenergie tritt eine spontane Gelbildung ein, bei der die Teilchen meist über sehr reaktionsfähige Oberflächengruppen verfügen
⇒ Ausbildung von sehr stabilen Verbindungen (Bsp. **Kondensationsprozesse**)



- Tauchbeschichtungsprozess:
Gelbildung tritt ein, weil die Abstoßung bei – durch Verdampfen des Lösungsmittels hervorgerufenen – Annähern der Partikel in Anziehung umkippt
 - ⇒ Temperaturbehandlung der ausgetrockneten Kolloidpartikel bei $> 400\text{ °C}$
 - ⇒ Kompakte Schicht



Ohne Elektrostatische Stabilisierungsprinzipien:

- Beschichtung der Sol-Teilchen mit Methylgruppen
 - ⇒ Reduzierung der WW zw. den Teilchen
 - ⇒ Man kommt zu einer reversible Aggregation
- Vorteil: diese Sole können mit wesentlich höheren Konz. Hergestellt werden ohne dass eine Gelbildung eintritt

⇒ Vielfalt von Möglichkeiten, gilt für alle Systeme, bei denen an anorganischen Zentralatomen organische Liganden angekoppelt sind
Voraussetzung: Systeme müssen Prozess: Gelbildung, Trocknung, Verdichtung überdauern

Zugrundeliegende Reaktionen:

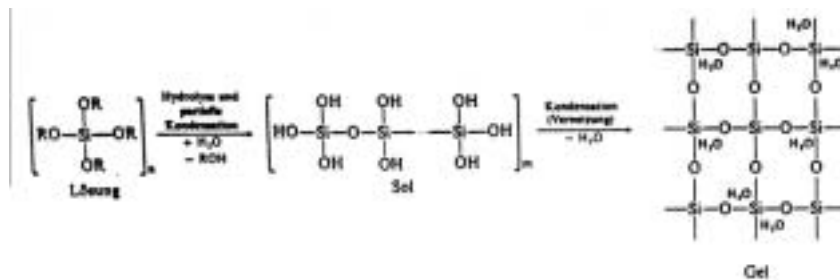
- ➔ „Fällung“ von Kieselsäuren
- ➔ „libysche Wüstengläser“:
vor mehreren Millionen Jahren über einen natürlichen Sol-Gel-Prozess entstandenes SiO_2 -Glas
- ➔ die netzwerkaufbauende Reaktion ist die Kondensation von Me-OH Gruppen
Bsp.: $\text{Me-OR} + \text{HO-Me}' \rightarrow \text{Me-O-Me}'$
Me= Si, Ti, Zr

Bedeutung des Sol-Gel-Prozesses bei Keramiken:

- Über Sol-Gel-Prozess verteilte Additive, die für die meisten keramischen Prozesse eine Rolle spielen
Bsp: Al₂O₃ wird Magnesiumoxid zugesetzt, Siliciumcarbid wird Kohlenstoff zugesetzt
D.h. Beschichtung eines „normalen“ keramischen Pulvers mit gleichmäßig auf die Oberfläche des Kornes aufgebracht Dotierungskomponente.
Durch Mahlen => Hauptbestandteil u. Additiv haben ähnliche Größenverteilung
=> Entstehung ungleicher Verteilung
Durch Sol-Gel-Prozess: Additiv in Lösung => wird auf das keramische Korn aufreagiert
- über Sol-Gel-Prozess hergestellte nanoskalige Pulver mit direkter Weiterverarbeitung zur Keramik
Die Oberfläche wird während der Solbildung mit entsprechenden Schutzgruppen belegt => Agglomeration lässt sich beim Trocknen kontrollieren
=> solche Systeme eignen sich jetzt für die Nassformgebung

Vorteile des Sol-Gel-Prozesses:

- reine Pulver
- Einbringung von Dotierungen sehr homogen
- Herstellung von amorphen Pulvern möglich, reaktionsfreudig, sinterfähig
- Niedrige Sintertemperaturen
- Fehlerfreie Grünlinge



3 Keramische Verfahrenstechniken

Grundprinzip für alle keramischen Werkstoffe:

Rohstoffe → Formgebung → Brand (Sintern)

3.1 Pulveraufbereitung:

Mahlprozesse:

- Herstellung feiner Pulver
 - möglichst geringe Inhomogenitäten in dem keramische Grünkörper
- Gleichmäßige Verteilung sehr kleiner Kristallitgrößen
 - aus Festigkeitsgründen
- Zerstörung von Agglomeraten von Pulver mit an sich schon sehr feinen Primärpartikel

Mühlen:

- Kugelmühlen
- Scheibenmühlen
- Ringspaltmühlen
- Jetstrahlmühlen

3.2 Brechen

→ Bezeichnung für grobes, mechanisches Zerkleinern von keramischen Massen

3.3 Mahlen

→ Bezeichnung für Zerkleinerung von gebrochenen Massen: bis Körngröße < 1µm

Unterscheidung von:

- A) Trocken-Mahlverfahren
- B) Naß-Mahlverfahren

Naß- wie auch Trocken-Mahlmethode:

	Restkorngröße
Hammermühlen	> 100 µm
Prallmühlen	> 5 µm
Kugelmühlen	> 5 µm
Schwingmühle	< 1 µm
Ultraschall-Zerstäuber	feinst-Pulver < 100 nm

Nachteil Naß-Mahlvorgänge: (Zugabe von Wasser)

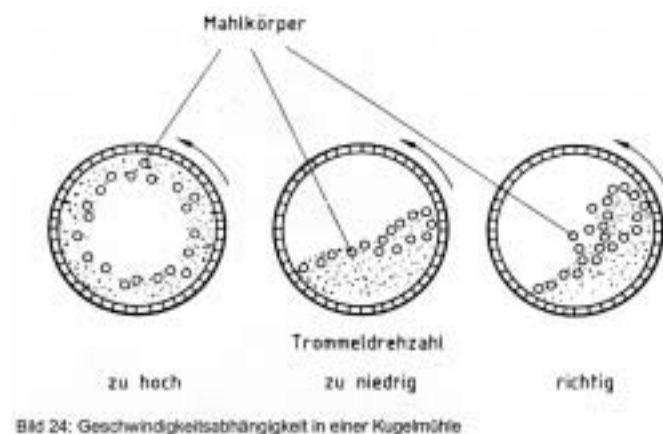
➔ Verunreinigung des Mahlgutes durch Abtragung des Mahlwerks

Abhilfe:

- Zusatz von Additiven, die den Abrieb **abbinden**, die **Agglomeration** verhindern (Bsp. Additive: Kaolinite, hochpolymere Substanzen)
- Anschließende Sichtung (physik. oder chem.) um Abrieb zu separieren

➔ große Mengen Flüssigkeit muss Material wieder entzogen werden

Kugelmühle:



Kugelmühlen werden in der keramischen Technologie am verwendet

3.4 Sichten

➔ Siebverfahren

➔ Sprühtrocknungsverfahren (für Hochleistungskeramik) bei Nassmahlvorgängen

- Einblasen heißer Gase
 - ⇒ rasches Verdampfen der flüssigen Phase
- Sichter (Zusatzeinrichtung) erlaubt Entnahme von Pulvern gleicher Korngröße
- Zusatz von Lösungsmittel die Mahladditive lösen und in Gasphase überführen
 - ⇒ Steigerung der Reinheit des Pulvers

Ziel:

Einstellung einer homogenen Korngrößenverteilung

⇒ Ermöglicht Produktion exakter Grünkörper

3.5 Mischen (noch nachlesen !)

- erfolgt **trocken** oder **nass**
- Nassvermischung erzielt bessere Homogenitäten

3.6 Formgebungsverfahren

- wichtiges Kriterium ist die **Bildsamkeit** :
d.h. das Vermögen einer aufbereiteten Masse unter den jeweiligen Prozessparametern zu geformten Bauteilen umgestaltet zu werden
- Erzielung der **Bildsamkeit**
 - Versatz mit organischen Additiven
 - Versatz mit Wasser
- Kennwerte der **Bildsamkeit**:
Viskosität oder **Zugfestigkeit**

Unterscheidung von:

- Flüssige Formgebung
- Plastische Formgebung
- trockene Formgebung
- Sonderverfahren

3.6.1 flüssige Formgebung

3.6.1.1 Schlickergießen (genauere siehe Skript)

- Aufbereitung je nach Material mit :
 - Saurer Lösung
 - Basischer Lösung
 - Alkoholischer Lösung
 - Additive:
Schutz vor Entmischung und Dichtentrennung aufgrund der Minimierung der WW der Teilchen untereinander

Zu gießfähiger Masse = **SCHLICKER**

- ➔ Gießen der Masse in permeable kapillaraktive Negativ-Form (Gipsform)
 - ⇒ Flüssigkeitsentzug
- ➔ Anreicherung von Feststoffen an der Grenzfläche Form/Schlacker
- ➔ Bildung eines Scherbens (Grünkörper)

➔ **treibende Kraft:**

Verringerung der Oberflächenenergie des Systems durch die Benetzung der Kapillarwände der Form

3.6.1.2 Elektrophorese

➔ Elephantverfahren

- Wanderung von elektrisch geladenen Kolloidteilchen in einem elektrischen Feld
- Die Elektrophorese beruht darauf, dass die Teilchen durch Anlagerung oder Abspaltung von Ionen gegenüber der Flüssigkeit aufgeladen werden

3.6.1.3 Foliengießen (Bandguß, Tape casting)

Bandguß :

- kontinuierliches Verfahren zur Herstellung dünner keramischer, flexibler Folien aus Al_2O_3 oder SiC
- anschließende Sinterung und/oder Laminierung auf anderen keramischen Substraten

Tape Casting:

- Herstellung eines kontinuierlichen keramischen Bandes mit einem Ziehslitten und einer Ziehklinge (= „Doctor blade“)

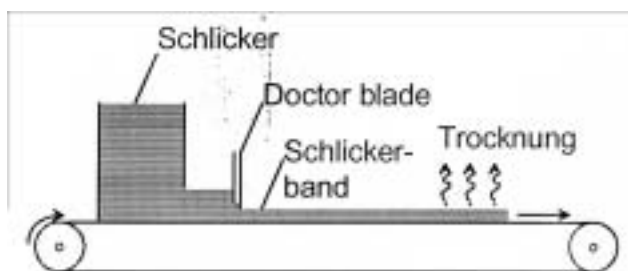


Bild 31: Schema des Foliengießens

3.6.2 Plastische Formgebung

= Extrusion (Strangguß), Spritzguß

→ bildsame Masse = Compound

+

→ **Binder** (organische, oft polymere Komponenten wie Thermoplaste und Wachse) die folgende Bedingungen erfüllen müssen:

- keramische Masse muss erforderliche Fließfähigkeit erhalten
- Binder muss reversibles Erweichungs-/Erstarrungsverhalten zeigen und bei RT eine schnelle und ausreichende Verfestigung gewährleisten
- Binder muss rückstandslos zu entfernen sein (vor oder nach Brennprozess) um Verunreinigung des Produkts zu vermeiden

→ Herstellung hochdetaillierter keramischer Bauteile (Extrusion oder Spritzguss)

→ bildsames Granulat wird unter hohem Druck und Temperatur durch Öffnung gepresst

3.6.3 Trocknung

→ mit Schrumpfung verbunden

Begründung: - Wasser zw. Teilchen verschwindet
- wegen Kapillarkräften zw. den Partikeln Annäherung

→ Gefahr des Verziehens des Grünlings

Gegenmaßnahme: - Kontrollierte Trocknung

3.6.4 Trockene Formgebung

→ Reibung spielt entscheidende Rolle

⇒ keine homogene Dichteverteilung
in der Nähe des Pressstempel ist die Dichte größer als am anderen Ende

⇒ keine komplexen Formen

→ Verbesserung: Zusatz von Presshilfsmitteln

a) Verfestigende Mittel:

- Erzielung hoher Grünfestigkeiten
 - Erhöhte Reibung
- ⇒ Gefahr unterschiedlicher Gründichten

b) Gleitmittel:

- höhere Gründichte
- niedrigere Grünfestigkeit

3.6.4.1 Trockenpressen

= Verdichtung keramischer Pulver mit Feuchtigkeitsgehalten $< 0,8\%$

- Einachsige Druckbelastung
- Druckinduziertes Verschweißen der Teilchen

Drei Etappen:

1. Umordnung durch Abgleiten der Teilchen (Pressdruck < 10 MPa)
2. fortschreitende Teilchenagglomeration => Verdichtung
plastische Teilchenverformung
Zerbrechen, Zertrümmern von Primärteilchen
⇒ **Anstieg der Packungsdichte**
3. kaum noch Teilchenbewegung
Verdichtung / Verschweißung der Teilchen
⇒ **Festkörper**

Additive:

- ➔ Optimierung des Preßlings
- ➔ Einstellung einer ausreichenden Gründichte

Effekte: (siehe Skript)

- Erniedrigung der Teilchenhaftung (Wasser) zur Erstellung einer hohen Rohdichte
- Erhöhung der Teilchenhaftung (Tetraäthylenpentamin TAPA) zur Einstellung einer speziellen Rohdichte bei hohem Pressdruck
- Gitteraufweitung der Teilchen

3.6.4.2 kaltisostatisches Trockenpressen

- ➔ Druck wirkt allseitig gleichförmig auf das Material
- ➔ Druckmittel: Flüssigkeiten, Gase, Elastomere
- ➔ Trennung Material / Druckmittel mittels elast. Formenhülle
- ➔ Keine Unterteilung des Pressverlaufs in 3 Bereiche möglich, da Druckverluste durch äußere Reibung minimal
- ➔ Keine Presstexturen da innere Reibung in allen Richtungen wirkt

Vorteile:

- Verwendung von Granulaten mit bis zu 2,5 % Restfeuchte möglich
- Trocknungsschritte können entfallen
- Hohe Verdichtung $> 99\%$
- Gleichmäßige Verdichtung (evtl. keine Additive)

Nachteil:

- starke Volumenänderung

3.6.4.3 heißisostatisches Trockenpressen

- ➔ Preßlinge werden Edelgasatmosphäre ausgesetzt (bis > 2000 °)
- ➔ bis jetzt Pressvorgang von Sintervorgang getrennt
hier: Temperatur ausreichend für gleichzeitiges Sintern

Vorteil:

- hohe Enddichten, weitgehende Porenfreiheit
- ➔ Druck kann nur über Gas übertragen werden
- ➔ Grünkörper muss bis zu einer geschlossenen Porosität vorgesintert werden. Bei offener Porosität Erzeugung eines Gegendrucks im Grünkörper => Druck nutzlos dann heißisostatisches Trockenpressen
 - ⇒ Hohe Packungsdichten
 - ⇒ Porenminimierung

3.6.4.4 Colloidal Pressing

- ➔ Prozess bei dem äußerst feine keramische Partikel erzeugt werden (Bsp. Über Sol-Gel Prozess) und **direkt** zu einem Formgebungsprozess eingesetzt werden
- ➔ Teilchengröße ca. $0,1 \mu\text{m}$
 - ⇒ keine lange Lagerung möglich da ansonsten Teilchen agglomerieren

3.6.5 Beschichtungsverfahren

3.6.5.1 Thermische Spritzverfahren: Flamspritzen

- mit Acetylen-Sauerstoffflamme (3160 °C) werden keramische Pulver aufgeschmolzen, und mit Druckluft auf das zu beschichtende Substrat geschleudert
- Partikelgeschwindigkeit ca. 50 m/s
- Auftragsleistungen von 1 – 2 kg/h
- Schichtdicken von 150 – 250 µm
- Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten:
 - Al₂O₃-TiO₂
 - Cr₂O₃- TiO₂

3.6.5.2 Thermische Spritzverfahren: Plasmaspritzen

- in Plasmabrenner wird feines keramisches Pulver eingestreut
- Erhitzung des Pulvers
- Pulver wird auf Oberfläche des Substrats geschleudert

- ⇒ sehr schöne, allerdings nur selten dichte keramische Beschichtung

- Gleichstrom-Lichtbogen erzeugt kontinuierlichen Plasmastrom mit etw. 20000K
 - Explosionsartige Volumenausdehnung des Plasmas beim Erhitzen
 - ⇒ Hohe Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse

 - aufgeschmolzene Spritzzusatz gelangt mit bis zu 450 m/s auf das Substrat
 - am weitesten verbreitete keramische Beschichtungsverfahren

Anwendungen für thermische Spritzverfahren :

- hochverschleißfeste u. korrosionsbeständige Schichten bei
 - Maschinenbau
 - Chemische Industrie
 - Papierindustrie
 - ...

3.6.5.3 CVD-Verfahren: (chemical-vapor-deposition)

- ebenfalls Einsatz bei Beschichtung von Substraten mit keramischen Materialien
 - ⇒ sehr gleichmäßig, dünne Beschichtungen
- gasförmige Reaktanten (Silane, verdampfte Salze) werden durch Temp. miteinander zur Reaktion gebracht
- Niederschlagung der entstehenden Partikel auf kühlere Substrate
- Plasmaunterstütztes CDV-Verfahren : PACVD (Plasma-Assisted-...)
- Niederschlagung der entstehenden Partikel auf **nicht** kühlere Substrate
 - ⇒ Herstellung keramischer Pulver mit besonderen Eigenschaften

3.6.5.4 Sol-Gel-Beschichtung

- Herstellung viskoser Zwischenprodukte die zu Beschichtungszwecken eingesetzt werden
- Auftragung komplexer Systeme möglich
- Temperatur liegt deutlich unter der klassischer Hochtemperaturprozesse

Bsp.:

- Aluminiumsilikat (Mullit):
 - gute Korrosionsschutzeigenschaften für Metalle da hoher Schmelzpunkt und chemische Stabilität
- Al_2O_3 :
 - die meisten Verfahren beruhen auf der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten
 - Probleme:
 - Unterschiedliche Hydrolyse- u. Polykondensationsgeschwindigkeiten
 - Hohe Brenntemperatur von α - Al_2O_3
- elektrokeramische Materialien (BaTiO_3 , PZT, PLZT)

4 Keramische Werkstoffe

4.1 Aluminiumoxid

4.1.1 Vorkommen

- macht etwa 25% (Massenanteile) der Erdkruste aus
- kommt sehr selten rein vor, meist in Form von Tonmineralien ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – Schichtstrukturen)

Eigenschaften:

- einzig stabile Al_2O_3 -Modifikation:
 - α - Al_2O_3 (Korund)**
 - rhomboedrisch
 - Dichte $3,99 \text{ g/cm}^3$
 - Härte 9
 - E-Modul : 400 N/mm^2
 - Th. Ausdehnungskoeff. $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-6}$
 - γ - Al_2O_3**
 - kubisch
 - oberhalb $450 \text{ }^\circ\text{C}$ aus $\text{AL}(\text{OH})_3$

- $>1200^{\circ}\text{C} \Rightarrow \gamma\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Transformation}$
- Dichte $3,65\text{ g/cm}^3$
- Th. Ausdehnungskoeff. $6,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-6}$

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

- Restgehalte an Alkalioxid : Na_2O
- hexagonal
- Dichte $3,31\text{ g/cm}^3$
- Th. Ausdehnungskoeff. $4,0 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-6}$
- Elektrisch leitfähig

- kristalline Aluminiumoxidhydratphasen entstehen schon aus wässrigen Al-Salzen

Bsp.: Ausfällen im Neutralbereich:

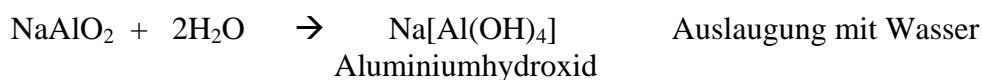
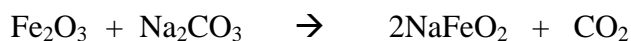
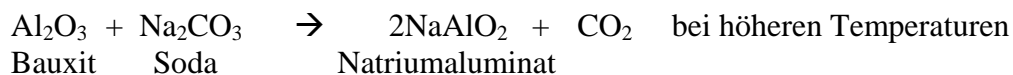
- $T < 70^{\circ}\text{C}$: **Bayerit** $\text{Al}(\text{OH})_3$
- $T > 70^{\circ}\text{C}$: **Boehmit** $\text{Al}(\text{OOH})$

- Volumenzunahme bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ kann bei technische Anwendungen im alkalischen Bereich zu Schwierigkeiten führen

4.1.2 Herstellung von Aluminiumoxid

- zwei wichtige Verfahren
- Herstellung aus Bauxit (Les Beaux aus der Provence, Lagerstätte)
= $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Bauxit ist i.R. stark mit Fe_2O_3 verunreinigt

4.1.2.1 Trockenverfahren



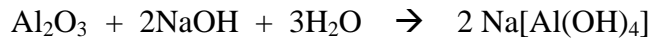
- Aluminiumhydroxid wird verdünnt und bekommt Impfkristalle zugesetzt
 \Rightarrow beginn der Kristallisation der wasserhaltigen Aluminiumoxidphase (am isoelektrischen Punkt)

4.1.2.2 nasschemische Verfahren

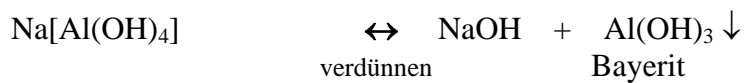
„Bayer-Verfahren“:

Bauxit wird mit Natronlauge zur wasserhaltigen Natriumaluminat-Phase umgesetzt

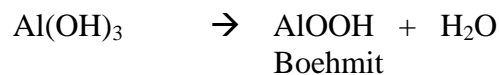
- Mahlen des Minerals Bauxit und anschließender Rohraufschluß mit konzentrierter Natronlauge bei 250 °C, 40 bar:



- Impfen + Abkühlung < 90°C: Kristallisation von Bayerit



- Ausf\u00e4llung von Aluminiumhydroxid
Wasserentzug => Boehmit Pulver



Dann Calcinieren des Boehmit bei 1200 – 1300 °C => α - Al_2O_3

Sol-Gel-Prozess: (Barringer und Bowen)

- ➔ in einem kontinuierlichen Reaktor wird Aluminiumalkoholat in Ethanol zugegeben mit Wasser versetzt und verr\u00fchrt
- ➔ Entstehung gleichm\u00e4\u00dfiger Teilchen
- ➔ Sedimentation u. Klassierung der Teilchen
- ➔ Formgebung mittels „Colloidal-pressing“

Kornwachstum von Al_2O_3 :

- kleine K\u00f6rner wachsen auf Kosten von gr\u00f6\u00dferen K\u00f6rnern durch z.B. Diffusion von Al_2O_3 durch die Grenzfl\u00e4chen
- Magnesiumoxid in Grenzfl\u00e4chen behindert Grenzfl\u00e4chendiffusion
⇒ Kornwachstum behindert
- Abh\u00e4ngigkeit von der Temperatur

Sinterprozess von Al_2O_3 :

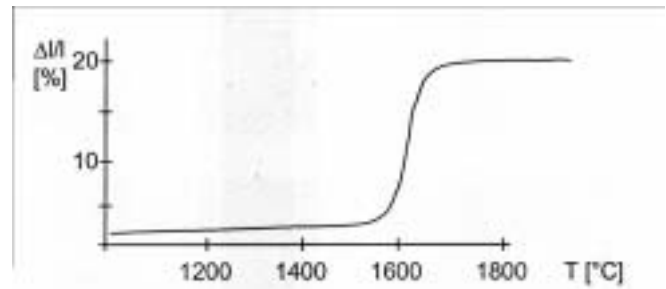
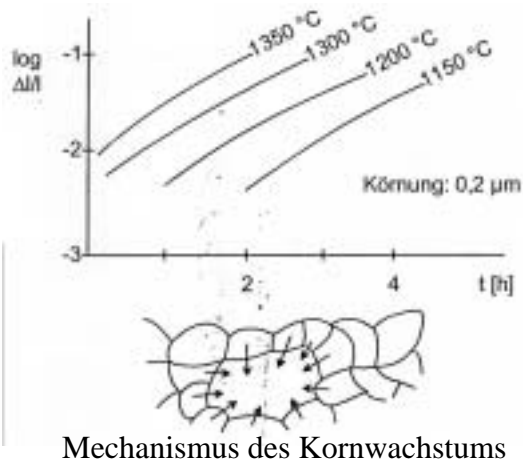


Bild 39: Sinterkurve von gepreßtem Al_2O_3

⇒ **Sinterprozess ist bei 1600 °C stark beschleunigt**

$\Delta l/l$ = lineare Schrumpfung

4.1.2.3 Kristallstruktur von Korund

- ➔ rhomboedrisch (= trigonal)
- ➔ senkrecht zur $\langle 0001 \rangle$ Richtung sind dichtest gepackte O-Ebenen gestapelt

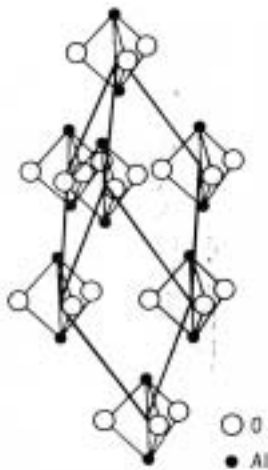


Bild 41: Struktur von Korund

4.1.2.4 Eigenschaften von Al_2O_3

Werte gelten für $>99,5$ Gew.% Al_2O_3 :

- ➔ Biegefestigkeit mit 400 N/mm^2 recht groß
- ➔ hoher E-Modul von 400 GN/mm^2
 - ⇒ sehr spröder Körper
- ➔ günstige thermische Ausdehnung
 - ⇒ geringe Temperaturwechselbeständigkeit

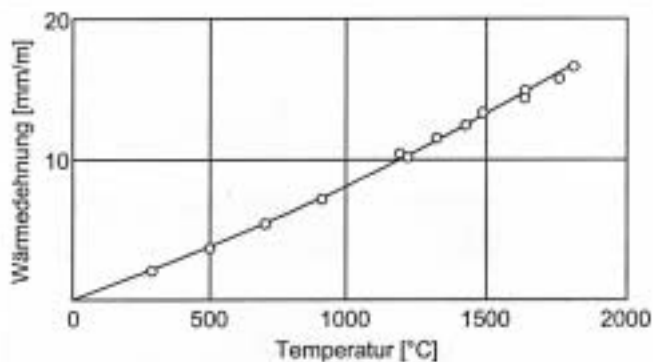


Bild 42: Thermische Ausdehnung von Sinterkorund

- ➔ E-Modul beginnt schon weit unterhalb des Schmelzpunktes abzunehmen
Wegen früh erweichenden Korngrenzenphasen
- ➔ E-Modul ist anisotrop
- ➔ ähnlich wie E-Modul verhält sich die Zugfestigkeit
 - ⇒ Aluminiumoxidwerkstoffe sind oberhalb von 1000°C nur mit Vorsicht einzusetzen

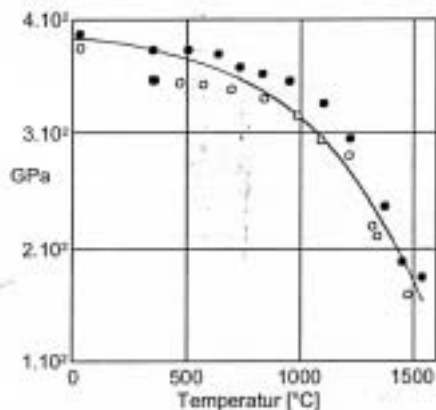


Bild 43: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von Sinterkorund

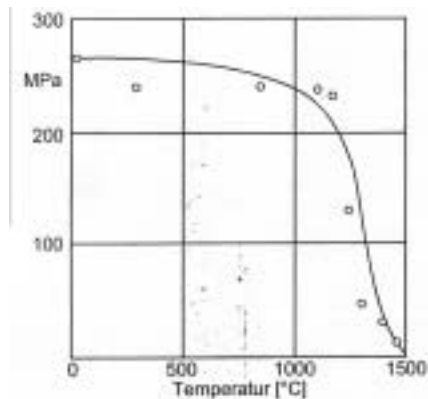


Bild 44: Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit von Sinterkorund

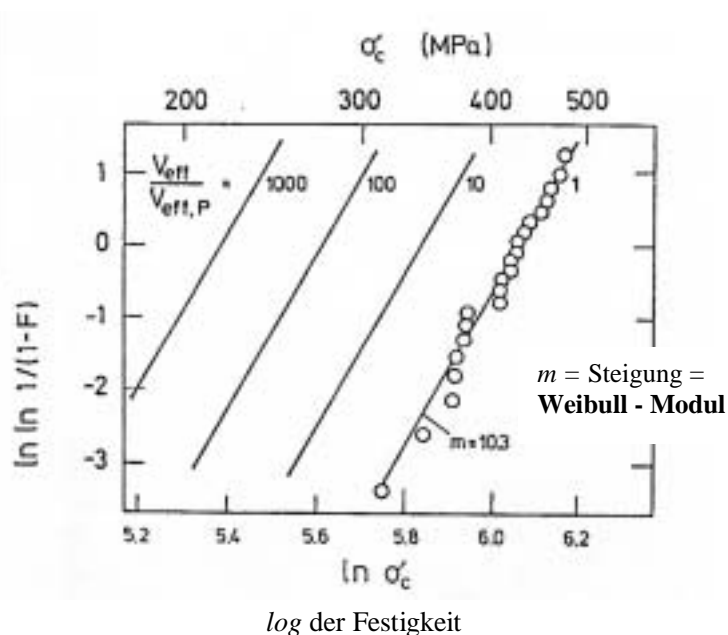
4.1.2.5 Allgemeine Betrachtungen zur mechanischen Festigkeit von keramischen Materialien am Beispiel von Al_2O_3

- ➔ mech. Eigenschaften von Aluminiumoxid hervorragend
Dichte : $\sim 3,99$ (Stahl ~ 8)
Härte + Zugfestigkeit besser als bei Stahl
- ➔ extremer Schwachpunkt : Bruchzähigkeit
 $\sim 5 \text{ MPa}\cdot\text{M}$ (Stahl > 100)
- ⇨ Al_2O_3 hat keine Reserve, d.h. wenn aus irgendeinem Grund ein Riss auftritt, gibt es relativ schnell überkritisches Risswachstum
⇨ Katastrophaler Bruch
 - ⇨ Al_2O_3 wird im Maschinenbau nur wenig verwendet aber Trend der Fehlerausmerzung

Weibull – Verteilung:

- ➔ Risse treten an Fehlern in der Keramik auf
- ➔ Fehler sind z.B. Poren, die beim Sintern nicht verschwinden, Agglomerationen oder Fremdpartikel
- ➔ Je größer die Fehler desto kritischer
- ➔ **Fehler weisen Verteilung auf : Weibull – Verteilung**
Existenz einer mittleren Fehlergröße (größere u. kleinere Fehler werden seltener)

Prozentuale Anteil einer best. Festigkeitsgruppe bei einem statistischen Versuch



- ➔ Weibull – Modul definiert die Breite der Festigkeitsverteilung

- bei Festigkeit von 300 MPa von Al_2O_3 hat eine Vergrößerung des Bauteilvolumens um den Faktor 10 einen Abfall der Festigkeit auf 79 % zur Folge

4.1.2.6 definierte Rissbildung

Mikrorisse:

- Riss dessen Spannungsenergie die Festigkeit des Materials kaum beeinflusst
- Richtung der Mikrorisse wahllos verteilt
 - ⇒ entstehender Riss wird verteilt
 - ⇒ Rissenergie wird vernichtet

Erzeugung von Mikrorissen:

- Einbringung von Partikeln mit nicht angepasstem Ausdehnungskoeffizient
- ⇒ Spannungen
 - ⇒ Mikrorissbildung
- Bsp. Quarzkörner die bei 573 °C den sog. **Quarzsprung** machen (= Volumenschwund wegen Phasentransformation)

4.1.2.7 Dispersionskeramiken

= zweite Phase ist in der Ersten dispergiert

- Verstärkung der Keramik durch:
- Partikel
 - Fasern
 - Whiskern (Nadelförmige Einkristalle mit Längenverhältnis von 20 bis 1000)

Mechanismus der Rissstoppung:

- *Partikel, Fasern, Whiskers* : wirken rissablenkend
- *Fasern, Whiskers*: können aus Matrix herausgezogen werden
 - ⇒ Spannungsenergie wird in Reibungsenergie umgewandelt
 - ⇒ Riss kommt wegen Energiemangel zum Stillstand
 - = **Energiedissipationsmechanismus**

Ziel:

- Verminderung der Sprödigkeit

- Bsp.: 15 % fein dispergierte Zirkondioxid – Phase in Al_2O_3 (ZSA)
 - ⇒ Festigkeit geht von 300 auf 600 MPa hoch
 - ⇒ ZSA Maschinenbau tauglicher Werkstoff

4.1.2.8 Sinterhilfsmittel

- Al_2O_3 sintert durch Volumendiffusion aber erst oberhalb 1600°C (technisch bei $1700 - 1800^\circ\text{C}$) mit nennenswerter Geschwindigkeit
- Sintergeschwindigkeit hängt von Korngröße und dem Gefüge ab

Verbesserung:

- Zusatz von Magnesiumoxid aber auch Calciumoxid
 - ⇒ Umwandlung in Flüssigphasenmechanismus
- Mg wirkt auch noch als Kornwachstumsbremse

4.1.2.9 Anwendung

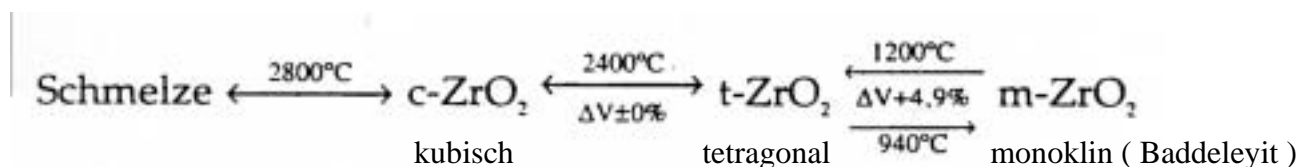
- Schneidkeramiken
- Extrusionsdüsen
- Sensoren
- Biokeramische Anwendung (bsp. Hüftgelenkersatz)

4.2 Zirkonoxid

Vorkommen in der Natur:

- ZrO_2 als Baddeleyit
- ZrSiO_4 als Zirkonsilicat

3 Modifikationen von ZrO_2 existieren:



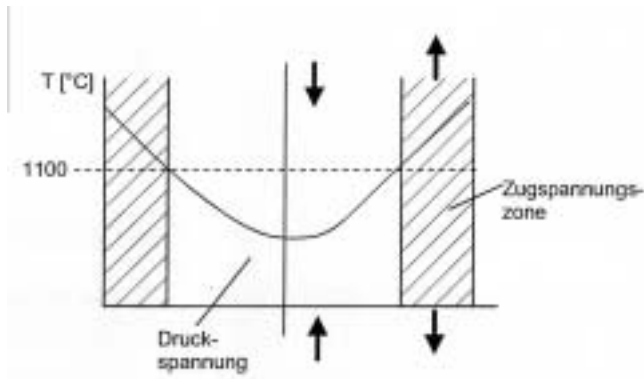
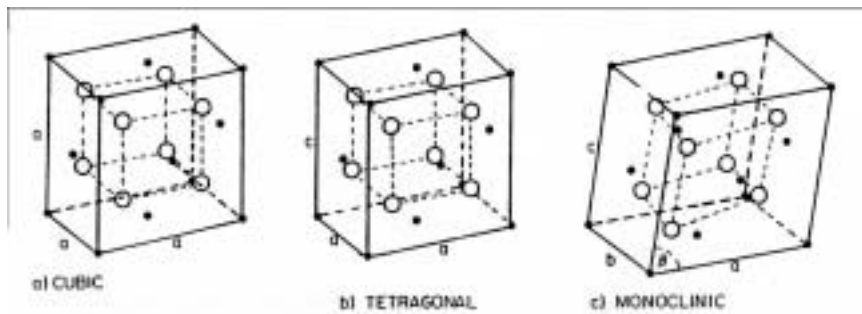


Bild 48: Temperatur und Zugspannungsverlauf von ZrO_2 -Keramiken

Volumensprung bei $m \leftrightarrow t$ Umwandlung hat starke Auswirkungen auf Bauteile

→ Einheitszellen sind sehr ähnlich



→ zwischen $m-ZrO_2$ und $t-ZrO_2$ existiert existiert **martensitische Umwandlung** mit Volumendifferenz von 4,9 %

→ tetragonale und kubische Zelle haben gleiches Volumen

→ **chem. Bindungstyp:** überwiegend (~ 67 %) heteropolar

→ $t-ZrO_2$ und $c-ZrO_2$ sind Hochtemperaturmodifikationen (HT-Phasen)
- lassen sich nicht durch Abschrecken erhalten

Konservierung der HT-Phasen auf RT:

- Zulegieren von Y_2O_3 , CaO , MgO
- Prinzip : Einbringung von Leerstellen

Fausregel:

- je mehr Leerstellen existieren, desto eher sind HT-Phasen zu konservieren
- Diffusionswege der Anionen, die die Leerstellenkonz. ausgleichen wollen, werden zu lang

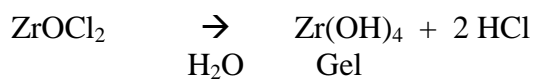
Spezielle Gefüge durch gezieltes Tempern :

Tempern = Wärmebehandlung zur Herabsetzung von Eigenspannungen

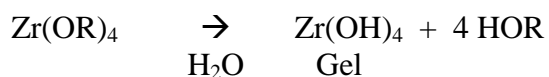
1. c-ZrO₂ oder FSZ (full stabilized zirconia)
 - macht 90 % der Jahresproduktion aus
 - Anwendung : Schmuckimitation
2. PSZ (partially stabilized zirconia)
 - Herstellung durch Glühung im Zweiphasengebiet (t-/c-ZrO₂)
 - Gefüge besteht überwiegend aus t-ZrO₂ mit c-ZrO₂ Matrix
 - Anwendung: Konstruktionskeramik, Ionenleiter
3. t'-ZrO₂ (übersättigter Mischkristall)
 - Herstellung durch Abschreckung aus t-/c-ZrO₂ – Zweiphasengebiet
 - t'-ZrO₂ weist ferroelastisches Verhalten auf
 - Anwendung: Konstruktionskeramik
4. t-ZrO₂ :
 - wegen nicht ausreichender Stabilisierung nicht zu erhalten

Sol-Gel-Prozess:

a) Reaktion von löslichen Zr⁴⁺- Salzen z.B. ZrOCl₂



b) Reaktion aus Zirkonalkoholaten:



4.2.1 Eigenschaften von Zirkonoxid

- thermischer Ausdehnungskoeffizient:
 $10,8 * 10^{-6}$
⇒ temperaturschockempfindlich

Dispersionskeramik :

- ➔ PSZ Keramik
- ➔ es gelingt kubische Phasen zu stabilisieren und dort tetragonale Ausscheidungen zu erzeugen
- ➔ martensitische Umwandlung von t -> m durch Spannung

⇒ m-Phase wirkt bruchabsorbierend

Daten von PSZ:

ρ : 5,6 g/cm³
 σ_B : 200 – 800 MPa
 K_{IC} : 8 – 10 MPa/m
 α : $\sim 10^{-7}$

⇒ teilstabilisierte Zirkonoxide sind wesentlich temperaturwechselbeständiger als vollstabilisierte

Anwendungen:

- Versuchsweise für Zylinderköpfe und Ventile

Thermische Eigenschaften:

→ ZrO₂ hat geringsten Wärmeleitungskoeffizient aller kristallinen Werkstoffe

Optische Eigenschaften :

→ es lassen sich großtechnisch vollständig transparente ZrO₂-Einkristalle herstellen
⇒ Schmuckindustrie, opt. Linsen

4.3 Hafnium-Thoriumoxid

- ähnliche Eigenschaften wie ZrO₂
- besitzt Festpunkt von 3220 °C
⇒ Einsatz für Kernbrennelemente
- Sinterhilfsmittel hier unbedingt notwendig zur Herstellung dichter Körper

Mit 0,5 % CaO (Massenanteile) lässt sich Thoriumoxid bei 1800 °C sintern

4.4 Magnesiumoxid

→ Gewinnung:

- aus Magnesiumcarbonat: Magnesit MgCO_3
- Dolomit: $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$
- Als Nebenprodukt der Kalisalzverarbeitung kann Magnesiumhydroxid ausgefällt werden

→ Gewinnung:

Hochreines MgO -Pulver erhält man durch Fällung von MgCl_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus Kalisalzgewinnung oder Seewasser mit anschließender Glühung

→ Phasen/Eigenschaften:

- kubisch
- Härte: 7
- Dichte $2,8 \text{ g/cm}^3$

→ Anwendung:

wichtiges Sinteradditiv für Al_2O_3 – Sinterung

4.5 Berylliumoxid

→ sehr gute Wärmeleitfähigkeit

- ⇒ Nutzung in E-Technik zur Wärmeabfuhr
- ⇒ Ist in der Wärmeleitfähigkeit Al_2O_3 überlegen

→ aber: **hohe Toxizität**

- ⇒ keine weite Verbreitung

4.6 Titanate

→ Di- oder Ferroelektrika (wie Niobate oder Tantalate)

→ *Kennzeichen:*

Einfluss von elektr. Feldern führt zu einer Feldlinienverdichtung im Innern

Grund:

Elektronenpolarisation ist Ionenpolarisation überlegen

→ hat als keramischer Werkstoff keine übermäßig Bedeutung

Unterscheidung zwei verschiedener Typen von Ferroelektrika:

4.6.1 Ordnungs – Ferroelektrika

- innerhalb der Curie – Temperatur T_C ordnen sich Dipole an **die schon oberhalb der Curie Temperatur vorhanden sind**
- Curie – Temperatur: Temperatur ab der Ferroelektrizität verschwindet

4.6.2 Verschiebungs – Ferroelektrika

- Oberhalb T_C besitzen diese keine Dipole
- Unterhalb T_C bilden sich eigenfeldinduzierte Dipole, die sich dann ebenfalls ordnen

4.6.3 Strukturen

- In Titanaten bildet das TiO_4 – Tetraeder die zentrale Struktureinheit
- TiO_2 hat auch Bedeutung in **Mischoxidkeramiken**
 - **Bariumtitanat**
 - Strontiumtitanat
 - Bleititanat
- TiO_2 hat auch Bedeutung in **Mischtitanaten**
 - **Bleizirkontitanat PZT**
 - **Bleianthanzirkontitanat PLZT**

Strukturen von Calciumtitanat, Rutil und Bariumtitanat:

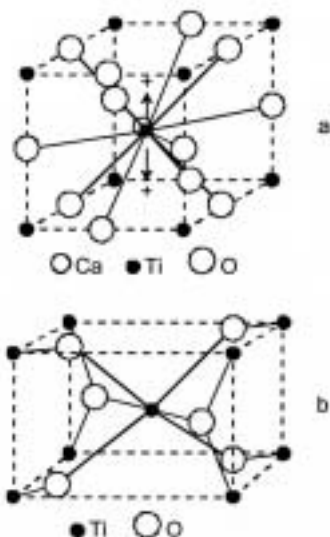


Bild 52: Strukturen von $CaTiO_3$, (a) und Rutil (b)

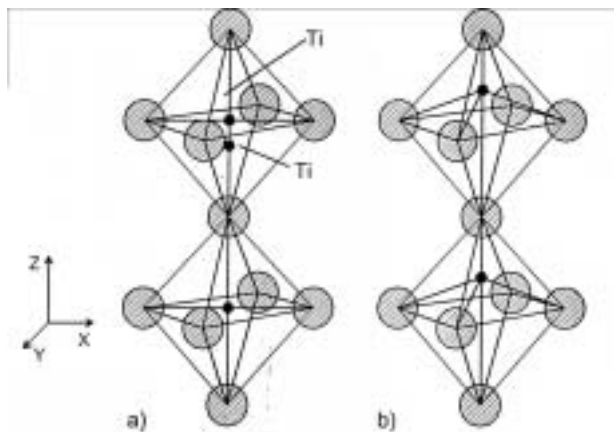


Bild 53: Struktur von BaTiO₃

4.6.4 Werkstoffe auf der Basis von TiO₂

120°C 1460°C
 γ -Phase <-> β -Phase <-> α -Phase
tetragonal **kubisch** **hexagonal**

- **Hauptstrukturelement:** polarisierbare Ti-O Ketten
- Bariumtitanate können als **PTC** – Leiter (positive temperature coefficient) hergestellt werden und dort temperaturabhängig elektrische Ströme schalten

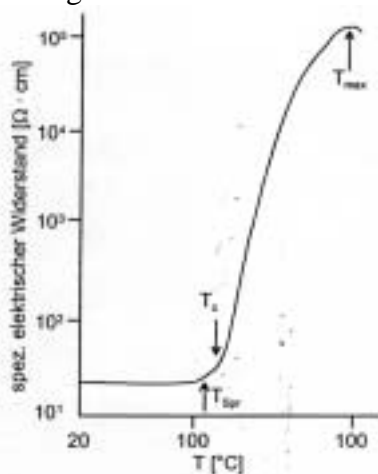


Bild 55: PTC-Verhalten von BaTiO₃-Keramiken

Sprunghafter Widerstandsanstieg in der Nähe der Curie Temperatur

- ➔ Veränderung des PTC – Verhaltens durch Dotierung
 - ⇒ Curie-Temperatur ändert sich von 20°C bis 350°C

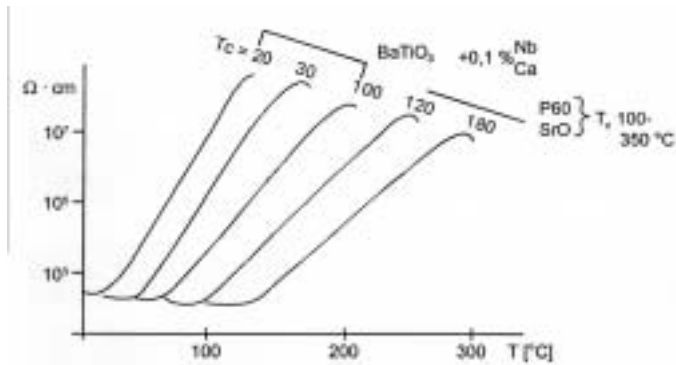


Bild 56: PTC-Verhalten von BaTiO₃-Keramiken als Funktion der Curie-Temperatur

4.6.4.1 PZT – Keramiken

- ➔ PZT (PbZrTiO₃) ist Titankeramik auf Perwoskit-Struktur
- ➔ Vorkommen in drei Modifikationen

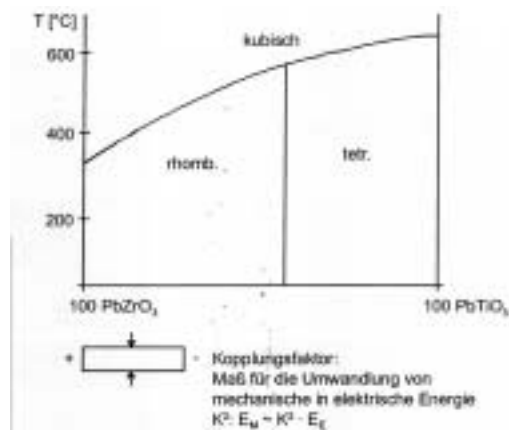


Bild 57: PZT-Phasen und Piezo-Effekt

- ➔ Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation in Abhängigkeit von äußerer Spannung (piezoelektrisch)
 - ⇒ Herstellung von Zündelementen
 - ⇒ Hochspannungswandler
- ➔ Piezoeffekt wurde bei Quarz erstmals entdeckt und wird dort zur Stabilisierung der Ganggenauigkeit von Uhren verwendet

4.6.4.2 PLZT

- ➔ Herstellung transparenter Formkörper durch Heißpressen
- ➔ Curie-Temperatur sinkt dabei mit steigendem Lanthangehalt
- ➔ optische Durchlässigkeit von 370 nm bis 6 μm

4.6.4.3 Herstellung der Materialien

➔ Pulverprozesse :

- Verlaufen über Oxide und Carbonate + Sintern => entspr. Keramik
- bedeutendste Prozess zur Herstellung von Bariumtitanaten
- bei PZT wegen der Flüchtigkeit von Blei besondere Vorsicht geboten
technisch: In Bleiatmosphäre sintern, um Bleiverlust in Grenzen zu halten

➔ Sol-Gel Prozesse:

- deutlich niedrigere Sintertemperaturen (Vorteil)
1200-1300 °C bei PZT über Oxidpulver, 900 – 1000 °C bei Sol-Gel
- Zentrales Ausgangsmaterial: Titanalkoholate
+ Andere Komponenten in Form von Salzen

4.7 Mehrkomponentenoxide

4.7.1 Mullit

- orthorhombisch
- Zwei Arten:
 - Einermullit (Primärmullit) $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 - Zweiermullit (Sekundärmullit) $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- Erst seit jüngster Zeit Konstruktionswerkstoff
- nadelförmige Struktur
 - ⇒ Stabilitätsfaktor während des Brennens beim Auftreten von Schmelzphasen
- bildet verfilztes Gefüge
- häufiger Bestandteil von Keramiken da sich in vielen Systemen aus tonmineralen (Alumoschichtsilicate) beim Brennen Mullitphasen bilden
 - ⇒ sorgen für den „Stand“ von Porzellanen
- als **Dispersionskeramik** wirkt sie nicht als solche, da Bindung zur Matrix fest
 - ⇒ keine Rissablenkung
 - ⇒ keine Energiedissipation durch Ausziehen

Herstellung:

- Nach den üblichen Regeln der keramischen Verfahrenstechnik oberhalb 1300 °C
- **Wichtig:** feine, homogene Mischung der Ausgangsoxide sonst separate Al_2O_3 – Phasen (kann dann erst oberhalb 1500 °C zu Mullit umgesetzt werden)

Nutzung :

- als Hochleistungswerkstoff

4.7.2 Tonerdewerkstoffe:

- SiO_2 – Anteil > 20 Gew.- %

- ➔ Weitere Komponenten: K_2O und Al_2O_3
- ➔ Maßgebend für auftretende Phasen: Dreistoffsystem: (siehe Skript)

Ton <-> Feldspat <-> Quarz

➔ **Wichtigstes Unterscheidungskriterium:**

- je weniger Schmelzphase vorhanden, desto poröser der Scherben
- gängigstes Flussmittel zur Erzielung hoher Schmelzphasenanteile: Feldspat
- Homogenität des Scherbens:
 - Gefügeelemente $> 0,1$ mm => Grobkeramik
 - Gefügeelemente $< 0,1$ mm => Feinkeramik

Steingut:

Ausgangskomponenten für die Herstellung von Steinguterzeugnissen sind:

- Kaoline, weißbrennende, tonerdenreiche Massen
- Quarz
- Flussmittel, wegen der definitionsmäßig gegebenen Porosität nur geringe Mengen, oft Feldspat, CaO, Dolomit, Magnesit, Talk

➔ nach dem Brennen ist der poröse Scherben durch Glasurieren abzudichten

Rohstoff bzw. Glühtemperatur	Feldspatsteingut	Gemischtes Steingut	Kalksteingut
Ton und Kaolin	40 bis 55	45 bis 50	40 bis 55
Quarz	42 bis 55	42 bis 48	40
Feldspat	3 bis 5	1 bis 3	-
Kalk	-	5 bis 7	5 bis 20

Formgebung: je nach Feuchtigkeitsgehalt des Roh-Scherbens

- drucklose Gießverfahren (Schlickerguß), 30 – 40 % Wasser
- Modellieren, Freidrehen, 20 – 30 % Wasser
- Rollerverformung mit Wärme, 15 – 20 % Wasser
- Strangpressen, 15 – 20 % Wasser
- Spritzguß, 10 – 20 % Wasser

Thermische Behandlung: meist zweistufig

1. Glühbrand – 1200 °C
 - ➔ im Tunnelofen:

Brenngut wird palettenweise durch heißere Zonen im Ofen gefahren. Die Fahrgeschwindigkeit regelt die Temperungszeiten

2. Glattbrand – in oxidierender Atmosphäre ca. 100 °C unter Glühbrandtemperatur
- Prozess der Glasuriers:
- Dieser Schritt ist aufgrund der Porosität (bis 25 Vol.-%) zur Abdichtung des Scherbens notwendig
 - Einbringung von Druckspannungen zur Vermeidung von Haarrissen

Eigenschaften, Anwendung:

- Wasseraufnahme des Scherbens
- ⇒ Gefüge wird gedehnt
 - ⇒ Zugspannungen in der Glasur
 - ⇒ Feuchtigkeitsdehnung (FD)
- FD tritt bei allen porösen keramischen Werkstoffen auf
- bei Steinguterzeugnissen:
Abnahme der FD mit steigender Brenntemperatur und
Abnahme der FD bei steigendem Verhältnis von Erdalkalien zu Alkalien
- Anwendungsbeispiele:
Terrakotta (Blumentöpfe), Fayencen, Ofenkacheln, Geschirr ...

Steinzeug:

Ausgangskomponenten:

- wird aus speziellen dichtsinternden Steinzeugtonen im Tunnelofen hergestellt (System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$)
- Flussmittel:
Feldspat, Basalt, Porphyr
- Sonderzuschläge:
Quarzgut, Schmelzkorund, SiC, Si => Maßschneiderung dritter Eigenschaften

Zusammensetzung des gebrannten Gefüges:

25 - 55 Gew.-% Glasphase ; 25 - 50 Gew.-% Quarz u. Cristobalit ; 15 – 35 Gew.-% Mullit

Formgebung: analog Steingut

Thermische Behandlung:

- Dichtsintern bei etw. 1200 °C in einem breiten Sinterintervall von 200 – 300 °C
- Temperatursteuerung muss sorgfältig durchgeführt werden da:
 - Quarz u. Cristobalid wiesen rekonstruktive Umwandlungen auf
- Glasurieren: Salzglasur
 - kurz vor der Sintertemperatur eingebrachtes NaCl reagiert auf der Oberfläche zu $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – Schmelze die beim Abkühlen glasartig erstarrt
 - durch Fe_2O_3 – Gehalt kann die Farbe variiert werden

Eigenschaften, Anwendung:

- gute chemische Beständigkeit gegen Säuren
 - ⇒ Einsatz als Abwasserkanalisation-Werkstoff u . chemisch – technische Keramik
- Steigerung der Laugenbeständigkeit durch BaCO_3
- Sanitärkeramik, Bodenfließen

Porzellane:

- Charakterisierung: völlig dichter weißer Scherben
- Unterscheidung: Hart- und Weich Porzellan

Hartporzellan:

- besteht aus: 50 Gew.-% Kaolin
25 Gew.-% Quarz
25 Gew.-% Feldspat
= Bottger-Porzellan
- Brenntemperatur: 1400 °C

Weichporzellan:

- besteht aus: bis 40 Gew.-% Feldspat
 - ⇒ Erhöhung des Anteils der Schmelzphase
 - ⇒ Erniedrigung der Brenntemperatur
- ⇒ traditionelles China Porzellan

Formgebung: analog Steingut und Steinzeug

Thermische Behandlung:

- während Brennvorgang nimmt Gehalt von Quarz und Feldspat immer mehr ab
 - ⇒ Gefüge aus Glasphase und etwas Mullit, Quarz löst sich zum größten Teil auf

Eigenschaften:

- Transparenz:
 - Transmissionsgrad liegt bei Porzellanen zw. 2 – 10 %
 - Er wird herabgesetzt durch:
 - Erhöhung des kristallinen Anteils
 - abnehmender Korngröße (Vergrößerung der Oberfläche der Korngrenzen)
 - steigender Porenanzahl von kritischer Größe

 - er wird heraufgesetzt durch:
 - Verwendung von Gangquarzen und pegmatitischen Quarzen (raschere Quarzauflösung als Quarz – Sand)

- mech. Eigenschaften:
 - $E = 76 \text{ GPa}$
 - $G = 32 \text{ GPa}$
 - $K_{IC} = 1,26 \text{ MPa/m}$

- Erhöhung der Festigkeit:
 - Steigerung oder Verminderung des Quarzgehaltes von 25 Gew.-%

- Quarz kann zerstört werden durch die starken Unterschiede in der thermischen Ausdehnung von Quarz und Glasphase
 - ⇒ starke radiale Zugspannung im Kristall, tangential Druckspannungen in der Glasphase (Verhältnis 2 : 1)

- hohe Beständigkeit gegen Säuren
 - Grund: hohe Stabilität der Si-O Bindungen des Si-O-Netzwerkes

- geringere Laugenbeständigkeit
 - Grund: Si-O Bindungen werden aufgespalten

4.7.3 Feuerfestkeramik (Refraktor-Keramik)

Silikatsteine:

- Herstellung aus Quarz
 - SiO_2 -Gehalt liegt bei 96 – 99 Gew.-%
 - Rest: Schmelzphase aus Al_2O_3 -CaO-SiO

Formgebung:

- durch Strangpressen
- oder Rollerverformung

Brennvorgang:

- im Herdwagen oder Tunnelofen in ca. **7 Tagen** bei **1450 – 1500 °C**
- Eigenspannungen aufgrund der Quarz-Umwandlung muss berücksichtigt werden durch gezielte Wärmesteuerung

Haupteigenschaft:

- gute Druckfeuerbeständigkeit

Anwendung:

- als Koks in Gasöfen
- Deckel für Elektroöfen

Schamottesteine:

- Herstellung aus:
 - Ton
 - SiO_2 : 55 – 70 Gew.-%
 - Al_2O_3 : 30 – 45 Gew.-%
 - Rest: Schmelzphase aus Al_2O_3 -CaO-SiO₂

Formgebungsverfahren:

- Strangpressen
- Hochdruckpressen
- Gießen

Thermische Behandlung:

- im Herdwagen oder Tunnelofen bei 1250 – 1500 °C
- > 950 °C bildet sich Mullit

→ Schwindung beträgt 0 – 8 %

Haupteigenschaft:

→ hohe Druckfeuerbeständigkeit bis max. 1560 °C

tonerdenreiche Steine:

- Erzeugung aus Tonen mit Al_2O_3 – Gehalten > 45 Gew.-%
- Offene Porosität zw. 14 – 25 Vol.-%

Formgebung:

- Strangpressen
- Hochdruckpressen
- Gießen

Thermische Behandlung:

- Brennen bei 1680 – 1700 °C im Herdwagen oder Tunnelofen
- > 950 °C bildet sich Mullit, Silimanit („Sillimanitgestein“ mit Glasphase)
und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Haupteigenschaft:

- hohe Druckfeuerbeständigkeit bis max. 1700 °C
- Offene Porosität zw. 12 – 25 Vol.-%

Anwendungen:

- Stahlindustrie zur Ofenausmauerung, Pfannenbau, Kokillen
- Glasindustrie

4.7.4 Spinelle:

- Bezeichnung für keramische Materialien, die :
 - Al_2O_3 als Netzwerkbildner besitzen
 - In der Spinellstruktur kristallisieren

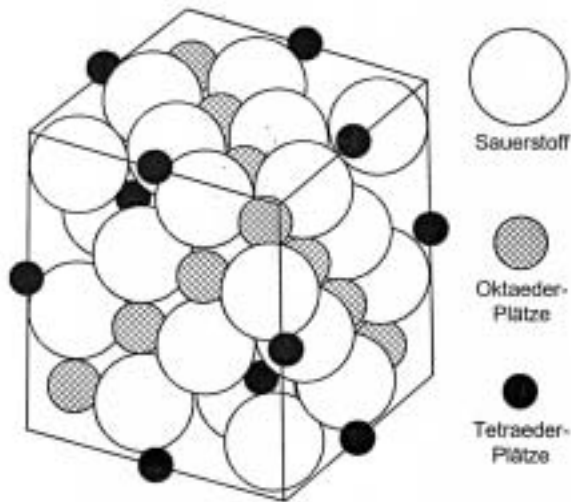


Bild 63: Spinellstruktur

- Spinellstruktur:
 - kubisch dichteste Sauerstoffpackung
 - die 4 oktaedrischen und 8 tetraedrische Lücken sind zur Hälfte bzw. zu 1/8 besetzt
- Austauschspinelle:
 - Besetzung der Lücken durch jeweils andere Atomart
- beide Spinellarten sind untereinander mischbar

→ wichtigste Spinelle :

- Magnesiumaluminiumspinell
- Eisenaluminiumspinell

Herstellung:

- man geht von Oxiden aus
- Oxide werden vermahlen
- Oxide werden naß vermischt

Formgebung:

- durch Strangpressen

thermische Behandlung:

- Brennen bei 1600 °C

4.7.5 Steatit

- Zusammensetzung: wie Speckstein (verdichteter Kalk)
- Beschreibung durch Formel:

$$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$$
- Unterscheidung von :
 - Normalsteadit
(hohe mech. Festigkeit, gute elektrische Isolierung)
 - Sondersteadit:
(wie Normalsteadit aber verbesserte mech. Eigenschaften)

Thermische Behandlung:

→ wird aus Oxiden bei 1300 – 1400 °C gesintert

Nutzung:

→ in E-Technik als Träger von Schaltungen, Schaltern ...

4.7.6 Aluminiumtitanat:

Eigenschaften:

- geringe Wärmedehnung
- Festpunkt von 1860 °C
- besitzt anisotropen Ausdehnungskoeffizient als Funktion der Kristallographie
 - ⇒ Rissgefüge mit niedriger Festigkeit und sehr geringer Wärmeleitfähigkeit

4.7.7 Cordierit

→ Beschreibung durch Formel
 $2\text{MgO } 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 5\text{SiO}_2$

Eigenschaften:

- sehr niedrige Wärmedehnung ($2 \cdot 10^{-6}$)
- extrem schwierig dicht zu brennen da
 - Sinterbereich sehr eng
 - Schmelzgefahr tritt auf

4.8 Nicht-oxidische Keramiken

4.8.1 Siliciumcarbid (SiC)

→ Auftreten von zwei unterschiedlichen Modifikationen:

- β -SiC:
 - kubisch
 - Tieftemperaturform
 - Streng geordnet nach ABC-Stapelfolge (Si-C-Doppelschichten)
- α -SiC: oberhalb 1600 °C
 - rhombisch, orthorhombisch oder hexagonal
je nach EZ, die durch Polytypie aus AB und ABC-Stapelfolgen erzeugt wird

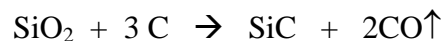
4.8.1.1 Herstellung:

→ durch Acheson-Verfahren (direkte Umsetzung durch elektrische Heizung)
⇒ bis einige cm große α -SiC Körner

→ Ausgangsmaterialien:

- Quarzsand
- Kohle

→ chem. Reaktion:



- Bildung von CO stellt technisches Problem dar
- Lösung: Prozessführung in Traglufthalle, die durch das CO aufgeblasen wird
⇒ gezielte Entsorgung des CO

4.8.1.2 Formgebung

→ im Acheson-Verfahren gewonnenes SiC wird durch WC-plattierte Mahlwerke zerkleinert
⇒ Herstellung von SiC-Schleifmitteln

→ oder Formgebung durch :

- Pressen von SiC Pulvern in gewünschte Formen zur Herstellung genügend geringer Porosität für Sinterverfahren (funkt. nur unvollkommen)
- Schlickerguß von wässrigen Suspensionen
Besteht aus sub- μm -SiC-Körner und Additiven, die die Agglomeration verhindern
⇒ geeignet für druckloses Sintern

4.8.1.3 Sintern

- reaktionsgesintertes SiC
 - vorgepresster SiC-Körper wird bei 1500 °C gebrannt
 - Verdichtung von 90 %
- rekristallisiertes SiC:
 - vorgepresster Formkörper aus **reinem** SiC wird bei > 2000 °C gesintert
 - Verdichtung 84 %
- druckgesintertes SiC:
 - vorgepresster Formkörper aus **reinem** SiC wird bei > 1600 °C gesintert
 - + Drücke bis 50 Mbar
- drucklos gesintertes SiC:
 - durch hochfeine nicht agglomerierte SiC-Pulver mit hoher Oberflächenenergie unter Zusatz spez. Sinteradditive
 - Brennen bei > 2000 °C
 - Max. Dichte aus Schlickerguß Grünkörpern : 99,5 %

Bauteile:

- ➔ wegen Problemen bei der Formgebung von SiC-Pulvern nur Bauteilgrößen von wenigen cm³
 - z.B. Pumpenlager, Rollen ...
- ➔ bei drucklos gesintertem SiC sind auch größere Bauteile möglich und sehr exakte Bauteil-Geometrien möglich
 - z.B. Brennerrohre bis 1 m Länge

4.8.1.4 Eigenschaften:

- ➔ hohe Härte von SiC (Mohs : 9,5)
 - ⇒ Interessant zum Einsatz als Schleifmittel
- ➔ Festigkeit wird über das Gefüge und damit über den Sinterprozess bestimmt
 - geringe Restporositäten (Bsp. drucklos gesintertes SiC) ergeben hohe Festigkeitswerte
- ➔ reines SiC ist farblos bis honig-gelb

- **Schwarzfärbung** durch Einbau von Restionen wie Al oder B
 - ⇒ SiC wird zum Hochtemperatur-Halbleiter
 - ⇒ Löcherleitung: **p-Halbleiter**
- **Grünfärbung** durch Einbau von Stickstoff
 - ⇒ **n-Halbleiter**
- SiC bildet an der Oberfläche eine SiO₂-Schutzschicht
 - ⇒ Oxidation wird vermieden

4.8.1.5 Anwendungen

- Polier- und Schleifmittel
- Hartstoff
- Hochtemperatur Halbleiter
- blaue LED

4.8.2 Si₃N₄

Herstellung:

- Reaktionssintern:
 - Nitridierung des Si-Formkörpers bei 1200 °C
 - Restporosität: 15 – 30 %
- Heißpressen:
 - Nitridierung bei 1600 °C und äußerem Druck
 - Restporosität: 1 – 3 %
- Flüssigphasensintern:
 - unter N₂-Atmosphäre bei 1900 °C
 - Restporosität: 0 – 1 %
- Pulverherstellung durch Gasabscheidung:

$$\text{SiCl}_4 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{HCl} \quad (\text{UB – Prozess})$$

Eigenschaften:

- entstehende Phasen hinsichtlich ihrer Struktur noch weitgehend unbekannt
- α- Si₃N₄ ↔ β- Si₃N₄ ↔ nadelförmiger Habitus
 - hexagonal hexagonal
- Struktur unbekannt** lamellenartiger Habitus
- Struktur unbekannt**

→ Die $\alpha \leftrightarrow \beta$ Umwandlungstemp. ist ebenfalls nicht bekannt

Formgebung:

Konventionelle Verfahren als Vorbereitung für die Sinterverfahren

→ Strangpressen, Trockenpressen, isostatisches Pressen, Schlickerguß

Sintern:

Je nach Sinterverfahren wird zw. verschiedenen Si_3N_4 -Modifikationen unterschieden:

- reaktionsgesintertes Si_3N_4 (RBSN)
 - Sinterung der Grünkörper bei 1400 °C in N_2 -Atmosphäre
 - Restporosität: 0 – 1 %

 - Flüssigphasensintern (FSN)
 - Bildung von fluiden Phasen (SiO_2 -Glas) Erhöhung der Diffusionsgeschw.
 - Sinterung bei 1900 °C in N_2 -Atmosphäre
 - Restporosität: 0 – 1 %

 - Heißgepresstes Si_3N_4 (HPSN)
 - Nitrierung bei 1600 °C unter äußerem Druck
 - Restporosität 1 – 3 %

 - direkt gesintertes Heißgepresstes Si_3N_4 (SSN)
 - Einsatz von Pulvern im sub- μm -Bereich
 - Umsetzung bei 1900 °C , 1 bar
 - Restporosität > 1%
- die Festigkeit hängt entscheidend von der Restporosität ab
⇒ HPSN wird vorwiegend eingesetzt

Verwendung:

An thermisch und/oder tribologisch hochbelasteten Stellen

- Ventile im Verbrennungsmotor
- Turbinenkomponenten

Eigenschaften:

- geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- Korrosionsbeständigkeit durch Bildung einer SiO_2 -Passivierungsschicht
- Härte 8,5
- Hohe chemische Resistenz gegenüber Schmelzen von NE-Metallen
- Si_3N_4 ist stabil gegen starke Säuren bis auf HF