# HANSER



Leseprobe

Wolfgang Bergmann

Werkstofftechnik 1

Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe - Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe

ISBN (Buch): 978-3-446-43536-0

ISBN (E-Book): 978-3-446-43581-0

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-43536-0

sowie im Buchhandel.

matische Brennbarkeit (viskose silikatische Flüssigphase) in der Regel preiswerte Keramikerzeugnisse dar. In ihrem mechanischen Verhalten sind sie jedoch den mehr oder weniger silikatfreien Oxid- und insbesondere Nichtoxidkeramiken eindeutig unterlegen (Abbildung D.3-3). Für die Herstellung mechanisch und/oder thermisch beanspruchter Bauteile werden daher – wenn überhaupt – nur weitgehend silikatfreie oxidische bzw. nichtoxidische Keramikwerkstoffe (sog. *Ingenieurkeramik*) wegen deren höherer Härte, Festigkeit, Warmfestigkeit, gegebenenfalls auch Temperaturwechselbeständigkeit herangezogen.

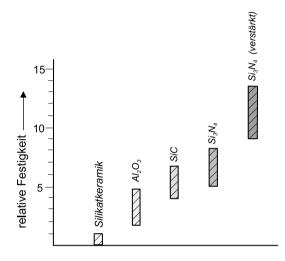


Abb. D.3-3 Festigkeitsverhalten verschiedener Keramikwerkstoffe (schematisch)

# 3.1.2 Oxidkeramik

Oxidkeramische Werkstoffe bestehen überwiegend, mitunter sogar vollständig, aus einem einzigen Oxid. Der Aufbau des polykristallinen Gefüges erfolgt durch Sintern. Das synthetisch hergestellte Oxidpulver wird in der Regel durch Pressen, oftmals isostatisch, seltener auch durch Schlickergießen, geformt. Neben plastizierenden und bindenden Zusätzen werden dem Pulver auch sinterbeschleunigende Hilfsmittel beigefügt. Die beiden wichtigsten Oxidkeramiken sind Aluminium- und Zirkoniumoxid. Von ihnen kommt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schon sehr viel länger und auch sehr viel häufiger zur Anwendung.

# 3.1.2.1 Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Im Normalfall handelt es sich um die hexagonale  $\alpha$ -Struktur des Korunds (vgl. D.1.1.2.3). Die breite Anwendung von  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  rührt von seinen besonderen mechanischen, thermischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften her. Im Einzelnen verfügt  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  über:

- hohe Härte, Verschleißbeständigkeit, Druckfestigkeit und einen hohen E-Modul;
- eine hohe Temperaturbeständigkeit und relativ hohe thermische Leitfähigkeit;
- eine hohe chemische und oxidative Beständigkeit;
- einen hohen elektrischen Widerstand und relativ niedrige dielektrische Verluste.

Diese vorteilhaften Eigenschaften, denen allerdings eine beachtliche *Empfindlichkeit gegen Schlagbeanspruchung* und *Temperaturwechsel* gegenübersteht, ändern sich bis etwa

 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$  verhältnismäßig wenig. Auch Anwendungen über  $1\,500\,^{\circ}\text{C}$  hinaus sind möglich. Die besten Eigenschaftswerte sind bei einer einphasigen und unverstärkten, also monolithischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik im möglichst reinen, feinkörnigen und dichten Zustand zu erwarten. Ein feinkörniges und möglichst porenarmes, dichtes Gefüge ist in diesem Fall zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften unabdingbar, für gute elektrische Eigenschaften und hohe Temperaturbeständigkeit muss die Keramik zusätzlich sehr rein sein.

Demzufolge existieren vor allem zwei Gruppen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken:

- erstens relativ preiswerte, die sinterfördernde, d. h. flüssigphasenbildende und kornwachstumshemmende Zusätze (z. B. Kaolin, Talk, Kalk) von einigen Prozent enthalten und gegenüber reinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur unwesentlich verschlechterte mechanische Eigenschaften aufweisen (Abbildung D.3-4, A),
- zweitens äußerst reine, daher elektrisch, thermisch, chemisch und optisch hochwertige, die mit höherem Aufwand, d. h. ohne Mithilfe einer flüssigen Phase dichtgesintert werden müssen und zur Behinderung des Kornwachstums als Sinteradditiv nur einige Hundertstel bis Zehntel Prozent MgO enthalten (Abbildung D.3-4, B).

Eine andere Methode zur Herstellung reiner, feinkörniger und dichter Oxidkeramiken ist das – allerdings recht teure – Heißpressen. Beide Methoden erlauben auch die Herstellung von transparentem  $Al_2O_3$ . Das Flüssigphasensintern kann bei 1400 bis 1600 °C, das Festkörpersintern oberhalb 1600 °C und das Heißpressen bei 1100 bis 1500 °C vorgenommen werden.

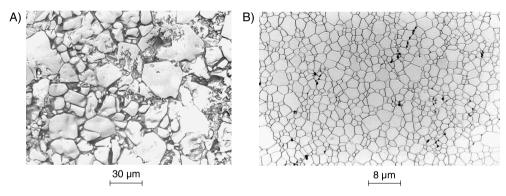


Abb. D.3-4 Gefüge von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit silikatischer Bindephase (Oberflächenansicht einer Fadenführung), B) Hochreines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Das eingangs beschriebene Eigenschaftsbild eröffnet der  $Al_2O_3$ -Keramik eine Reihe bedeutsamer Anwendungsmöglichkeiten im Maschinenbau, in der Hochtemperaturtechnik, in der Biotechnik und in der Elektrotechnik bzw. Elektronik. Maßgebend für den Einsatz im Maschinenbau sind in erster Linie die hohe Verschleißbeständigkeit und Härte sowie die außerordentlich geringe Reibung geschliffener und polierter  $Al_2O_3$ -Oberflächen im geschmierten Gleitkontakt. Als Schmiermittel kann neben Öl mit praktisch gleicher Wirkung auch Wasser dienen. In vielen Anwendungsfällen stellt die hohe thermische und chemische Beständigkeit eine wichtige Zusatzeigenschaft dar. Der erheblichen Bruchempfindlichkeit ist konstruktiv dadurch Rechnung zu tragen, dass Bauteile aus  $Al_2O_3$  möglichst nur auf Druck beansprucht werden und beim Vorliegen von Schlagbeanspruchungen eine Verstärkung zur Erhöhung der Risszähigkeit (vgl. D.2.3.1) vorgenommen wird. Als typische Bauteile aus  $Al_2O_3$  seien genannt:

- Ziehsteine bei der Drahtherstellung, Schneidkeramik zur Zerspanung von Gusseisen;
- Faden- bzw. Bandführungen und -lenkrollen in der Textilverarbeitung oder Videotechnik;

- Gehäuse, Kolben, Schnecken, Lagerungen und Gleitringdichtungen bei der Dosierung und Förderung verschleißender und/oder korrosiver Medien;
- Schmelztiegel und Schutzrohre, z. B. für Thermoelemente, in Metallurgie und Hochtemperaturtechnik;
- wegen guter elektrischer Isolationsfähigkeit, relativ geringer dielektrischer Verluste, hoher thermischer Beständigkeit z.B. für Zündkerzen, als Substrat von Schaltkreisen, als Widerstandsträger oder in transparenter Ausführung als Gehäuse von Hochdruck-Entladungslampen.

In der biomedizinischen Technik dient hochreines  ${\rm Al_2O_3}$  zunehmend als Material für Implantate und künstliche Gelenkteile. Die gute Gewebeverträglichkeit von  ${\rm Al_2O_3}$  beruht einerseits auf seinem vollständig inerten Verhalten, andererseits auch darauf, dass offenbar bedingt durch den ionischen Bindungscharakter das Gewebe fest haftend auf der  ${\rm Al_2O_3}$ -Grenzfläche aufwächst. Bei künstlichen Gelenken sind darüber hinaus die geringe Reibung und damit das günstige Verschleißverhalten von  ${\rm Al_2O_3}$ -Teilen von entscheidender Bedeutung.

### 3.1.2.2 Zirkoniumdioxid ZrO<sub>2</sub>

Zirkoniumdioxid – auch Zirkonoxid genannt – kommt wegen seiner zweimaligen Strukturänderungen nicht im reinen Zustand, sondern durch Zusatz von CaO, MgO oder  $Y_2O_3$  im *einphasigen, vollstabilisierten* oder im *mehrphasigen, teilstabilisierten* Zustand zur Anwendung (vgl. D.1.1.2.6), wobei der teilstabilisierte Zustand zur Erhöhung der *Risszähigkeit* und damit zu beachtlichen Festigkeitssteigerungen von Zirkonoxid und zahlreichen anderen Keramikwerkstoffen genutzt werden kann (vgl. D.2.3.1). Der Austausch vierwertiger Zr<sup>4+</sup>-Kationen gegen Kationen geringerer Wertigkeit wie Ca<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- oder Y<sup>3+</sup>-Ionen hat die Bildung entsprechender Anionen-, d. h. Sauerstoff-Ionenleerstellen zur Folge. Diese Leerstellen lassen bei erhöhten Temperaturen merkliche Platzwechsel der O<sup>2-</sup>-Ionen zu, die unter dem Einfluss eines elektrischen Potenzials gerichtet erfolgen und einen entsprechenden Stromfluss ergeben. Für die Ausnutzung dieser Leitfähigkeit hat sich Yttriumoxid  $Y_2O_3$  als am besten geeignet herausgestellt, die Leitfähigkeit erreicht bei etwa 10 mol-%  $Y_2O_3$  einen Maximalwert. Grundsätzlich kann eine derartige  $O^{2-}$ -Leitfähigkeit durch Mischkristallbildung auch bei anderen Oxiden, z. B. ThO<sub>2</sub>, herbeigeführt werden.

Weitere wichtige Eigenschaften von  $ZrO_2$  sind der hohe Schmelzpunkt und eine hohe chemische Beständigkeit. In den mechanischen Eigenschaften erweist sich  $ZrO_2$  hinsichtlich Bruchunempfindlichkeit und damit Festigkeit dem Aluminiumoxid überlegen. Aus der niedrigen Wärmeleitfähigkeit resultiert eine nur mäßige Temperaturwechselbeständigkeit, die sich jedoch mit einem bestimmten Anteil an monoklin/tetragonal umwandelndem  $ZrO_2$  unter Ausnutzung der dabei stattfindenden Volumenänderungen, die den thermisch bedingten Volumenänderungen entgegengerichtet sind, verbessern lässt.

Mit diesem Eigenschaftsbild erschließen sich  $\rm ZrO_2$ -Keramiken im Wesentlichen drei Anwendungsgebiete. Sie werden beispielsweise an den am meisten auf Verschleiß beanspruchten Stellen von Umformwerkzeugen wie Ziehringen für die Drahtherstellung, Matrizen von Strangpresswerkzeugen oder für Führungselemente in der Textiltechnik eingesetzt. Trotz geringerer Härte erreichen  $\rm ZrO_2$ -Werkzeuge wegen ihrer höheren Zähigkeit und besseren Oberfläche höhere Standzeiten als solche aus Aluminiumoxid. In der Metallurgie dient Zirkonoxid zur Herstellung wichtiger Teile hochbeanspruchter Schmelz- und Gießeinrichtungen wie Auslaufdüsen oder Verschlüssen von Stahl-Gießpfannen. Es sind bei vollstabilisier-

tem  $\rm ZrO_2$  Temperaturen bis 2 400  $^{\circ}$ C in oxidierender, aber auch leicht reduzierender Atmosphäre zulässig.

Die bei höheren Temperaturen einsetzende  $O^{2-}$ -Ionenleitfähigkeit ermöglicht die kontinuierliche Messung des Sauerstoffgehaltes in Verbrennungsgasen von Motoren oder Öfen. Mit dem Messwert einer solchen  $ZrO_2$ -Sauerstoffsonde (sog.  $\lambda$ -Sonde) lässt sich das Brennstoff/Luft-Gemisch jederzeit auf ein vorgegebenes Verhältnis regeln. Auch der Sauerstoffgehalt einer Stahlschmelze und damit ihr Oxidationsgrad kann mit einer eintauchenden  $ZrO_2$ -Sonde schnell bestimmt werden.

## 3.1.3 Nichtoxidkeramik

### 3.1.3.1 Carbide, Nitride

Zur Gruppe der nichtoxidischen Keramikwerkstoffe gehören neben einigen weniger bedeutenden Boriden und Siliziden vor allem Carbide, Nitride und Kohlenstoffwerkstoffe. Während die oxidischen Werkstoffe überwiegend ionisch gebunden sind, herrscht in nichtmetallischen Carbiden und Nitriden der kovalente Bindungstyp vor. Dies verleiht ihnen in besonderem Maße mechanische und thermische Stabilität, die in hohen Härtewerten und hohen Schmelztemperaturen zum Ausdruck kommt. So weisen z. B. die Carbide des Hafniums und des Tantals HfC, TaC mit etwa 3 900 °C den höchsten Schmelzpunkt und das kubische Bornitrid CBN mit etwa 4 000 HV nach Diamant die höchste Härte aller bekannten Substanzen auf. Mit diesen Eigenschaften sind Carbide und Nitride besonders für eine Anwendung als Schneidstoff oder als feuerfestes Material geeignet. Eine breitere Anwendung in diesen Bereichen wird jedoch durch die erhebliche Sprödigkeit, die im Vergleich zu Oxiden naturgemäß verminderte Oxidationsbeständigkeit und Probleme beim Dichtsintern eingeschränkt.

Eine Verwendung bei hohen Temperaturen setzt außerdem eine ausreichende *Temperaturwechselbeständigkeit* voraus, die zunächst von den thermischen Materialkennwerten bestimmt wird. Vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit hängt ganz wesentlich das Ausmaß der bei schroffen Temperaturwechseln in Bauteilen entstehenden, thermisch bedingten Eigenspannungen ab, die bei nichtplastischen Werkstoffen einen Sprödbruch, bei plastischen Werkstoffen Verzug herbeiführen können. Die Temperaturwechselbeständigkeit steigt mit niedriger werdendem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\rm th}$  und zunehmender Leitfähigkeit  $\lambda_{\rm th}$ , sie wird darüber hinaus aber noch von einer Reihe weiterer Faktoren beeinflusst, so von der Festigkeit, dem E-Modul, der "Nachgiebigkeit" (z. B. Plastizität) des Werkstoffes und der Geometrie des Bauteils.

Die Anwendungsgrenze thermisch und gleichzeitig mechanisch beanspruchter metallischer Werkstoffe liegt hinsichtlich maximaler Werkstofftemperaturen bei etwa 1 000 bis 1 100 °C. Die Suche nach Werkstoffen, die unter oxidierenden Bedingungen höhere Anwendungstemperaturen zulassen und damit höhere thermische Wirkungsgrade ermöglichen, hat zur Entwicklung einer neuen Generation von keramischen Werkstoffen geführt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen Werkstoffe auf SiC- und  $Si_3N_4$ -Basis, die sich gegenüber anderen keramischen Werkstoffen vor allem durch eine geringere Bruchempfindlichkeit auszeichnen. Für derartige Anwendungen kommen beispielsweise  $Al_2O_3$  oder  $ZrO_2$  wegen ihrer Schlagempfindlichkeit und geringen Temperaturwechselbeständigkeit, wobei letztere beim  $Al_2O_3$  durch einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, beim  $ZrO_2$  zusätzlich durch eine niedrige thermische Leitfähigkeit verursacht wird, nicht in Betracht.