

3.3 ATI z.B. in der NE-Gießereitechnik

- Dr. Rolf Wagner,
Dr. Gerhard Wötting
H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG
Selb

Die Folien finden Sie ab Seite 256.

Aluminiumtitanat-Keramik: Eigenschaften und Anwendungen

3.3.1. Einleitung

Keramische Werkstoffe werden in weiten Bereichen der Technik eingesetzt, es gibt aber immer wieder Probleme mit zwei spezifischen Keramik-Eigenschaften, der Sprödigkeit und der Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel. Beides steht im Zusammenhang mit sehr festen, chemischen Bindungen in den Kristallen des Werkstoffes, die keinen Abbau lokaler Spannungen durch plastische Deformation wie bei Metallen ermöglichen, sondern zu Rissen und Brüchen und damit zu bleibenden Schädigungen der Bauteile führen. Um thermische Spannungen gering zu halten, die sich durch die Wärmedehnung bzw. Kontraktion beim Abkühlen ausbilden, ist die Verfügbarkeit von Werkstoffen mit einer geringen Wärmedehnung erwünscht.

Derartige Werkstoffe gibt es und sie begegnen uns im täglichen Leben z. B. in Form der Glaskeramik-Kochplatte oder der Cordierit-Wabe im PKW-Abgas-Katalysator. Diese Bauteile sind starken Thermoschocks ausgesetzt, denen sie aufgrund sehr geringer Wärmedehnung standhalten. Zu dieser Gruppe von Werkstoffen mit geringer Wärmedehnung gehört auch das Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5 bzw. kurz: ATI), das im direkten Vergleich mit anderen Werkstoffen insgesamt die für technische Anwendungen vorteilhafteste Kombination von Eigenschaften aufweist (Tabelle 1). Die werkstoffwissenschaftlichen Gründe für dieses Verhalten werden im folgenden kurz ausgeführt.

Bezeichnung	Hauptphase	WAK (20 - 1000°C) [10 ⁻⁶ 1/K]	Biegefestigkeit		E-Modul RT	Bruchdehnung [%]	Thermoschockkoeffizient [K]	Einsatztemperatur		T-Schmelze T-Zersetzung [°C]
			RT [MPa]	RT [GPa]				Langzeit [°C]	Kurzzeit [°C]	
Glaskeramik	Li ₂ O-AL ₂ O ₃ -SiO ₂	0 - 1,5	100 - 150	90	90	0,1	> 1000	700 - 800	800 - 900	1600
NZP-Keramik	z. B. Na ₂ ZrP ₃ O ₁₂	- 1	30 - 70	70	70	0,1	1000		1400	1800
Corident 25 % Porosität	2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂	2	20	30	30	0,07	350	1250	1300	1430
Mullit 25 % Porosität	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	5	10	50	50	0,1	800	1400	1500	> 1800
Mullit < 5 % Porosität	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	5	100 - 200	100 - 230	100 - 230	0,1	200	1400	1500	> 1800
Aluminium-Massiv	Al ₂ TiO ₅	1,5	40	17	17	0,24	1500	1000	1300	1960

Tabelle 1: Keramische Werkstoffe mit niedrigem Wärmedehnungskoeffizienten (WAK)

3.3.2. Charakteristische Eigenschaften von Aluminiumtitanatkeramik

Ein Großteil der für Aluminiumtitanat charakteristischen Eigenschaften, die diesen Werkstoff von anderen keramischen Werkstoffen unterscheiden, basiert auf einer sehr ausgeprägten sogenannten Wärmedehnungs-Anisotropie im einzelnen ATI-Kristall. Diese Kristalle weisen in den drei Hauptachsen sehr stark unterschiedliche Wärmedehnungskoeffizienten auf, positiv in zwei Richtungen, d.h. Ausdehnung bei Erwärmung, sowie negativ in der dritten Achse, d.h. Kontraktion. Dies führt bei der Herstellung und hierbei insbesondere beim Abkühlen zu Spannungen im mikroskopischen Bereich, die zur Ausbildung von Mikrorissen im Gefüge führen. Die Herausforderung an den Werkstoffhersteller besteht diesbezüglich darin, viele kleine gleichmäßig verteilte Mikrorisse zu erzeugen, die nicht zu Makrorissen zusammenwachsen, damit die Bauteilfestigkeit nicht zu sehr negativ beeinflusst wird. Aufgrund der vorliegenden Mikrorisse bei Raumtemperatur weist der Werkstoff immer eine Porosität auf, höhere Dichten als 90 % der theoretischen Dichte können nicht erreicht werden.

Aus dem Effekt, dass die Mikrorisse bei höherer Temperatur wieder zusammenwachsen, resultiert eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Werkstoffdaten, wie in den Bild 1 a bis 1 c dargestellt ist.

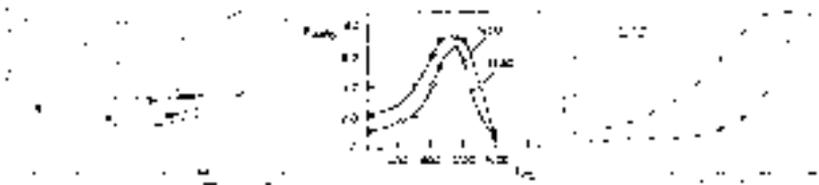


Bild 1a-1c: Wärmedehnungsverhalten sowie Festigkeit und E-Modul von AT in Abhängigkeit von der Temperatur

Bezüglich des makroskopischen Ausdehnungsverhaltens weist der Werkstoff trotz der Wärmedehnungsanisotropie der einzelnen Kristalle eine sehr geringe Wärmedehnung auf, da diese im Inneren zunächst in die gebildeten Risse hinein erfolgt (Bild 1a). Beim Abkühlen ist der Wärmedehnungs-Koeffizient (WAK) zunächst relativ hoch, bis lokale Spannungen eine Größenordnung erreichen, dass sich die Risse wieder

wieder ausbilden. Dieses Verhalten wird als Wärmedehnungshysterese bezeichnet. Der makroskopisch geringe WAK bewirkt in Kombination mit dem niedrigen E-Modul die herausragende Thermoschockbeständigkeit der ATI-Keramik (Tabelle 1).

Einen für Keramiken ungewöhnlichen Verlauf zeigen auch die Festigkeit und der E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Werte nehmen mit zunehmender Temperatur zu, was wiederum durch das Verschließen der Mikrorisse mit steigender Temperatur bewirkt wird (Bild. 1b, 1c). Der E-Modul bleibt beim Abkühlen zunächst hoch, bis sich infolge der WAK-Hysterese die Mikrorisse erneut ausbilden.

Ein Charakteristikum, das lange Zeit eine technische Nutzung dieses Werkstoffes verhinderte, ist die Instabilität des ATI-Kristalls bei Temperaturen unter 1.300°C. Diese führte zu einem Zerfall in die oxidischen Bestandteile Al_2O_3 und TiO_2 , verbunden mit dem Verlust der charakteristischen ATI-Eigenschaften. Dieses Problem wurde in den letzten Jahrzehnten gelöst, indem Zusätze wie Mg, Si, Fe etc. gefunden wurden, die den ATI-Kristall auch bei tieferen Temperaturen stabilisieren, so dass für den Anwender diesbezüglich keine Einschränkungen mehr vorliegen. Durch diese Zusätze werden technische Aluminiumtitanat-Keramiken zu mehrphasigen Werkstoffen, bestehend aus Al_2TiO_5 -Kristallen und einer feinverteilten zweiten Phase, z. B. Mullit (Bild 2).

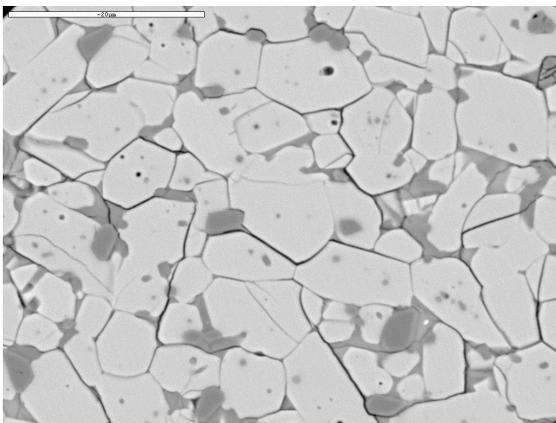


Bild 2: Typisches ATI-Gefüge mit Mikrorissen

Typische Werkstoffdaten für eine derartige Aluminiumtitanat-Keramik sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Kennwerte Festigkeit, E-Modul und WAK können je nach Vorgabe gezielt eingestellt werden mit Variationsbreiten für die RT-Festigkeit von 20 bis 60 MPa, den E-Modul von 10 bis 30 GPa und den WAK von 1 bis $2,5 \times 10^{-6}$ /K. Die Bruchdehnung bleibt dabei jeweils hoch in der Größenordnung von 0,2 – 0,3 %.

Eigenschaft	Wert	Dimension
Sinterdichte	3,3	g/cm ³
Biegefestigkeit RT	30	MPa
Biegefestigkeit 1000 °C	80	MPa
Druckfestigkeit RT	500	MPa
Bruchdehnung	0,2	%
E-Modul, RT	20	GPa
Wärmedehnungskoeffizient (WAK), RT – 1000°C	$1,5 \times 10^{-6}$	K ⁻¹
Wärmeleitfähigkeit, RT	1,5	W/m x K
Härte HV5	3,5	GPa

Tabelle 2: Typische Werkstoffdaten von Aluminiumtitanat

Die in Tabelle 2 charakterisierte ATI-Werkstoffqualität wurde für den Portlinereinsatz optimiert, d.h. für den Einguss der Keramik in Aluminium oder Grauguss. Dies wird ermöglicht durch eine um den Faktor 10 bis 15 höhere Druckfestigkeit im Vergleich zur Biegefestigkeit und unterstreicht den generellen Vorteil einer Druckbeaufschlagung der Keramik.

Bei diesem Portliner des Porsche 944, einem der ersten im größeren Maßstab erfolgten Praxiseinsätze von ATI, spielte die thermische Isolationsfähigkeit infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit von ATI die ausschlaggebende Rolle (Tabelle 2). Durch den Einbau dieser Teile mit nur 3 mm Wandstärke konnte der Kühlaufwand um 13% reduziert werden.

Neben den angesprochenen Eigenschaften der ATI-Werkstoffe liegt noch ein weiteres Charakteristikum vor, das diesen Werkstoff für Anwendungen in der Gießereitechnik prädestiniert. Dieses besteht in der sehr geringen Benetzung durch Al- als auch Mg-, Cu-, Sn-, Zn- und Pb-Schmelzen. Beim Abkühlen ziehen sich die Schmelzen am Kontakt mit dem Werkstoff zu Kügelchen zusammen, die sich leicht ablösen lassen. In Kombination mit den günstigen mechanisch-thermischen Eigenschaften begründet dieses Verhalten den zunehmenden Einsatz von ATI-Bauteilen in der Gießereitechnik, wie im folgenden ausgeführt wird.

3.3.3. Einsatz von Aluminiumtitanat: Beispiele mit Schwerpunkt Gießereitechnik

Aluminiumtitanat-Keramik kommt überwiegend dort zum Einsatz, wo Thermoschock-Beständigkeit, niedriger WAK, niedriger E-Modul, thermische Isolation und geringe Benetzung durch NE-Schmelzen gefordert werden.

Ein wichtiges Beispiel für die Serienfähigkeit dieser Keramik ist der schon genannte Portliner, Beispiele für PKW- und LKW-Portliner zeigt Bild. 3. Die Eingießtechnik in Aluminium ist möglich aufgrund des niedrigen E-Moduls von Aluminiumtitanat. Bei Niedrig-WAK-Werkstoffen mit hohem E-Modul würde das Gussteil reißen oder der Keramikeinsatz zerdrückt.



Bild 3: PKW- und LKW-Portliner aus ATI

Ein weiteres Beispiel für den Serieneinsatz von Aluminiumtitanat-Keramik ist der Distanzring im Doppelbett-Katalysator (Bild 4). Seine Funktion war die thermische und akustische Isolation zwischen den Katalysatorträgern bei gleichzeitig niedriger Wärmedehnung. Infolge der Standardisierung der PKW-Katalysatoren ist diese Anwendung inzwischen entfallen.



Bild 4: ATI-Distanzringe für PKW-Katalysator

In der Schmelzmetallurgie erweist sich die geringe Benetzbarkeit durch NE-Metalle wie Aluminium als vorteilhaft. So hat sich diese Keramik z.B. im Nieder-Druckguss als Steigrohr bewährt, wie schematisch in Bild 5 dargestellt. Die geringe Benetzung führt auch vorteilhaft dazu, dass das ATI trotz der vorhandenen offenen Porosität nicht von der Schmelze infiltriert wird. Dies gilt allerdings nicht bei Anwesenheit von Na in der Schmelze oder Schlacke, das in das ATI eindringt und die Gefügebeschaffenheit und den Phasenbestand dahingehend verändert, dass sich die Eigenschaften verschlechtern. Die gute Wärmeisolation erlaubt es, die Zusatzbeheizung der schmelzeführenden Leitungen wegfallen zu lassen. Neben der keramikgerechten Konstruktion ist auch die keramikgerechte Handhabung entscheidend, was in Gießereibetrieben nur durch Überzeugungsarbeit vor Ort durchgesetzt werden kann.

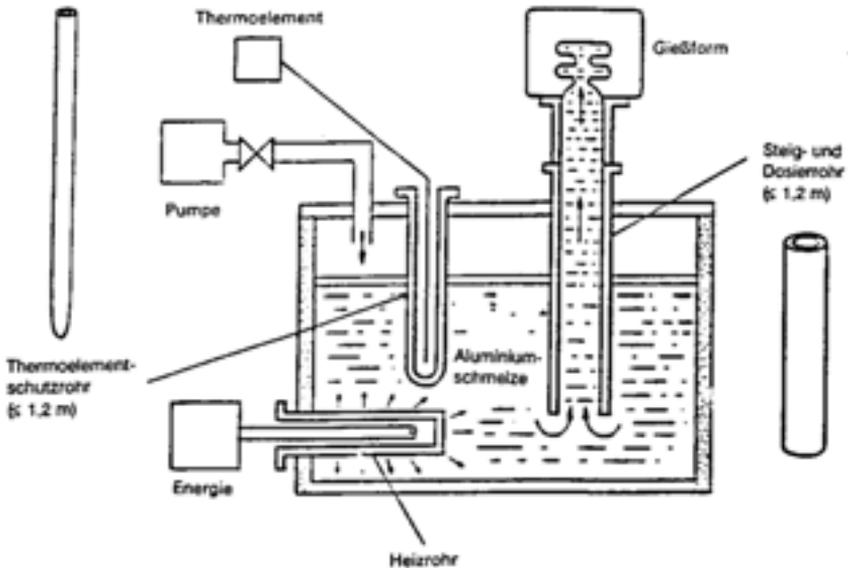


Bild 5: Schematische Darstellung der Niederdruck-Gusstechnik

Das ATI-Steigrohr steht in der Gießereitechnik im Wettbewerb zum etablierten Gusseisenrohr, das die Nachteile von hohen Kosten für ständiges Beschichten, einer schlechten thermischen Isolation und insgesamt kurzen Lebensdauer sowie der Kontaminationsgefahr der Al-Schmelze durch Eisen aufweist. Alternativ zu den ATI-Steigrohren werden auch andere Keramiken wie sog. DSF (Dense Fused Silica) oder Siliciumnitrid (Si_3N_4) bzw. SiAlON eingesetzt oder getestet. Es zeigte sich häufig, dass DSF für diesen Einsatzfall eine zu geringe mechanische Stabilität aufweist. Siliciumnitrid bzw. SiAlON zeichnet sich dagegen durch eine sehr hohe mechanisch - thermische und Korrosions-Beständigkeit aus, ist jedoch im direkten Vergleich mit ATI relativ teuer. Aus diesen Gründen haben sich ATI-Bauteile im Bereich des direkten Kontaktes mit Schmelze technisch und kostenseitig qualifiziert.

Bild 6 und 7 zeigen eine Auswahl realisierter Bauteile im Bereich der Gießereitechnik, z. B. Rohre, Düsen, Tiegel, Durchflussregler, Schieber, Thermoelement-Schutzrohre etc., die sich alle bewährt und etabliert haben. Anfängliche Schwierigkeiten vor Ort mit dieser

„zerbrechlichen Keramik“ umzugehen, konnten durch gezielte Schulungen überwunden werden, was wesentlich zur Akzeptanz beitrug. Ferner mussten Konstruktionen und Anbindungen keramikgerecht gelöst werden, wofür zwischenzeitlich vielfältige Lösungen und umfangreiche Erfahrungen vorliegen.



Bild 6, 7: ATI-Bauteile für Gießereitechnik

3.3.4. Zusammenfassung

Aluminiumtitanat-Keramik ist durchaus als Hochleistungskeramik zu bezeichnen, obwohl sie sich nicht durch hohe Festigkeit, Bruchzähigkeit, Härte etc. auszeichnet. ATI ist vielmehr gekennzeichnet durch seine geringe Wärmedehnung und Wärmeleitfähigkeit, den geringen E-Modul und die exzellente Thermoschockbeständigkeit. Diese Kennwerte begründen bereits diverse Anwendungsfälle im Bereich hoher thermischer Beanspruchung und Isolation. Aufgrund der geringen Benetzung durch NE-Schmelzen, insbesondere Al, haben sich ATI-Bauteile in der Gießereitechnik hervorragend bewährt und etabliert. Dies erfolgte nicht zuletzt aufgrund des (noch) günstigen Preis-Leistungsverhältnisses gegenüber teureren aber auch noch beständigeren Hochleistungskeramiken wie Siliciumnitrid oder SiAlON, keramikgerechten Konstruktionen und der Schulung der Werker vor Ort im Umgang mit Keramik.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 13) finden sich auf den folgenden Seiten.

Hochtemperaturtechnik

ATI z.B.: in der NE-Gießereitechnik

Dr. Rolf Wagner
Dr. Gerhard Wötting
H.C. Starck-Ceramics GmbH & Co. KG
Selb



Aluminiumtitanat-Keramik

($\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_3$ bzw. ATI)

Eigenschaften und Anwendungen

Was zeichnet Aluminiumtitanat aus?

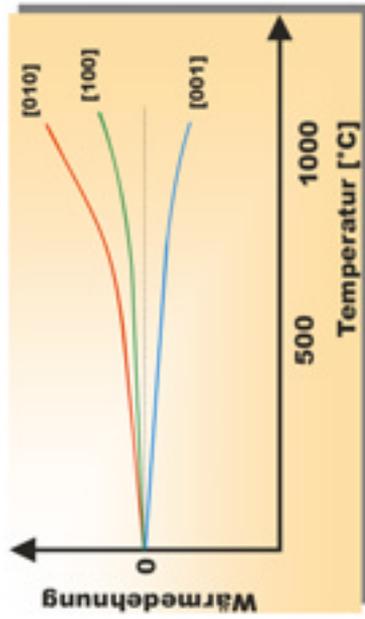
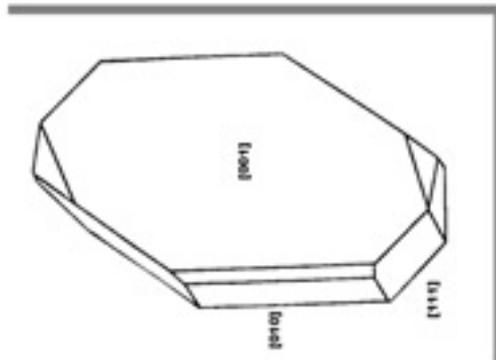


- Werkstoff mit geringer Wärmedehnung (wie Glaskeramik-Kochplatte, Cordierit Katalysatorwabe, etc.)
- Nur geringe thermo-mechanische Spannungen bei Temperatur-Wechsel
- Gute Thermoschock-Beständigkeit

Dieses Verhalten beruht auf einer charakteristischen Eigenschaft des AT-Kristalles:

Wärmedehnungs-Anisotropie

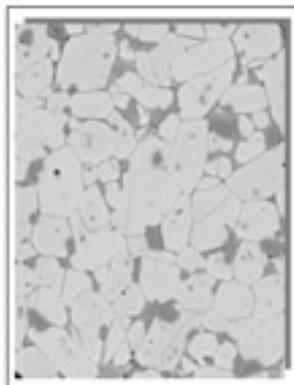
Wärmeausdehnungs-Anisotropie



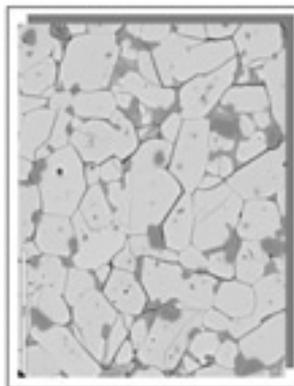
Wärmedehnungs-Anisotropie \Leftrightarrow Gefüge



Hohe Temperatur
(schematisch)



Niedrige Temperatur



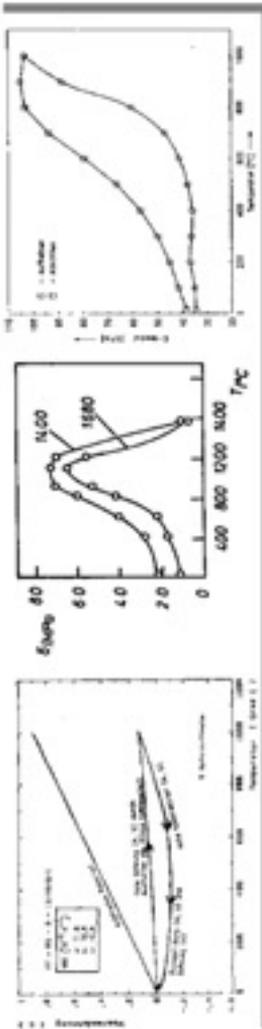
Temperatur-
 \Leftrightarrow
Wechsel

\Rightarrow Mikroriss-Bildung

**Technologische Notwendigkeit der Kristallstabilisierung:
 \Rightarrow mehrphasiges Gefüge, z.B. Mullit-AT**

Einfluss der Wärmedehnungs-Anisotropie

auf weitere Werkstoffigenschaften von ATI



Wärmedehnungs-
Hysterese

Verfestigung

E-Modul-Hysterese

Charakteristische Eigenschaften von ATI-Keramik



- Geringe Wärmedehnung (WAK)
- Geringe Wärmeleitfähigkeit (WLF)
- Geringer E-Modul
- Hohe Bruchdehnung
- Hohe Temperaturwechselbeständigkeit
- Geringe Benetzung durch NE-Schmelzen, z.B. Al

Charakteristische Eigenschaftswerte von ATI

Dichte	RT	3,3	g/cm ³
Biegefestigkeit (4Pkt. 40/20 mm)	RT	40	MPa
	1000 °C	60	MPa
	1200 °C	100	MPa
Weibull Modul	RT	30	-
Druckfestigkeit	RT	500	MPa
E-Modul	RT	15-20	GPa
Thermischer Ausdehnungskoeffizient (WAK)	RT-1000 °C	1,5 - 2 · 10 ⁻⁶	1/K
Thermische Leitfähigkeit (WLF)	RT	1,5	W/mK
Bruchzähigkeit	RT	1	MPa · m ^{1/2}
Härte HV 5	RT	3,5	GPa

Einsatz von ATI



PKW- und LKW-Portliner



- Thermische Isolation

Distanzringe PKW-Katalysator

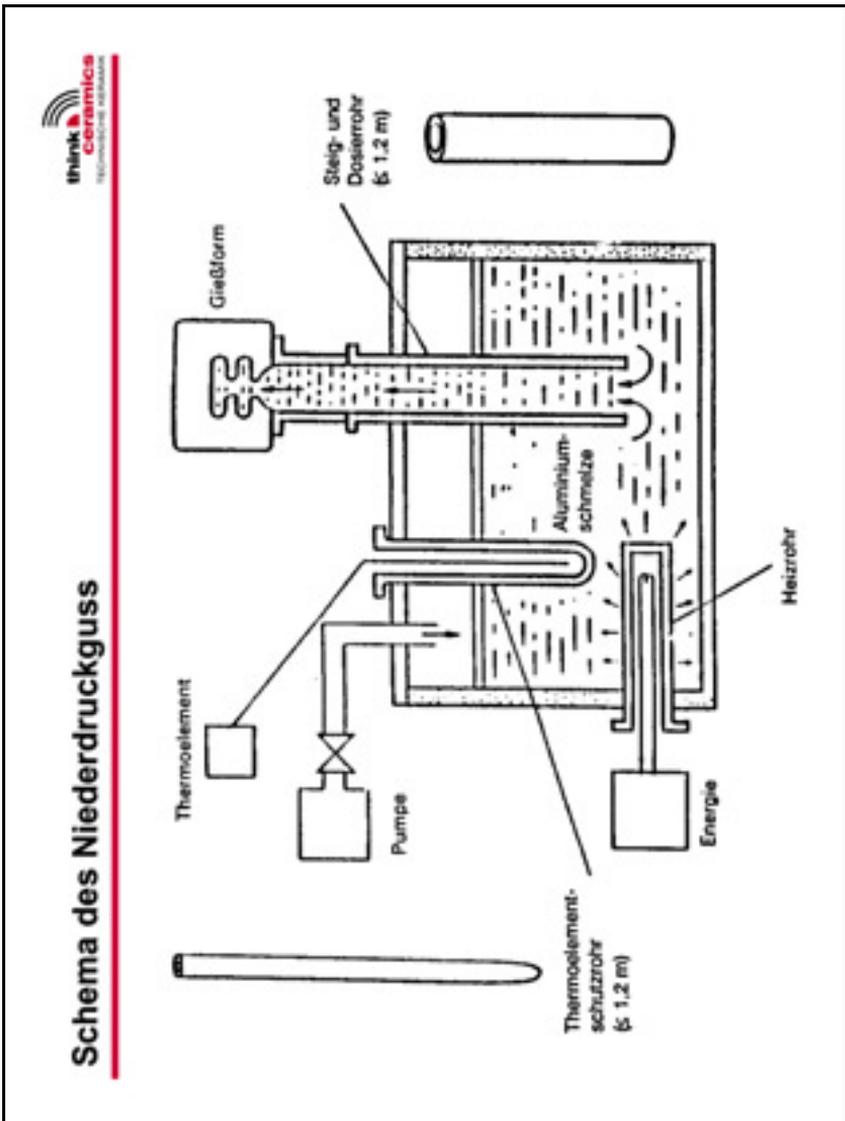


- Thermische Isolation
- Geringer WAK

Einsatz von ATI in der Gießerei



- Steigrohr
- Dosierrohr
- Heizrohr
- TE-Schutzrohr
- Ausgussdüse
- Schieber



ATI-Bauteile für Al-Gießtechnik



Steigrohre und Dosiersteigrohre



Gießdüsen

Zusammenfassung und Ausblick



- **AT ist etablierter Werkstoff infolge:**
 - geringe WAK-, WLF- und E-Modul-Werte
 - exzellenter Thermoschockbeständigkeit
 - geringer Benetzung durch NE-Schmelzen
- Daraus resultieren Anwendungen im Bereich hoher thermischer Beanspruchung und Isolation sowie der Gießereitechnik
- Anwender haben gelernt, mit bruchfähiger Keramik umzugehen, konstruktive Anbindungen wurden keramikgerecht ausgelegt
- Einsatzakzeptanz ist bestimmt durch Preis-Leistungs-Verhältnis und unterliegt dem technischen Wettbewerb