

## 2.2 Anforderungen an und Eigenschaften von keramischen Bauteilen

- Dr. Hans Hoppert  
ETEC Technische Keramik GmbH  
Lohmar

*Die Folien finden Sie ab Seite 74.*

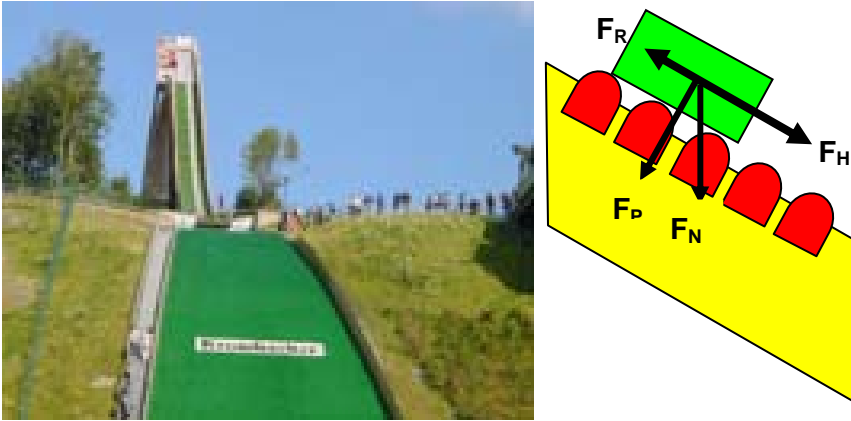
### Warum Keramik? Werkstoffe und ihre Eigenschaften

#### 2.2.1. Werkstoffe in der Technik

Werkstoffe haben die Menschheit auf ihrem langen Weg von der Steinzeit bis in die Gegenwart begleitet. Auch in der Zukunft werden Werkstoffe die Leistungsfähigkeit unserer Industriegesellschaft bestimmen. Ihre Stellung in der Wertschöpfungskette

**Rohstoff ► Bauteil ► System** wird immer wichtiger. Ob Metalle, Polymere, Keramik oder Verbundwerkstoffe – immer seltener werden Werkstoffe einer Werkstoffgruppe nur alleine eingesetzt. Immer häufiger muss auf Werkstoffverbunde zurückgegriffen werden. Entscheidend für den Anwender ist der Nutzen, die Gebrauchsfähigkeit des Gesamtsystems hinsichtlich **Kosten, Qualität, Sicherheit, Lebensdauer, Schadenstoleranz, Servicefreundlichkeit** und **Umweltverträglichkeit**. Das Belastungskollektiv – mechanische, thermische, korrosive, elektrische Belastungen – entscheidet über die Auswahl der Einzelbauteile im Gesamtsystem.

Im **Verbundsystem** werden die positiven Eigenschaften eines Werkstoffes – z.B. hohe Verschleißfestigkeit – nur dort genutzt, wo sie unbedingt gebraucht werden, ohne dass die negativen Eigenschaften – z.B. geringe Schlagfestigkeit – schadens-wirksam werden. Hierfür steht als einfaches Beispiel die **Anlaufspur einer Sprungschanze**:



**Bild 1:** Anlaufspur einer Sommerski-Sprungschanze - ein Polymer / Keramik – Verbundsystem

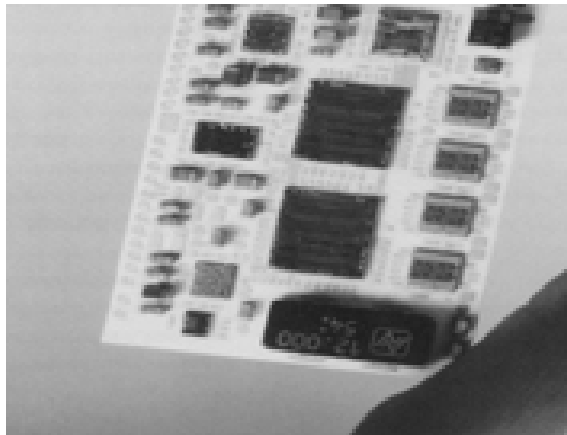
Aus dem Verbundsystem Polymer/Keramik ergeben sich folgende Vorteile: Das Polymermaterial mit einer definierten Shore - Härte übernimmt die tragende Funktion und dämpft die beim Gleiten der Ski entstehenden Schwingungen. Die hochverschleißfeste Aluminiumoxid – Keramik garantiert hohe Lebensdauer und besitzt ausgezeichnete Gleiteigenschaften mit extrem niedrigen Reibungsverlusten. Der hohe Geräuschpegel von konventionellen Lösungen aus Stahl, Email und Hartporzellan bzw. Steinzeug wird deutlich reduziert.

Aus heutiger Sicht besitzen die Verbundsysteme Stahl/Keramik und Polymer/Keramik die größte Bedeutung. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, dass Verbundsysteme Kosten reduzieren. Darüber hinaus stellt die Leichtbauweise immer höhere Ansprüche. Gefragt sind heute funktionsfähige Materialien mit niedriger Dichte.

Aus unserer Sicht muss man den oft gebrauchten Slogan „**Kampf der Werkstoffe gegeneinander**“, revidieren. Wichtiger ist es, den am besten geeigneten Werkstoff dort einzusetzen, wo er die geforderten Eigenschaften sicher erfüllt. Aus diesen Betrachtungen – berücksichtigt man das hohe Eigenschaftspotential der Keramik – resultiert für Keramik ein breites Anwendungsfeld, das bis heute nur zu einem geringen Teil ausgeschöpft ist. Hierfür in den folgenden Bildern einige erprobte Einsatzgebiete, wo Keramik heute schon Stand der Technik ist bzw. sich in der technischen Erprobung befindet.



**Bild 2a:** Mit Aluminiumoxid – Keramik ausgekleidete **Tellermischer** bringen bis zu fünffache Standzeitverlängerungen gegenüber Stahl und Guss. Anforderungen sind hohe Verschleiß- und Druckfestigkeit.



**Bild 2b:** **Substrate** aus Aluminiumoxid- bzw. Aluminiumnitrid sind heute Stand der Technik. Gefordert werden ein hoher elektrischer Widerstand und gute Wärmeleitfähigkeit.



**Bild 2c:** **Thermoreaktor** zur Entsorgung von flüssigem Sondermüll. Keramikeinsätze machen den Betrieb mit Temperaturen bis 1.800°C erst möglich. Neben Temperaturfestigkeit wird hohe Korrosionsfestigkeit gefordert.



**Bild 2d:** **Wälzlager** aus Siliciumnitrid gewinnen wegen ihrer Steifigkeit und überragender Lebensdauer immer größere Bedeutung – nicht nur in der Raumfahrt sondern auch in industriellen Anwendungen. Vorteile geringes Gewicht und guten Trockenlauf.



**Bild 2e + f: Keramikzyklone** bringen beim Klassieren von Rohstoffen bis zu zehnfach höhere Standzeiten als Polyurethan- oder Stahlzyklone. Besonders verschleiß-gefährdet sind der Einlaufbereich und die Auslaufdüse Voraussetzungen sind hohe Erosions- und Korrosionsbeständigkeit



**Bild 2g:** Die **Keramikbremse** ist heute in aller Munde. Wird kohlefaserverstärktes Siliciumcarbid der Werkstoff der Zukunft? Viele sind davon überzeugt. Sein mechanisches und thermisches Eigenschaftspotential spricht dafür. Keramische Kohlefaserwerkstoffe besitzen gegenüber monolithischen Keramiken Pseudoduktilität (pull-out – Effekt)



**Bild 2h:** Im leichten und mittleren **ballistischen** Schutz haben Keramik – Polymer-Verbundsysteme Stahlpanzerungen

weitgehend verdrängt, sowohl im Personen- wie auch im Objektschutz. Gründe hierfür sind ihre hohe ballistische Leistung und ihr um mehr als 50% geringeres Flächengewicht.



**Bild 2i: Formel 1 – Rennwagen.** Im Rennsport sind bereits zahlreiche Keramikverbundwerkstoffe im Einsatz. Rennsporterprobte Systeme sind häufig die Voraussetzung für spätere Serienanwendung. Schon heute sind ohne die Verwendung von Keramikbauteilen - vor allem in der Elektronik und im Sicherheitsbereich - Serienfahrzeuge undenkbar.

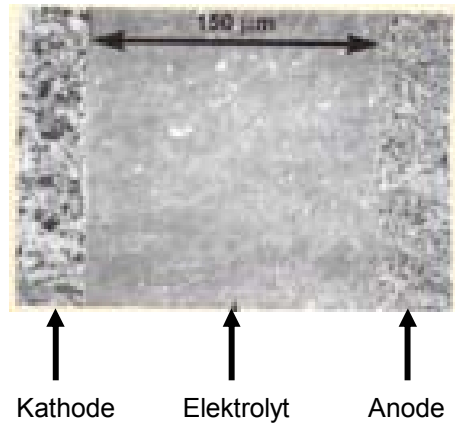


**Bild 2j: Hitzeschutzkacheln** für Space Shuttle.  
Die Hitzeschutzkacheln bestehen aus hochreinen Siliciumdioxid – Kurzfasern und einer Beschichtung aus wärmeabstrahlendem, schwarzem Siliciumtetraborid. Gefordert werden hohe Wärmeisolation bei Temperaturen bis 1.400°C und äußerst niedrige Dichte. Ähnliche Werte werden auch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern erreicht



**Bild 2j: Hochtemperatur – Brennstoffzelle** Der aktive Teil besteht aus den Schichten Kathode/Elektrolyt/Kathode. Itrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid wird als Elektrolyt eingesetzt. Die Elektroden bestehen aus Ni/NiO und modifizierten Lanthanmanganit.

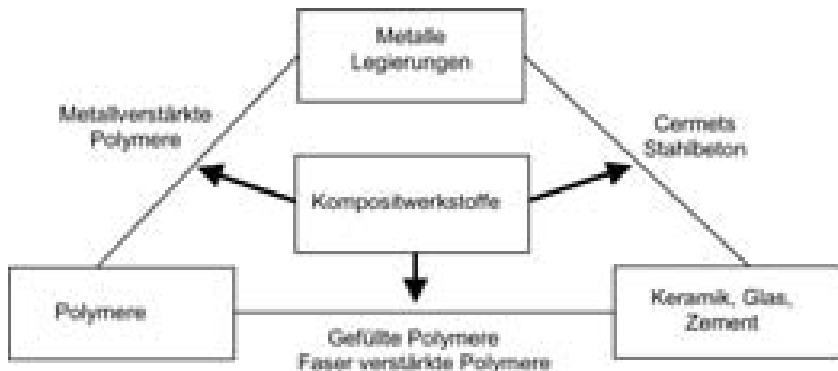




### 2.2.2. Chemische Bindung und Werkstoffeigenschaften

Die Konstruktionswerkstoffe lassen sich in drei Gruppen einteilen, die sich im wesentlichen durch die Art der chemischen Bindung unterscheiden:

- Metalle und Metall-Legierungen mit Metallbindung
- Anorganische Werkstoffe – dazu gehört die Keramik – mit Ionen- und Atombindungen
- Polymere mit Molekülbindung

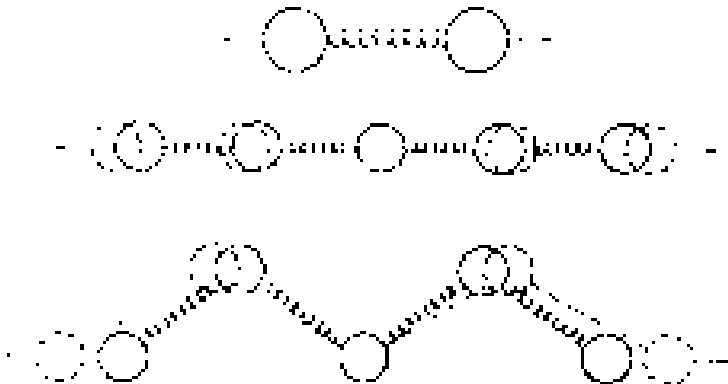


**Bild 3:** Einteilung der Konstruktionswerkstoffe

Die Kompositwerkstoffe, d.h. die Verbundwerkstoffe liegen zwischen den einzelnen Werkstoffklassen.

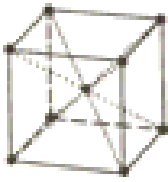
Um die unterschiedlichen Eigenschaften der Werkstoffgruppen verstehen zu können, muss man sich mit den Bindungskräften, die zwischen den einzelnen Atomen bzw. Molekülen vorliegen, beschäftigen. Im wesentlichen sind hier zwei Faktoren von Bedeutung:

- Zum ersten stellt sich die Frage: Welche Kräfte halten die Atome zusammen und wie stark sind diese interatomaren Bindungen? Im Model kann man sich die Atome als Kugeln und die Bindungskräfte als Federn vorstellen, die die Atome im Festkörper miteinander verbinden.
- Zum zweiten: Wie ist die Packung der Atome in Festkörpern? Welche Bindungswinkel treten auf? Wie verhalten sie sich gegen äußere mechanische und thermische Spannungen?



**Bild 4:** Kugel- / Federmodell

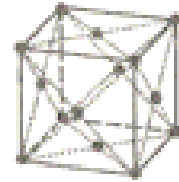
Die meisten Feststoffe – eine Ausnahme bilden die Gläser – liegen als kristalline Stoffe vor. Die Atome bzw. Ionen oder Moleküle sind in dreidimensionalen Gittern angeordnet. Im nächsten Bild sind einige wichtige Kristallgitter zusammengestellt. Welches Kristallgitter sich bei einem Werkstoff ausbildet, ist abhängig von der Elektronenkonfiguration und dem Atomradius bzw. der Ionengröße und dem Ionenradius.



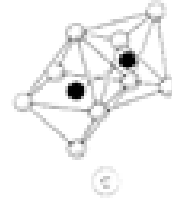
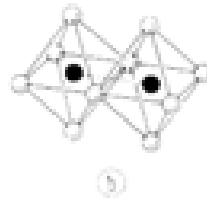
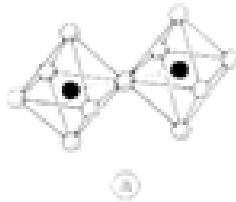
Kubisches I-Gitter



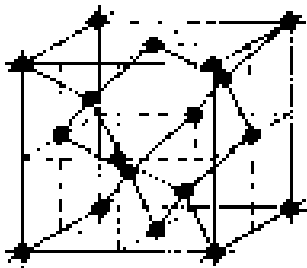
Hexagonales B2-Gitter  
Hexagonal  
dichteste Kugelpackung



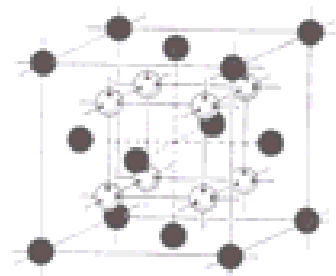
Kubisches F-Gitter  
Kubisch  
dichteste Kugelpackung



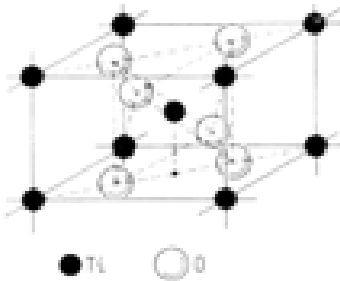
Verknüpfung von Koordinationstetraedern und Oktaedern über Ecken (a), Kanten (b) und Flächen (c)



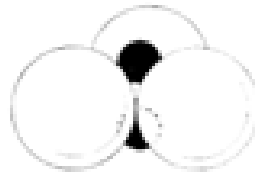
Diamant (A4-Typus)



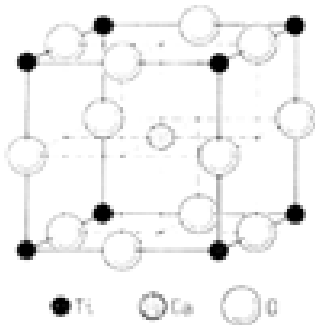
Flussspat (C1-Typus)



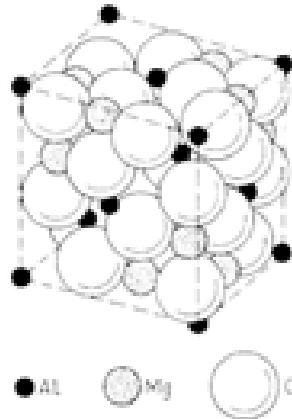
Rutil (C4-Typus)



Korund (D51-Typus)



Perowskit (E21-Typus)



Spinell (H11-Typus)

**Bild 5:** Ausgewählte Kristallgitter

Die Bindungsart bestimmt entscheidend die Eigenschaften der Werkstoffe. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen vier Bindungstypen:

- Atombindung (kovalente Bindung)
- Ionenbindung (heteropolare Bindung)
- Metallbindung
- Molekülbindung (Van der Waalsche Bindung)

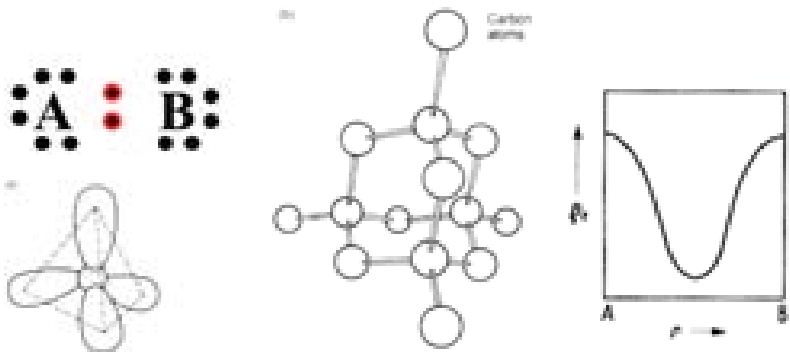
Während bei Metallen Atombindung vorliegt (Ausnahme Hartmetalle), bestimmen bei den anorganischen Werkstoffen Atom- und/oder Ionenbindung die Eigenschaften. Dagegen liegt bei den Polymeren Molekülbindung vor.

### 2.2.2.1. Kovalente Bindung

Atomgitterbindung liegt vor, wenn Elektronen nicht mehr eindeutig einem der Verbindungspartner zugeordnet werden können. Die Anziehungskräfte zwischen den beiden Atomen, bedingt durch gemeinsame Elektronenpaare, sind sehr hoch. Grundsätzlich sind in jedem Atom vier bindungsfähige Valenzelektronen vorhanden. Die Bindung ist gerichtet. Es bildet sich ein Koordinationspolyeder mit der Koordinationszahl vier. Durch Verknüpfung der Koordinationstetraeder bilden sich Raumgitter. Die Elektronendichte fällt zwischen den Atomen stark ab. Der wichtigste Vertreter dieses Bindungstyps ist der Diamant.

Vorwiegend kovalente Bindungen liegen in den Nichtoxiden ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ) vor. Es bilden sich lockere Kristallstrukturen. Der Aufbau aus leichten, kleinatomigen Elementen (C, N, B, Si) und ihre lockere Struktur bewirken geringe Dichte, hohe Härte, hohen Schmelzpunkt, Unlöslichkeit und geringe elektrische Leitfähigkeit.

Eine Ausnahme bildet hier das  $\text{SiC}$  mit hoher elektrischer Leitfähigkeit.



Koordinationstetraeder

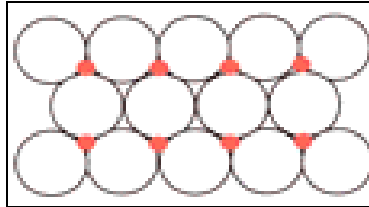
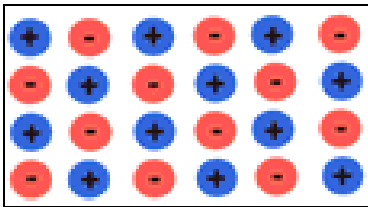
Diamantstruktur

Elektronenverteilung

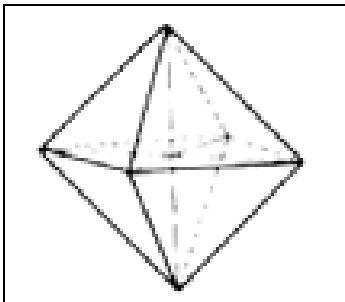
## 2.2.2.2. Ionenbindung

Bei der Ionenbindung bestehen die Kristallbausteine aus elektrisch geladenen Teilchen: Kationen und Anionen mit weitgehend kugelförmiger Gestalt. Als Bindungskräfte wirken elektrostatische Kräfte. Die Bindungskräfte liegen etwas niedriger als bei der kovalenten Bindung. Betrachtet man die Ionen als starre Kugeln mit entgegengesetzten Ladungen, so bewirken die elektrostatischen Kräfte Anordnungen mit großer Packungsdichte.

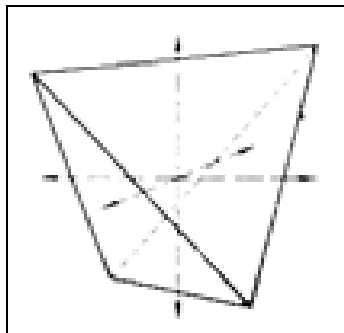
Bei Oxiden bilden die Sauerstoffionen in der Regel dichteste Kugelpackungen. Die deutlich kleineren Kationen befinden sich in den tetraedrischen und oktaedrischen Lücken. Bevorzugte Koordinationen sind Tetraeder und Oktaeder.



Dichteste Kugelpackung



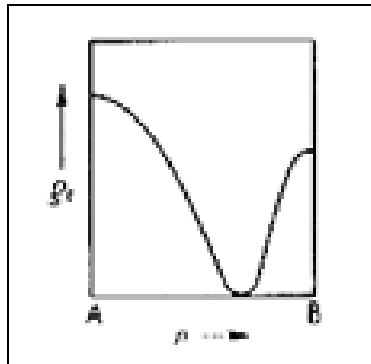
Tetraeder (KZ 4)



Oktaeder (KZ 6)

Der Gittertyp ist abhängig von der Größe und Ladungszahl der Ionen. Zwischen Anionen und Kationen geht die Elektronendichte auf Null zurück.

Charakteristische Eigenschaften sind höhere Dichte, hohe Schmelzpunkte, häufig hohe Korrosionsfestigkeit und Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen.



Elektronenverteilung

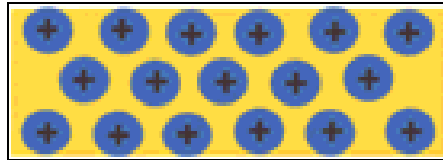
### 2.2.2.3. Metallbindung

Bei der metallischen Bindung geben die Atome ihre Valenzelektronen ab. Den positiv geladenen Atomrümpfen stehen keine Anionen sondern frei bewegliche Elektronen gegenüber. Die freien Elektronen füllen den ganzen Raum als Elektronengas. Die Bindungskräfte beruhen auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen und den beweglichen Leitungselektronen.

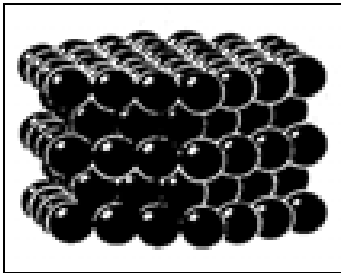
Neben der hohen Elektronenbeweglichkeit findet man bei den Metallen stets eine Anordnung relativ hoher Packungsdichte der Atome, vorzugsweise hexagonal dichteste Kugelpackungen. Die elektrochemische Ähnlichkeit der Atome im Gitter ist Voraussetzung für einen leichten Austausch und damit eine leichte Legierbarkeit.

Die Koordinationszahlen betragen bei hexagonal dichtesten Kugelpackungen 12, beim innen-zentrierten kubischen Gitter 8.

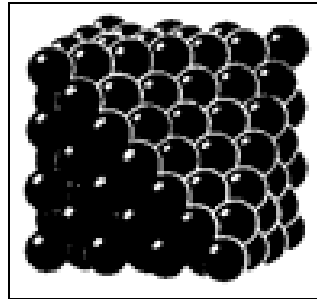
Die Elektronendichte zwischen zwei Atomen ist relativ hoch. Es werden fast alle Valenzelektronen an das Elektronengas abgegeben. Metalle sind wasserunlöslich, besitzen relativ hohe Schmelzpunkte, zeigen hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Die Metallbindung ist weiterhin die Voraussetzung für die Duktilität der Metalle.



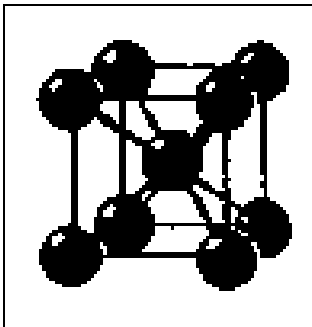
Metallbindung



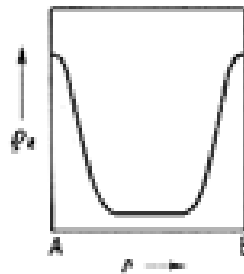
Hexagonal dichteste Kugelpackung



Kubisch dichteste Kugelpackung



Kubisch raumzentriertes Gitter



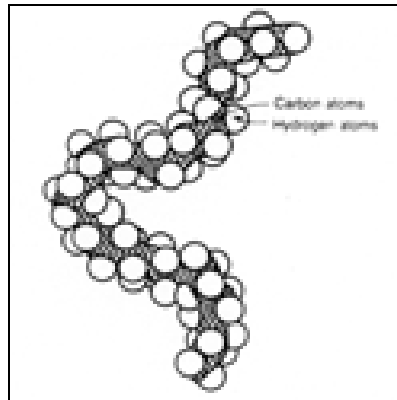
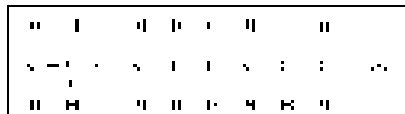
Elektronenverteilung

## 2.2.2.4. Van der Waalsche Bindung

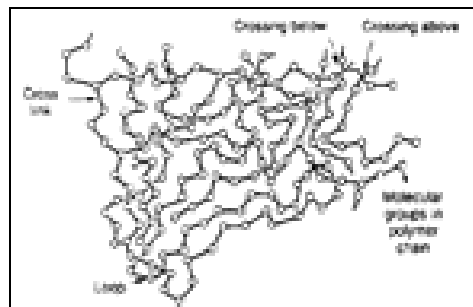
**Organische Polymere** sind aus langen Kettenmolekülen, die sich ineinander verknäueln oder in regelmäßigen Anordnungen zusammengelagert haben. Zwischen den Makromolekülen wirken ausschließlich Nebervalenzkräfte, sogenannte van der Waalsche Kräfte. Diese sind ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die kovalenten Kräfte. Sie können allein durch Wärmebewegung leicht überwunden werden. Dies



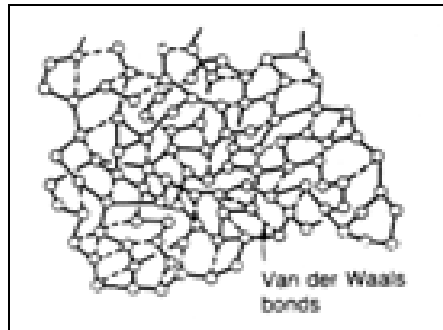
begründet die geringe Warmfestigkeit, den niedrigen E-Modul, den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, aber auch die guten elastischen und plastischen Dehnungswerte dieser Werkstoffgruppe. Wie Keramiken haben die Polymere eine gute chemische Beständigkeit und gute elektrische und thermische Isolationseigenschaften. Bei niedrigen Temperaturen zeigen sie extreme Sprödigkeit. Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen erhöhen etwas die Bindungsenergie.



Polyethylenmolekül



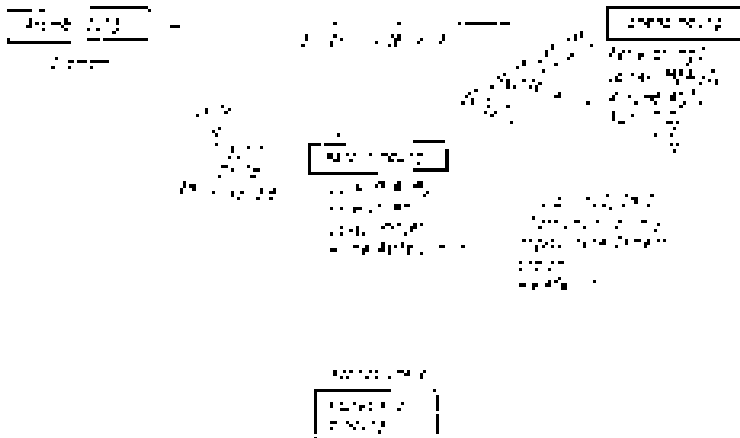
Struktur von Gummi oberhalb des Transformationspunktes. Die Kettenmoleküle werden durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten.

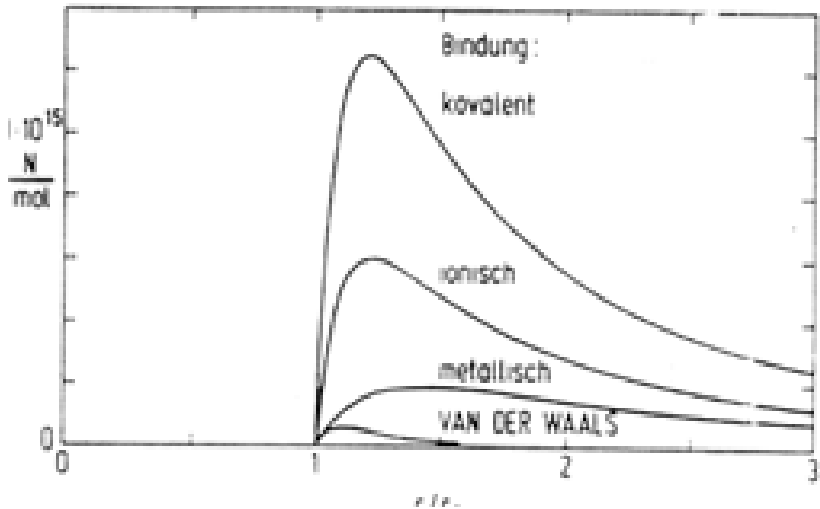


Struktur von Gummi unterhalb des Transformationspunktes.  
Verstärkung der van der Waals-Kräfte durch niedrigere Abstände.

## 2.2.2.5. Mischbindung

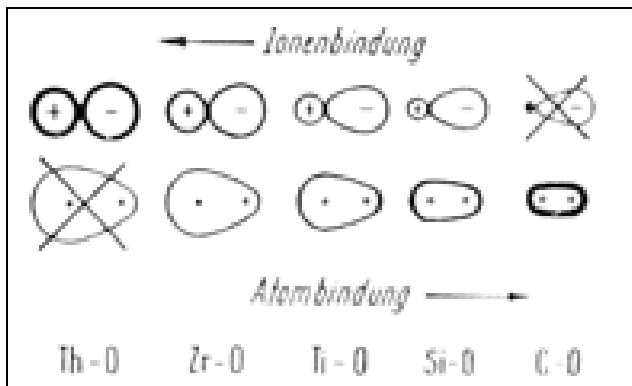
Atom-, Ionen-, Metall-, und Molekülbindungen sind Grenzformen, die in reiner Form nicht auftreten. Nichtmetallische anorganische Werkstoffe besitzen z.B. im wesentlichen kovalente und ionische Bindungsanteile.





**Bild 6:** Mischbindung und Bindungsstärken

Der Übergang der ionischen zur Atombindung erfolgt durch Polarisati- on, d.h. durch eine Deformation der Elektronenhüllen der Anionen durch das elektrische Feld der Kationen. Anionen sind umso leichter deformierbar, je größer sie sind. Die polarisierende Wirkung der Kationen steigt mit der Höhe ihrer Ladung und abnehmender Kationen- gröÙe. In dem Maße, wie die Deformation der Elektronenhüllen ansteigt nimmt auch der Anteil der Atombindung zu.



**Bild 7:** Übergang Atom – Ionenbindung

## Einführung in die Technische Keramik

Werkstoff	$X_A$	$X_B$	$\Delta X = X_A - X_B$	Anteil ionischer Bindung in %
$Al_2O_3$	1,5	3,5	2,0	70
$ZrO_2$	1,4	3,5	2,1	70
$Si_3N_4$	1,8	3,0	1,2	30
AlN	1,5	3,0	1,5	40
SiC	1,8	2,5	0,7	10
$B_4C$	2,0	2,5	0,5	10

**Tabelle 1:** Ionenbindungsanteile von ingenieurkeramischen Werkstoffen

### 2.2.3. Werkstoffeigenschaften von keramischen Werkstoffen

	$\rho_{th.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_m$ (°C)	HV (N/mm <sup>2</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\lambda^*$ (W/mK)	Cp (J/gK)	$\alpha^{**}$ 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	$R_s$ (Ωcm)
$Al_2O_3$ (99%)	4,00	2060	20000	3,99	410	30	0,9	8,0	10 <sup>14</sup>
$ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ )	5,98	268	12000	5,8	210	2,5	0,4	10,9	10 <sup>11</sup>
$Al_2TiO_5$	3,40	1895	-	3,1	30	1,4	0,7	1,5	10 <sup>11</sup>
Cordierit	2,65	1455	-	2,1	80	3,0	0,73	2,0	-
SiC (HIP SiC)	3,21	2400	26000	3,2	440	110	-	5,0	10 <sup>-1</sup>
$B_4C$	2,52	2420	32000	2,51	450	50	0,95	5,0	10
$Si_3N_4$ (HIP SN)	3,35	1900	17000	3,3	300	35	0,7	3,2	10 <sup>15</sup>
BN	2,25	3000	-	2,1	75	50	0,78	4,0	10 <sup>12</sup>
AlN	3,26	2300	13000	3,25	350	155	0,8	5,7	10 <sup>11</sup>

\* 293

HV = Werkstoffhärte nach Vickers

\*\* RT – 1.275K

rs = spezifischer Widerstand

$\rho_{th.}$  = theoretische Werkstoffdichte

$\rho$  = technische Werkstoffdichte: offene und geschlossene Porosität

$T_m$  = Schmelztemperatur

**Tabelle 2:** Grundeigenschaften der wichtigsten Keramikwerkstoffe

Tabelle 2 zeigt die mit der chemischen Bindung verknüpften Grundeigenschaften der wichtigsten Strukturkeramiken. Zu beachten ist hier, dass es sich hier um Maximalwerte handelt, die in der Praxis nur durch aufwendige Sinterverfahren, z.B. Heißpressen, erreicht werden können. Sie gelten nur für Werkstoffe, bei denen Dichtewerte von > 99,5% der angegebenen theoretischen Dichte vorliegen.

Für den Anwender ist es wichtig zu wissen, dass die Eigenschaften keramischer Werkstoffe neben dem atomistischen Aufbau und ihrer thermodynamischen Stabilität besonders durch ihr mikroskopisches Gefüge bestimmt sind. Wesentliche Parameter sind hier Korngröße und Korngestalt, offene und geschlossene Porosität und das Vorliegen von Sekundärphasen.

Grundsätzlich gelten für ingenieurkeramische Werkstoffe folgende Zusammenhänge:

Die Festigkeit steigt mit zunehmender Dichte und Feinheit des Gefüges sowie mit zunehmender Reinheit des Pulvers, allerdings nur unter der Voraussetzung, dass kritische Fehlstellen (Poren, Inhomogenitäten, aber auch Press- und Bearbeitungsfehler) vermieden werden.

Die Eigenschaften der keramischen Werkstoffe werden stark von dem Anteil an ionischen bzw. kovalenten Bindung beeinflusst:

Die **Oxidkeramiken** basieren auf dem Oxid eines einzelnen Elementes (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mehrerer Elemente (z.B.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) oder aus einer Mischung mehrerer Oxide (z.B.  $\text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ). Daneben können Glasphasen vorliegen. Die Oxide besitzen überwiegend ionische Bindungsanteile (> 60%).

Die **Nichtoxidkeramiken** d.h. Karbide, Nitride, Boride und Silicide von Metallen besitzen hohe kovalente Bindungsanteile (80 bis 60%).

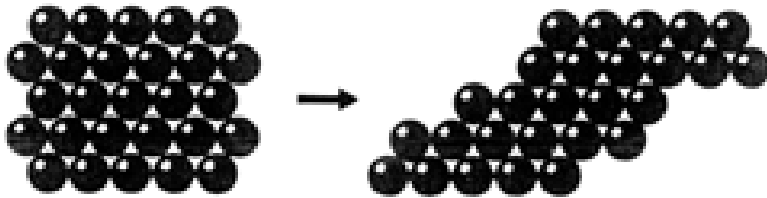
Oxide zeigen aufgrund ihrer thermisch aktivierbaren Ionenbeweglichkeit bessere Sintereigenschaften, häufig aber auch deutlich höhere Festigkeitsabnahmen bei hohen Temperaturen. Sie sind im Gegensatz zu den meisten nichtoxidischen Werkstoffen bei hohen Temperaturen in oxidierender Atmosphäre beständig.

Aus den Tatsachen des hohen Anteils an fester kovalenter Bindung und des geringen Atomabstandes lässt sich die thermische Festigkeit in nichtoxidierender Atmosphäre, die hohe Festigkeit und Härte, aber auch die begrenzte Duktilität der **Nichtoxidkeramik** ableiten.

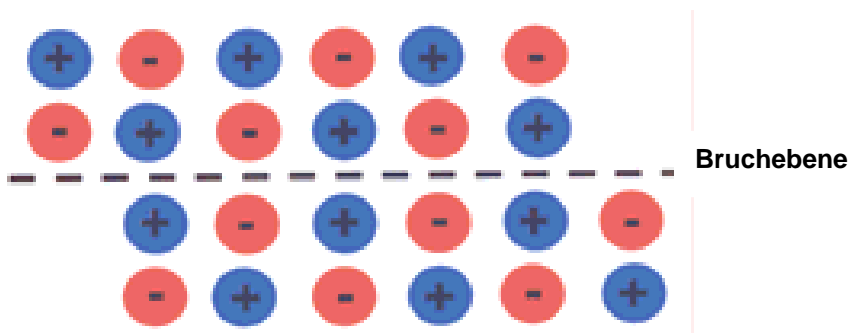
### 2.2.3.1. Mechanische Eigenschaften

Während die mechanischen Eigenschaften der Metalle bei allen Temperaturen im wesentlichen durch die Kristallplastizität bestimmt werden, verhalten sich keramische Werkstoffe bei Temperaturen bis ca. 1.000°C ideal elastisch. Bei tiefen Temperaturen gilt das Hooksche Gesetz, wobei der E-Modul nur geringfügig abnimmt.

Das spröde-elastische Verhalten keramischer Werkstoffe ist auf den fehlenden Abbau innerer und äußerer Spannungen durch Versetzungen zurückzuführen. Die fehlende Versetzungsbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen führt zu starken Spannungserhöhungen an Gefügefehlern sowie zu Versetzungsanhäufungen und Rissbildung.



**Bild 8a:** Plastische Verformung von Metallen z.B. durch Zugbeanspruchung und Umformung (Walzen, Tiefziehen u.a.)



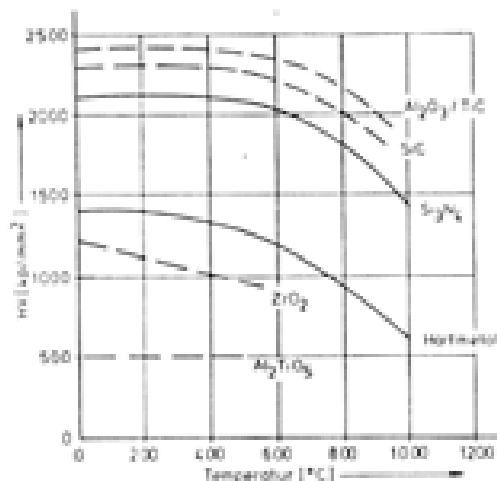
**Bild 8b:** Hohe Zug- und Scherkräfte führen zum Bruch in Ionen- und Atomkristallen

Das Festigkeits- und Bruchverhalten von Keramik ist immer eng mit Gefügedefekten wie Poren, Fremdeinschlüsse und Risse verknüpft. Selbst bei hohen Spannungen tritt ein duktileres Verhalten bei polykristallinen Keramiken nicht auf, da eine Aktivierung von mehreren Gleitebenen nicht möglich ist, wie z.B. bei Metallen.

Die Druckfestigkeit keramischer Werkstoffe ist immer höher als die Zug- bzw. Biegefestigkeit. Plastische Kompression und plastisches Versagen sind nicht möglich. Der Bruch wird ausschließlich durch Abscherung eingeleitet.

Die begrenzte plastische Verformbarkeit ist nicht nur von Nachteil sondern besitzt auch Vorteile. Wegen des unterkritischen Risswachstums sind sie zwar nicht kurzzeitig überlastbar, dagegen sind sie relativ kriechfest. Während bei Metallen schon bei Temperaturen  $> 0,3$  bis  $0,4$  der Schmelztemperatur  $T_S$  Kriechverformung eintritt, findet bei Keramik erst ab Temperaturen von  $0,4$  bis  $0,5 T_S$  Kriechen in abgeschwächter Form statt.

Für die Anwendung keramischer Werkstoffe im Maschinenbau sind weiter ihre hohe spezifische Steifigkeit  $E/\rho$ , ihre Gewichtseinsparung und ihre hohe Härte und Verschleißfestigkeit von Bedeutung.



**Bild 9:** Vickershärte HV als Funktion der Temperatur von Keramik im Vergleich zu Hartmetall

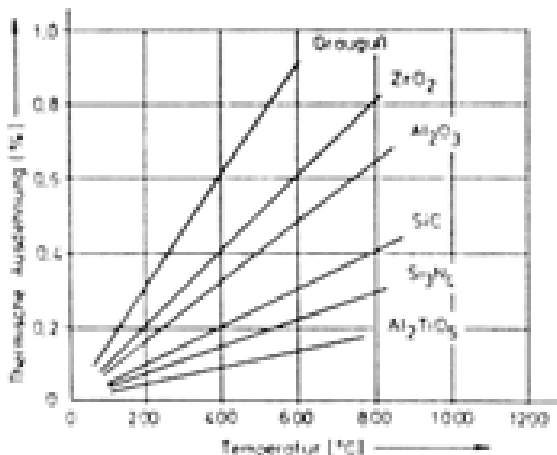
## 2.2.3.2. Thermische Eigenschaften

Ebenso wie die mechanischen Eigenschaften sind die thermischen Eigenschaften eng mit dem Bindungstyp und der Gitterstruktur verknüpft. Von großer technischer Bedeutung ist die hohe erzielbare Einsatztemperatur der Keramik, vor allem aber die thermische Stabilität wichtiger mechanischer Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizitätsmodul und Härte.

### 2.2.3.2.1. Wärmedehnung

Die thermische Dehnung wird stark von Bindungsstärke und Kristallstruktur bestimmt. Aufgrund ihrer hohen Bindungsenergien besitzen keramische Werkstoffe vergleichsweise niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK):

- Ionen gebundene Oxide mit dichtesten Sauerstoffkugelpackungen haben vergleichsweise hohe WAK, z.B.  $\text{ZrO}_2 = 10,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
- Bei kovalenten Nichtoxide mit lockeren Netzwerkstrukturen liegen die WAK bei ca.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

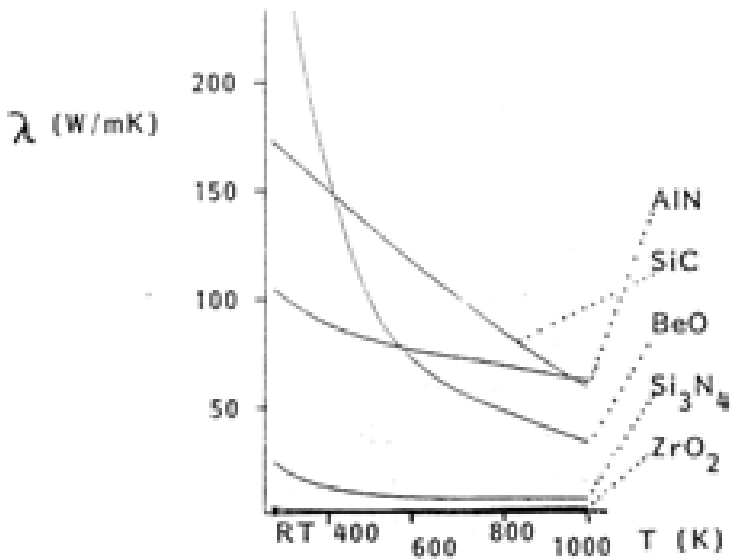


**Bild 10:** WAK von Keramik im Vergleich zu Grauguss



### 2.2.3.2.2. Wärmeleitung

Während die hohe Wärmeleitfähigkeit der Metalle auf die frei beweglichen Elektronen zurückzuführen ist, erfolgt die Wärmeleitung in der Keramik im wesentlichen durch anharmonische, gequantelte Gitterschwingungen (Phononen). Aufgrund der mit steigender Temperatur zunehmenden Phononendichte und abnehmender freien Weglänge ergibt sich in der Regel eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur.



**Bild 11:** Wärmeleitfähigkeit von Keramik als Funktion der Temperatur

Bei keramischen Materialien mit Halbleitereigenschaften wie z.B. SiC nimmt die Wärmeleitung in dem Maße zu, wie Leitungselektronen verfügbar sind. Die hohe Wärmeleitfähigkeit von SiC begründet z.B. ihre Eignung als Materialien für Wärmetauscher und Gleitringe.

Die Wärmeleitfähigkeit der keramischen Werkstoffe ist weiterhin stark vom Gefüge abhängig. Durch hohe Porenanteile wird Keramik zum thermischen Isolator.

Technisch interessant sind poröse Werkstoffe mit niedrigem WAK

(SiC, Aluminiumtitanat) für Wärmeisolationzwecke mit ausgesprochen guter Temperaturschockbeständigkeit.

### 2.2.3.3. Elektrische Eigenschaften

Keramische Werkstoffe enthalten in der Regel keine freien Elektronen, ihre elektrische Leitfähigkeit liegt um mehrere Größenordnungen niedriger als die der Metalle. Im Idealfall sind die Valenzbänder stöchiometrischer Werkstoffe bei Raumtemperatur voll ausgefüllt. Solche Werkstoffe bezeichnet man als Isolatoren. Bei Temperaturerhöhung werden die Ionen beweglicher und tragen zur elektrischen Leitfähigkeit bei.

Aus der Gruppe der Oxidkeramiken sind besonders die hervorragenden elektrischen Isolationseigenschaften des Aluminiumoxids hervorzuheben. Nitride sind aufgrund ihres hohen Anteils an kovalenter Bindung auch bis zu hohen Temperaturen elektrische Isolatoren.

Aluminiumnitrid besitzt die technisch interessante Eigenschaftskombination von hohem elektrischen Widerstand mit hoher thermischer Wärmeleitfähigkeit. Es findet daher Anwendung als Isolator in der Hochleistungselektronik.

Die hohe Ionenleitfähigkeit von stabilisiertem  $ZrO_2$  ist auf die große Fehlordnung des Gitters zurückzuführen. Bei der Stabilisierung ersetzen die  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  bzw.  $Y^{3+}$  - Ionen teilweise die  $Zr^{4+}$  - Ionen. Um die Elektronenneutralität zu gewährleisten bilden sich Fehlstellen im Anionenengitter. Die Sauerstoffionen werden bei höherer Temperatur so beweglich, dass stabilisiertes  $ZrO_2$  als Feststoffelektrolyt hohe Ionenleitfähigkeit besitzt. Daraus ergeben sich Anwendungen als Sonden zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes ( $\lambda$  - Sonde) und als Festelektrolyt in der Brennstoffzelle.

Die elektrische Leitfähigkeit von Siliciumcarbid lässt sich durch Art und Menge der Dotierung (Al, B : n-Typ, N : p-Typ zwischen  $10^1$  bis  $10^6 (\Omega cm)^{-1}$ ) variieren. **Anwendungen** sind z.B.: Heizstäbe und regenerierbare Dieselrußfilter.

Über die Anwendungen von Keramik als Kondensatorwerkstoff ( $BaTiO_3$ ), Piezowerkstoff, Ferritwerkstoff und für keramische Supraleiter soll hier nicht weiter eingegangen werden.

### 2.2.3.4. Chemische Eigenschaften

Die hervorragende chemische Beständigkeit keramischer Werkstoffe bis zu hohen Temperaturen ist ebenfalls auf die hohen stabilen interatomaren Bindungskräfte sowie die große thermodynamische Stabilität ihrer Phasenbestandteile zurückzuführen. Allerdings ist hier zu beachten, dass diese Zwischenphasen z.T. starken Einfluss auf die Korrosionsfestigkeit besitzen.

Die Resistenz der **Oxidkeramiken** in oxidierender Atmosphäre auch bei hohen Temperaturen beruht auf der Tatsache, dass diese Werkstoffe bereits in oxidiertem Zustand vorliegen. Reines Aluminiumoxid ist zudem gegen Säuren und Laugen beständig, ebenso gegen viele Metall- und Glasschmelzen. Die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen wird auch in der Medizintechnik bestätigt (Bioinerte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Zahnimplantate und künstliche Hüftgelenke).

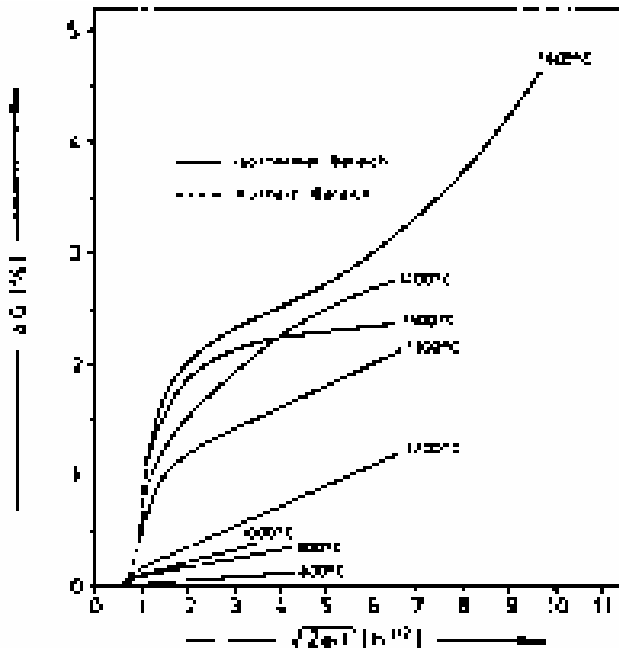


Bild 12: Oxidation von SN in Abhängigkeit von der Zeit

**Nichtoxidkeramiken** sind in neutralen und reduzierenden Atmosphären bis nahe an den Schmelzpunkt einsetzbar. SiC und SN zeigen ebenfalls eine hohe Resistenz gegenüber Säuren und Basen.

In oxidierender Atmosphäre sind Nichtoxidkeramiken thermodynamisch instabil. Trotzdem können Silicium enthaltenden Carbide und Nitride auch unter oxidierenden Bedingungen bis ca. 1.600°C eingesetzt werden. Bei der Oxidation bildet sich an der Oberfläche eine selbsthaftende SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht. Dies macht die weitere Oxidation nicht reaktions- sondern diffusionsabhängig und bremst die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich.

Neben der chemischen Zusammensetzung – besonders der Korngrenzenphasen – sind Porosität und das Gefüge wichtige Größen für die Korrosionsbeständigkeit.

### 2.2.4. Zusammenfassung

Die chemische Bindung und der atomare Aufbau der Keramikwerkstoffe ist eng miteinander verknüpft:

- Die Elektronenverteilung von Ionen ist nahezu kugelförmig. Es liegen ungerichtete Bindungskräfte vor. Die Strukturen von Ionenkristallen besitzen hohe Koordinationszahlen bzw. maximale Packungsdichten.
- Oxidkeramische Werkstoffe können als dichte Kugelpackungen von Sauerstoffionen aufgefasst werden, in deren Lücken die kleineren Kationen eingelagert sind.
- Die vorwiegend kovalent gebundenen Nichtoxidkeramiken besitzen infolge der gerichteten kovalenten Bindung zumeist kleine Koordinationszahlen und bilden locker gepackte Netzwerkstrukturen (Tetraeder).
- Der Aufbau der Nichtoxidkeramiken aus den leichten, kleinatomigen Elementen (C, N, B, Si) und ihre lockeren Kristallstrukturen begründen ihre extrem niedrigen Dichten.
- Die wesentlichen mechanischen, thermischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften erklären sich aus dem Bindungstyp und der Struktur des Kristallgitters.

- Neben Bindungstyp und Struktur bestimmt das Gefüge weitaus deutlicher die Eigenschaften der Keramikwerkstoffe als bei Metallen und Polymeren.

### **2.2.5. Weiterführende Literatur**

Michael F Ashley, David RH Jones; Engineering Materials 1;  
Butterworth Heinemann Verlag Oxford

H.R. Maier; Werkstoffkunde II Keramik; IKKM – RWRH Aachen  
Selbstverlag

Hans R. Christen, Gerd Mayer; Grundlagen der Allgemeinen und  
Anorganischen Chemie; Otto Salle Verlag Frankfurt am Main

Horst-Dieter Tietz; Technische Keramik; VDI Verlag Düsseldorf

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 22) finden sich auf den folgenden Seiten.

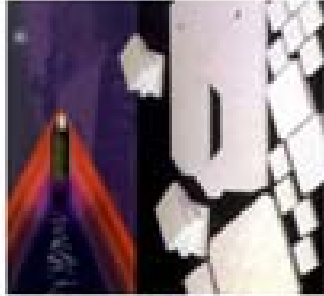
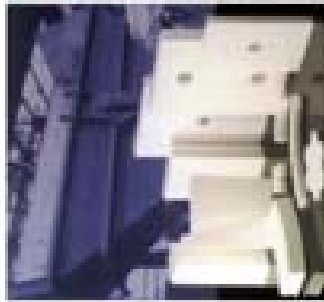
# Einführung

## Anforderungen an und Eigenschaften von keramischen Bauteilen

Dr. Hans Hoppert  
ETEC Gesellschaft für Technische Keramik mbH  
Lohmair



## Warum Keramik?

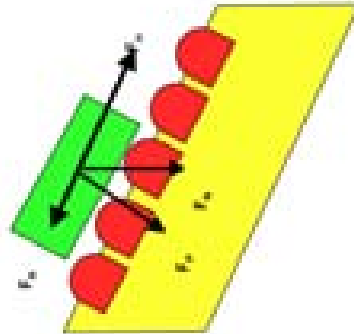


Dr. Hans Hoppert  
ETEC Gesellschaft für Technische Keramik mbH  
Lohmar

## Warum Keramik?



Anlaufspur einer Sommerski - Sprungschanze





## Warum Keramik?



Teilemischer



Thermoreaktor

## Warum Keramik?



Wälzlager aus Siliciumnitrid



Keramikzyklone

## Warum Keramik?



Formel 1 - Rennwagen



Hitzeschutzkacheln



Keramikbremse

**Warum Keramik?**

Hochtemperatur - Brennstoffzelle

Kathode      Elektrolyt      Anode

2.2 Folie 7

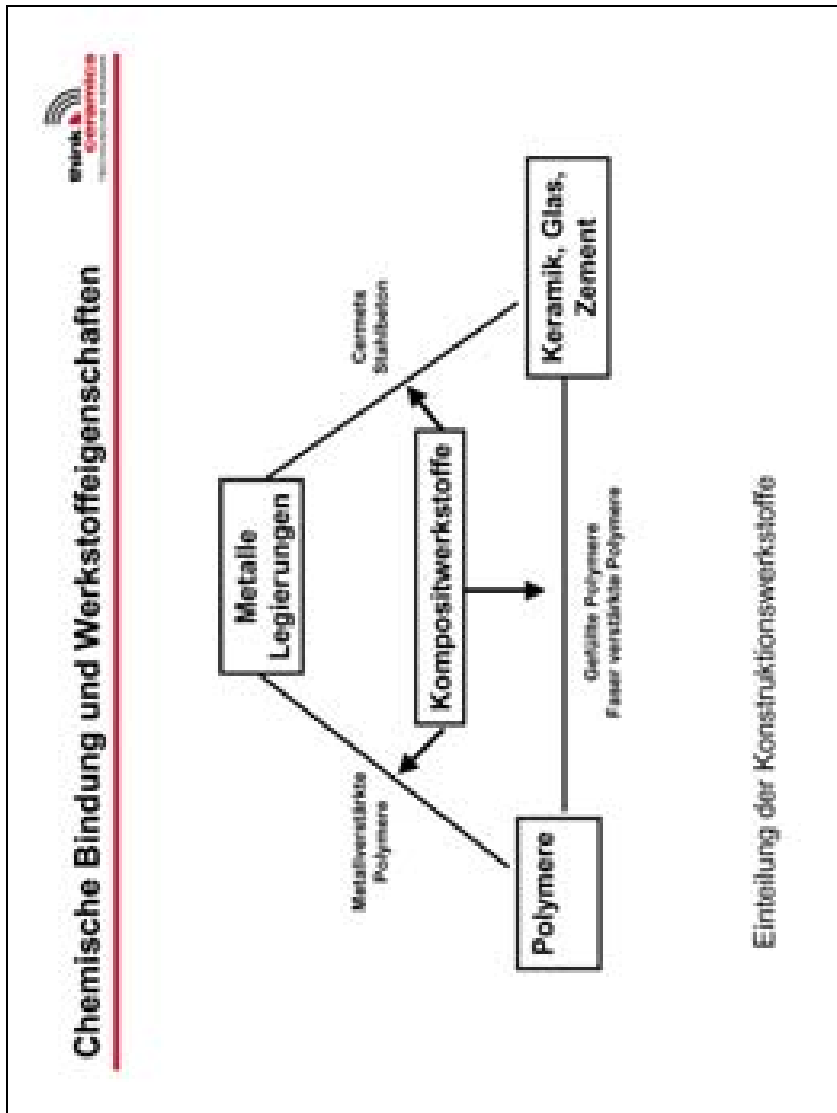
## Warum Keramik?



Ballistischer Schutz

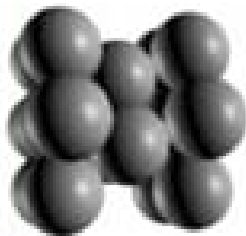


Schutzwesteneinschübe

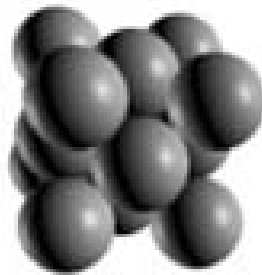


2.2 Folie 9

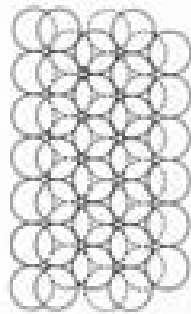
## Kristallgitter



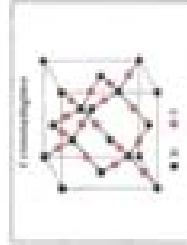
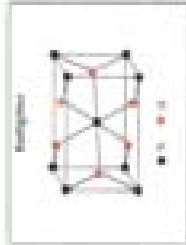
Hexagonal dichteste Kugelpackung

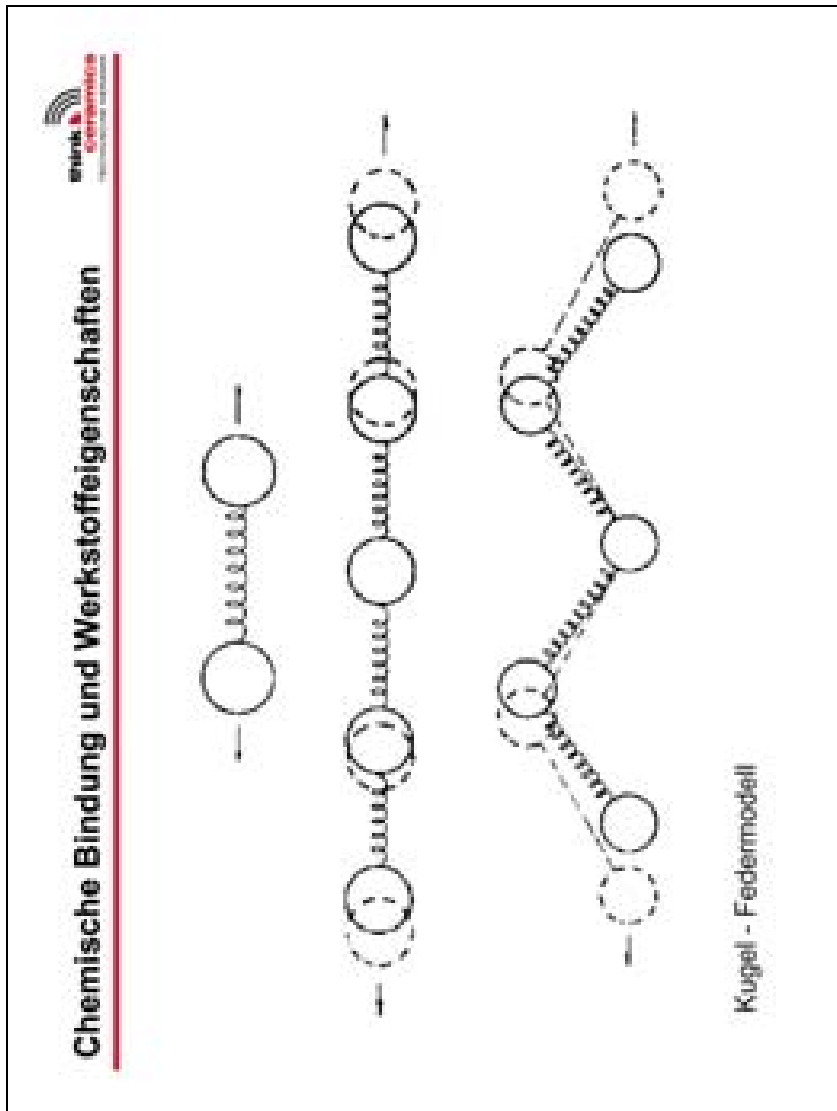


Kubisch dichteste Kugelpackung



Dichteste Kugelpackung mit tetraedrischen und oktaedrischen Lücken









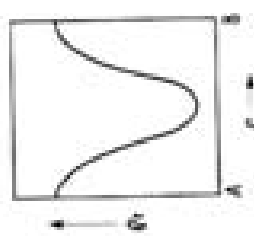
**Kovalente Bindung**

$\overline{[A-B]}$

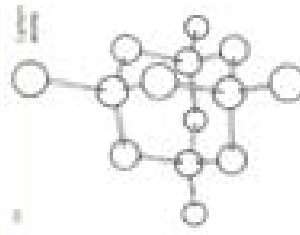


---

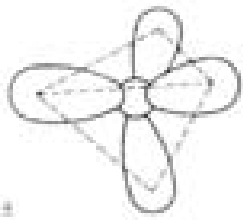




Elektronenverteilung

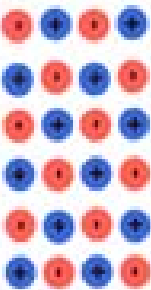


Koordinationsstetraeder

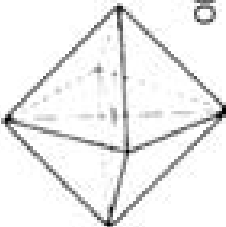


Diamantstruktur

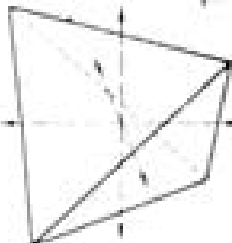
**Ionenbindung**



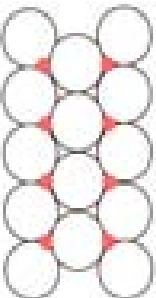
$\overline{A}^+ - \overline{B}^-$



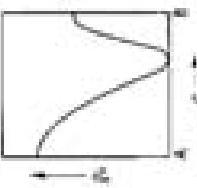
Okttaeder (KZ 6)



Tetraeder (KZ 4)



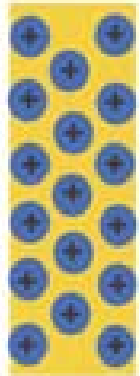
Dichteste Kugelpackung



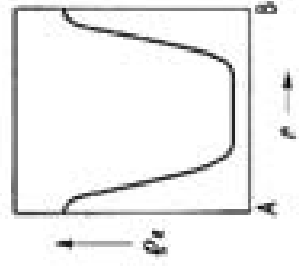
Elektronenverteilung



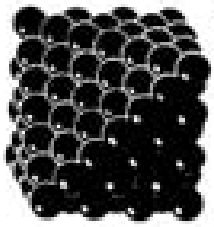
**Metallbindung**



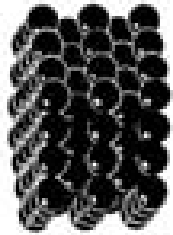
Metallische Bindung



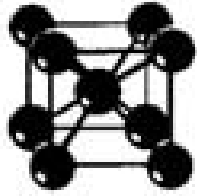
Elektronenverteilung



Hexagonal dichteste Kugelpackung (KZ 12)




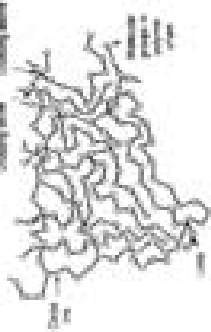
Kubisch dichteste Kugelpackung (KZ 12)



Kubisch raum-zentriertes Gitter (KZ 8)


**Van der Waalsche Bindung**





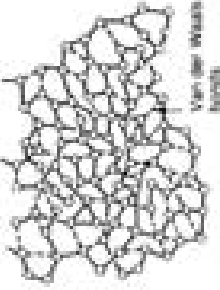
Struktur von Gummi oberhalb des Transformationspunktes

---



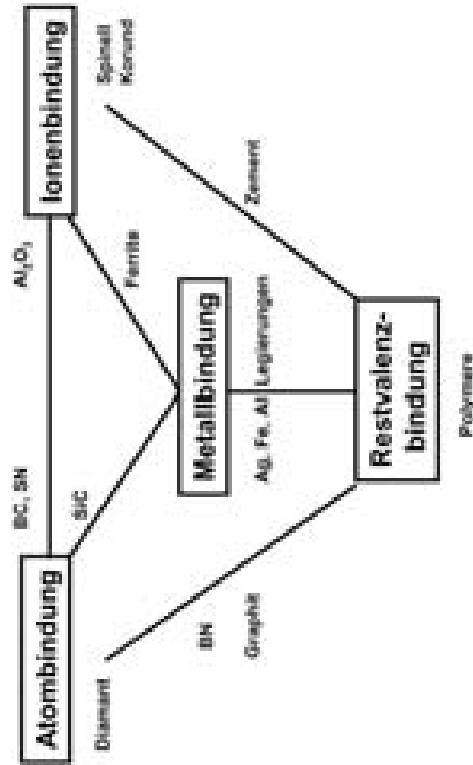
Organische Polymere

Polyethylenmolekül

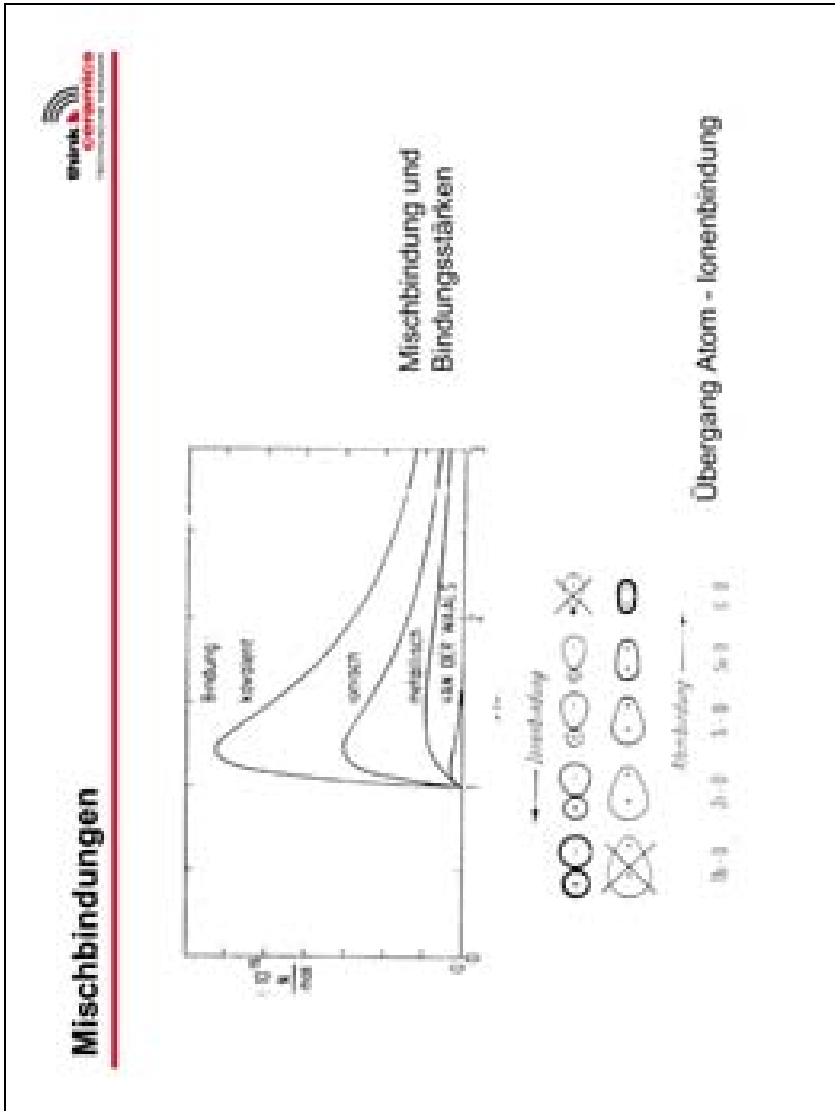


Struktur von Gummi unterhalb des Transformationspunktes

## Chemische Bindung und Werkstoffeigenschaften

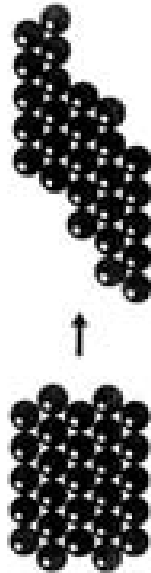


Einteilung der Konstruktionswerkstoffe

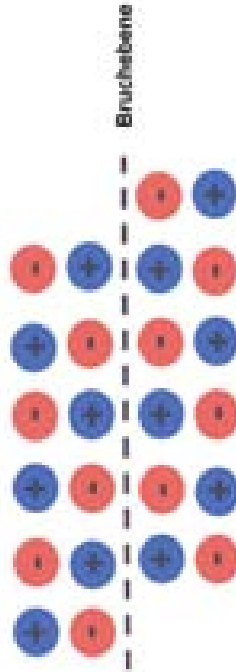


2.2 Folie 17

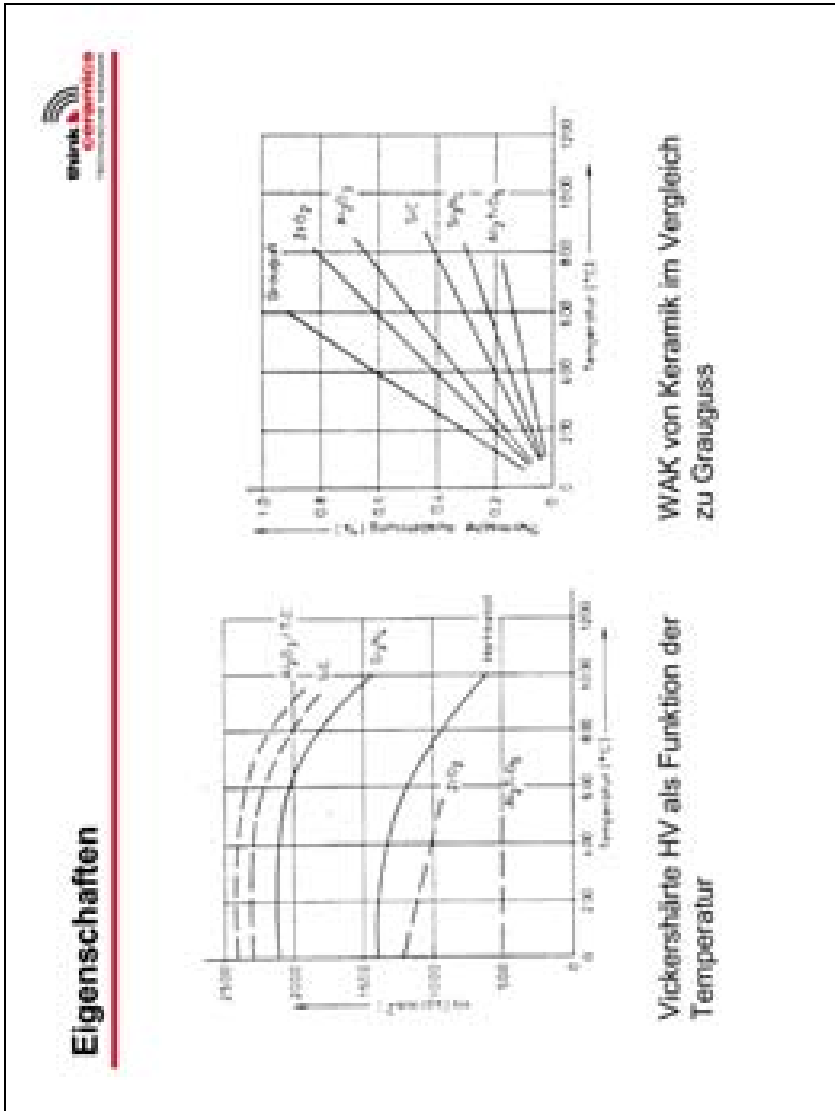
# Eigenschaften



Plastische Verformung von Metallen

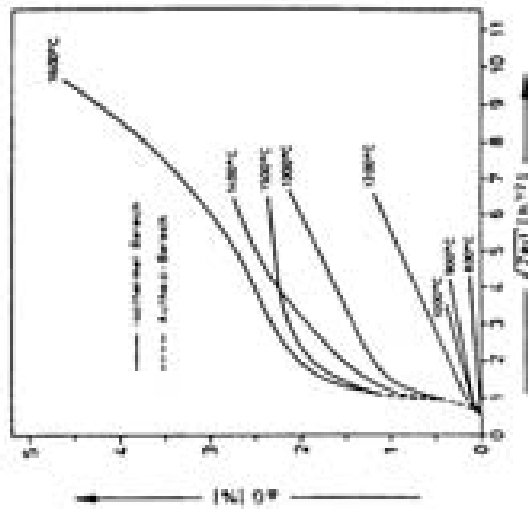


Bruch in Ionen- und Atomkristallen





## Eigenschaften



Oxidation von SiN<sub>4</sub> in  
Abhängigkeit von der Zeit



## Zusammenfassung

**Die chemische Bindung und der atomare Aufbau der Keramikwerkstoffe ist eng miteinander verknüpft:**

- Die Elektronenverteilung von Ionen ist nahezu kugelförmig. Es liegen ungerichtete Bindungskräfte vor. Die Strukturen von Ionenkristallen besitzen hohe Koordinationszahlen bzw. maximale Packungsdichten.
- Oxidkeramische Werkstoffe können als dichte Kugelpackungen von Sauerstoffionen aufgefasst werden, in deren Lücken die kleineren Kationen eingelagert sind.
- Die vorwiegend kovalent gebundenen Nichtoxidkeramiken besitzen infolge der gerichteten kovalenten Bindung zumeist kleine Koordinationszahlen und bilden locker gepackte Netzwerkstrukturen (Tetraeder).

## Zusammenfassung

- Der Aufbau der Nichtoxidkeramiken aus den leichten, kleinatomigen Elementen (C, N, B, Si) und ihre lockeren Kristallstrukturen begründen ihre extrem niedrigen Dichten.
- Die wesentlichen mechanischen, thermischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften erklären sich aus dem Bindungstyp und der Struktur des Kristallgitters.
- Neben Bindungstyp und Struktur bestimmt das Gefüge weitaus deutlicher die Eigenschaften der Keramikwerkstoffe als bei Metallen und Polymeren.