

3.3. ATI und SSN in der NE-Gießereitechnik

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

Die Folien finden Sie ab Seite 338.

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). Wichtige Beispiele für die Realisierung dieser Eigenschaften in Bauteilen sind PKW- und LKW-Portliner sowie der Distanzring im Doppelbett-Katalysator (Bild 1 und 2). Diese Beispiele zeigen nicht nur die Serienfähigkeit dieser Keramik, sondern auch die Umsetzung der besonderen Eigenschaften in Bauteilen für die Automobiltechnik.



Bild 1: PKW- und LKW-Portliner aus ATI



Bild 2: Distanzringe für PKW-Katalysator aus ATI

Infolge der Standardisierung in der Automobilindustrie sind diese Anwendungen inzwischen bedeutungslos. Durchgesetzt hat sich dieser Werkstoff jedoch in der Gießereitechnik. Daneben etabliert sich der Werkstoff Siliciumnitrid in neuerer Zeit auch in der Gießereitechnik immer mehr.

Im folgenden Beitrag wird auf die Eigenschaften des Aluminiumtitanates eingegangen, die zum Erfolg dieser Keramik beigetragen haben, aber auch auf das Siliciumnitrid, das als Werkstoff alternativ immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Bezeichnung	Hauptphase	WAK (20 - 1000°C) [10 ⁻⁶ 1/K]	Biegefestigkeit		E-Modul RT [GPa]	Bruch- dehnung [%]	Thermo- schock- koeffizient [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	0,1	> 1000	700 - 800	800 - 900	1600	
NZP-Keramik	z. B. NaZr ₂ P ₃ O ₁₂	~ 1	30 - 70	70	0,1	1000		1400	1800	
Cordierit 25 % Porosität	2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂	2	20	30	0,07	350	1250	1300	1430	
Mullit 25 % Porosität	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	5	10	50	0,1	800	1400	1500	> 1800	
Mullit < 5 % Porosität	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	5	100 - 200	100 - 230	0,1	200	1400	1500	> 1800	
Aluminium- titanat	Al ₂ TiO ₅	1,5	40	17	0,24	1500	1000	1300	1860	

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 so genannten 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 von 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.

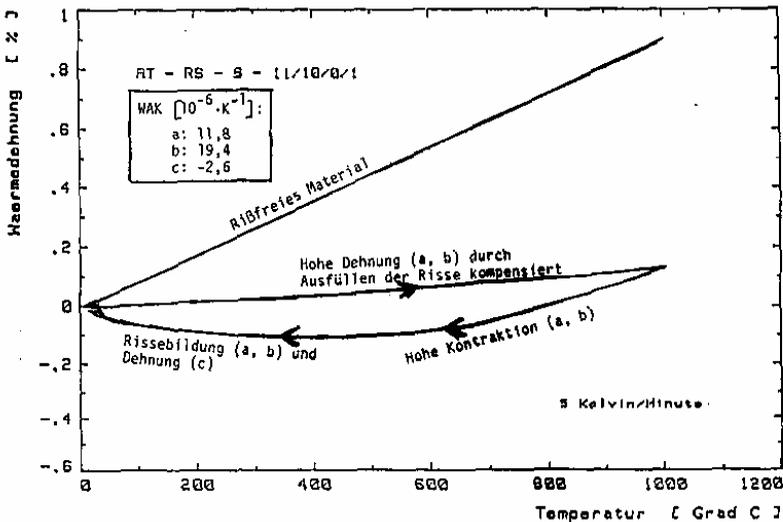


Bild 2: Wärmedehnungsverhalten von ATI in Abhängigkeit von der Temperatur

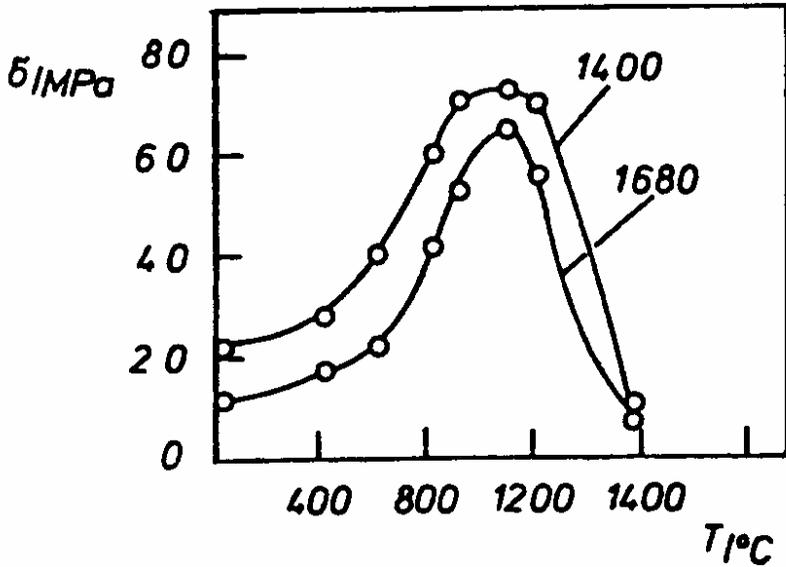


Bild 3: Festigkeit von ATI in Abhängigkeit von der Temperatur

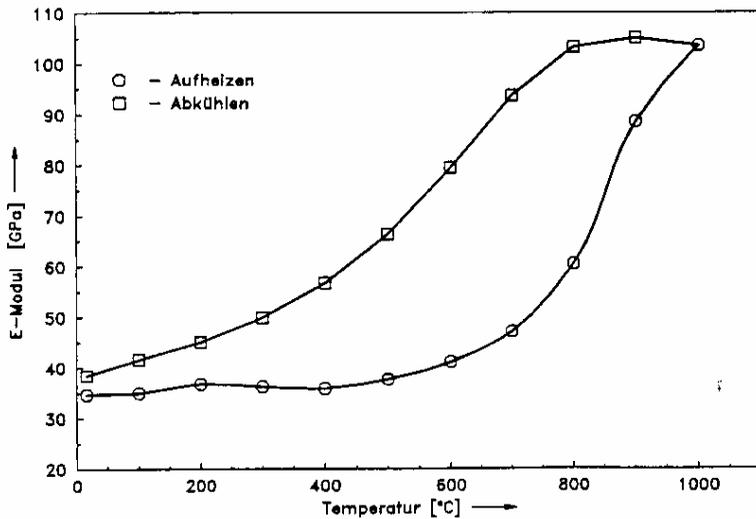


Bild 4: E-Modul von ATI in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus dem Effekt, dass die Mikrorisse bei höherer Temperatur wieder zusammenwachsen, resultiert eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Werkstoffdaten, wie in den Bildern 2 bis 4 dargestellt ist.

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 2). Beim Abkühlen ist der Wärmedehnungs-Koeffizient (WAK) zunächst relativ hoch, bis lokale Spannungen eine Größenordnung erreichen, dass sich die Risse wieder ausbilden. Dieses Verhalten wird als Wärmedehnungshysteresis 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 2 und 3). Der E-Modul bleibt beim Abkühlen zunächst hoch, bis sich infolge der WAK-Hysteresis die Mikrorisse erneut ausbilden.

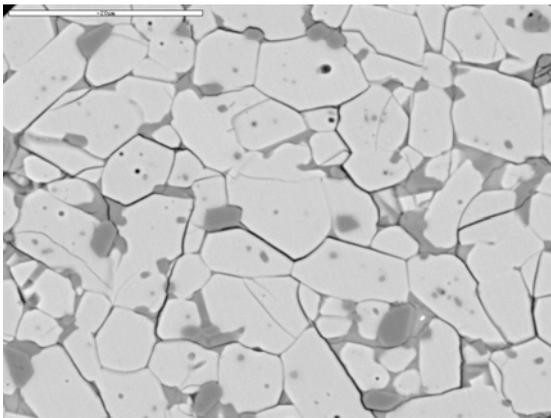


Bild 5: Typisches ATI-Gefüge mit Mikrorissen

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 5).

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 $2,5 \times 10^{-6}/\text{K}$. 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, 1.000 °C	80	MPa
Druckfestigkeit, RT	500	MPa
Bruchdehnung	0,2	%
E-Modul, RT	20	GPa
Wärmedehnungskoeffizient (WAK), RT – 1.000°C	$1,5 \times 10^{-6}$	K^{-1}
Wärmeleitfähigkeit, RT	1,5	$\text{W}/\text{m} \times \text{K}$
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 Technischer Keramik in der Gießereitechnik

3.3.3.1. Aluminiumtitanat

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.

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 6 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 Gefügebesechaffenheit und den Phasenbestand dahingehend verändert, dass sich die Eigenschaften verschlechtern. Die gute Wärmeisolation erlaubt es, die Zusatzbeheizung der schmelze führenden Leitungen wegfällen zu lassen. Neben der keramikgerechten Konstruktion ist auch die keramikgerechte Handhabung entscheidend, was in Gießereibetrieben nur durch Überzeugungsarbeit vor Ort durchgesetzt werden kann.

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 der „zerbrechlichen Keramik“ Aluminiumtitanat 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: ATI-Bauteile für Gießereitechnik



Bild 7: ATI-Bauteile für Gießereitechnik

3.3.3.2. Siliciumnitrid

In diesem von rauen Umgebungsbedingungen geprägten Einsatz setzt sich SN zunehmend wegen hoher Lebensdauer sowie Verschleiß-, Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit durch und bewährt sich beim Fördern, Dosieren und Kontrollieren von Aluminiumschmelzen infolge guter thermischer Beständigkeit und geringer Benetzung. Dies ermöglicht den Gießereien, die gestiegenen Anforderungen der Kunden in Bezug auf die Qualität der Gussprodukte und der Wirtschaftlichkeit der Prozesse zu erfüllen. SN-Werkstoffe finden dabei trotz höherer Stückpreise in zahlreichen Anwendungen zunehmend Akzeptanz gegenüber anderen, weniger beständigen Materialien infolge stärkerer Beachtung der „life-cycle-costs“.



Bild 8: SSN-Bauteile für Gießereitechnik

Zu den Kunden zählen insbesondere Automobilzulieferer, darunter die führenden Rädergießer (Niederdruck-Kokillenguss), sowie Anlagenhersteller von Hochleistungs-Gießsystemen und allgemein die NE-Metallerzeuger und Verarbeiter. Ein stark wachsendes Gebiet sind Fahrwerkskomponenten aus Aluminiumguss. Auch hierbei unterstützt die technische Keramik die Realisierung immer anspruchsvollerer Herstellungsprozesse. Hauptprodukte sind relativ große Bauteile bis 200 mm Durchmesser und 1,2 m Länge bevorzugt aus den relativ kostengünstigen Niederdruck-SSN-Werkstoffen für Thermoelementschutzrohre zur Temperaturüberwachung, Dosier- und Steigrohre in pneumatisch fördernden Öfen, Düsen und Schieber zur Durchflussregelung, Schutzhülsen und Rotorelemente zur Schmelzebehandlung sowie Füllrohre, Tiegel und sonstige Spezialanfertigungen (siehe Bild 8 und 9).



Bild 9: SSN-Bauteile für Gießereitechnik

Einen Vergleich der Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe in der Gießereitechnik gibt Tabelle 3 wieder.

Eigenschaften	Temp.		Gusseisen	ATI	SSN
	in °C				
Dichte	20	g / cm ³	7.2 - 7.8	3.30-3.35	3.20-3.25
Porosität		Vol %	0 - 1	8 - 12.5	< 1
E-Modul	20	Gpa	100	10 - 20	290-300
Festigkeit	20	MPa	200	20 - 40	700
	1000			60	500-600
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	20 - 800	10 ⁻⁶ / K	16	< 1	2.8 - 3.2
Thermische Leitfähigkeit	20	W / mK	50	1.5	20 - 35
Maximale Einsatztemperatur		°C		1000	1100 +

Tabelle 3: Eigenschaften von in der Gießereitechnik eingesetzten Werkstoffen

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 (Si₃N₄) bzw. SiAlON eingesetzt oder getestet.

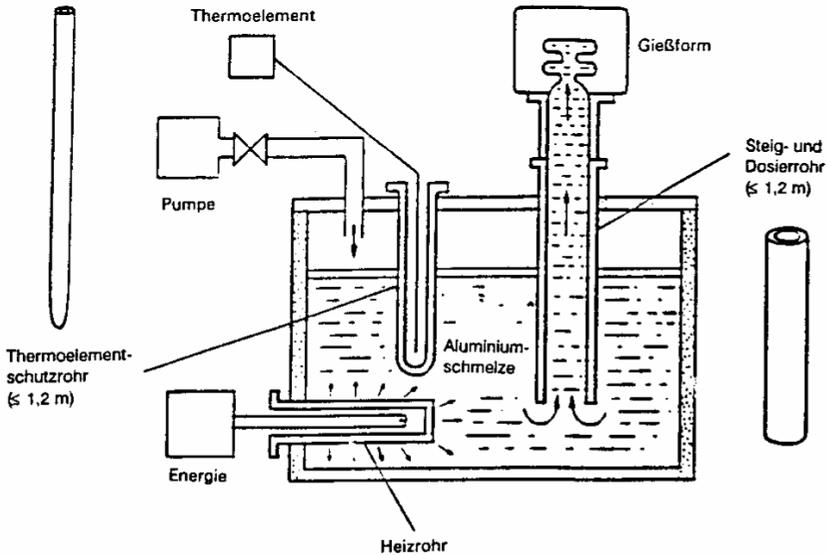
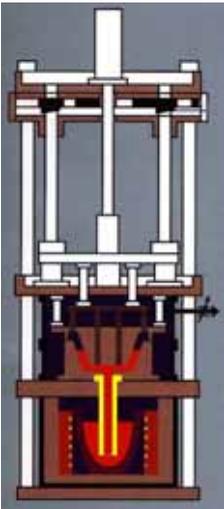


Bild 10: Schematische Darstellung der Niederdruck-Gusstechnik



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 11: Schematische Darstellung der Niederdruck-Gusstechnik

3.3.4. Zusammenfassung

Aluminiumtitanat-Keramik ist neben Siliciumnitrid 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 SSN- wie ATI-Bauteile in der Gießertechnik hervorragend bewährt und etabliert. Dies erfolgte bei ATI 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

Aluminiumtitanat und Siliziumnitrid für die Gießertechnik

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



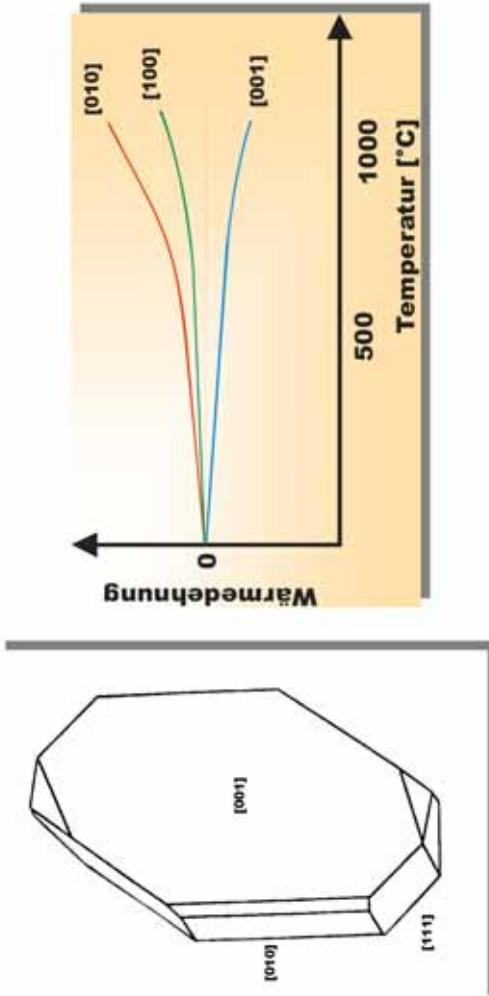
Was zeichnet Aluminiumtitanat aus?

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

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

Wärmedehnungs-Anisotropie

Wärmeausdehnungs-Anisotropie



3.3. NE-Gießereitechnik - Folie 3

Wärmedehnungs-Anisotropie \Leftrightarrow Gefüge

think
ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

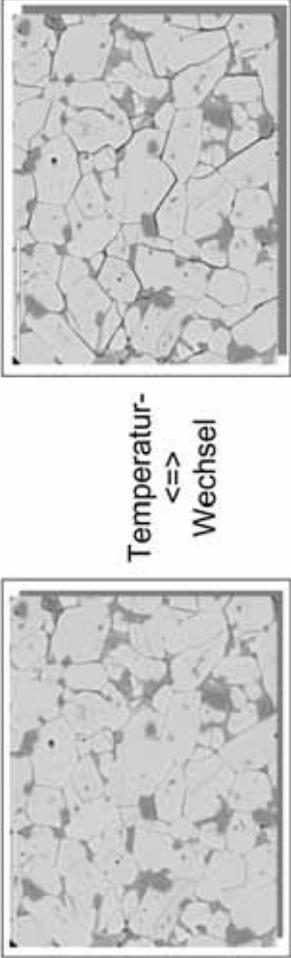
Hohe Temperatur
(schematisch)

Niedrige Temperatur

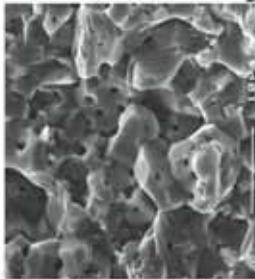
Temperatur-
 \Leftrightarrow
Wechsel

Mikroriss-Bildung

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



Vergleich von ATI und SSN



Aluminiumtitanat

Exzellente Thermo-
schock und Korrosions-
beständigkeit

Geringe Benetzbarkeit
durch NE-Schmelzen

Geringe Festigkeit

Geringe thermische
Leitfähigkeit

Siliciumnitrid

Exzellente Thermo-
schock und Korrosions-
beständigkeit

Geringe Benetzbarkeit
durch NE-Schmelzen

Hohe Festigkeit

Mittlere thermische
Leitfähigkeit

Charakteristische Eigenschaftswerte für Gießereiwerkstoffe

Eigenschaften	Temp.	Gusseisen	ATI	SSN
	in °C			
Dichte	20	7.2 - 7.8	3.30-3.35	3.20-3.25
Porosität		0 - 1	8 - 12.5	< 1
E-Modul	20	100	10 - 20	290-300
Festigkeit	20	200	20 - 40	700
	1000		60	500-600
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	20 - 800	16	< 1	2.8 - 3.2
Thermische Leitfähigkeit	20	50	1.5	20 - 35
Maximale Einsatztemperatur			1000	1100 +

Einsatz von ATI und SSN in der Gießerei



Dosier- und Steigrohre für
pneumatisch fördernde Öfen

Angussdüsen im Übergang zur Kokille

Düsen und Schieber zur
Durchflussregelung

Schutzhülsen und Rotorelemente
(Impeller) zur Schmelzbehandlung

Füllrohre, Tiegel, Sonderbauteile

Thermoelementschutzrohre
zur Temperaturüberwachung

Typische ATI Bauteile

think
ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

Steigrohr (bis 1,2 m)



Dosierrohr



think ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

Typische ATI Bauteile



Gießdüse

Angussdüsen

The image displays two types of ceramic components used in high-temperature casting. On the left, a 'Gießdüse' (casting nozzle) is shown, which is a tapered, conical nozzle with a central opening. On the right, 'Angussdüsen' (casting sleeves) are shown, consisting of two cylindrical components: a larger outer sleeve and a smaller inner sleeve, both with hollow centers.

Typische SSN Bauteile

Steigrohr



Eingusstrichter

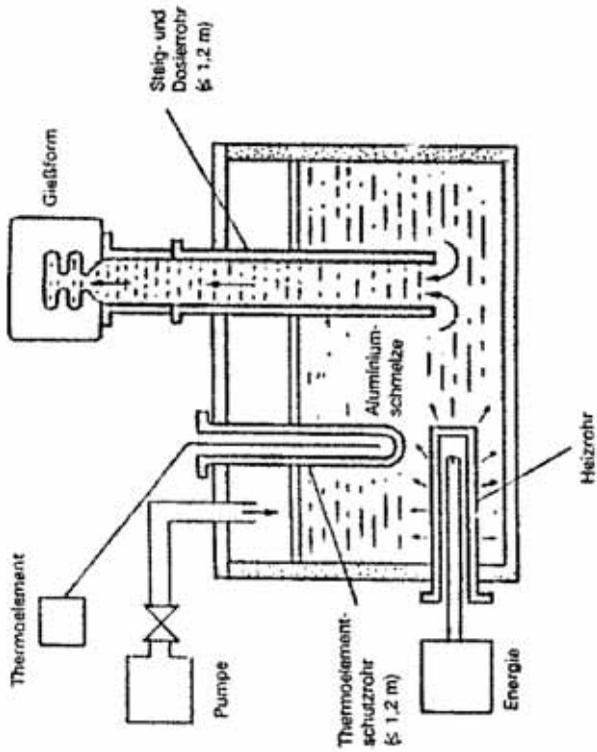
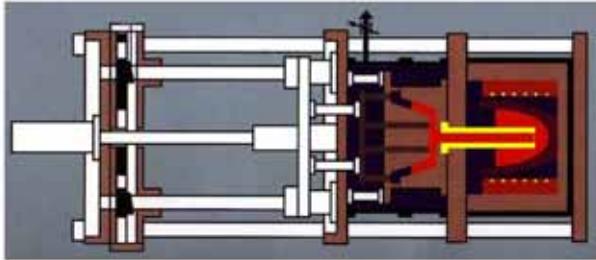


Schieberplatten



think
ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

Schema des Niederdruckguss



Wirtschaftlichkeit

	Vorteil	Nachteil
Gusseisen	sehr geringe Kosten, hohe Festigkeit	kein Kontakt mit der Schmelze zul., Schutzbeschichtung alle 2 Tage, kurze Standzeit (~2 Wochen)
ATI	geringe Kosten, keine Schutzschichten, Standzeit (~12 Wochen)	geringe Festigkeit
SSN	hohe Festigkeit, keine Schutzschichten, lange Standzeit (~2 Jahre)	hoher Preis

Kosten [€]	Gusseisen	ATI	SSN
	40	300	1700

Fallbeispiel Steigrohr 900 mm:

Ersparnis Gusseisen/ATI	Zusatzkosten: { 42x Ein-/Ausbau a 1h } { 42x Beschichten a 1h } { 42 h Produktionsausfall }
260 €	
84 h Personaleinsatz	

Zusammenfassung und Ausblick



- **ATI und SSN sind etablierter Werkstoffe infolge:**
 - exzellenter Thermoschockbeständigkeit
 - geringer Benetzung durch NE-Schmelzen
- Anwender haben gelernt mit bruchgefährdeter Keramik, insbesondere dem ATI, umzugehen; konstruktive Anbindungen wurden keramikgerecht ausgelegt
- Einsatzakzeptanz ist bestimmt durch Preis-Leistungs-Verhältnis und unterliegt dem technischen Wettbewerb