

3 Vorträge 2

3.1 Gefügedesign

Gefügeeinflüsse auf Werkstoffeigenschaften

- Dr. Ilka Lenke
CeramTec AG
Plochingen

und

- Elke Vitzthum
CeramTec AG
Lauf a. d. Pegnitz

Die Folien finden Sie ab Seite 177.

3.1.1. Einleitung

Die Werkstoffeigenschaften der technischen Keramik unterscheiden sich wesentlich von der herkömmlichen Gebrauchskeramik. Zu den wichtigsten Werkstoffgruppen der technischen Keramik gehören Aluminiumoxide (Al_2O_3), Zirkonoxide (ZrO_2), Siliziumcarbide (SiC), Siliziumnitride (Si_3N_4) und Silikate.

In jeder Werkstoffgruppe gibt es durch die fortschreitenden Erkenntnisse bei der Keramikentwicklungen ein Vielzahl von Typen, deren physikalische oder mechanische Eigenschaften sich zum Teil deutlich voneinander unterscheiden können.

In Bild 1 sind exemplarisch unterschiedliche Aluminiumoxid-Gefüge dargestellt. In den 80iger kamen überwiegend relativ grobkörnige Oxide zum Einsatz. Durch die Verwendung anderer Aluminiumoxid-Rohstoffe und eine Optimierung der Prozesstechnik entwickelten sich in den 90iger Jahren dann immer feinkörnigere Aluminiumoxide und Mischoxide mit verbesserten Werkstoffeigenschaften.

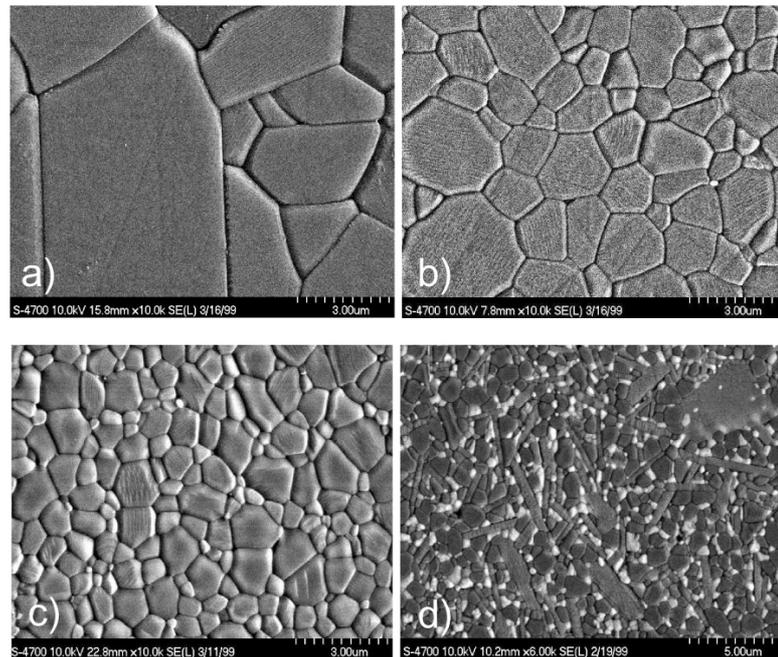


Bild 1: Entwicklungshistorie von Aluminiumoxidwerkstoffen:
a) Al_2O_3 hergestellt aus Feinpulver (vor 1980),
b) Al_2O_3 , Pulver hergestellt aus dem Alkoxid-Prozess (seit 1994),
c) Al_2O_3 mit Pulver hergestellt aus $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ (seit 1999),
d) Al_2O_3 , verstärkt mit Zirkonoxid und Plättchen (seit 1997)

Ein Beispiel für drei unterschiedliche Aluminiumoxide ist in Tabelle 1 aufgeführt. Je nach Anforderungsprofil der Anwendung kommt der eine oder andere Typ zum Einsatz. Stehen zum Beispiel hohe Festigkeitsanforderungen im Vordergrund so weist "Rubalit® A 1999,6" die besten Werkstoffeigenschaften im Bereich Biegefestigkeit und Druckfestigkeit auf. Soll hingegen eine hohe Härte den Werkstoff auszeichnen, dann eignet sich besonders der Typ "B40". Ist für die Anwendung eine niedrige Wärmedehnung bzw. ein kleiner Längsausdehnungskoeffizient wichtig, dann fiele die Wahl auf "Rubalit® A 1896". Sind die Werkstoffeigenschaften von allen drei Typen für eine bestimmte Anwendung ausreichend, so wird in der Regel dem kostengünstigsten der Vorzug geben. In dem aufgeführten Beispiel wäre dies der Typ "Rubalit® A 1896", bei dem die Grundrohstoffe günstiger sind als bei den anderen beiden.

Vortragsblock 2

Werkstoffname	Einheit	Rubalit® A 1896	Rubalit® A 1999,6	B40
Hauptbestandteil		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Dichte	g/cm ³	3,71	3,88	3,82
Biegefestigkeit (20°C)	MPa	330	380	300
Druckfestigkeit	MPa	3.400	4.000	2.000
E-Modul	GPa	330	350	360
Vickershärte HV0,5		1.520	1.600	1.700
Bruchwiderstand K _{IC}	MPam ^{1/2}	4	4	4,2
Weibullmodul		> 10	> 13	8
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	0,9	0,9	0,9
Längenausdehnungs- koeffizient (20-200°C)		5,4	7,5	7,2

Tabelle 1: Übersicht über Werkstoffeigenschaften verschiedener Aluminiumoxide

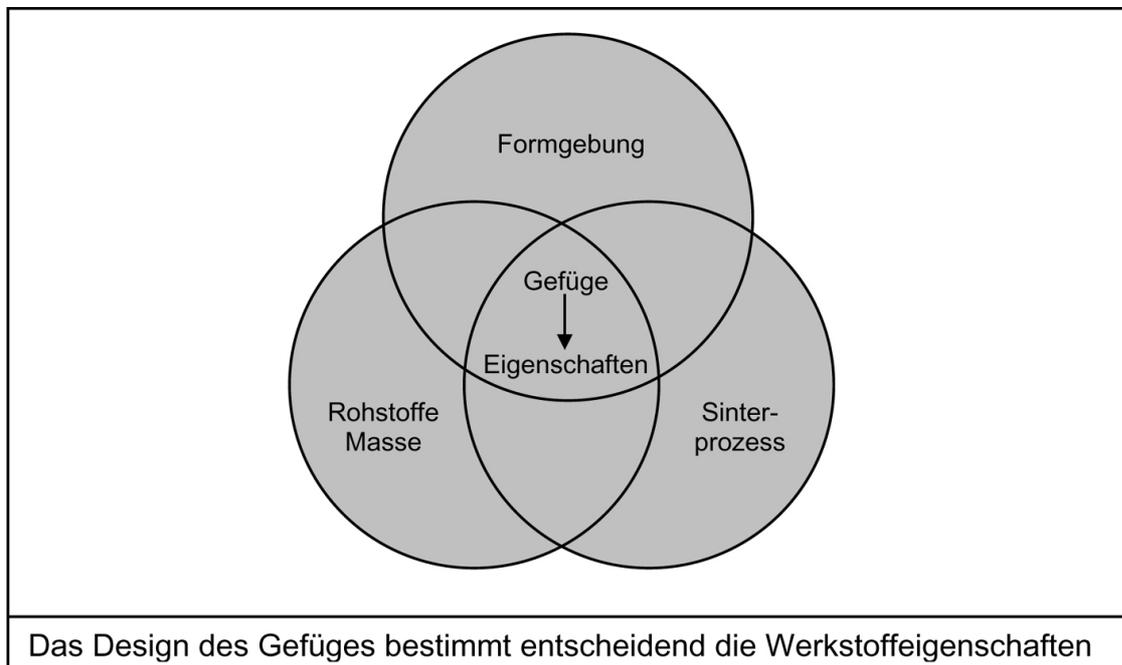


Bild 2: Einflussfaktoren auf das Gefüge und die Werkstoffeigenschaften

Die Beeinflussung der Grund-Werkstoffeigenschaften erfolgt über die Mikrostruktur bzw. über das Gefüge (Bild 2). Diese wiederum werden maßgeblich von den verwendeten Rohstoffen, der Aufbereitung und Formgebung und dem Sinterprozess beeinflusst. Schlussendlich

nimmt die Güte des Hartbearbeitungsprozess nach dem Sintern zusätzlich Einfluss auf die Bauteileigenschaften, worauf hier aber nicht eingegangen wird.

3.1.2. Beispiele

3.1.2.1. Einfluss der Rohstoffe

Die Basis für die in Bild 1 dargestellten ersten drei Aluminiumoxid Gefüge waren drei unterschiedliche Aluminiumoxid-Pulverqualitäten. Das relativ groben Al_2O_3 -Gefüge in Bild 1a wurde mit so genanntem Feinpulver (Bild 3a) erzeugt. Das feinere Gefüge des Folgebildes (1b) konnte mit Hilfe einer kugelförmigen Al_2O_3 Pulverqualität (3b) hergestellt werden und die noch feinere Struktur in Bild 1c durch die Verwendung von Al_2O_3 Nanopulver (3c).

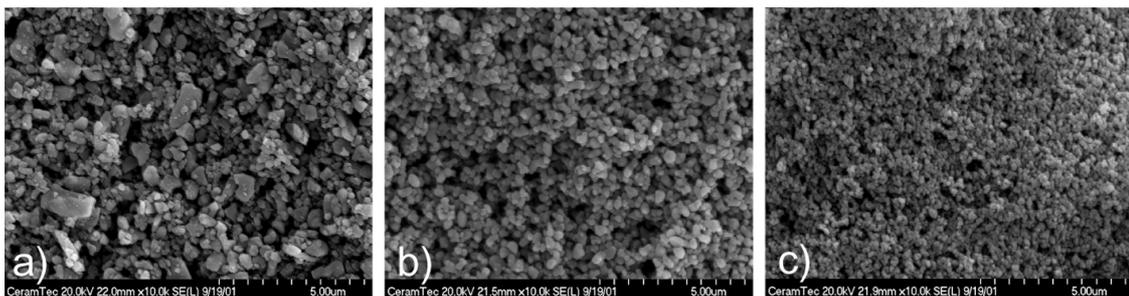


Bild 3: Unterschiedliche Al_2O_3 -Pulverqualitäten.

- a) Feinpulver bzw. "super-gemahlene Pulver",
- b) kugelförmiges Pulver gewonnen aus Alkoxiden durch kontrolliertes Ausfällen,
- c) Nano-Pulver, hergestellt aus $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$

Wie das Beispiel zeigt, ist die Feinheit des eingesetzten Pulvers unter anderem ausschlaggebend für die entstehende Mikrostruktur des Werkstoffes. Darüber hinaus nehmen aber auch die Kornform, die Kornverteilung, die spezifische Oberfläche und die Reinheit des Pulvers einen Einfluss auf das später entstehende Gefüge.

3.1.2.2. Einfluss der Masse

In der keramischen Industrie wird unter dem Begriff "Masse" eine für den formgebenden Prozess aufbereitete Pulvermischung verstanden. In der Regel enthält die Masse neben dem Grundrohstoff auch weitere Hilfsstoffe wie zum Beispiel Sinteradditive zur Steigerung der Sin-

Vortragsblock 2

teraktivität oder Binder zur Herstellung eines rieselfähigen Kornes. Die Wahl der Hilfsstoffart und -menge sowie die Prozessparameter der Masseherstellung beeinflussen das Endgefüge ebenfalls.

3.1.2.3. Einfluss der Formgebung

Ein Beispiel für den Einfluss des Formgebungsprozesses zeigt das Ergebnis zur Messung des Weibullmoduls m (Weibullmodul: Maß für das Streuverhalten der Festigkeitswerte, je höher der Wert, desto kleiner die Streuung) in Bild 4. Die über das konventionelle Verfahren Trockenpressen hergestellten Aluminiumoxide erreichten mittlere Festigkeitswerte von 472 MPa und einen Weibullmodul von 9. Wird als formgebendes Verfahren das Direct Coagulation Casting (DCC) Verfahren verwendet, bei dem der Grünkörper direkt aus der flüssigen Phase abgeschieden wird, kann mit dem selben Rohstoff die Steigerung der Festigkeit auf 596 MPa und des Weibullmoduls auf 11 erreicht werden, da über dieses Verfahren ein fehlerfreieres Gefüge hergestellt werden kann.

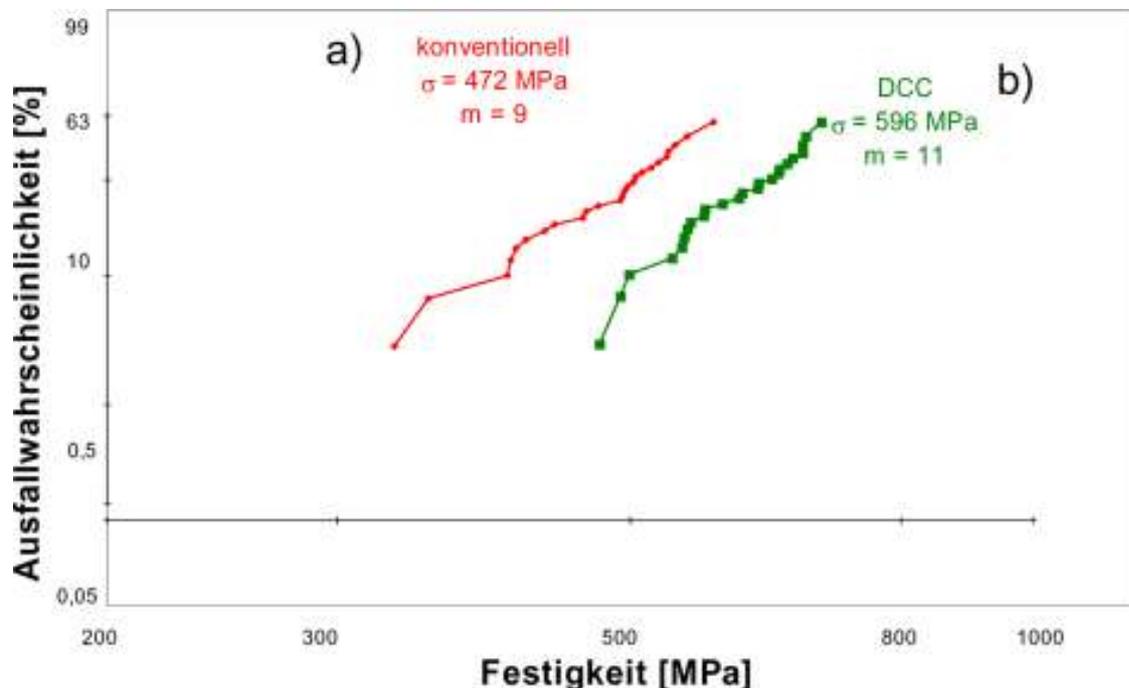


Bild 4: Einfluss der Formgebungsverfahren auf Werkstoffeigenschaften.

- a) Herstellung über konventionelles Trockenpressen,
- b) Herstellung über Direct Coagulation Casting (DCC)

3.1.2.4. Zusammensetzung

Wie beschrieben, haben die Pulvergüte, die Masseaufbereitung und die Formgebung einen Einfluss auf die entstehenden Gefüge und somit auf die erreichbaren Werkstoffeigenschaften. Einen weiteren, bedeutenden Einfluss hat aber auch die Zusammensetzung. Durch die Beimengung von yttriumstabilisiertem Zirkonoxid zum Aluminiumoxid ist es zum Beispiel möglich, Einfluss auf die Bruchzähigkeit zu nehmen.

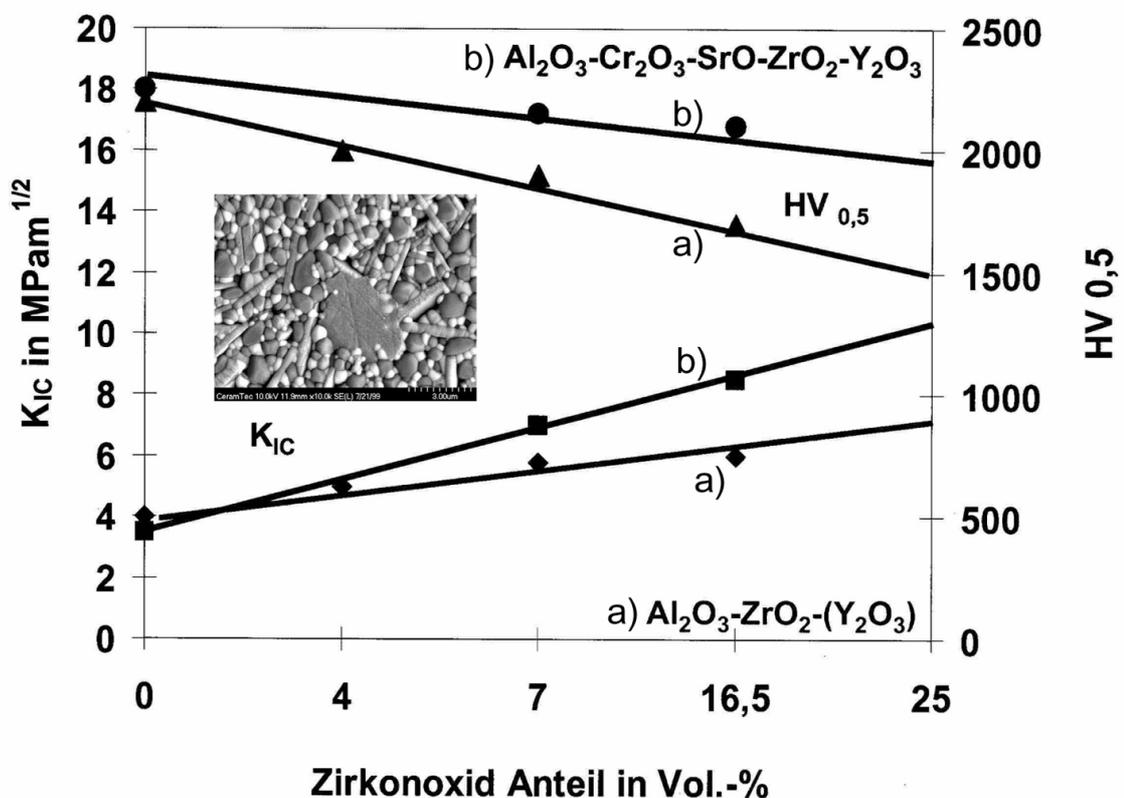


Bild 5: Einfluss des Zirkonoxidanteils auf die Risszähigkeit und Härte sowie Gefügebild eines zirkonoxid- und plättchenverstärkten Aluminiumoxides

Wie in Bild 5 dargestellt, steigt der Wert mit Zunahme des Zirkonoxidanteils an. Gleichzeitig nimmt aber die Härte des Werkstoffes ab. Oftmals wird aber auch ein hoher Härtewert bei gleichzeitig hoher Bruchzähigkeit gewünscht. Der deutliche Abfall des Härtewertes kann durch Zugabe von Seltenerdoxid wie Ceroxid / Strontiumoxid vermieden werden. Gleichzeitig wird dabei eine weitere Steigerung der Zähigkeit erreicht. Im Unterschied zu "reinen" Aluminiumoxiden, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, erreichen mit einer zweiten Phase

Vortragsblock 2

verstärkte Aluminiumoxide Biegefestigkeiten von bis zu 1.200 MPa. Die Erhöhung des Festigkeitswertes wird dabei auf den gefügebedingten erhöhten Energiebedarf bei der Rissausbreitung durch Rissablenkung und Phasenumwandlungen zurückgeführt.

Werden an Werkstoff nicht so hohe mechanische Anforderung, wie oben beschrieben gestellt, dann ist es möglich, die Kosten zu senken, indem mehr Glasphase zugesetzt wird. Neben den günstigeren Rohstoffen, wird damit der Sinterprozess erleichtert. Der Werkstoff wird bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Prozesszeiten dicht, die Festigkeits- und Härtewerte liegen dann auf unterem bis mittlerem Niveau.

3.1.2.5. Sinterbedingungen

Bild 6 zeigt bei gleicher Vergrößerung aufgenommene Gefüge, die bei unterschiedlichen Vorbrenntemperaturen behandelt wurden, bevor sie in einem heißisostatischen Sinterprozess gänzlich dicht gesintert wurden. Deutlich ist zu sehen, dass mit zunehmender Temperatur die Gefügebestandteile größer werden. Die Folge des gröber werdenden Gefüges ist zwar ein abnehmender Härtewert (von $HV_{0,5} = 1850$ auf Werte unter 1800), der Bruchwiderstand (Risszähigkeit) nimmt dafür aber bei Steigerung der Vorsintertemperatur von 1500 auf 1550°C von 5 auf 7,5 $MPa\sqrt{m}$ zu (Bild 7).

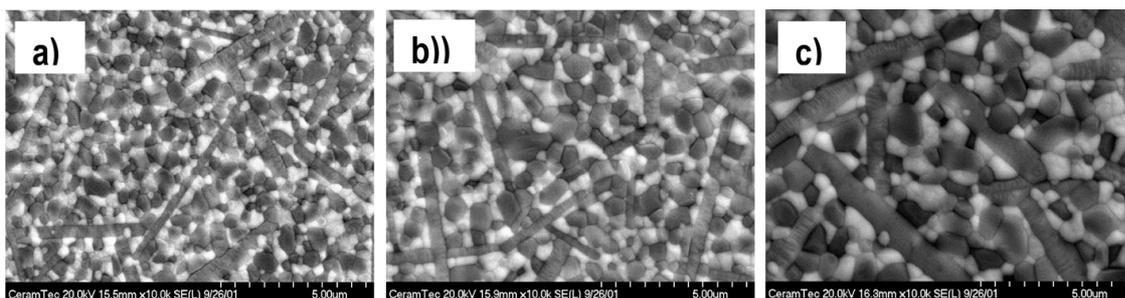


Bild 6: Einfluss des Zirkonoxidanteils auf die Risszähigkeit und Härte sowie Gefügebild eines zirkonoxid- und plättchenverstärkten Aluminiumoxides

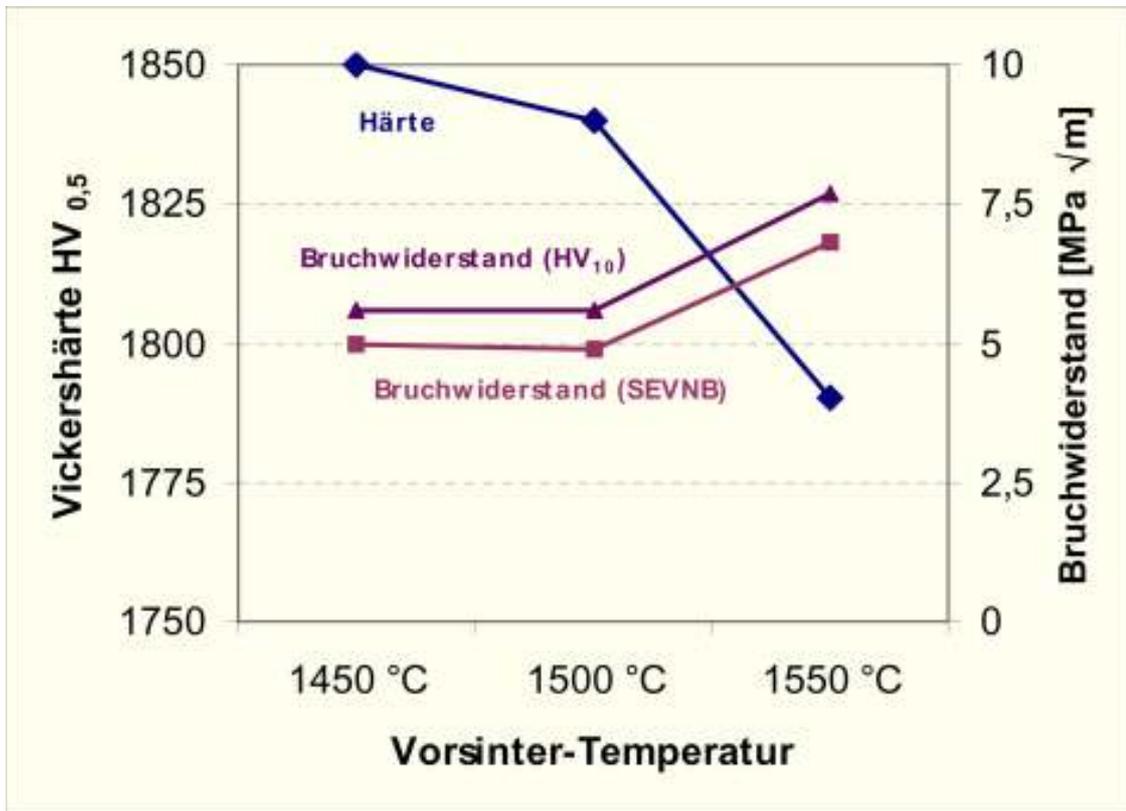


Bild 7: Werkstoffkennwerte, verstärktes Al_2O_3 , in Abhängigkeit von der Vorsinterertemperatur

Allgemein gilt, dass die Sinterbedingungen das keramische Gefüge und somit die Werkstoffeigenschaften beeinflussen. Je höher die Sintertertemperatur und je länger die Haltezeit, desto grobkörniger aber auch dichter wird das Gefüge ausfallen.

3.1.3. Ergänzende Beispiele

Im vorherigen Kapitel dienten Aluminiumoxide als Beispiel. Die beschriebenen Einflüsse wirken aber analog auch bei allen anderen Werkstofftypen. Exemplarisch ist abschließend der Einfluss der Sinteradditive auf die Risszähigkeit und die Biegefestigkeit von Siliziumnitrid dargestellt. Bild 8 zeigt, dass mit steigendem Ionenradius der Additive (in diesem Fall Seltene-Erde-Elemente), der Festigkeitswert von über 1000 MPa auf ca. 900 MPa abfällt, dass der Widerstand gegen Rissausbreitung (Risszähigkeit) gleichzeitig aber deutlich ansteigt von unter 7 auf fast 9 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

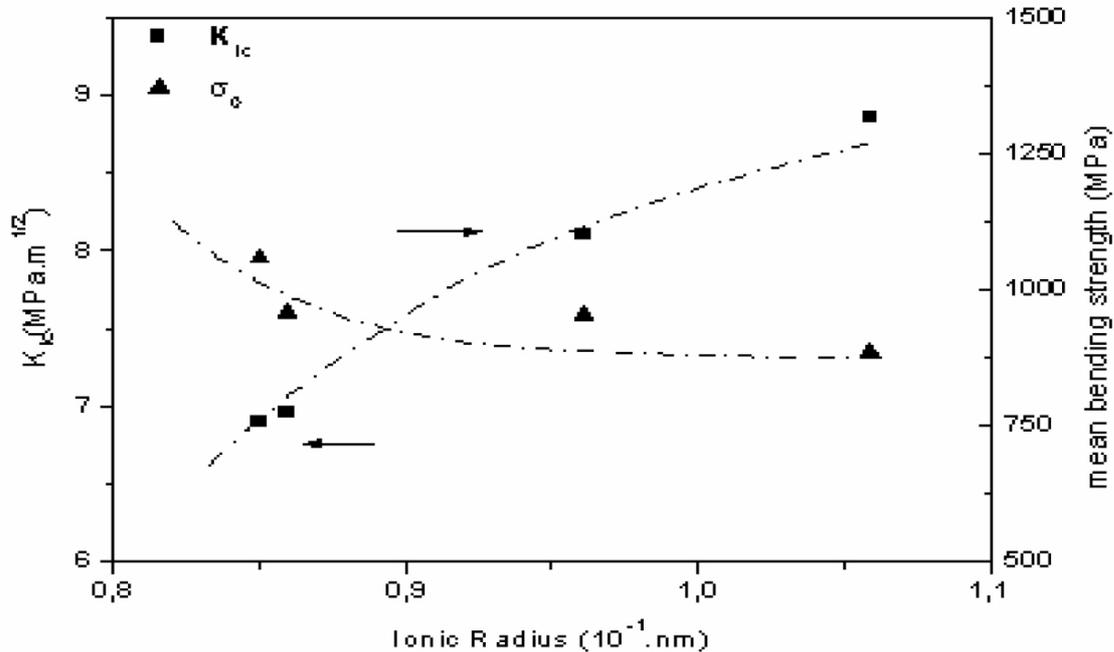


Bild 8: Einfluss des Ionenradius der Verstärkungsphase auf die Werkstoffkennwerte von Siliziumnitrid

3.1.4. Zusammenfassung

Die einzelnen stellvertretenden Beispiele zeigen, dass eine Werkstoffklasse nicht genau mit einem Satz von Werkstoffkennwerten charakterisierbar ist. Vielmehr gibt es je Werkstoffklasse unterschiedlichste Sorten, deren Kennwerte entscheidend durch die Rohstoffe, die Masseaufbereitung, das Formgebungsverfahren und die Sinterbedingung bestimmt werden. Mit dem Know-how über die unterschiedlichen Einflüsse kann in einem gewissen Rahmen ein gezieltes Werkstoffdesign betrieben werden.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 28) finden sich auf den folgenden Seiten.

Gefügedesign

Gefügeeinflüsse auf Werkstoffeigenschaften



Dr. Ilka Lenke
Elke Vitzthum
Dr. Kilian Friederich
CeramTec AG



think ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

Einleitung: Einflüsse auf das keramische Gefüge

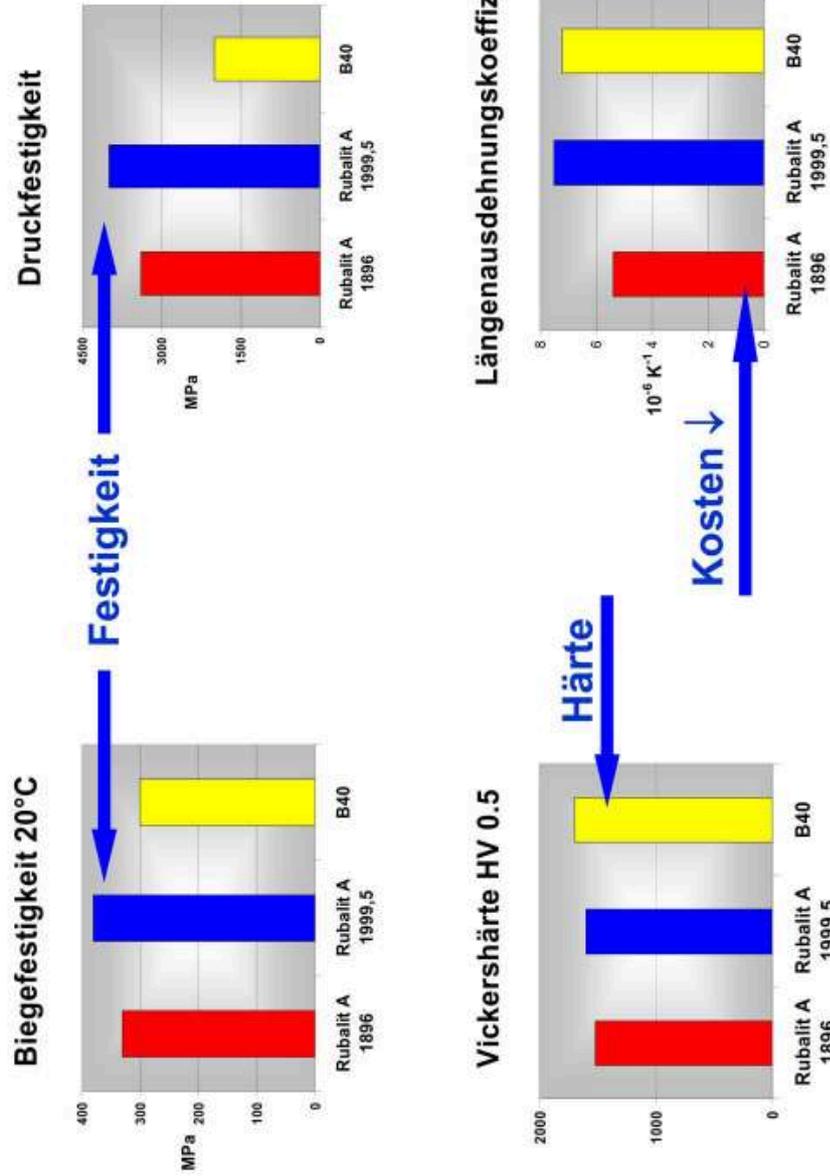
The diagram consists of three overlapping circles on a light blue background. The top circle is labeled 'Aufbereitung/ Formgebung'. The bottom-left circle is labeled 'Rohstoffe/ Masse'. The bottom-right circle is labeled 'Sinterprozess'. The central area where all three circles overlap is shaded red and contains the text 'keram. Gefüge (Eigenschaften)'.

Das Design des Gefüges bestimmt entscheidend die Eigenschaften !

3.1 Gefügedesign - Folie 2

Einleitung: Werkstoffeigenschaften von Al_2O_3

Aluminiumoxid ist nicht gleich Aluminiumoxid

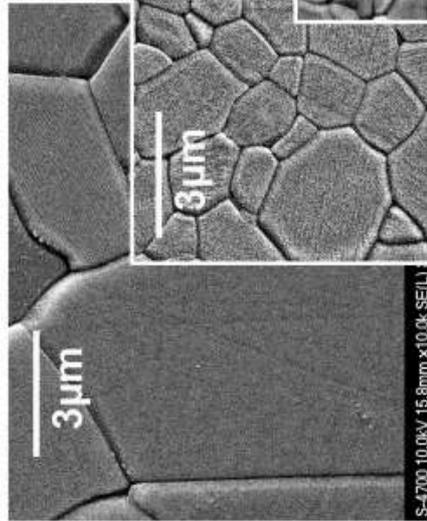


Einleitung: Werkstoffeigenschaften von Al_2O_3

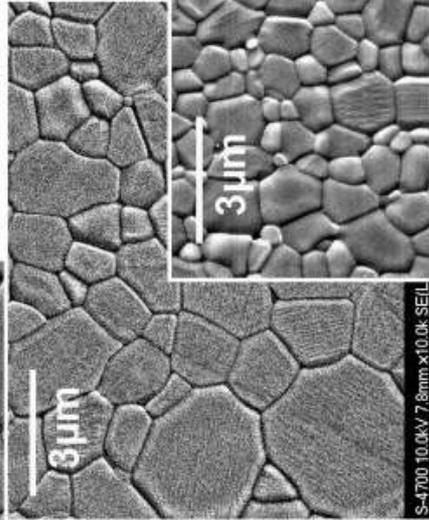
Aluminiumoxid ist nicht gleich Aluminiumoxid

Werkstoff	Rubalit® A 1896	Rubalit® A 1999,5	B40
Hauptbestandteil	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
Rohdichte	3,71 g/m ³	3,88	3,82
Biegefestigkeit (20°C)	330 MPa	380	300
Druckfestigkeit	3400 MPa	4000	2000
E - Modul	330 GPa	350	360
Vickershärte HV 0,5	1520	1600	1700
Bruchwiderstand KIC	4 MPa m ^{1/2}	4	4,2
Weibullmodul	> 10	> 13	8
Mittlere spez. Wärmekapazität			
cp 20 - 100 C	0,9 kJ/kgK	0,9	0,9
Wärmeleitfähigkeit (20 - 100 °C)	24 W / mK	30	28
Längenausdehnungskoeffizient (20 - 200 °C)	5,4 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,5	7,2

Einleitung: Historie

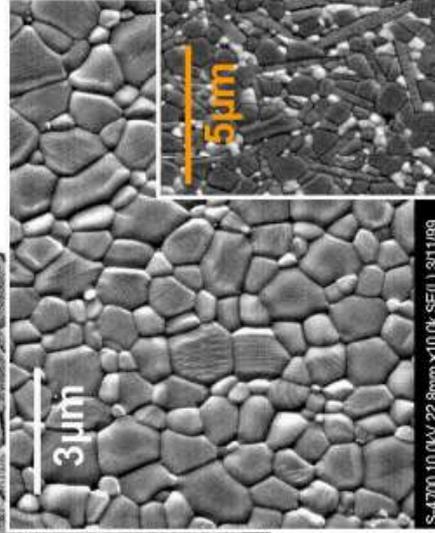


Al_2O_3 hergestellt aus Feinpulver (vor 1980)

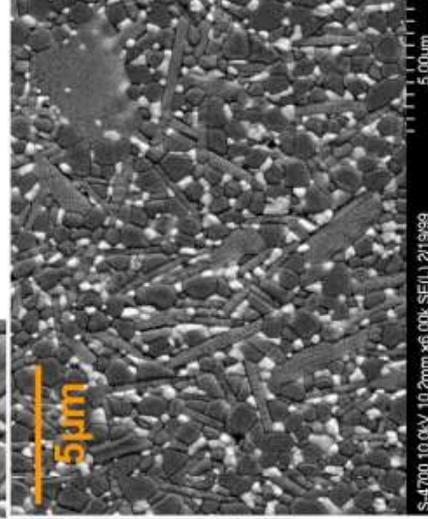


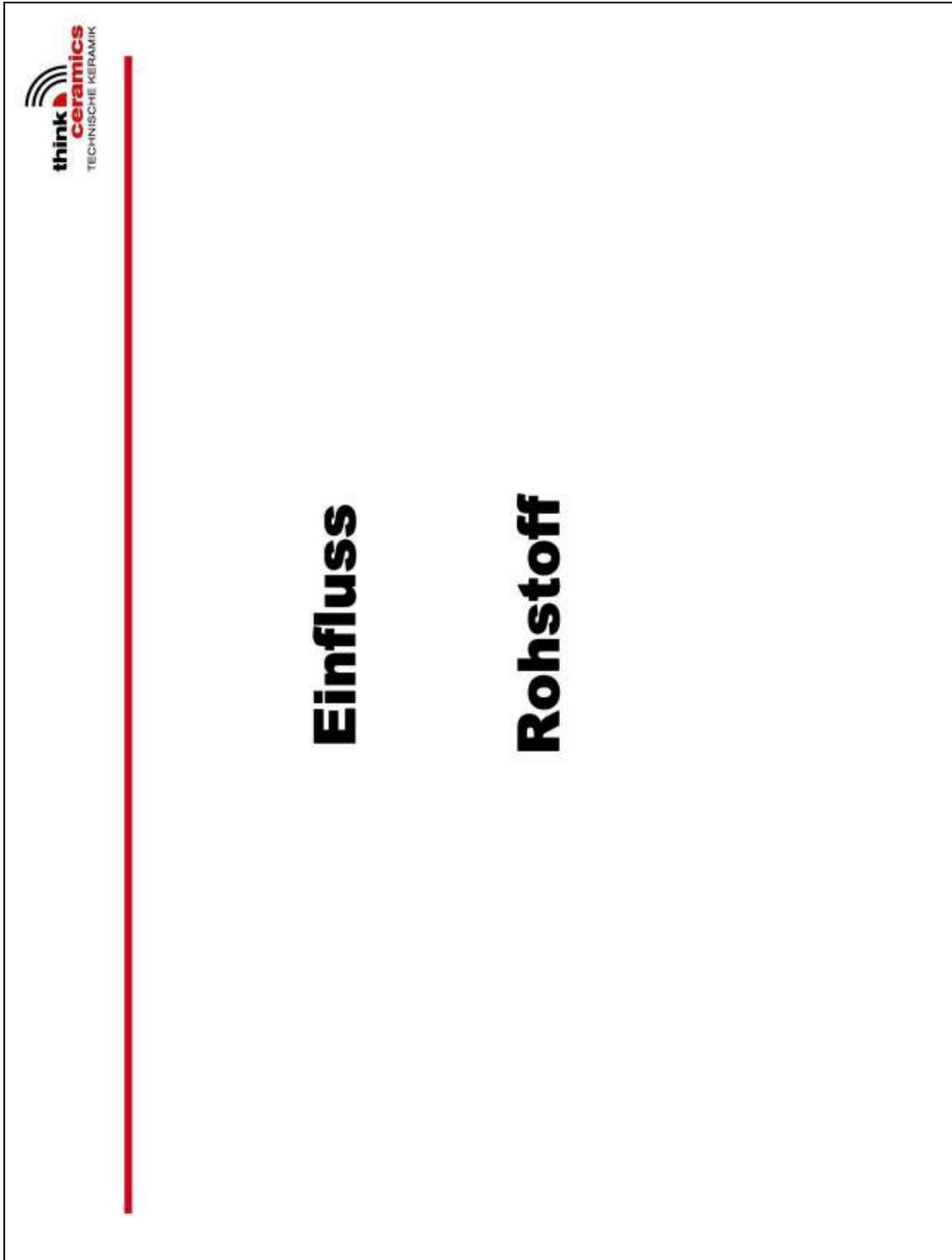
Al_2O_3 (seit 1999)
Pulver aus $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$

Al_2O_3 (seit 1994), Pulver hergestellt aus dem Alkoxid-Prozess



Zirkonoxid and plättchenverstärktes
Aluminiumoxid (ZPTA) (seit 1997)

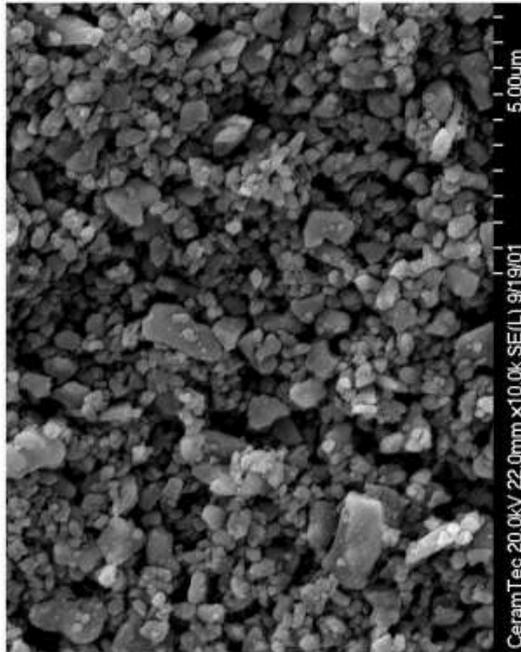




3.1 Gefügedesign - Folie 6

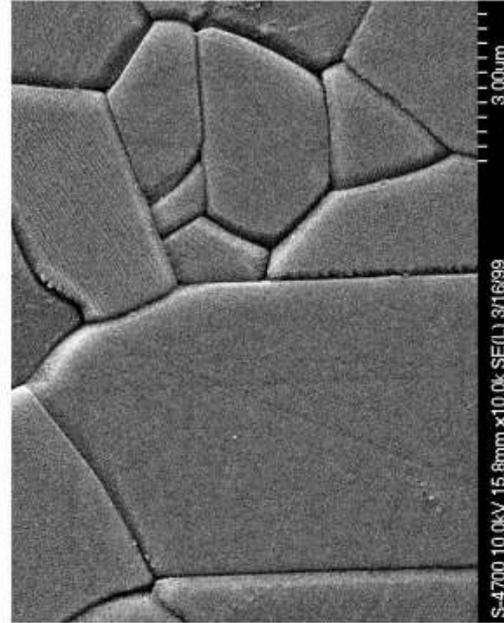
Aluminiumoxid in Hochleistungskeramik

Bayer-Prozess Pulver / Mikrostruktur



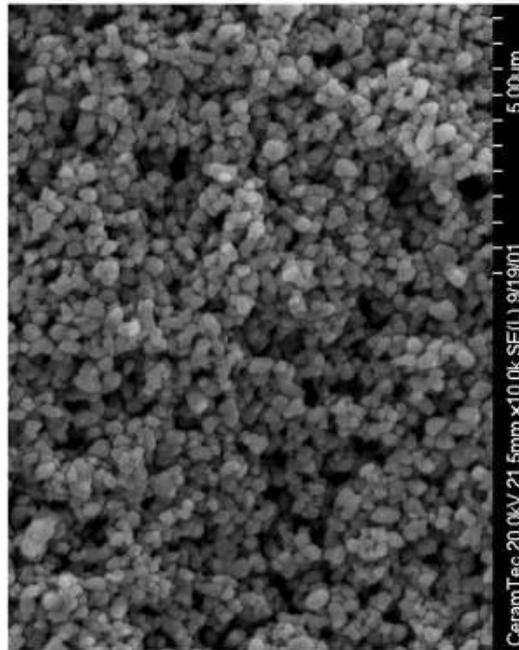
„super-gemahlenes Bayer-Pulver“

Mikrostruktur



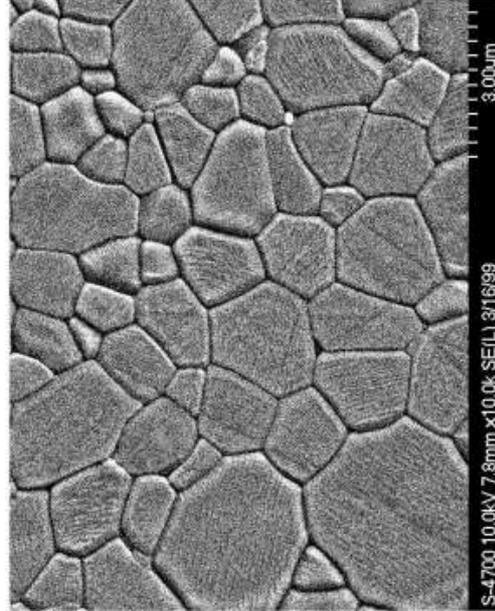
Aluminiumoxid in Hochleistungskeramik

Alkoxide-Prozess / Mikrostruktur



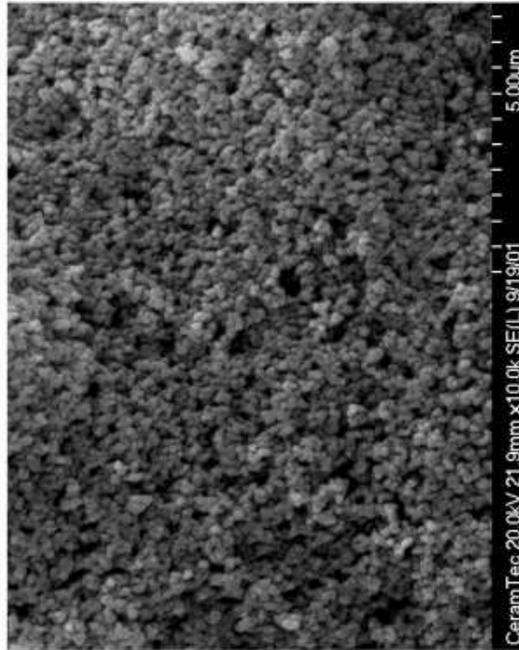
**Kugelförmiges Aluminiumoxid
gewonnen aus Alkoxiden durch
kontrolliertes Ausfällen von Boehmit**

Mikrostruktur



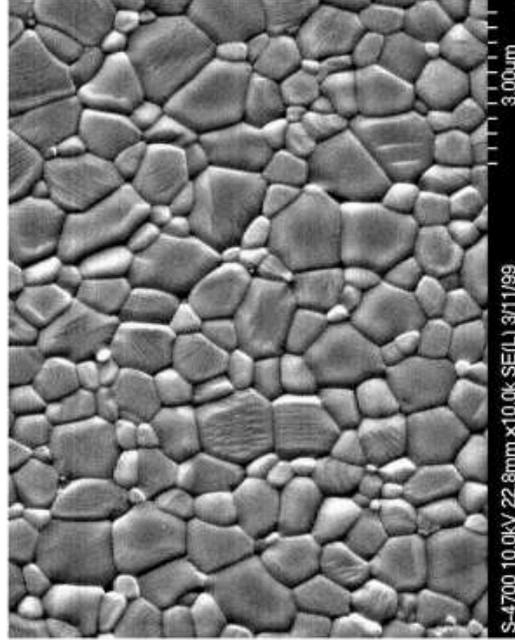
Aluminiumoxid in Hochleistungskeramik

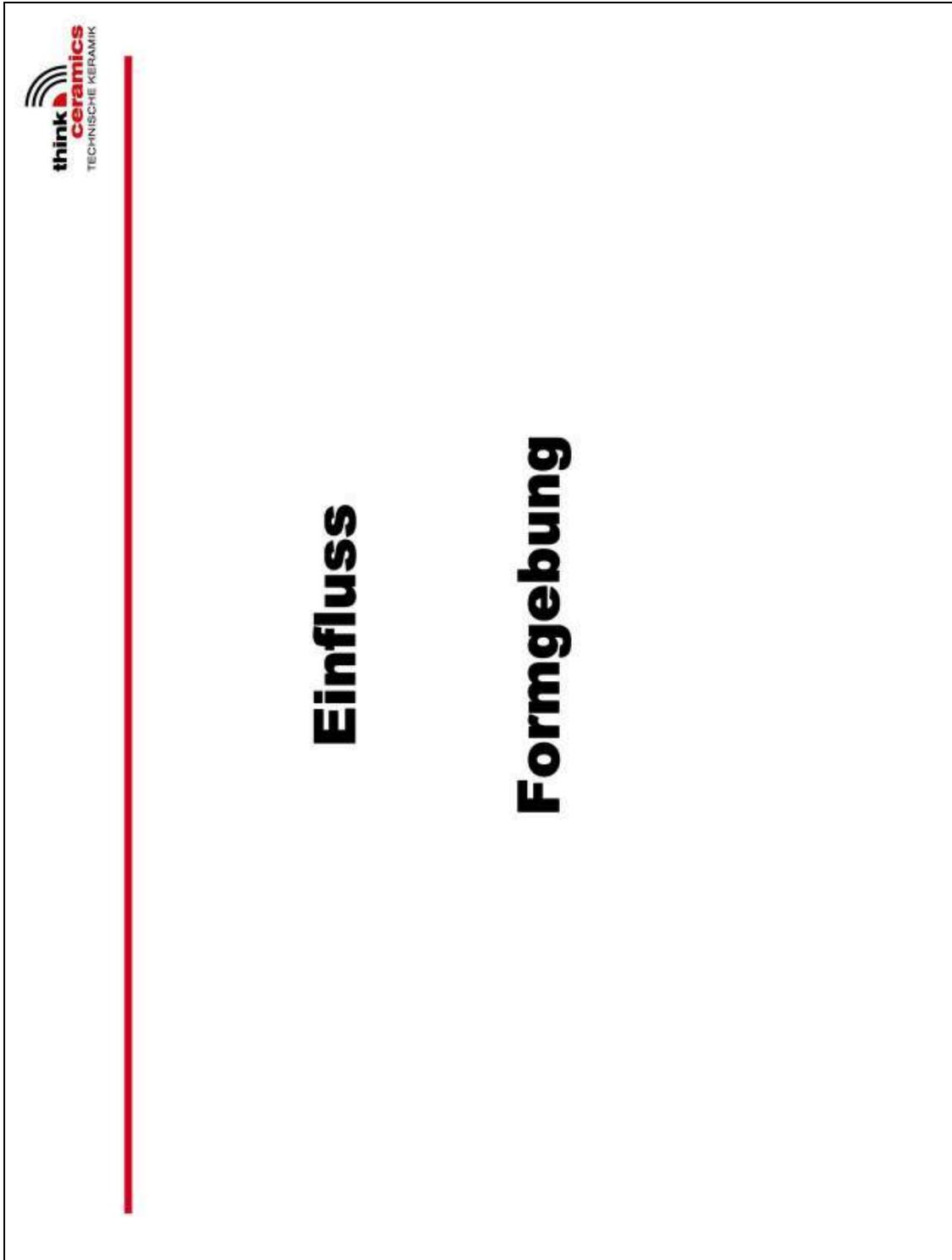
$\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ / Mikrostruktur



Aluminiumoxidpulver im
Nano-Maßstab

Mikrostruktur

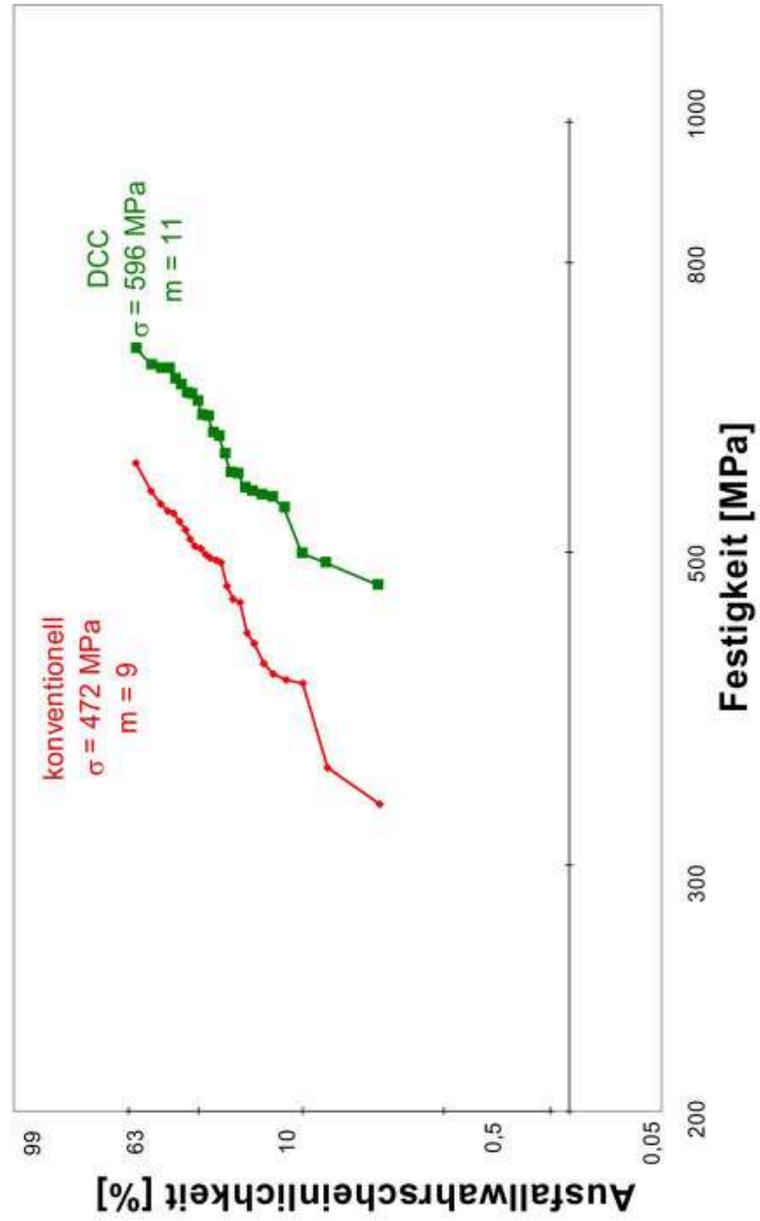




3.1 Gefügedesign - Folie 10

Hochreine Aluminiumoxidkeramik

Presstechnologie / DCC-Prozess

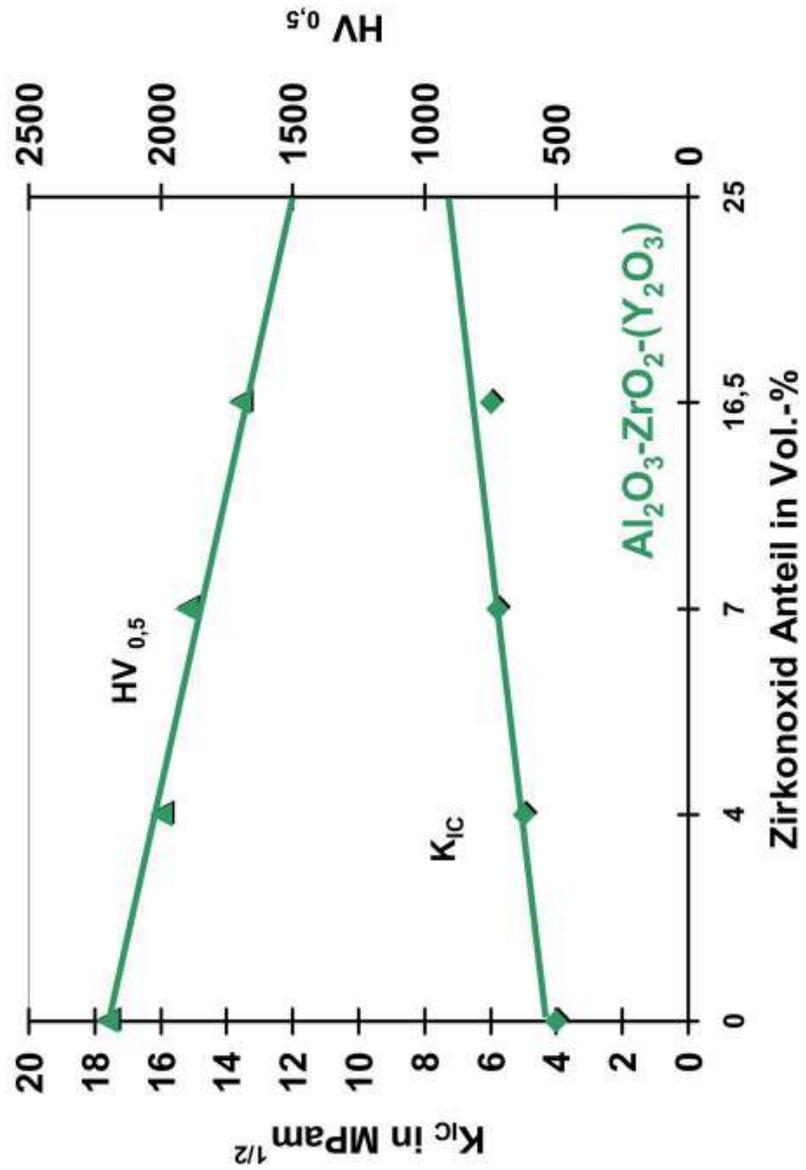


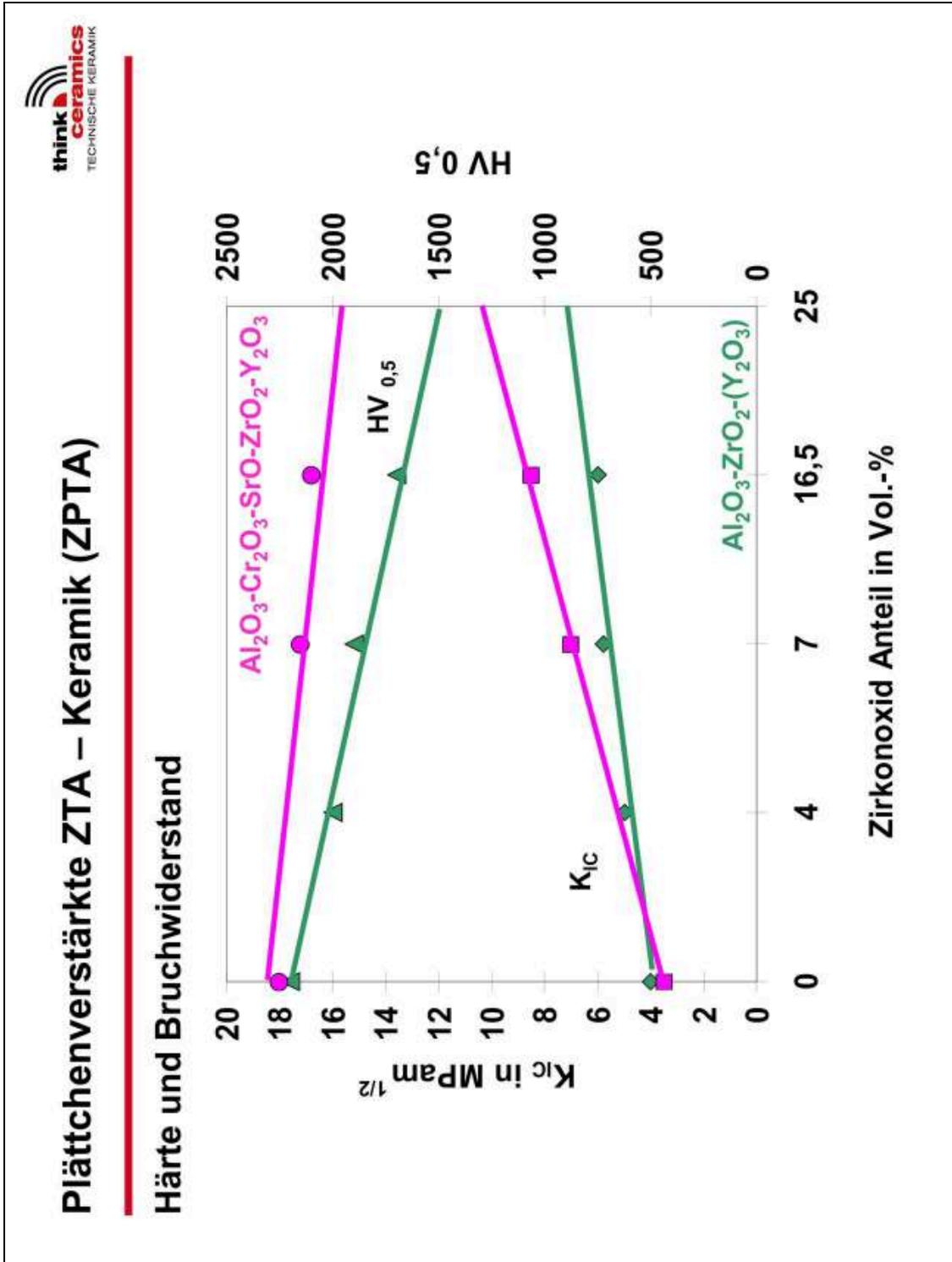
Einfluss

Masse - Zusammensetzung

Zirkonoxid verstärktes Aluminiumoxid (ZTA)

Härte und Bruchwiderstand

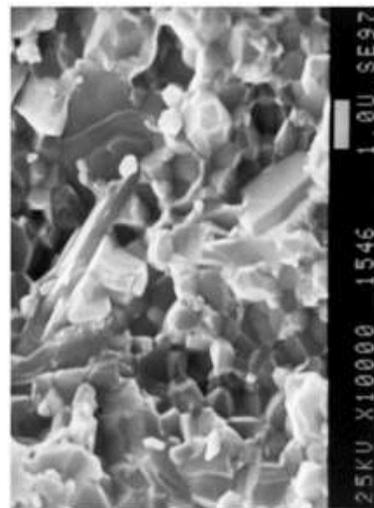
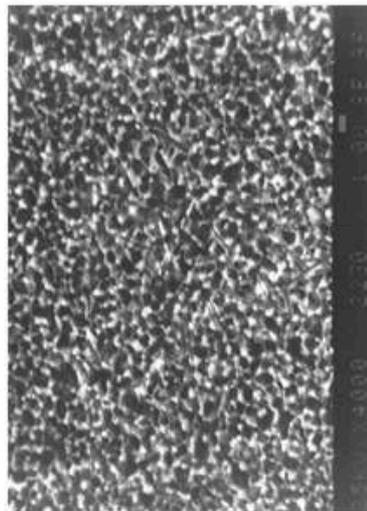




3.1 Gefügedesign - Folie 14

Zirkonoxid und plättchenverstärkte Aluminiumoxidmatrix (ZPTA)

System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

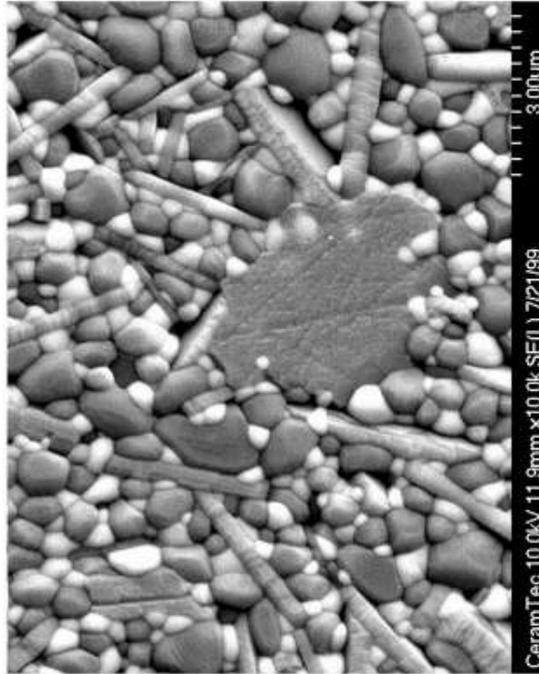
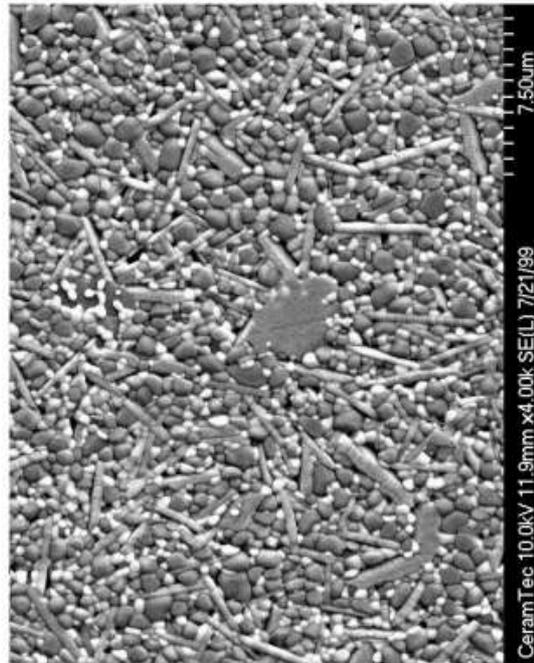
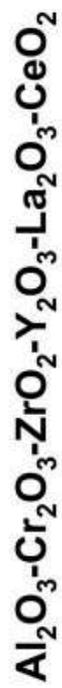


Mechanische Eigenschaften

Dichte	4,365 g/cm ³
E-Modul	350 GPa
Biegefestigkeit	1200 MPa (*)
Weibullmodul	15
Bruchwiderstand	7 MPa m ^{1/2}
Vickers Härte	2000 (HV _{0,5})

(*) Standardfestigkeiten: 360 – 400 MPa

Weitere Möglichkeiten für ZPTA:

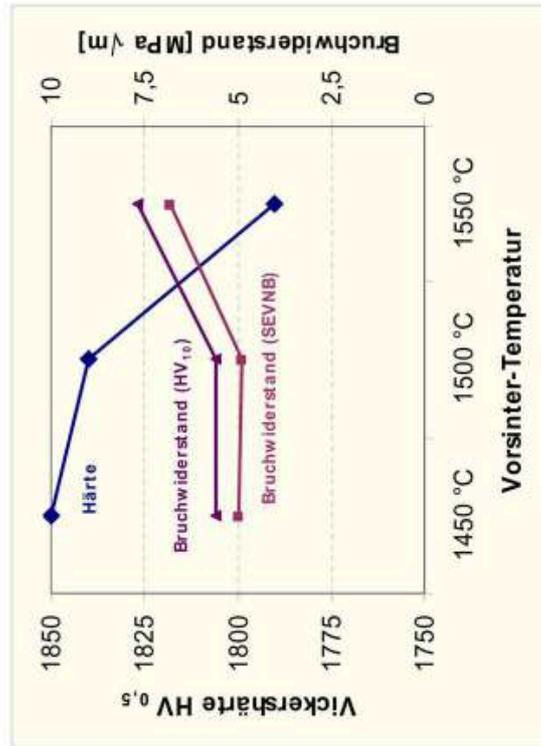
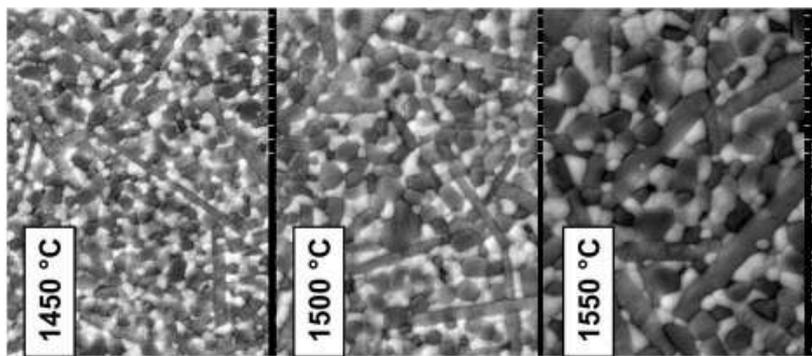


Einfluss

Sintern

Einfluss der Vorsinter-Temperatur

auf Vickershärte, Bruchwiderstand und Festigkeit

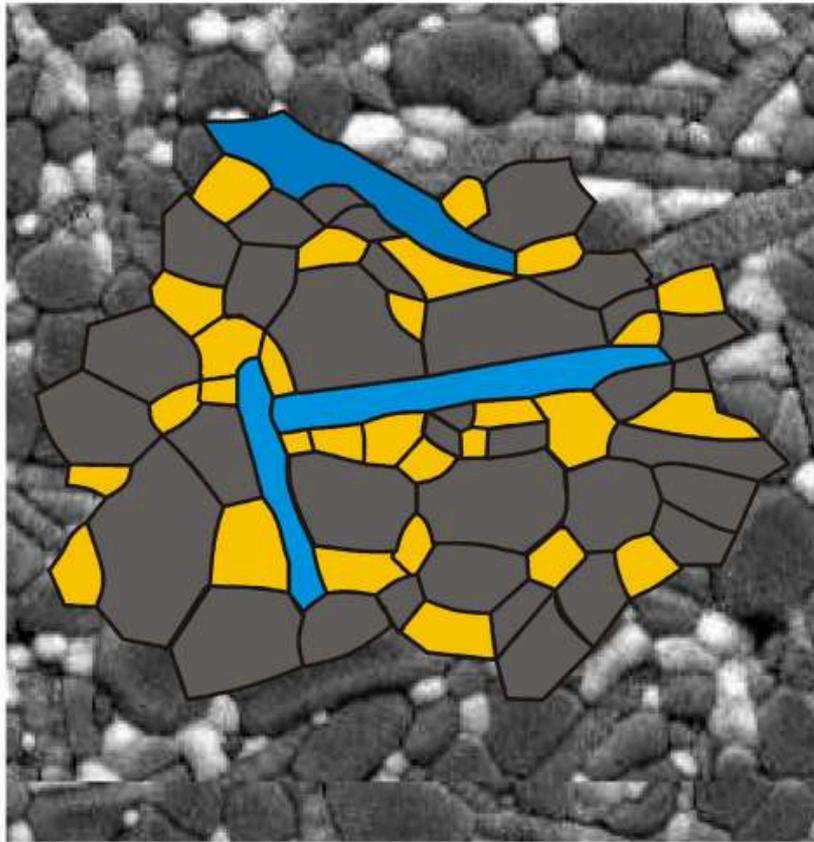


W2881	1450 °C	1500 °C	1550 °C
σ_{mean} [MPa]	704	784	1004
s [MPa]	151,0	123,0	113
m	5	8	11

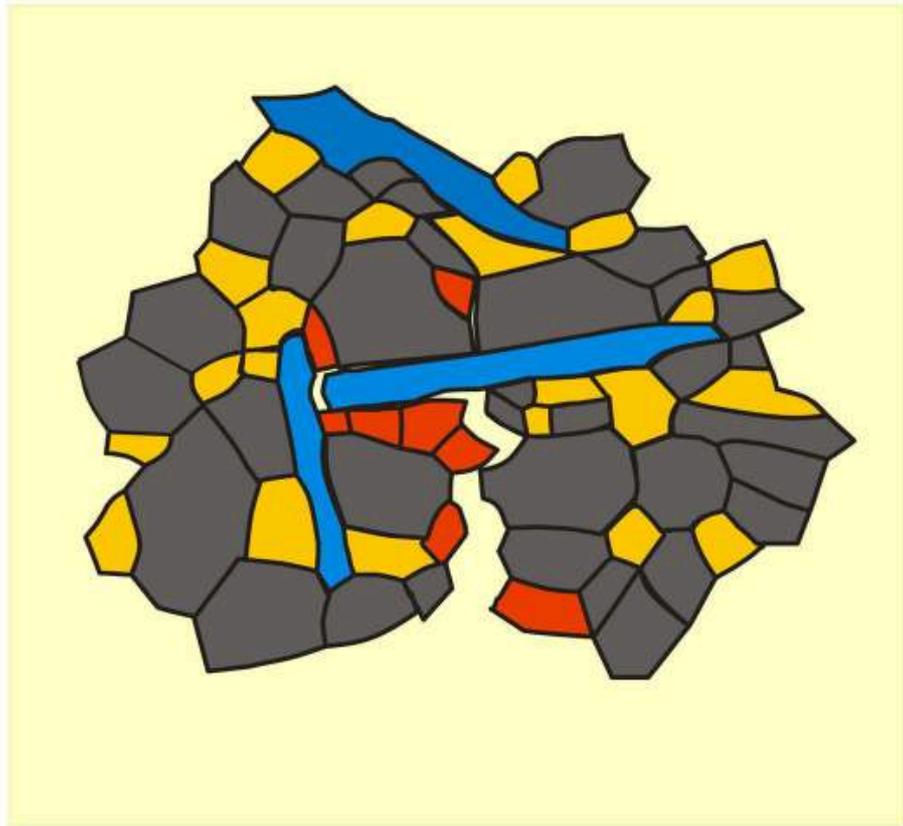
Ergänzende

Beispiele

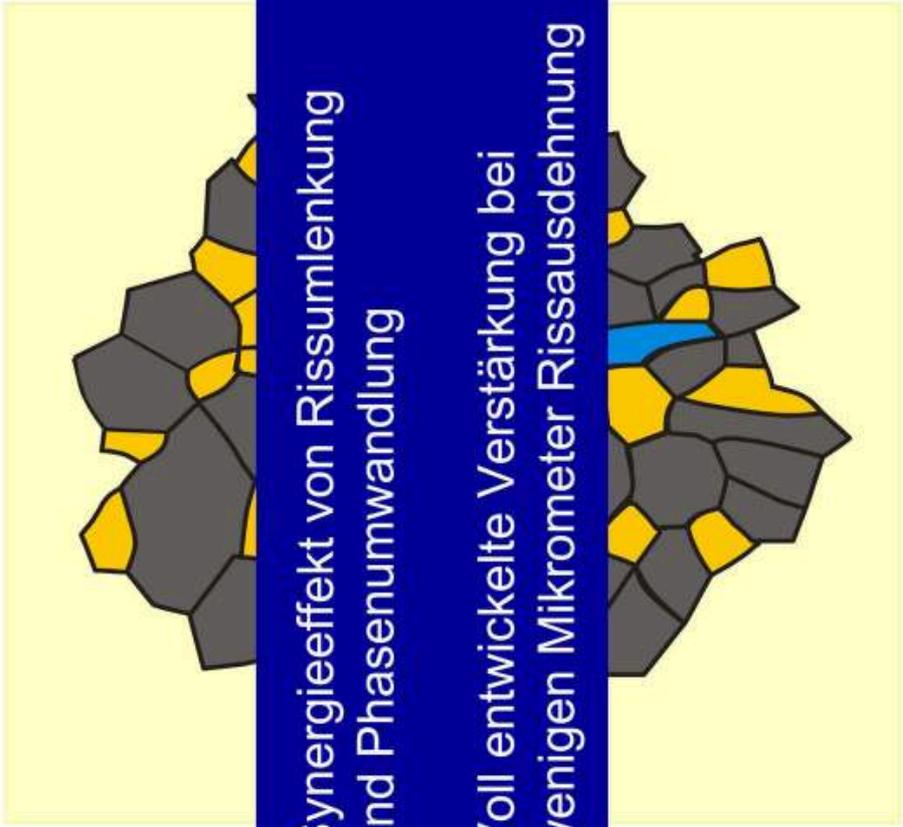
Beispiel 1: Mikrostruktur von BILOX® delta



Der „Toughening“ Effekt



Der „Toughening“ Effekt



Synergieeffekt von Rissumlenkung
und Phasenumwandlung

Voll entwickelte Verstärkung bei
wenigen Mikrometer Rissausdehnung

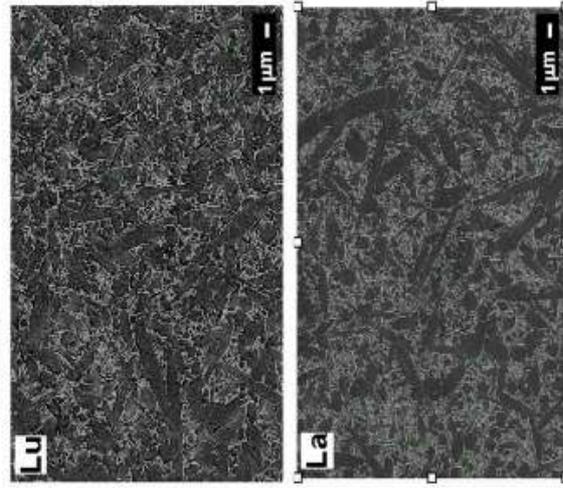
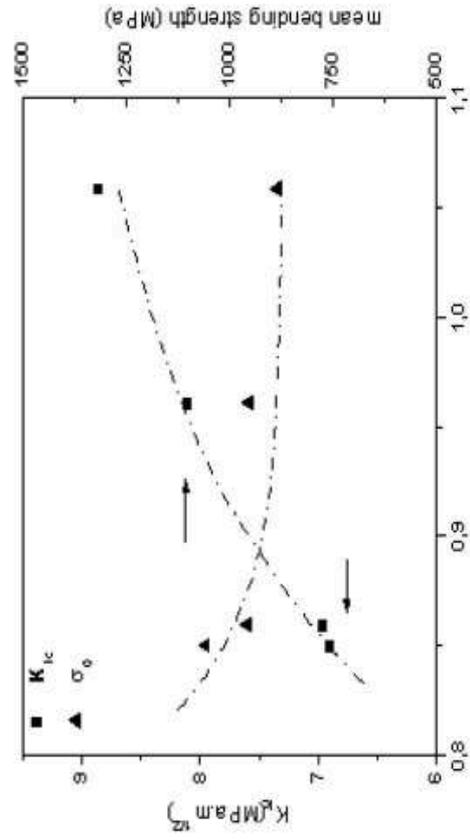
think
ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

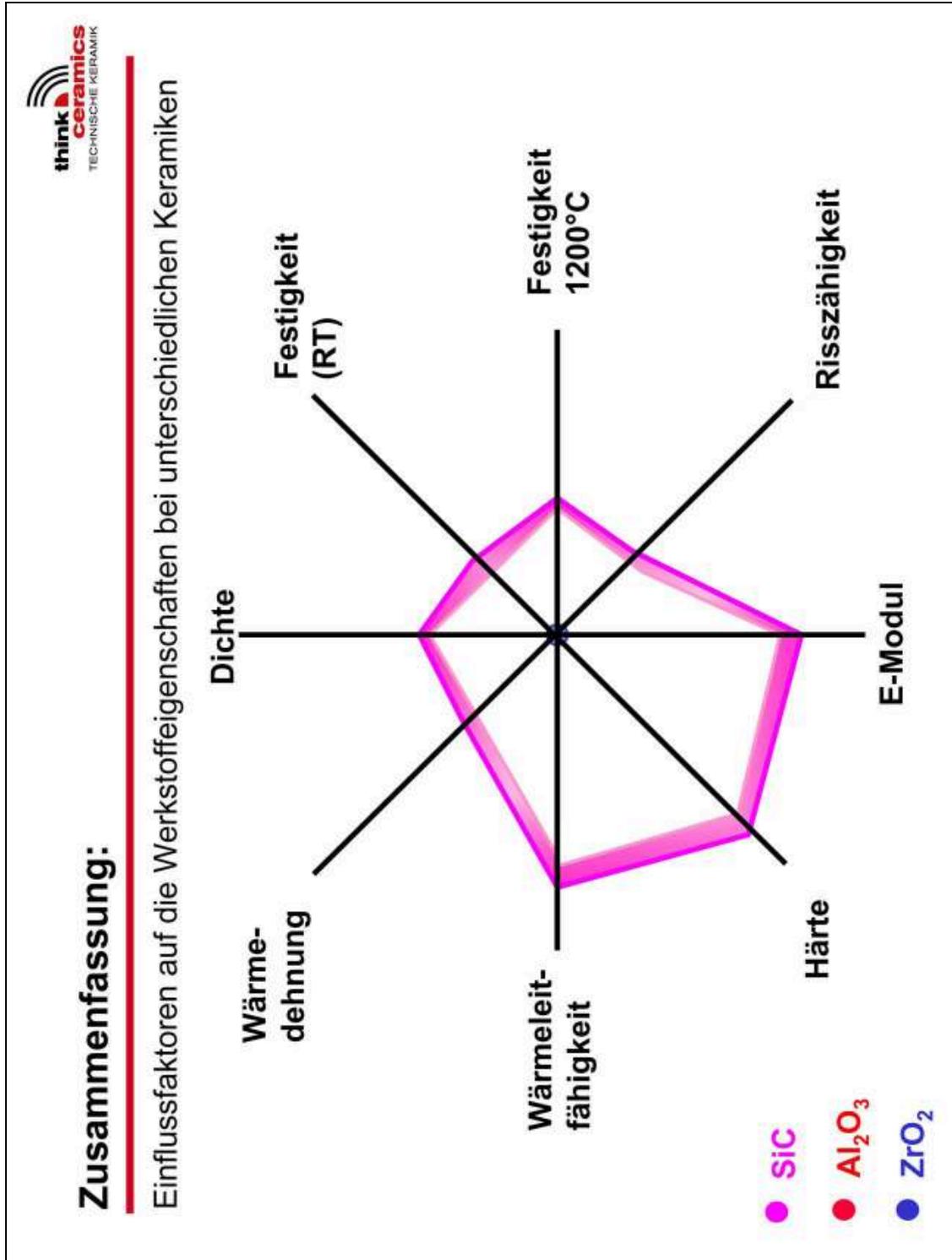
3.1 Gefügedesign - Folie 22

Beispiel 2: Einflussmöglichkeiten beim Werkstoff Si_3N_4

Trends $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ \longrightarrow α - / β - SiAlONe

Untersuchte Oxide	Sc ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	La ₂ O ₃
Ionenradius (Å)	0,73	0,85	0,86	0,89	0,96	1,06

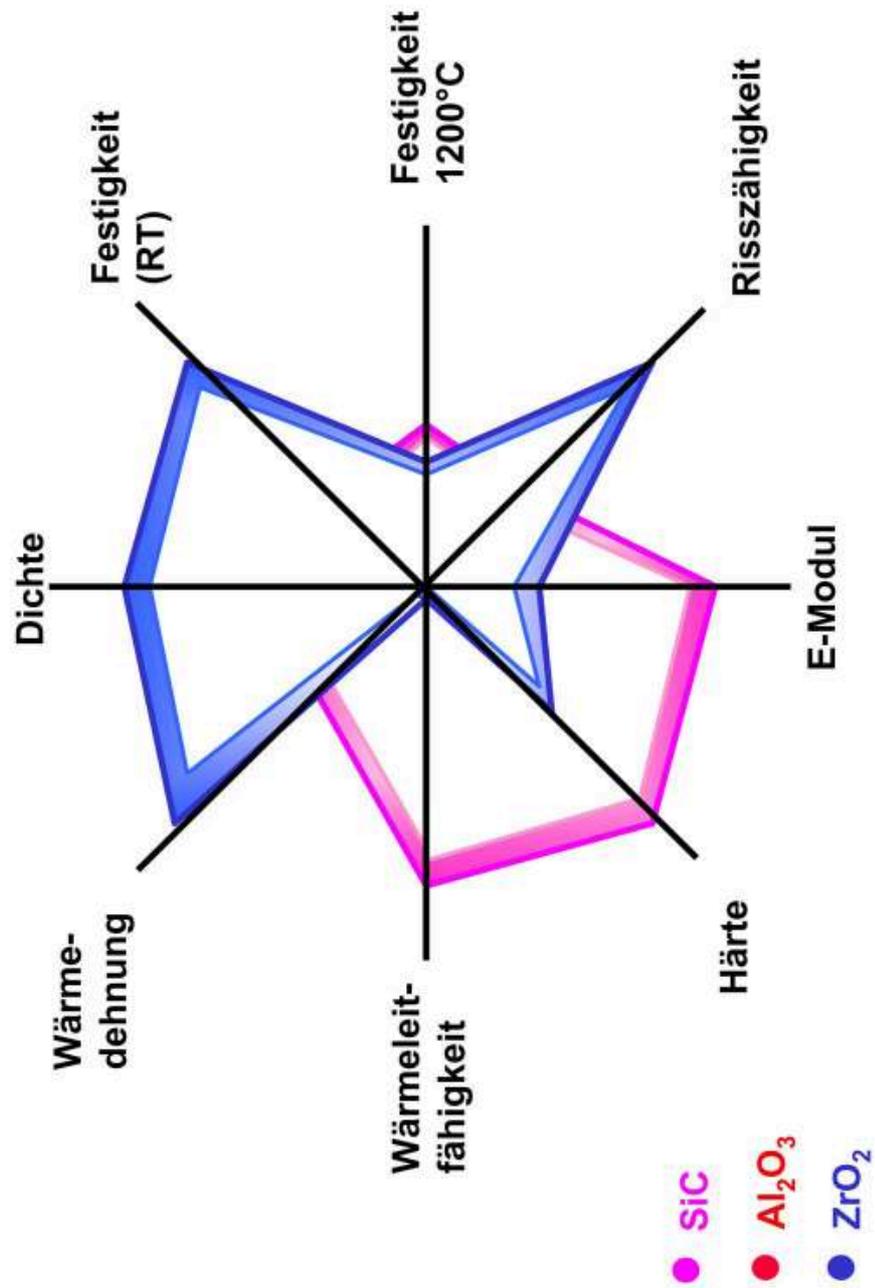


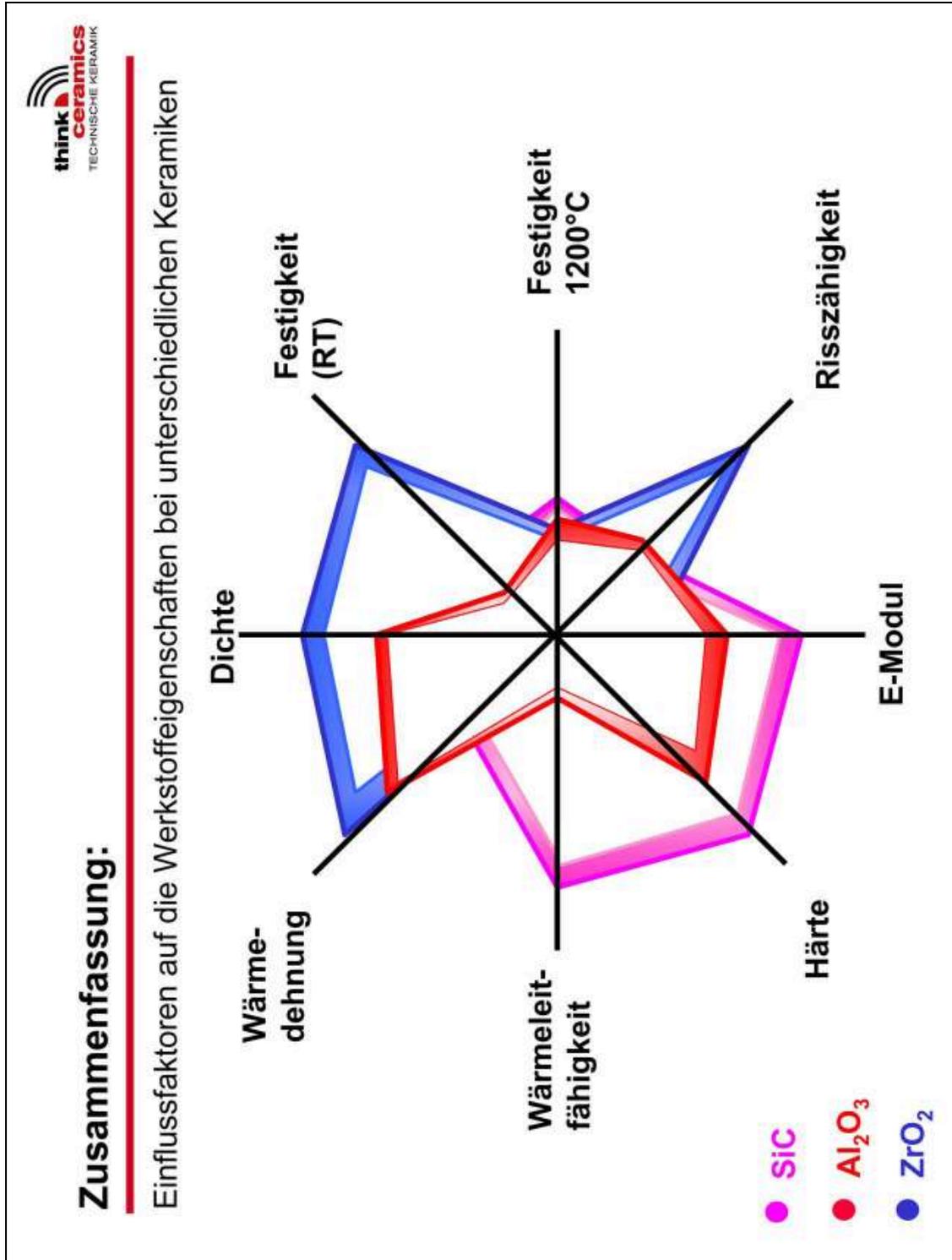


3.1 Gefügedesign - Folie 24

Zusammenfassung:

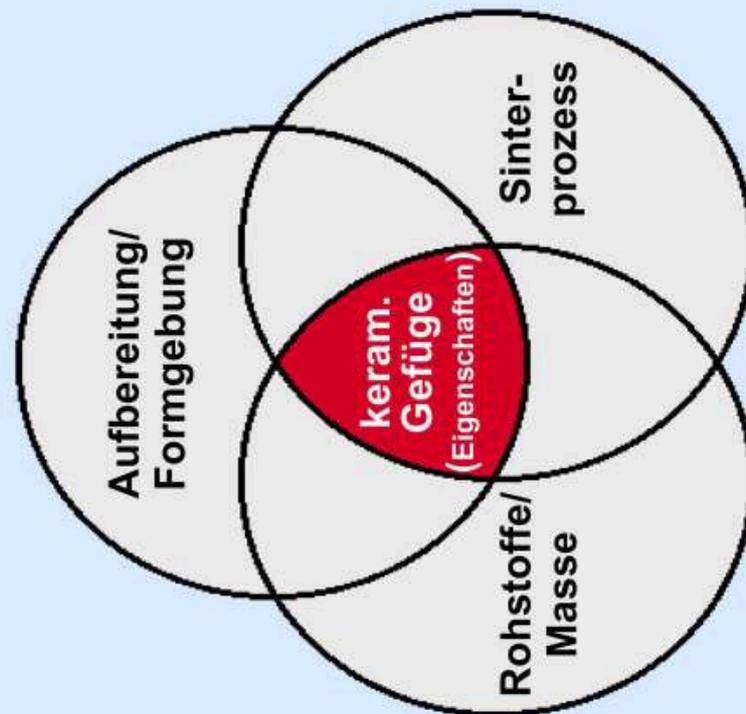
Einflussfaktoren auf die Werkstoffeigenschaften bei unterschiedlichen Keramiken





3.1 Gefügedesign - Folie 26

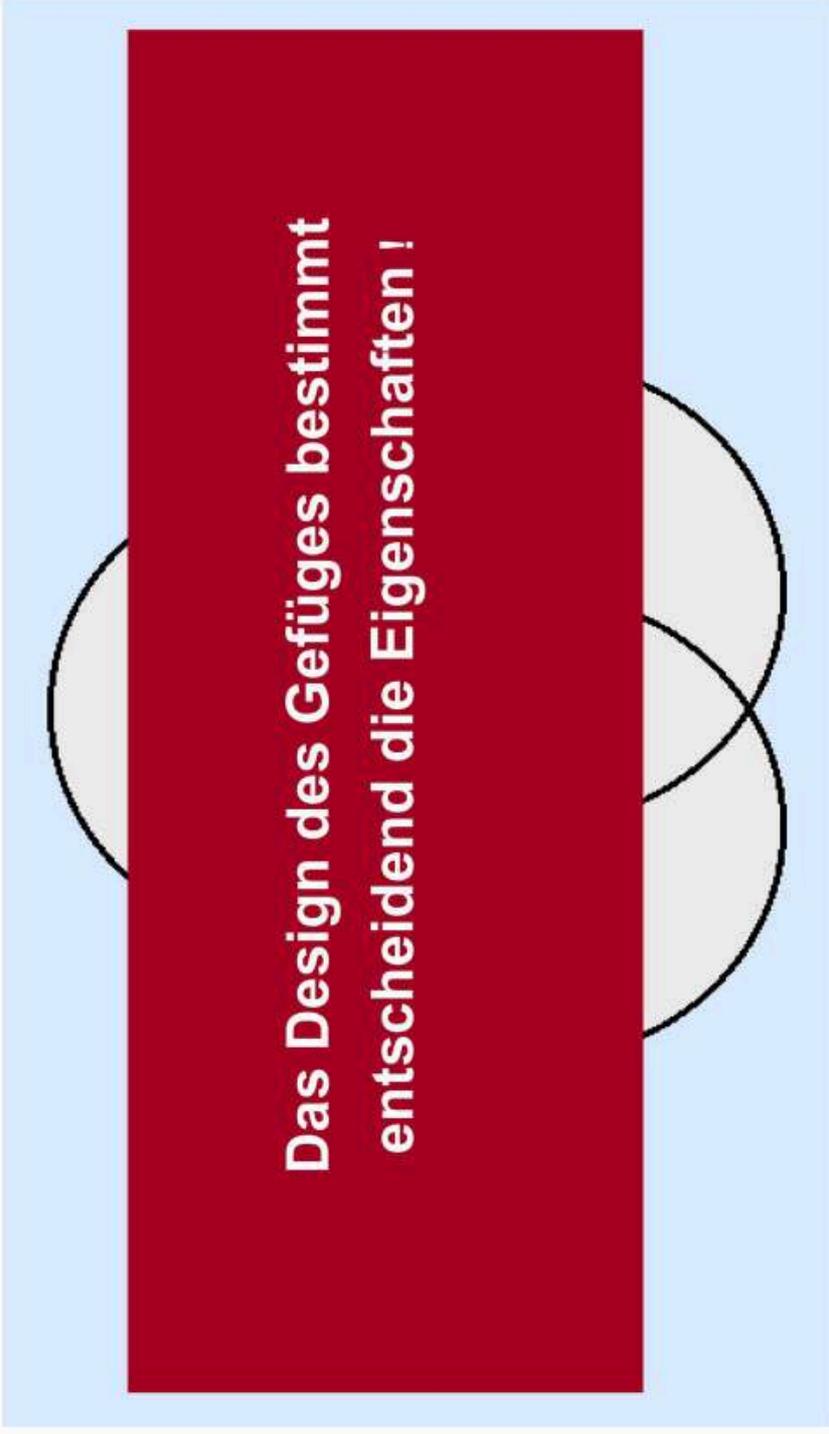
Zusammenfassung



think ceramics
TECHNISCHE KERAMIK

Zusammenfassung

**Das Design des Gefüges bestimmt
entscheidend die Eigenschaften !**

A Venn diagram consisting of three overlapping circles. The top circle is light gray, the bottom-left circle is light gray, and the bottom-right circle is light gray. The central area where all three circles overlap is a dark red rectangle containing the text. The background of the slide is light blue.

3.1 Gefügedesign - Folie 28