

Werkstofftechnik II

Keramische Werkstoffe

Verfasser:

Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Christ

Agenda

- Korrosion und Korrosionsschutz
- ...
- **Keramische Werkstoffe**
 - Begriffe/Abgrenzung
 - Einatomare keramische Werkstoffe
 - Kristalline Oxidkeramik
 - Nichtoxidische Verbindungen
 - Anorganische, nichtmetallische Gläser
 - Hydratisierte Silikate, Zement, Beton
 - Formgebung
 - Besonderheiten im mechanischen Verhalten
- Polymerwerkstoffe
- Verbundwerkstoffe

Einatomare keramische Werkstoffe: Grundsätzliches

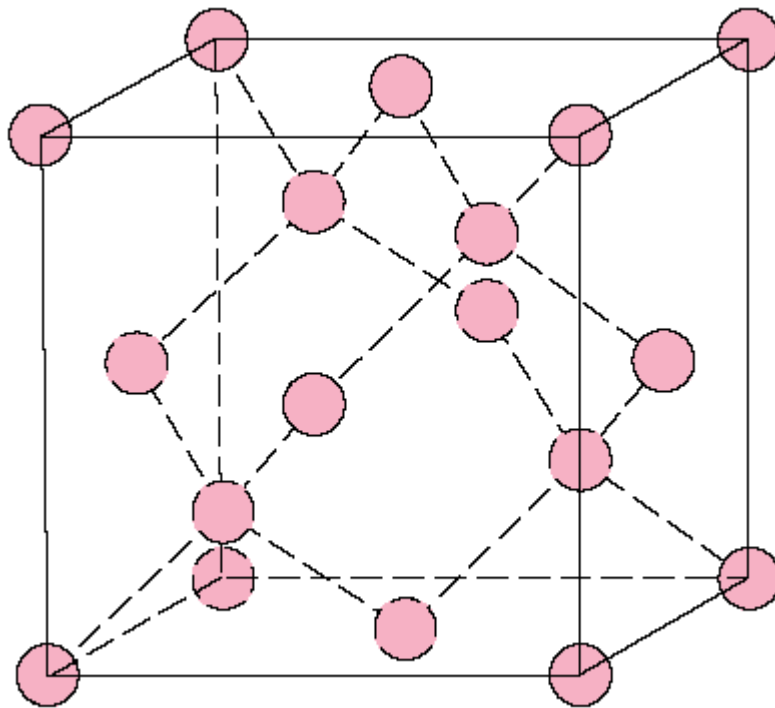
- Diese Stoffe bestehen aus den vierwertigen Atomen der Gruppe IV des Periodensystems und Bor, das gelegentlich als Faser zur Verstärkung anderer Werkstoffe verwendet wird.
- Eine wichtige Untergruppe stellen die Halbleiter dar (Si, Ge).
- Als Strukturwerkstoffe von Bedeutung sind die Werkstoffe auf der Basis des Kohlenstoffs. Kohlefasern besitzen ein sehr günstiges Verhältnis von Festigkeit zu Dichte und werden zur Faserverstärkung benutzt.

Eigenschaften von Kohlenstoffphasen:

	Diamant	Graphit (Vielkristall)	Glas	Faser
Schmelztemperatur °C	4100	3750	2500*	–
E-Modul GPa	1200	115	200	500
Chem. Beständigkeit	++	–	+	+
Dichte g/cm ³	2,26	1,4 ... 2,0	1,5 ... 1,6	1,8

*Obere Verwendungstemperatur. ++ : sehr gut, + : gut, – : schlecht

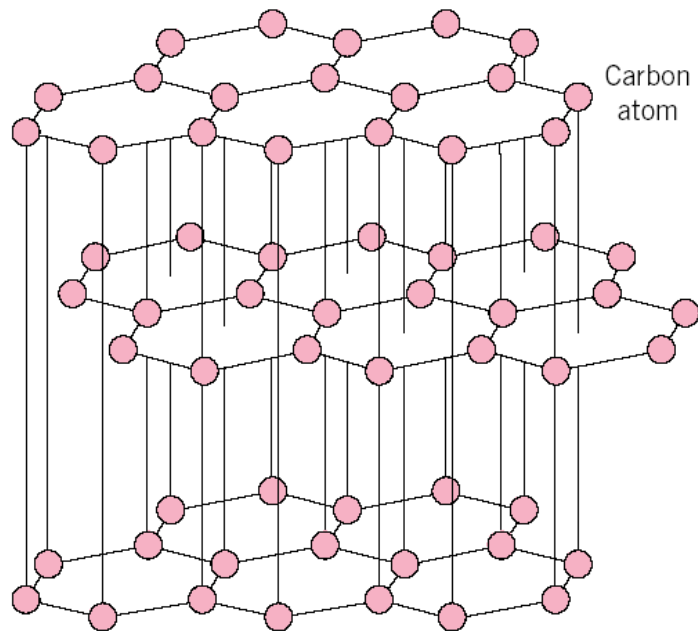
Diamant



Diamantgitter

- Kubische Kristallstruktur: Zinkblende
- Kombination zweier ineinander gestellter kubisch-flächenzentrierter Gitter, die um $1/4$ der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind
- Zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamant besteht eine feste kovalente Bindung. Dadurch ergibt sich:
 - der hohe elektrische Widerstand
 - die hohe Schmelztemperatur
 - die gute chemische Beständigkeit
 - die extrem hohe Härte
- Anwendungen: Schleifmittel, Schleif- und Bohrwerkzeug, Lager

Graphit



Graphitgitter

- **Graphit** kristallisiert in einer hexagonalen Schichtstruktur.
- Innerhalb der Schichten ist C überwiegend kovalent gebunden, zwischen den Schichten herrschen schwache Van-der-Waals-Bindungen.
- Die Eigenschaften der Graphits sind somit stark anisotrop.
- Anwendungen: Schmiermittel, Tiegelmateriale, Heizstäbe, Konstruktions- und Moderatorwerkstoff in Kernreaktoren

Kohleglas



Quelle: Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendelejew.de) - Eigenes Werk

- Die dritte Form, in der Kohlenstoff verwendet wird, ist das **Kohleglas**.
- Es entsteht durch Zersetzen von organischen Verbindungen und anschließendem Sintern unter Druck.
- Die Kohlenstoffatome sind im festen Zustand amorph verteilt, d.h. es erfolgt keine Kristallisation zu Graphit oder Diamant.

Anwendungen: Elektrodenwerkstoff, Ultrapurenanalytik (als Tiegel)

Nichtoxidische Verbindungen: Grundsätzliches

Nichtoxidische Keramik besteht aus Verbindungen der Atome C, Si, Ge sowie B, N, H mit ihresgleichen oder mit Metallatomen. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind:

Si_3N_4 und SiC

Eigenschaften von SiC und Si_3N_4

	Herstellungsverfahren	E-Modul GNm^{-2}	Biegefestigkeit MNm^{-2}	Wärmeleitfähigkeit $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Thermische Ausdehnung $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$R_m/E\alpha$
SiC	rekristallisiert	206	125	23	4,8	0,13
	heiß gepresst	380	700	100	4,3	0,43
Si_3N_4	reaktionsgebunden	180	280	15	2,8	0,56
	heiß gepresst	310	800	30	3,2	0,81

E: Elastizitätsmodul in GPa

λ : Wärmeleitfähigkeit in $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

R_m : Zugfestigkeit in MPa

α : Thermische Ausdehnung in 10^{-6}K^{-1}

Auswahlkriterien für Hochtemperatur(struktur)werkstoffe

- Neben der hohen Warmfestigkeit, die sich meist aus einem hohen Schmelzpunkt T_S ergibt, und guter HT-Korrosionsresistenz muss eine ausreichende **Temperaturwechselbeständigkeit** vorliegen. Durch das Abkühlen der Maschine entstehen Wärmespannungen, die um so niedriger sind, je
 - höher die thermische Leitfähigkeit λ ist
 - niedriger der thermische Ausdehnungskoeffizient α ist
 - niedriger der Elastizitätsmodul E ist.
- Die Wärmespannungen sind weniger gefährlich (Rissbildung), wenn der Werkstoff eine hohe Bruchspannung σ_B , bzw. eine hohe Bruchzähigkeit K_{Ic} besitzt.
- Aus diesen Überlegungen heraus wurden Kennwerte abgeleitet, die zur Auswahl bzw. Optimierung keramischer Werkstoffe dienen:

Beispiel: Temperaturwechselbeständigkeit

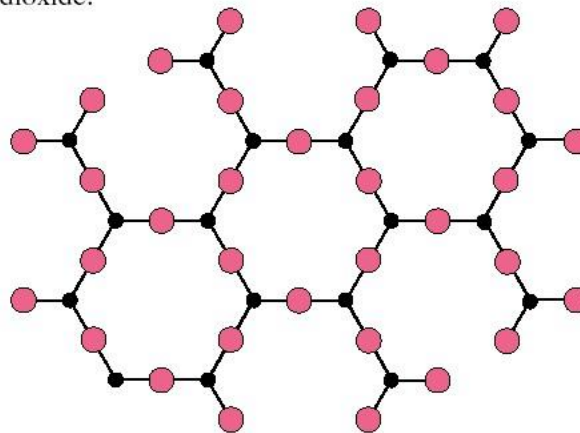
$$R = \frac{K_{Ic} \lambda T_S}{E \alpha}$$

Anwendungen und Herstellung

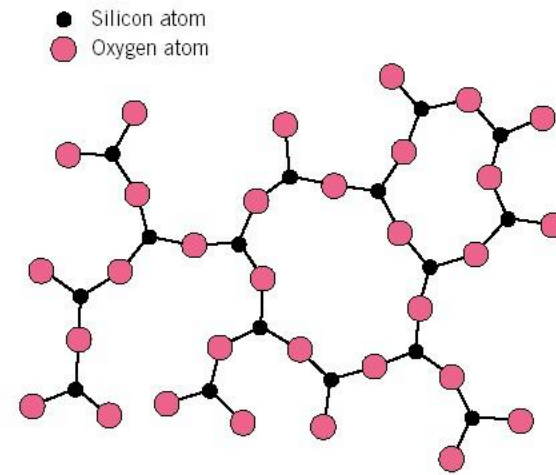
- Weitere Anwendungen nichtoxidischer Keramiken ergeben sich aus
 - der hohen Verschleißresistenz (z.B. Dichtleisten im Motorenbau) und
 - der chemischen Beständigkeit (aber meist schlechter als oxidische Keramik),
 - sowie der Möglichkeit, durch spannungsinduzierte Umwandlung, die Bruchzähigkeit zu erhöhen (transformation toughening).
- Si_3N_4 kann durch **Reaktionssintern** hergestellt werden, d.h. als Rohmaterial dient Si, das im Stickstoffstrom unter Druck während des Sinterns zu Si_3N_4 reagiert. Dadurch können auch komplizierte Geometrien (z.B. Gasturbinenschaufeln) in einem Arbeitsgang hergestellt werden.

- Der Glaszustand entsteht durch **nicht zu langsames** Abkühlen von Silikatschmelzen. Durch die Vernetzung in der Flüssigkeit ist eine Umordnung zum kristallinen Zustand schwierig, so dass eine unterkühlte Flüssigkeit (metastabiler Zustand) entsteht.
- Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g ist die Flüssigkeitsstruktur „eingefroren“.
- Einfache Gläser erhält man durch rasches Abkühlen einer SiO_2 -Schmelze (Rohstoff: Quarz, mit über 25% an der Erdrinde beteiligt).

Two-dimensional schemes of the structure of (a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.

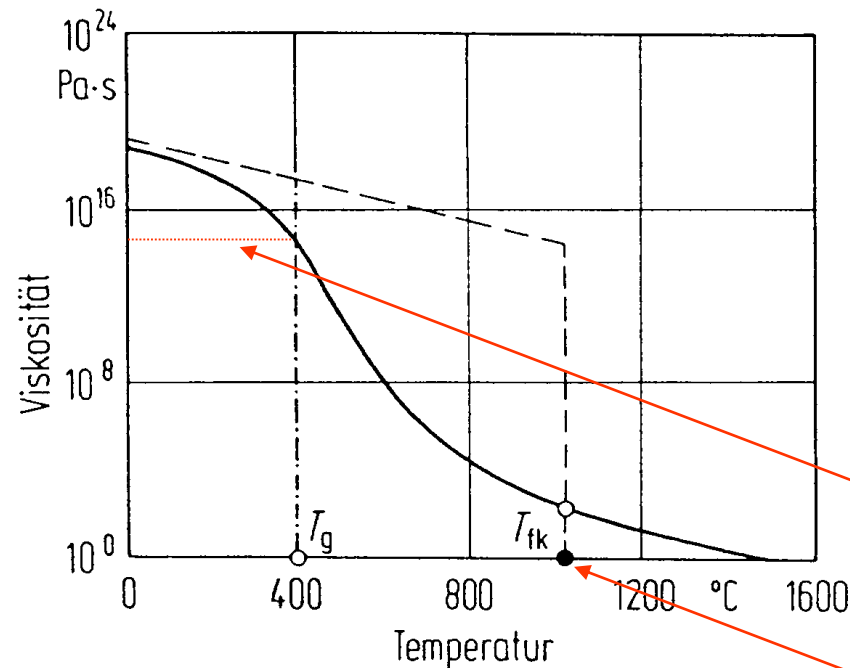


(a)



(b)

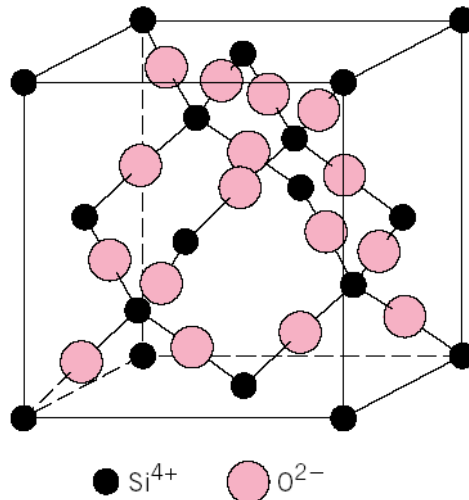
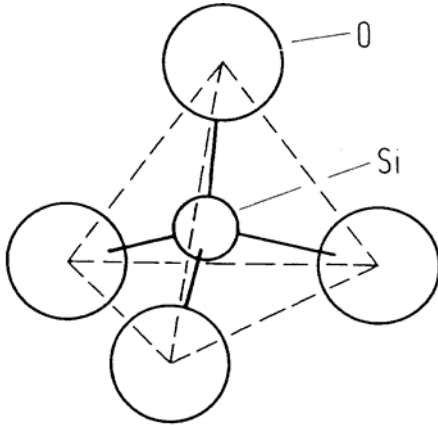
Viskosität



- Die Viskosität η ist stark temperaturabhängig.
- Gläser kristallisieren nicht aus dem schmelzflüssigen Zustand sondern erhalten den amorphen Zustand (unterkühlte Schmelze) aufrecht.
- Die unterkühlte Schmelze verliert allmählich ihre Fluidität η^{-1} mit der Abkühlung.
- Als Grenze zwischen Flüssigkeit und Festkörper wird die Glastemperatur T_g definiert, bei der $\eta = 10^{15}$ Pa s gilt.

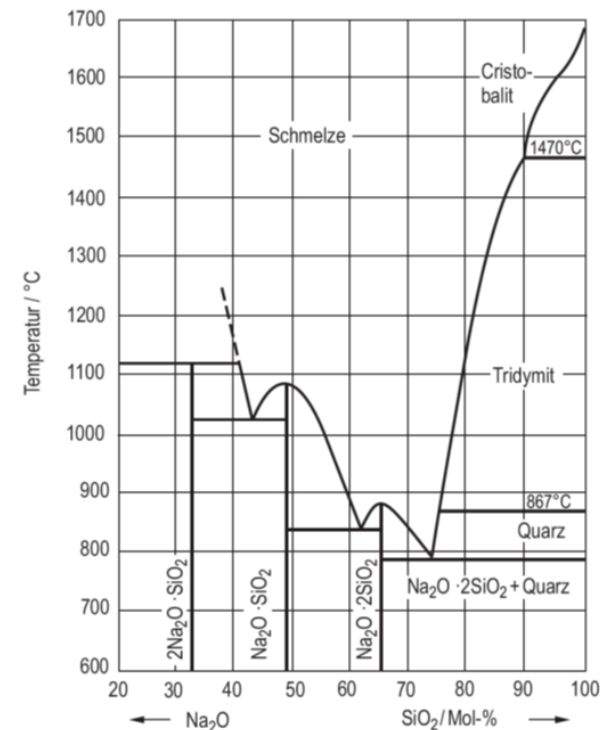
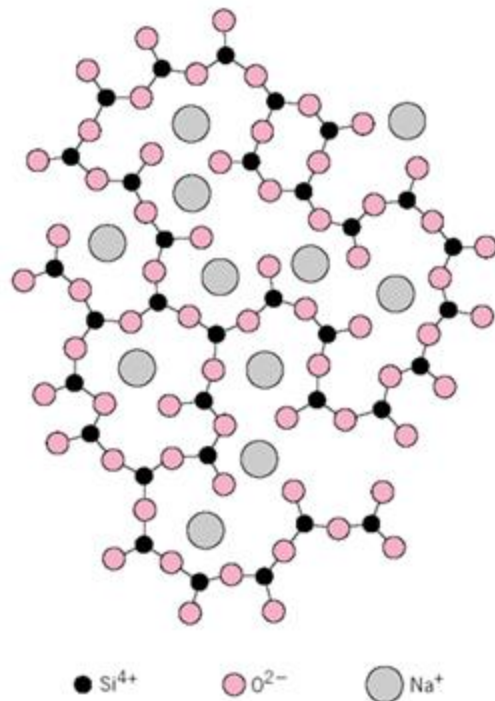
Eine Kristallisation würde zu einer sprunghaften Zunahme der Viskosität bei der Temperatur T_{fk} führen.

Aufbau von Gläsern



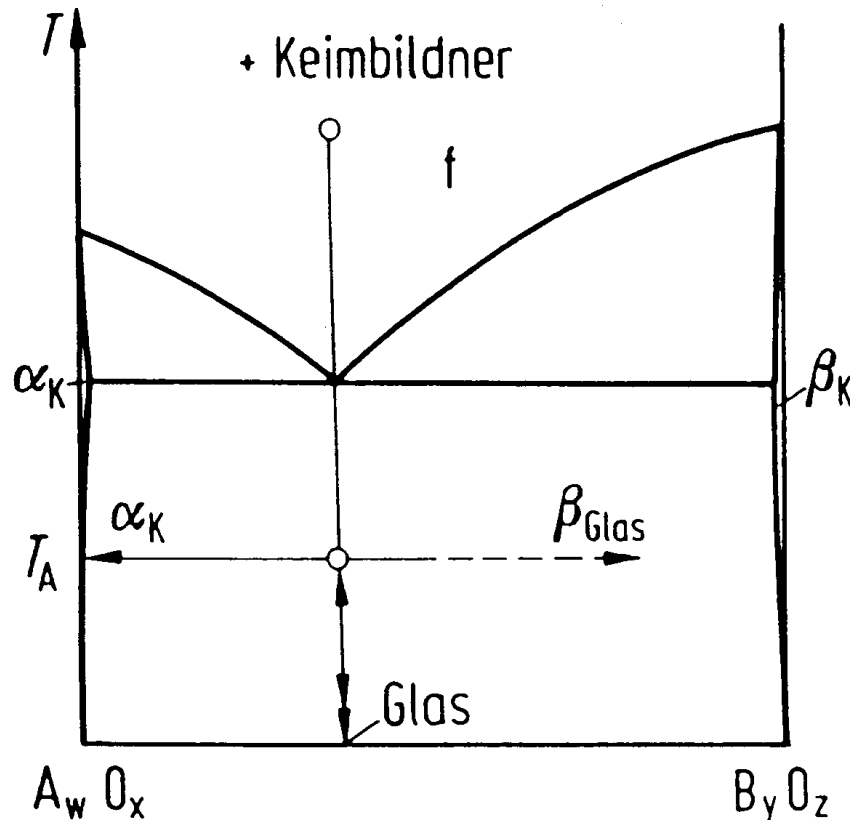
- Grundbaustein der Gläser ist der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ —Tetraeder.
- Jedes Siliziumatom ist von 4 Sauerstoffatomen umgeben.
- Die einzelnen Tetraeder sind über die Ecken miteinander verbunden, so dass jedes Sauerstoffatom nur zur Hälfte einem Tetraeder angehört.
- $\Rightarrow \text{Si: O} = 1:2$
- Schmelztemperatur $T = 1730^\circ\text{C}$

Aufbau von Gläsern



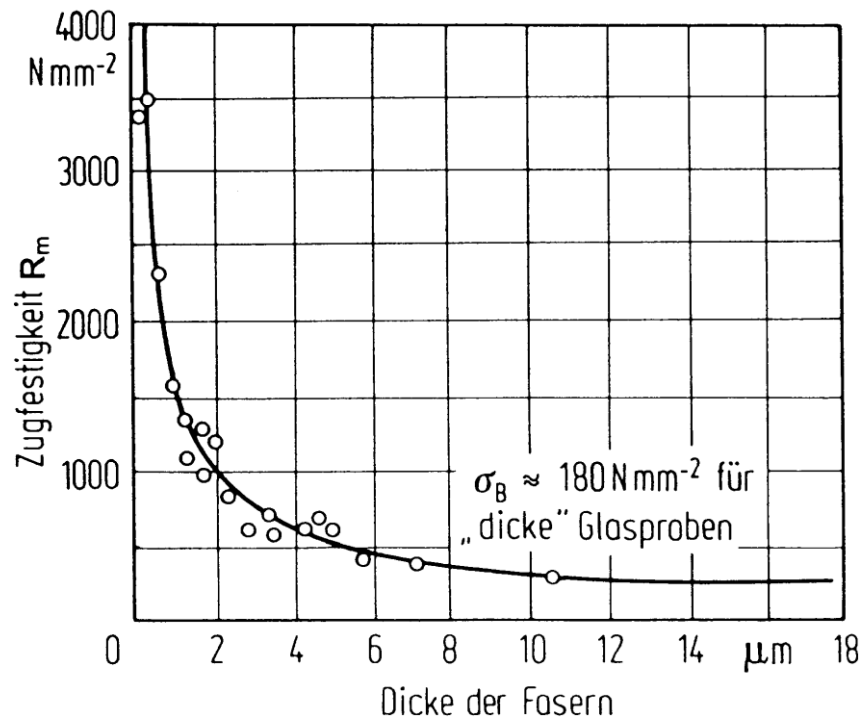
- Eine regelmäßige (kristalline) Anordnung der Tetraeder liefert den Quarzkristall, eine unregelmäßige (amorphe) Anordnung das Quarzglas.
- Um das Glasrohmaterial leichter schmelzbar zu machen, setzt man dem SiO_2 (**Netzwerkbildner**) weitere Oxide zu, die den Schmelzpunkt erniedrigen (z.B. Na_2O , CaO : Kationen wirken als **Netzwerkunterbrecher** oder **-wandler**).

Glaskeramik



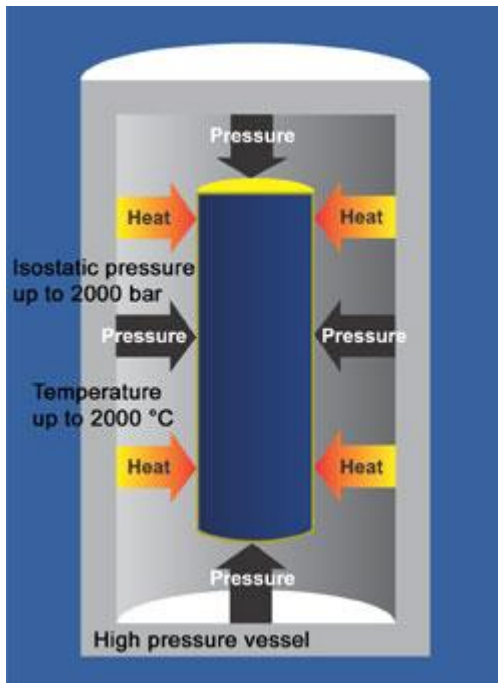
- Schnelles Abkühlen führt zum Einfrieren der metastabilen Glasstruktur.
- Beim Erwärmen auf T_A scheiden sich an Zusätzen, die zur Erleichterung der Kristallkeimbildung enthalten sind, kleine Kristalle der Phase α_K aus.
- Es entsteht eine dem Porzellan ähnliche Mikrostruktur.

„Zerbrechlichkeit“ von Glas



- Die Ursache für die „Zerbrechlichkeit“ von Glas, ist seine Kerbempfindlichkeit in Kombination mit Spannungskonzentrationen, die von Fehlern (meist an der Oberfläche) ausgehen.
- Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher Fehler nimmt mit der Größe des Glasstückes zu.
- In sehr dünnen Glasfasern können deshalb sehr hohe Festigkeiten erreicht werden.
- Derartige Fasern werden zur Verstärkung von Kunststoffen (GFK) und Metallen verwendet.

Formgebung: Keramik



Herstellung keramischer Massen:

Ausgangspulver werden gemischt und kontrolliert angefeuchtet, es entsteht eine formbare Masse



Formen:

- Drehen (siehe Töpferscheibe)
- Pressen (Strangpressen, Druckguss)
- Schlickerguß (wässrige Suspension: "Schlicker")



Trocknen

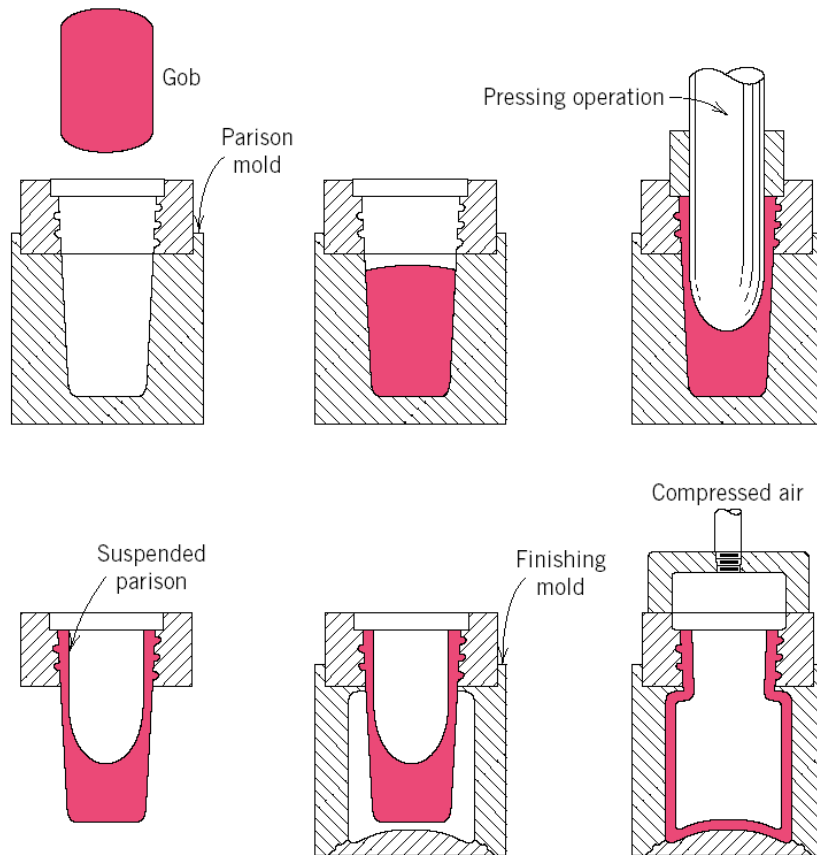


Brennen:

- Sintern (Drucklos-, Druck-, Reaktions-)
- Heißpressen (Formen und Sintern!)
- Heißisostatisches Pressen (HIP)



Nachbearbeitung: z.B. Glasieren



- Bei der Formgebung von Glas wird ausgenutzt, dass die **Viskosität** sehr stark temperaturabhängig ist.
- Bei hohen Temperaturen (ca. 1100 °C bei normalem Glas) sind sehr hohe Umformgrade bei geringem Kraftaufwand möglich.

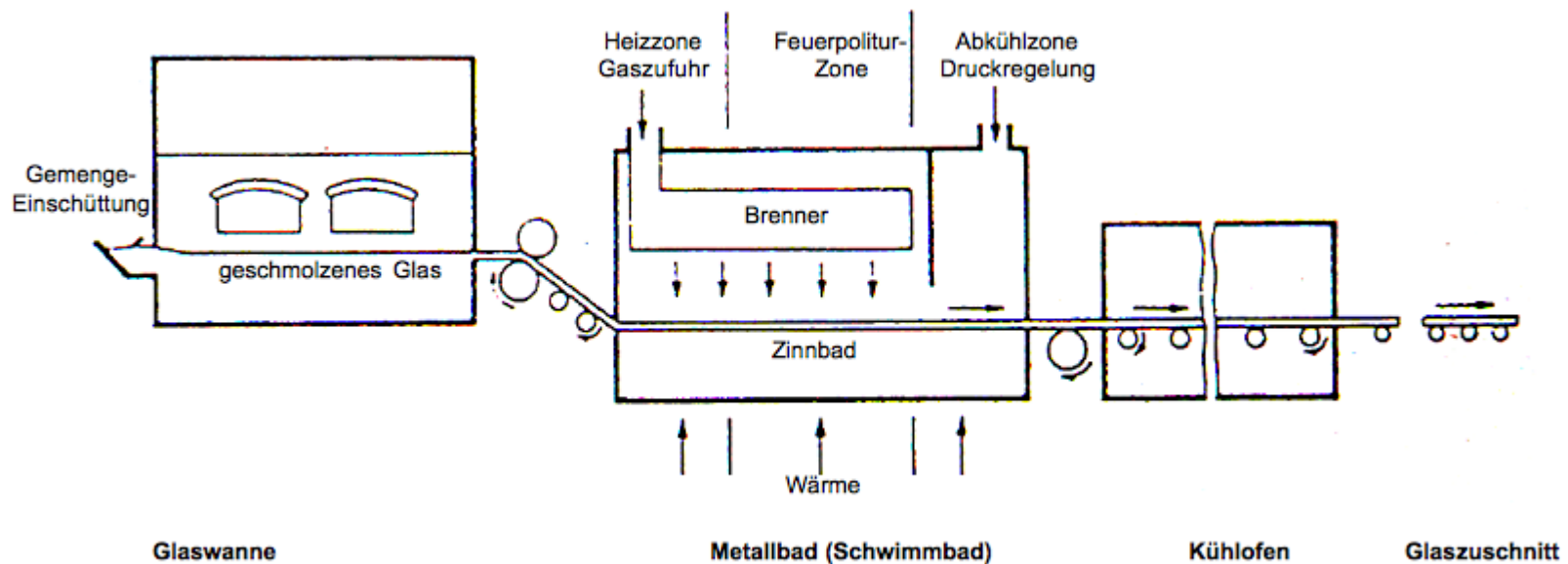
Pressglas: Schalen- und becherförmige Teile (z.B. Haushaltsgeschirr) können durch einen Pressvorgang analog zum Druckguss bei Metallen sehr günstig hergestellt werden.

Hohlglas: Glasmasse wird durch Druckluft in eine Hohlform hinein geblasen (Verfahrensweise analog zum Glasbläser).

Glas

Flachglas, z.B. Floatglasverfahren: Heiße Glasbahn wird horizontal aus der Schmelzwanne herausgeführt und auf einer beheizten Schicht aus flüssigem Zinn (schwerer als Glas) vollständig erstarrt.

Vorteil: sehr plane Oberflächen.



Quelle: Internet, www.historfen.ch

Sprödes Verhalten kristalliner Keramik

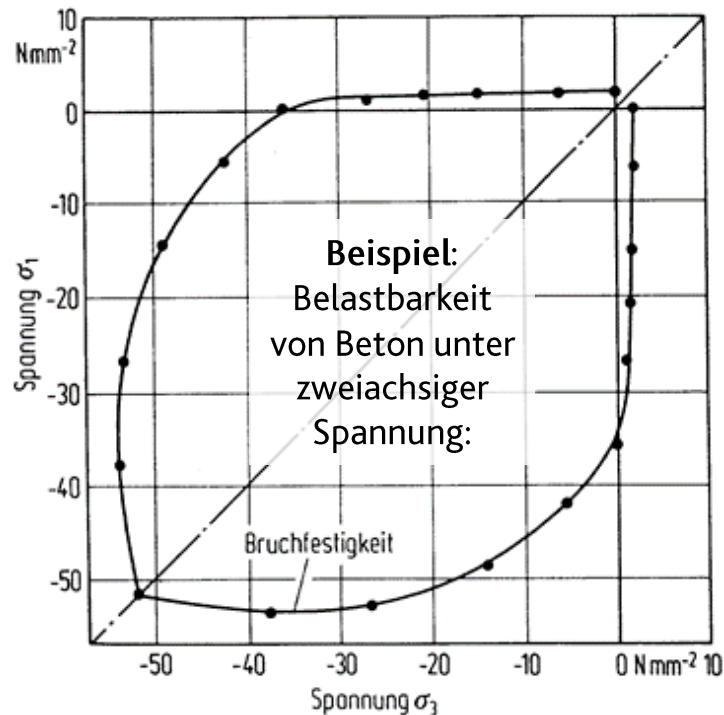
Kristalline Keramik:

- Meist wird sehr sprödes Verhalten beobachtet, d.h. der Bruch erfolgt noch im elastischen Spannungsanstieg.
- Grundsätzlich ist auch bei Keramiken eine Versetzungsbewegung und damit eine plastische Verformung möglich (z.B. NaCl), oft liegt aber die Spannung, ab der die Versetzungsbewegung beginnt, so hoch, dass sie höher ist als die Bruchspannung.

Ursache für die Sprödigkeit von Keramik:

- Die dominanten Bindungsarten (kovalente Bindung und Ionenbindung) sind stark und gerichtet. Dadurch wird eine Abgleitung erschwert.
- Daraus resultiert eine niedrige Bruchzähigkeit (K_{IC}), da Spannungserhöhungen an Kerben, Rissen etc. nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können. Vielmehr kommt es zur instabilen Rissausbreitung.
- Bedingt durch die Herstellung über den Sintervorgang, liegen in der Keramik immer bereits Ausgangsrisse (in Form von Poren etc.) vor.

Folgerung für die Keramik



- Festigkeit ist abhängig von
 - Rissen
 - Ungängen
 - Oberflächenbeschaffenheit
 - Poren
- Da diese Fehler volumenabhängig sind, folgt: Die Festigkeit ist volumenabhängig!
- Die Festigkeitswerte unterliegen einer starken Streuung und müssen mit statistischen Methoden erfasst und ausgewertet werden.
- Da Fehler im Gefüge, wie Risse und Poren, nur die Zug- aber nicht die Druckfestigkeit beeinträchtigen, gilt:
 - Die Festigkeit ist stark richtungsabhängig!
 - Bei mehrachsiger Belastung wird das Versagen dort hervorgerufen, wo Zugbeanspruchung vorliegt.

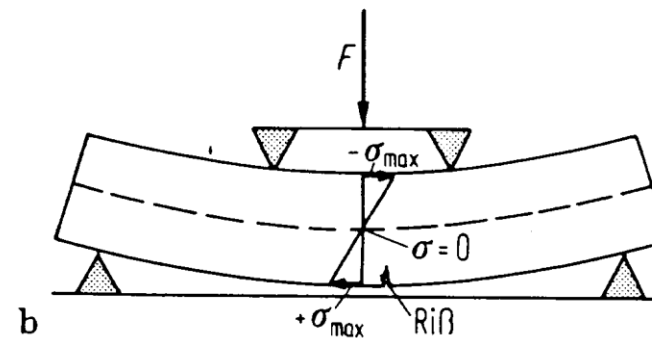
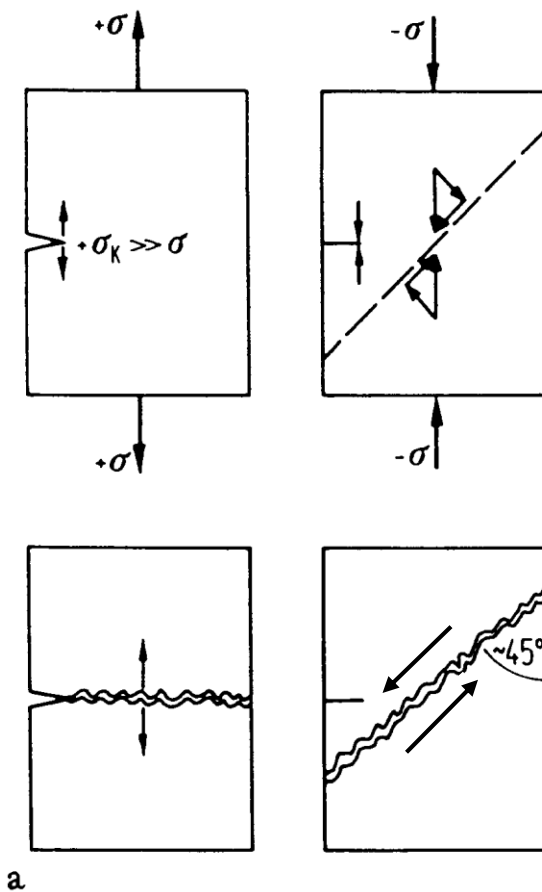
Maßnahmen

Die aufgeführten Probleme, die der Einsatz von Keramik im Maschinenbau hervorruft, können zumindest zum Teil durch folgende Maßnahmen vermieden werden:

- Keramikgerechte Konstruktion:
 - Vermeidung von Zugspannungen
 - Vermeidung von Punktbelastung
 - Vermeidung von Spannungskonzentrationen

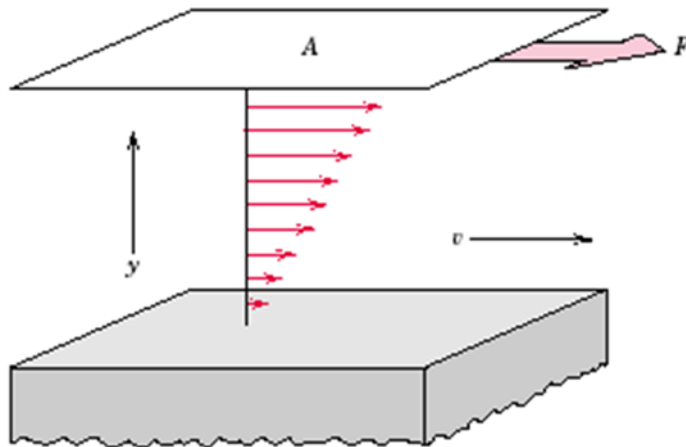
- Entwicklung und Anwendung von „zäher“ Keramik:
 - teilstabilisiertes ZrO_2
 - umwandlungsverstärkte Keramik (transformation toughening)
 - faserverstärkte Keramik (z.B. CFC)

Typische Versuchsführungen und Versagensarten



- a) Zugversuch: Versagen durch Kerbwirkung von Mikrorissen und Poren; Druckversuch: Bruch in der Ebene höchster Schubspannung
- b) 4-Punkt-Biegeversuch: Bruch beginnt in der Oberfläche mit Zugspannung

Viskoelastisches Verhalten

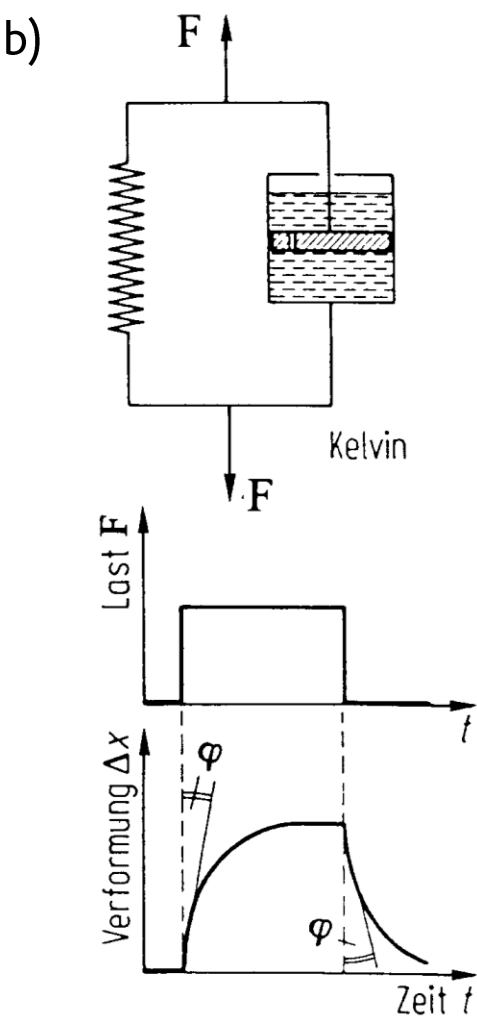
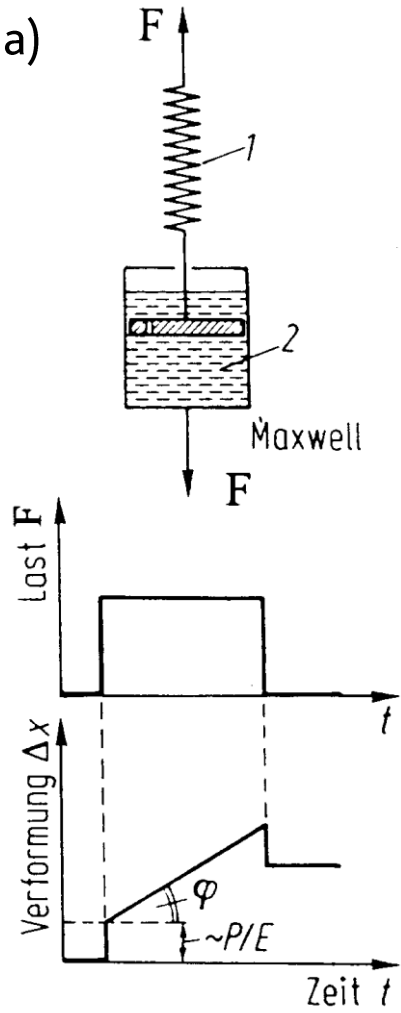


- Beim viskosen Fließen schieben sich atomar bzw. molekular kleine Bereiche unter Wirkung äußerer Kräfte aneinander vorbei.
- Dabei müssen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Bereichen (Fließwiderstand) überwunden werden.
- Kristallographische Gleitebenen sind für ein viskoses Fließen nicht erforderlich. Vielmehr ist der Vorgang typisch für amorphe Stoffe, wie z.B. Gläser, amorphe Keramik, Kunststoffe.

$$\tau = \eta \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad \text{bzw.} \quad \tau = \eta \frac{dv}{dy}$$

Als Maß für die „Zähigkeit“ dient die Viskosität η [Pa · s] (Reziprokwert: Fluidität). Sie ist definiert über den Geschwindigkeitsunterschied Δv zwischen benachbarten Schichten, die durch eine Schubspannung τ im Abstand Δy aneinander vorbei geschoben werden.

Modellvorstellungen



Bei hoher Viskosität macht sich das elastische Verhalten zusätzlich bemerkbar: **Viskoelastizität**.

- a) Einfachste Modellvorstellungen: Serienschaltung (Maxwell) bzw.
- b) Parallelschaltung (Voigt-Kelvin) einer Feder und eines Dämpfers.