

# Neue Werkstoffe auf dem Gebiet der Keramik

W. Wruß

Unter Keramik versteht man die Wissenschaft und Technologie nicht-metallischer anorganischer Werkstoffe (Anglikanische Definition).

Es handelt sich dabei um eine sehr heterogene Gruppe von Materialien wie z.B. Beton, Ziegel, Glas, Steinzeug, Porzellan, Feuerfestmaterialien bis zum Chips-Carrier, keramischen Turbolader, keramischen Implantaten etc.

Der Unterschied zwischen der konventionellen Keramik - meist auch als Silikatkeramik bezeichnet - und jenen neuen keramischen Werkstoffen, die im deutschen Sprachgebrauch als Sonderkeramiken, im anglikanischen als Special, bzw. Fine-Ceramics bezeichnet werden, gibt das erste Bild in Form eines Cartoon wieder.

Es gibt grundlegende Unterschiede zwischen den beiden Bereichen wieder. Dies beginnt bei den Rohstoffen, die im Falle der konventionellen Keramik meist natürlichen Ursprungs sind, Minerale die bergmännisch gewonnen werden, während im Falle der Sonderkeramiken die Rohstoffe in großem Maße synthetisch hergestellt werden. Sehr oft handelt es sich dabei auch um Verbindungen, die in der Natur nicht oder nur in sehr untergeordneter Form vorkommen - MEN MADE MATERIALS.

Die Formgebung und der Sinterprozeß weisen Techniken auf, wie sie z.B. im Bereich der Pulvermetallurgie bekannt sind, bestimmte Formgebungstechniken lehnen sich eng an Kunststofftechnologien an.

Die Einsatzbereiche dieser neuen Keramikwerkstoffe werden in Bild 2 aufgezeigt.

Es handelt sich um die Bereiche:

- INGENIEURKERAMIK - keramische Konstruktionsmaterialien
- BIOKERAMIK - Implantationsmaterialien
- ELEKTROKERAMIK - Isolier und Trägermaterialien
- ELEKTRONIKKERAMIK - Sensoren, Magnete, etc.

Die Stoffklassen aus denen diese Produkte aufgebaut sind, werden in Bild 3 aufgeführt:

Es handelt sich hierbei um Oxide, Nitride, Oxinitride, Carbide und Cermets bzw. Verbundwerkstoffe.

Einzelne Produkte wie Rohstoffe, wie z. B. Oxidkeramik, Schneidkeramik, sind seit Jahrzehnten bekannt, andere erst seit wenigen Jahren oder Monaten wie z.B. keramische Supraleiter, Sensoren, Verbundwerkstoffe oder Diamantbeschichtung.

Ganz allgemein muß bemerkt werden, daß es sich hierbei um eine extrem schnelle Entwicklung handelt, wobei aber trotzdem zwischen den ersten Forschungsergebnissen und der industriellen Verwertung mehrere Jahre, meist sogar mehr als ein Jahrzehnt vergehen, bevor diese Erkenntnisse in Serienprodukte umgesetzt werden können.

Diese schnelle Entwicklung neuartiger keramischer Werkstoffe wurde ausgelöst:

- a) durch intensive Forschung
- b) durch neue besser definierte Rohstoffe (Ausgangsmaterialien)
- c) durch die technische Herstellung verschiedener Fasermaterialien, wie z.B. der C-Faser, der B-Faser, der SiC-Faser, sowie der technischen Herstellung von Whiskern aus  $Al_2O_3$  sowie SiC. Whisker sind faserförmige Einkristalle mit extremen mechanischen Eigenschaften.
- d) von neuen Produktionstechniken wie Sintern im Autoklav (Sinter-HIP), Heißpressen, Heiß-Isostatisch-Pressen (HIP) und anderen.

Durch diese Entwicklungen war es möglich, feinkörnige, dichte Fertigprodukte, zum Teil mit Faserverstärkung, herzustellen, wodurch viele Eigenschaften dieser Werkstoffe ganz erheblich verbessert wurden. Dies führte wiederum zu einem erweiterten Anwendungsspektrum dieser Produkte.

Diese Entwicklung stellt aber auch gewisse Anforderungen an das industrielle Umfeld. So ist z.B. bei keramischen Konstruktionsmaterialien ein sehr moderner Maschinenstandard der Industrie notwendig, um keramische Komponenten erfolgreich einsetzen zu können. Weiters ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen Konstrukteur und Werkstoffwissenschaftler notwendig.

Sowohl für Forschung als auch für die Entwicklung müssen genügend gut ausgebildetes Personal und entsprechend ausgestattete Einrichtungen vorhanden sein.

Ein hoher Automatisierungsgrad der Produktion hilft individuell bedingte Materialschwankungen vermeiden.

An Hand der spezifischen Anforderungen werden mögliche Anwendungsgebiete von hochfester Keramik diskutiert. Bild 4

Der Zusammenhang zwischen bestimmten Anforderungen und den dafür geeigneten Keramikwerkstoffen wird in Bild 5 aufgezeigt.

Der Verbundwerkstoff SiC-Si wurde vor etwas mehr als 20 Jahren erstmals beschrieben und stellt ein hervorragendes Material für verschiedene Verschleiß- und Hochtemperaturanwendungen wie Düsen, Gleitringdichtungen, Pumpenräder, Stahlrohre etc. dar. Auf dem Gebiet der Gleitringdichtungen wurden in den letzten 10 Jahren bis zu 30 % der WC-Co Qualitäten durch den neuen Werkstoff ersetzt.

Das Fließschema einer SiC-Si Fertigung, sowie die schematische Darstellung einzelner Produktionsschritte zeigen die Bilder 6 und 7. Hervorzuheben ist, daß Kleinserienfertigungen oft andere Prozessschritte beinhalten als Serienfertigungen, dies kann aber zu wesentlichen Qualitätsunterschieden führen. Um den Qualitätsstandard einer Serienfertigung zu charakterisieren, muß man eine Serienfertigung aufziehen (Aussage von ISUZU-Motors im Hinblick auf die Fertigung vollkeramischer Motoren).

Als weitere keramische Produktgruppe mit extrem zunehmender Bedeutung sind keramische Sensoren zu nennen:

Bekannte keramische Sensoren stellen die nachfolgenden Kombinationen dar:

Anregung	Type	Materialien
thermisch	NTC-Thermistoren	Spinelle der Übergangsmetalle
	PTC-Heizelemente	Ba, Sr, Pb-Titanate
chemisch	Sauerstoff	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
	Feuchtigkeit	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
elektrisch	Varistor	ZnO
optisch	Filter	Gläser
magnetisch	Speicher	Ferrite

In den Bildern 8, 9 und 10 werden Wirkungsweise und Anwendung von NTC, PTC und ZnO-Varistor veranschaulicht.

Konstruktionen im Zusammenhang mit diesen stoffspezifischen Eigenschaften derartiger Keramiken könnten in Zukunft die Basis vieler Kleinunternehmen darstellen.

Daß keramische Materialien Supraleitfähigkeit zeigen und dies bei extrem hohen Temperaturen 70 - 90 K, war sicher eine der Sensationen der Materialwissenschaften in den letzten Jahren. In den Bildern 11 und 12 werden mögliche Variationen der Zusammensetzung und Herstellungstechniken schematisch aufgezeigt. Wie lange es dauern wird, bis man diese Eigenschaften auf verkaufsfähige Produkte überträgt, läßt sich derzeit noch nicht abschätzen.

Das Auffinden neuer Eigenschaften in bestimmten keramischen Stoffgruppen weist aber darauf hin, daß hier ein sehr breites Forschungsgebiet vorliegt, in dem es noch viel aufzuspüren gibt. Das Gebiet der chemischen Sensoren kann hier als besonders vielversprechend angesehen werden.

Eine weitere sehr neue Entwicklung stellen plasmaaktivierte Verfahren zur chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) von ultraharten Verschleißschichten dar (Bild 13, 14). So konnte z.B. Diamant als verschleißfester Überzug mittels PA-CVD auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden. Dies könnte ähnlich den Oxidbeschichtungen von Hartmetallen zu einer neuen Generation von Schneidstoffen in der Metallbearbeitung führen.

Zusammenfassend gibt Bild 15 auszugsweise jene keramischen Werkstoffe wieder, in denen in den nächsten Jahren (5 - 10 ?) außerordentliche Wachstumsraten zu erwarten sind.

# High-Performance Fine Ceramics in Japan

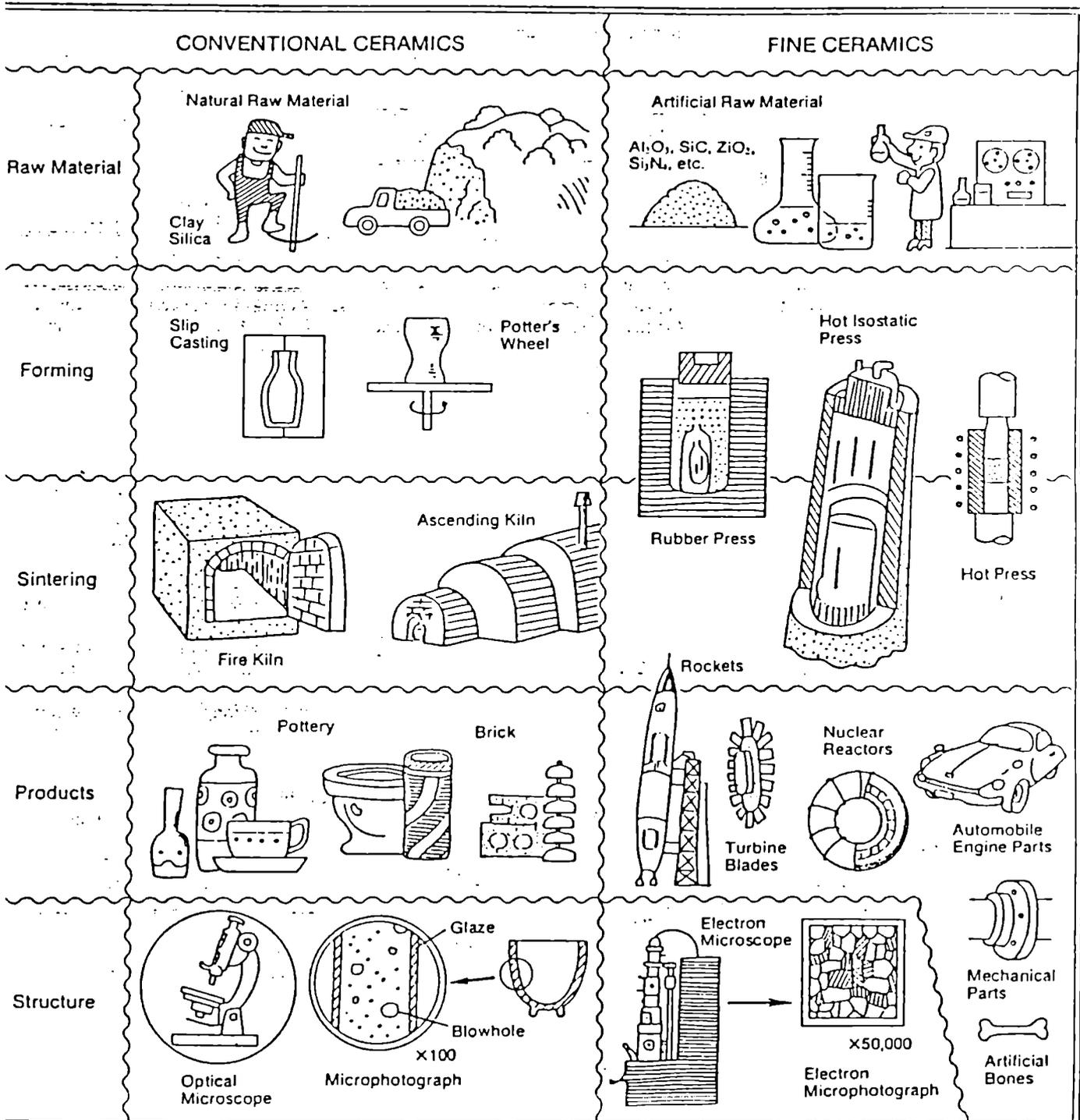


Fig. 1: Contrast between Conventional Ceramics and Fine Ceramics

# NEUE KERAMISCHE SONDERWERKSTOFFE

## MATERIALANFORDERUNGEN

### INGENIEURKERAMIK

STATIONÄRE TEILE  
BEWEGTE TEILE

HOHE FESTIGKEIT  
TEMPERATURBESTÄNDIGKEIT.  
OXIDATIONSBESTÄNDIGKEIT  
VERSCHLEISSFESTIGKEIT  
TWB - VERHALTEN

### OKERAMIK

HOHE FESTIGKEIT  
BIOVERTRÄGLICHKEIT

### EKTROKERAMIK

ISOLATOREN  
GEHÄUSE  
SUBSTRATE

ELEKTRISCHER WIDERSTAND  
TWB - VERHALTEN  
FESTIGKEIT  
WARMELEITFÄHIGKEIT

### EKTRONIK - KERAMIK

SENSOREN  
MAGNETE

STOFFSPEZIFISCHE EIGENSCHAFTEN

## STOFFKLASSEN

### OXIDE

#### EINSTOFFSYSTEME

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  
 $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$

#### MEHRSTOFFSYSTEME

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  
(Titanate, Zirkonate, Ferrite etc.)

### NITRIDE

$\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

### OXINITRIDE

$\text{AlON}$ ,  $\text{SiMeON}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

### KARBIDE

$\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C-Verbund}$

### GERMETS

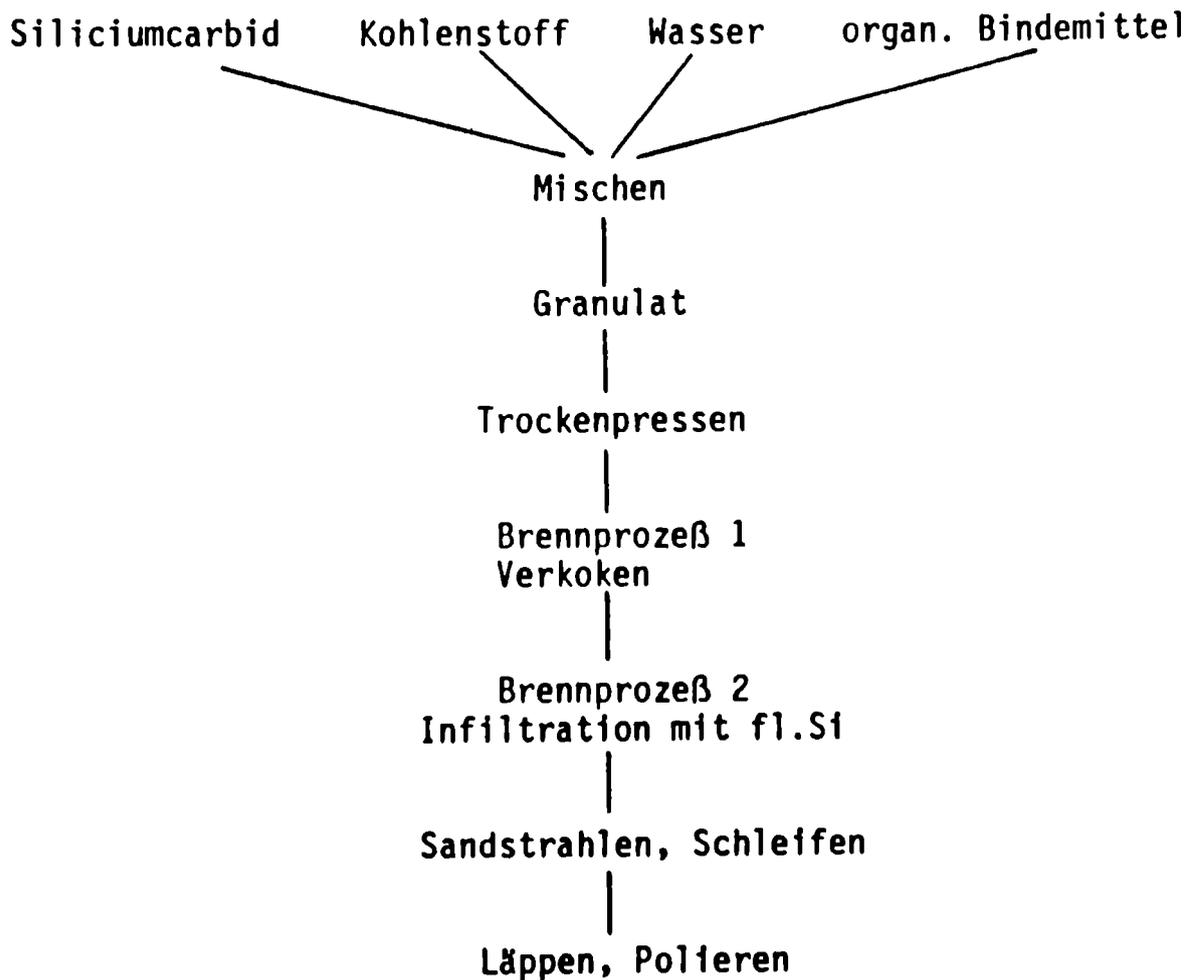
$\text{SiC-Si}$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{Mo}$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti(CN)}$

ANWENDUNGSGEBIET	TEILE	SPEZIFISCHE ANFORDERUNGEN
<u>MOTOR</u>		
GASSTURBINE	SCHAUFEL	OXIDATIONSVERHALTEN, THERMOSCHOCK, HOCHTEMPERATURFESTIGKEIT
	ROTOR	FESTIGKEIT, KRIECHFESTIGKEIT
	STATOR BRENNKAMMER	OXIDATIONSVERHALTEN, HOCHTEMPERATURFESTIGKEIT, THERMOSCHOCKVERHALTEN,
	LAGER	VERSCHLEISSVERHALTEN, REIBVERHALTEN
DIESELMOTOR	KOLBEN	OXIDATIONSVERHALTEN, FESTIGKEIT, GERINGE THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT, THERMOSCHOCKVERHALTEN
	ZYLINDER	VERSCHLEISSVERHALTEN, FESTIGKEIT, GERINGE WÄRMELEITFÄHIGKEIT
	VORHEIZKAMMER, DÜSEN	THERMOSCHOCKVERHALTEN, OXIDATIONSVERHALTEN, KORROSIONSV ERHALTEN,
	VENTILE	FESTIGKEIT, SCHLAGFESTIGKEIT, KORROSIONSV ERHALTEN, VERSCHLEISS,
	NOCKEN	VERSCHLEISSVERHALTEN,
	TURBOLADER	HOCHTEMPERATURFESTIGKEIT, THERMOSCHOCKVERHALTEN, OXIDATIONSVERHALTEN
	LAGER	VERSCHLEISSVERHALTEN, REIBVERHALTEN
	MÖGLICHE ANWENDUNGSGEBIETE VON HOCHFESTER KERAMIK IM MOTORENBAU ( $Si_3N_4$ , SiC, SiC-Si)	WRUSS/LUX 83

Für einige spezielle Anwendungsfälle sind Kennwerte und die geeignetsten Werkstoffe zusammengestellt.

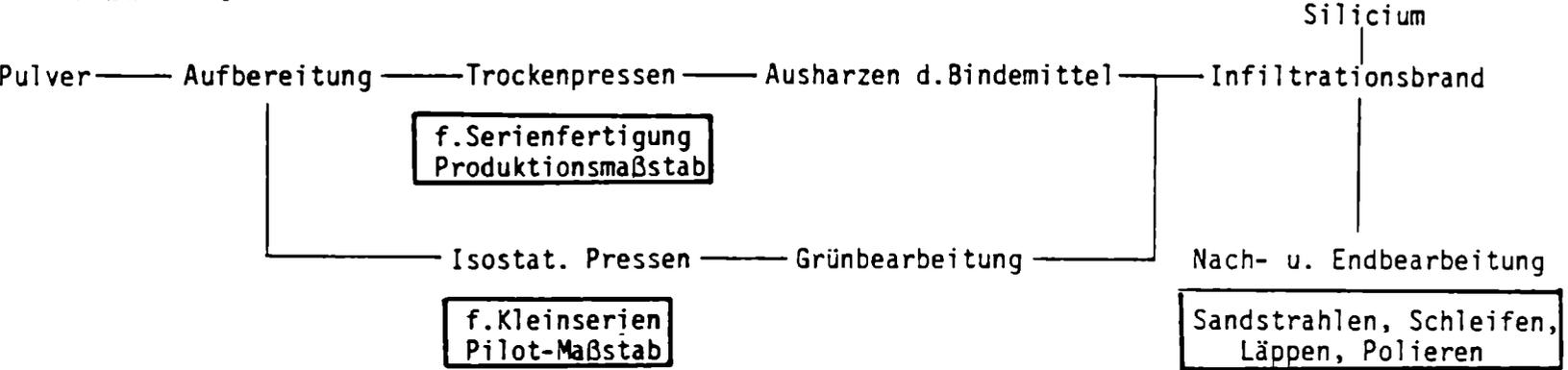
Examples of favourite materials and operational parameters are given for some special applications.

Anforderung demand	Kennwert characteristic	geeignete Werkstoffe	suitable materials
<b>Rotation rotation</b>	$\frac{\sigma}{\rho \cdot g}$	Siliciumnitrid heißgepreßt Siliciumcarbid infiltriert Aluminiumoxid Siliciumnitrid reaktionsgebunden	silicon nitride hot pressed silicon carbide infiltrated alumina silicon nitride reaction bonded
<b>Thermoschock thermal shock</b>	$\frac{\sigma \cdot \lambda}{E \cdot \alpha}$	Siliciumnitrid heißgepreßt Aluminiumtitanat Siliciumcarbid infiltriert	silicon nitride hot pressed aluminiumtitanate silicon carbide infiltrated
<b>Thermische Isolation thermal insulation</b>	$\lambda$	Aluminiumtitanat Cordierit Siliciumnitrid reaktionsgebunden	aluminiumtitanate cordierite silicon nitride reaction bonded
<b>Bruchdehnung deformation capability</b>	$\frac{\sigma}{E}$	Aluminiumtitanat Siliciumnitrid heißgepreßt Siliciumnitrid reaktionsgebunden	aluminiumtitanate silicon nitride hot pressed silicon nitride reaction bonded
<b>Gasdichtheit density to gas</b>	offene Porosität open porosity	Siliciumnitrid heißgepreßt Aluminiumoxid Siliciumcarbid infiltriert Cordierit	silicon nitride hot pressed alumina silicon carbide infiltrated cordierite
<b>Bearbeitbarkeit Maßhaltigkeit machinability shrinkage</b>	Kosten, Toleranzen costs, tolerances	Siliciumnitrid reaktionsgebunden Siliciumcarbid infiltriert Aluminiumtitanat	silicon nitride reaction bonded silicon carbide infiltrated aluminiumtitanate
<b>Reibung tribology</b>	Verschleißfestigkeit wear resistance	Siliciumnitrid heißgepreßt Aluminiumoxid Siliciumnitrid reaktionsgebunden Siliciumcarbid infiltriert	silicon nitride hot pressed alumina silicon nitride reaction bonded silicon carbide infiltrated

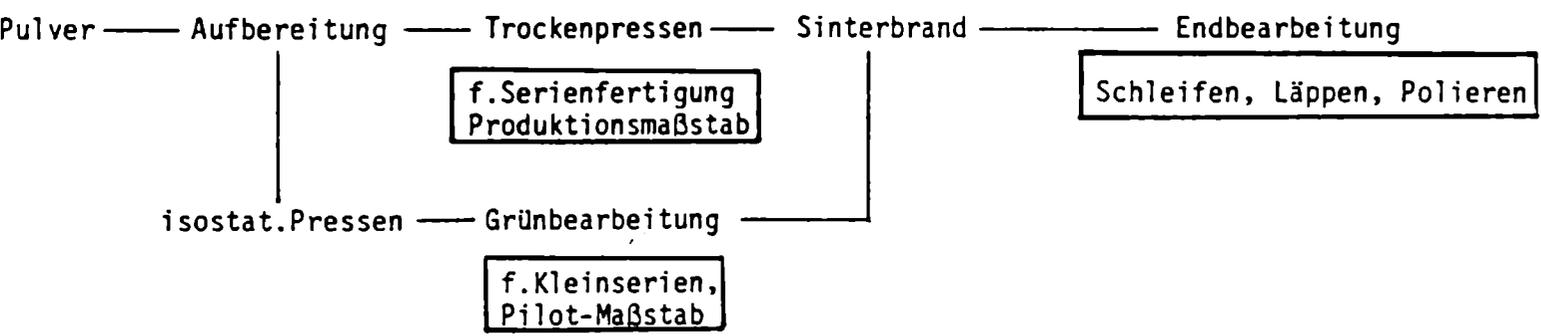
Fließbild Gleitringdichtungen SiC infiltriert

Gleitringdichtungen, Motorenbauteile

SiC infiltriert



SiC gesintert



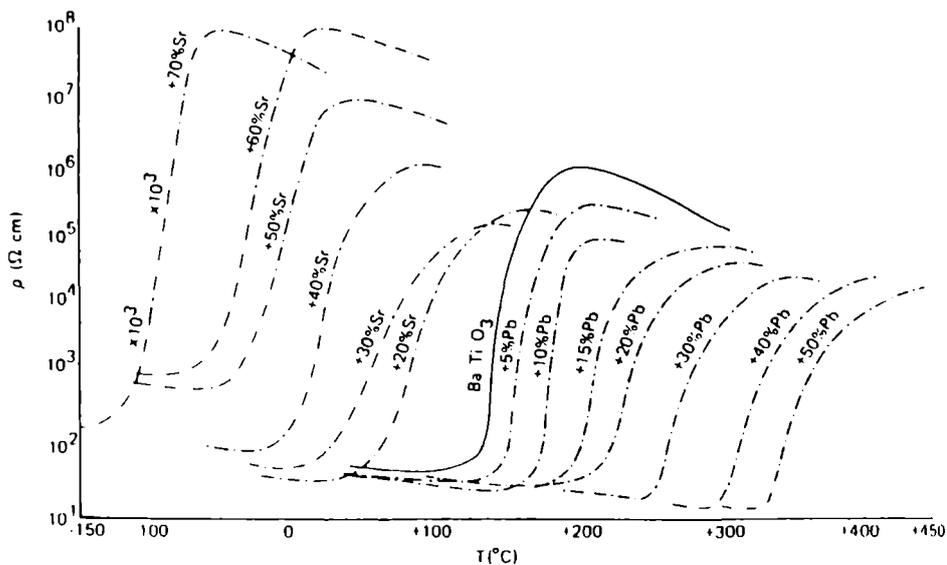


Figure 3 Resistivity-temperature curves for  $\text{BaTiO}_3$  PTC thermistors containing isovalent substitution for barium. The solid line represents  $\text{BaTiO}_3$  and the dashed lines show the effect of strontium (shift to left) and lead (shift to right) substitution in the proportions indicated. (From Ref. 43.)

### PTC- KERAMIK ANWENDUNGEN

- 1) BEWEGUNGSLOSE TEMPERATURSCHALTER
- 2) KLEINHEIZELEMENTE
- 3) MOTORSCHUTZSCHALTER

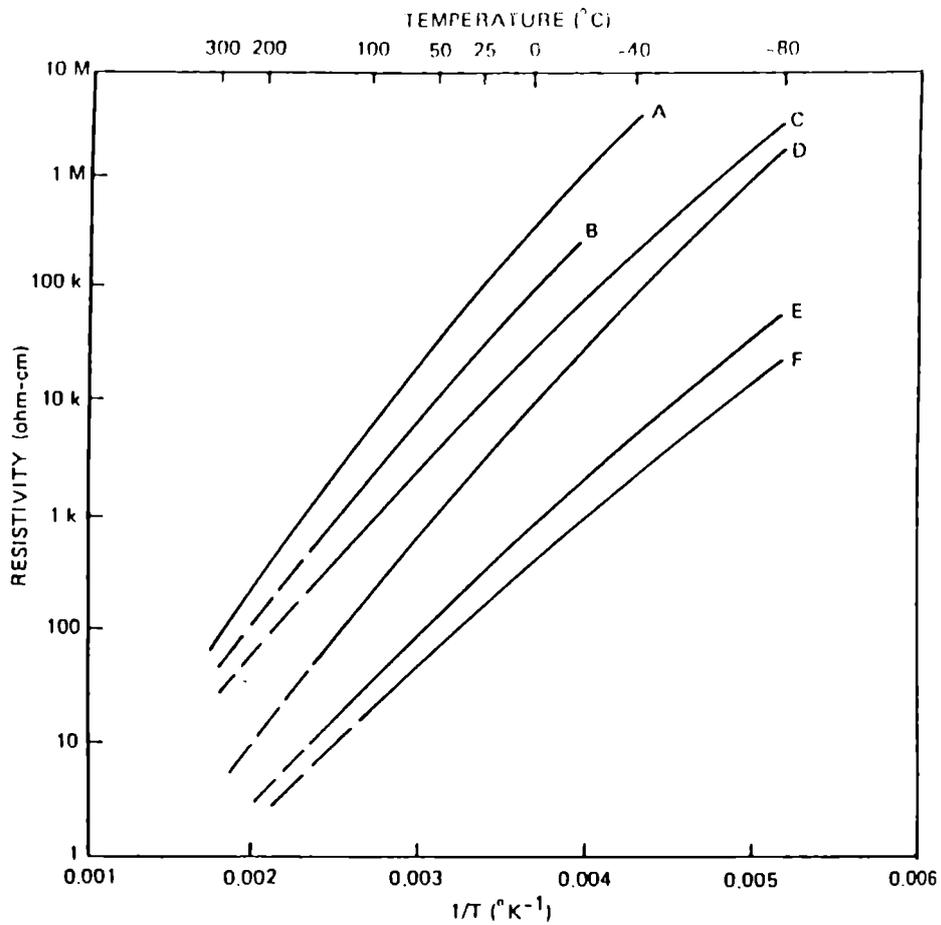


Figure 15 Resistivity-temperature behavior of some commercial NTC thermistor materials.

### NTC- KERAMIK ANWENDUNGEN

- 1) TEMPERATURMESSUNG
- 2) MESSUNG DES WÄRMEFLUSSES
- 3) STRahlungSMESSUNG
- 4) TEMPERATURKOMPENSATION
- 5) SPANNUNGSREGULIERUNG
- 6) FLÜSSIGKEITSSTANDMESSUNG
- 7) VAKUUM UND DRUCKMESSUNG

ZINKOXID- VARISTOR

97 Mo1% ZnO, 1 Mo1% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 Mo1% Bi, Co, Mn, Cr-Ox.

VERZÖGERUNGSFREIER ÜBERSPANNUNGSSCHUTZ

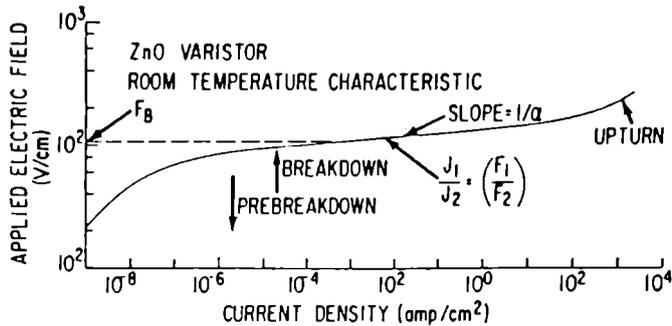


Figure 2 Log-log plot of current density versus applied field for a ZnO varistor. The varistor "breakdown field"  $F_{BR}$  is indicated. The exponent  $\alpha$  equals the inverse slope of the curve and is a measure of device nonlinearity. (From Ref. 22.)

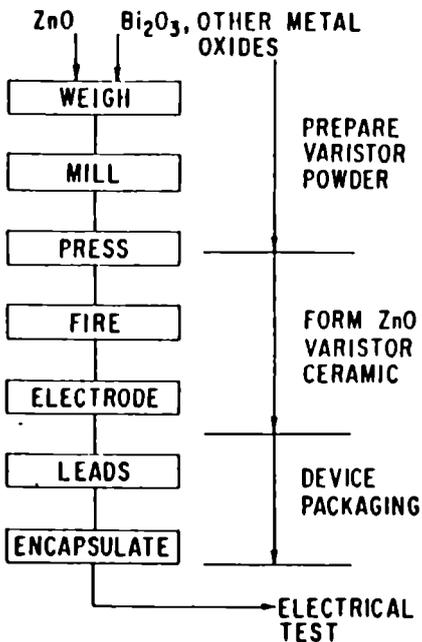


Figure 5 Simplified flow diagram for the fabrication of ZnO varistors. (From Ref. 22.)

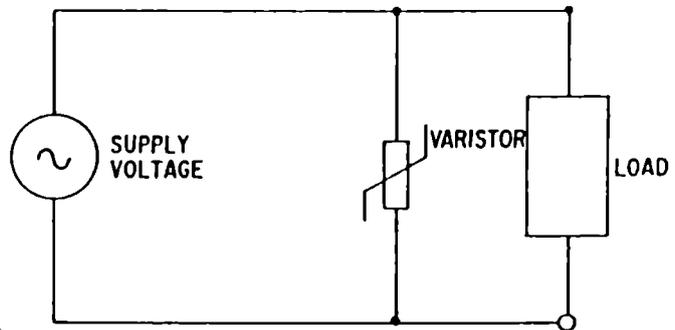


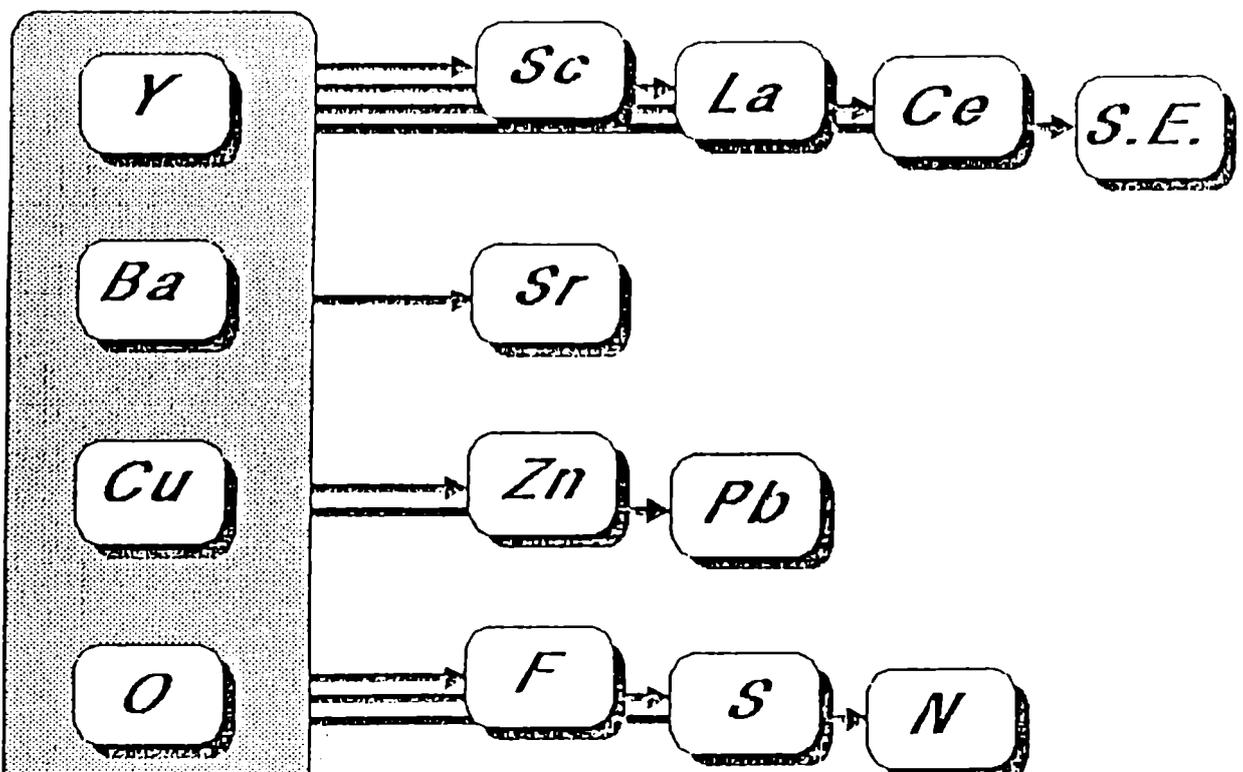
Figure 3 Typical application of ZnO varistor as a transient protective element. (From Ref. 22.)

# High – Tc Superconductors

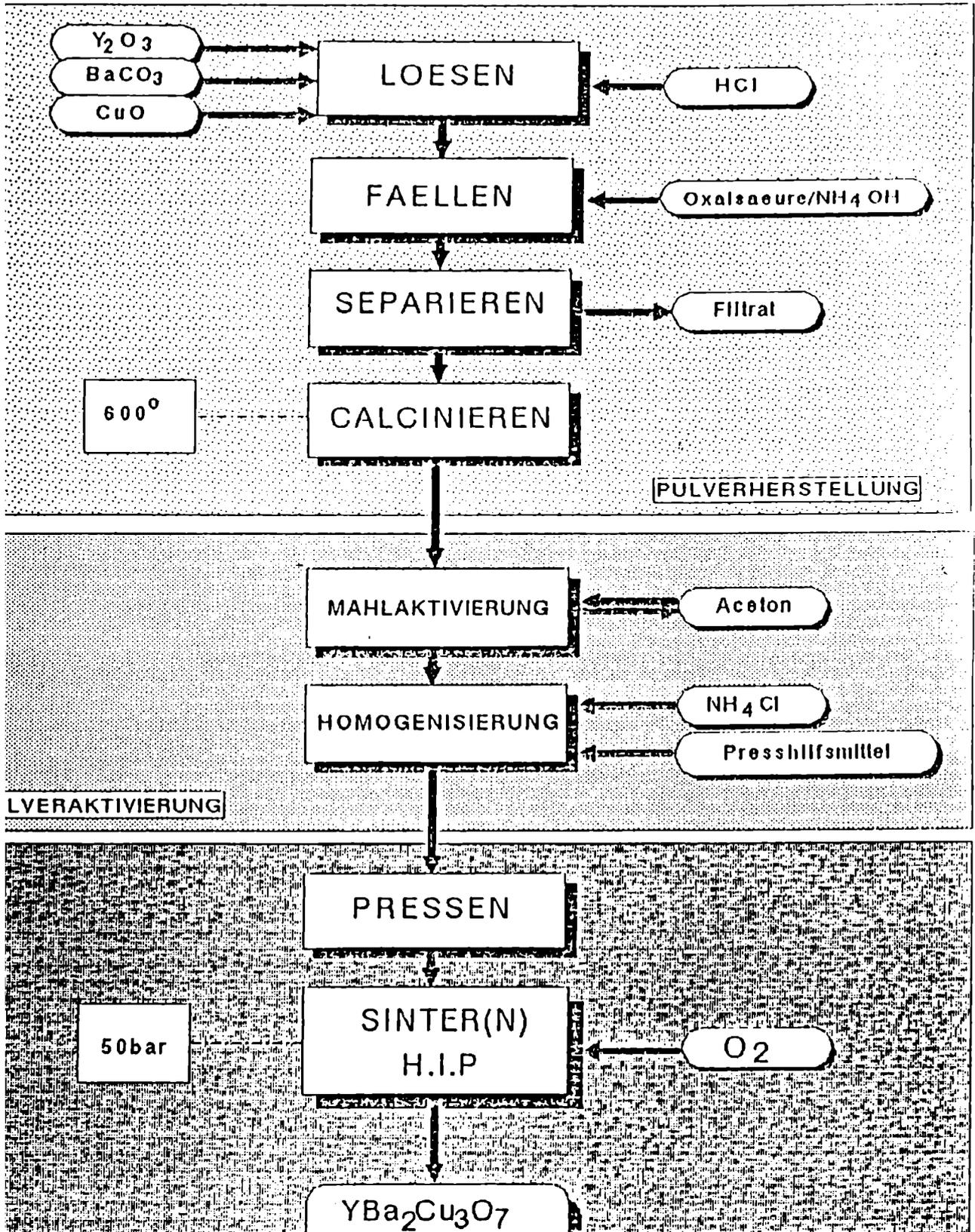
Projekt:

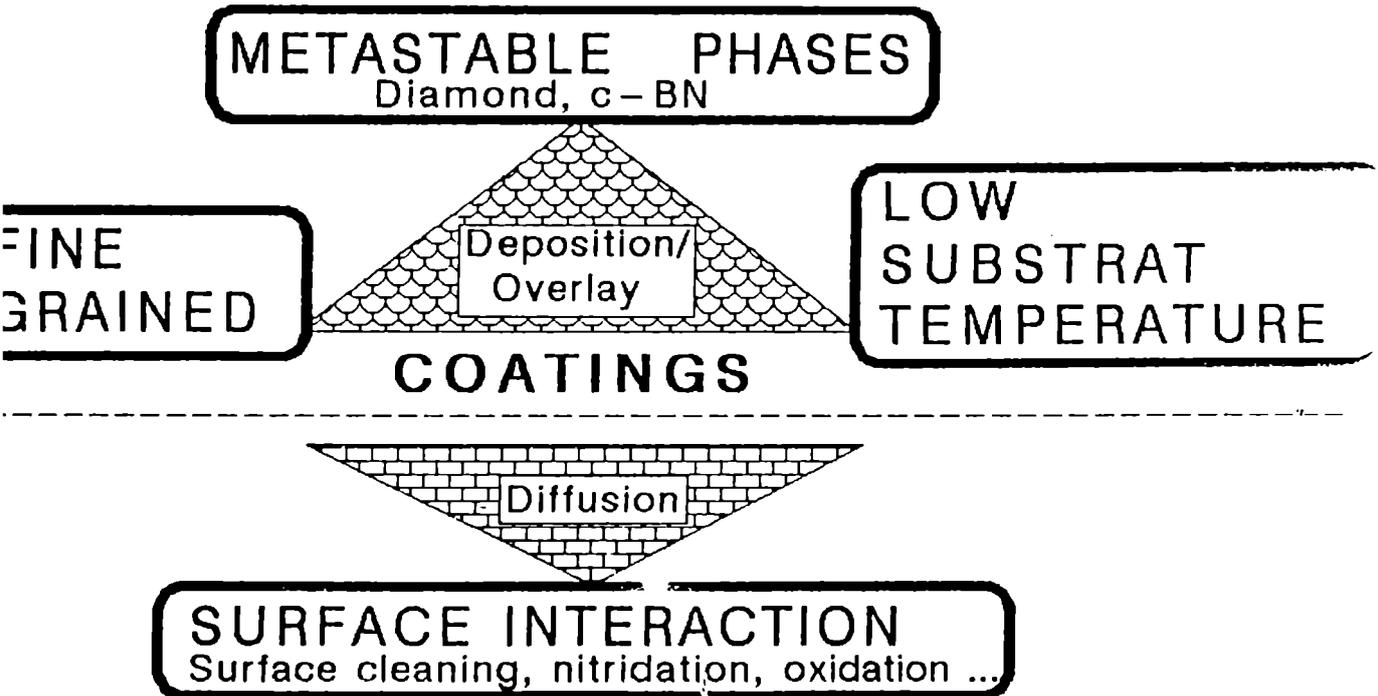
*systematische Substitution  
der Bestandteile des Hochtemperatur-  
Supraleiters  $YBa_2Cu_3O_7$*

mögliche Substitutionen:

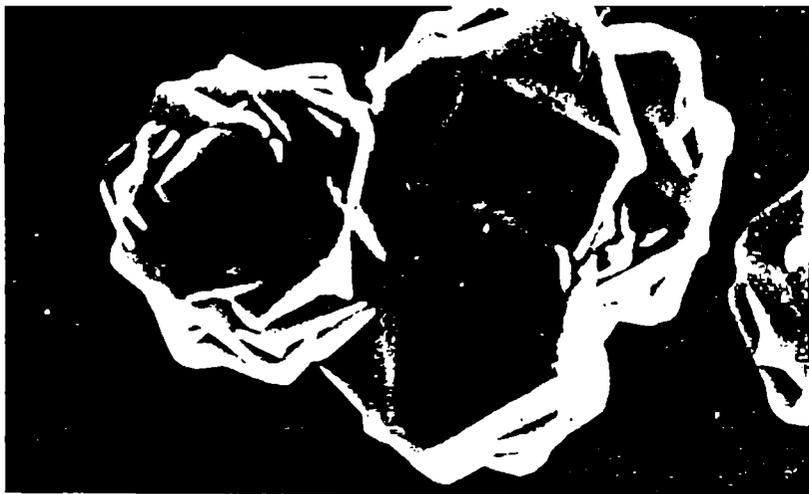


# Y - Ba - Cu - Oxid Supraleiter mit hoher $T_c$

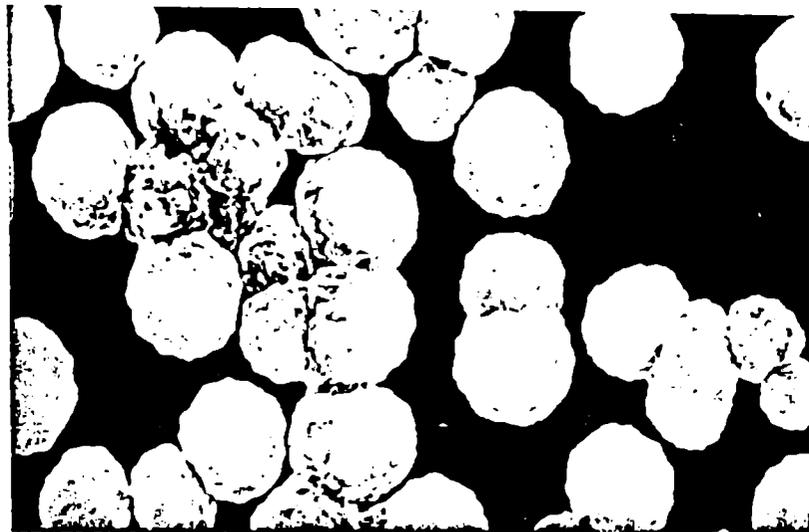




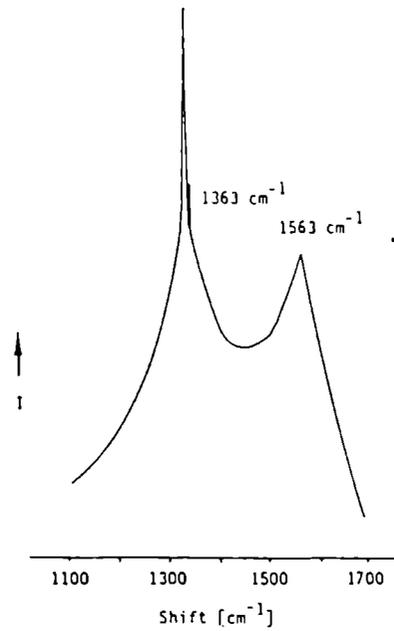
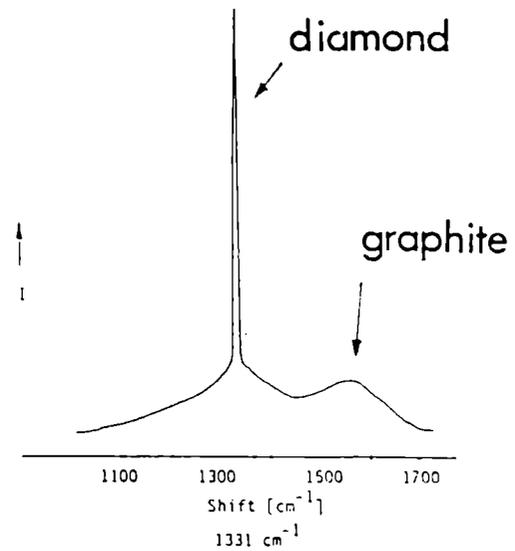
**PA – CVD: Technological applications and possibilities**



10 μm



1 μm



- 102 -

WRUSS/F 14

## LOW PRESSURE DIAMOND

W. WRUSS

## DEMAND FOR CERAMICS-RELATED MATERIALS

	unit	1985	1990
ELECTRIC-ELECTRONIC MATERIALS			
1) Magnetic memory materials -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> systems	mt	4.400	6.500
2) Magnetic memory materials Co- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> systems	mt	12.000	17.000
3) High-performance magnets	mt	76.000	111.000
4) Light emitting device mat.	mt	30	250
5) Photo detector mat. ZnSe	mt	3,8	29
6) Large sapphire single cryst.	mt	10.000	20.000
7) BN heat conductive sheet	mt	10	100
8) Silicon single crystals	mt	900	26.000
9) Transparent el.cond.mat.	mt	2,5-25	6,2-62
10) PZT piezoelectric mat.	mt	80	400
11) Gas sensors ZnO system	mt	7	15
12) substrate materials	mt	500	1.500
13) semiconductor for laser InP	kg	100	1.000
14) PLZT display	kg	0	100
MATERIALS FOR METALLIC MECHANICAL ELEMENTS			
15) Alumina fiber + Al alloys	mt	2-3	10
16) Carbon fiber + Al alloys	mt	2-3	10
MATERIALS FOR NONMETALLIC MECHANICAL ELEMENTS			
17) Reaction sintered SN	mt	300	6.000
18) Reaction sintered SiC	mt	300	6.000
19) SiC high strength	mt	300	6.000
20) Hexagonal BN	mt	10	100
21) Single Crystal CBN	kg	50	1.000
22) Sintered Diamond	kg	14	140
23) SiC-fibers	mt	10	500
24) Alumina fiber	mt	100	500
NONMETALLIC INORGANIC MATERIALS FOR LARGE STRUCTURES			
25) Fiber reinforced cement	mt	100.000	1,000.000
ORGANIC LARGE STRUCTURE MATERIAL			
26) Carbon fiber (PAN)	mt	940	3.100
27) Carbon fiber pitch type	mt	170	1.000
28) CFRP	mt	2.200	8.200

Comment: mt = metric ton, kg = kilogram

Source: Survey by Industrial Research Institute, Japan.

Published: November 1983 Ceramic Industry/ 31