



Lothar Michalowsky

Neue keramische Werkstoffe



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Neue keramische Werkstoffe

herausgegeben von
Lothar Michalowsky

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Lothar Michalowsky

Neue keramische Werkstoffe



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 1994 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

ISBN 978-3-527-30938-2

Vorwort

Keramische Werkstoffe erlangen in allen Bereichen der Technik zunehmend Bedeutung. Ursache für diese Anwendungsbreite ist ihr außerordentliches Eigenschaftsspektrum, dessen eigentliche Nutzung erst in den letzten Jahrzehnten durch spezielle hochentwickelte Herstellungstechnologien begonnen hat. Die mechanischen, chemischen, elektrischen, ferroelektrischen, piezoelektrischen, akustischen, thermischen, magnetischen, optischen und tribologischen Besonderheiten der Keramiken, die zum Teil auch in ihrer Kombination in einem Werkstoff wirksam werden können, werden durch die Analyse der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen verständlich. Derartige mikrostrukturelle und mikromechanische Untersuchungen, auch bis zum atomaren Niveau, in Verbindung mit prozeßtechnologischen Vorgaben und prüftechnischen Resultaten führen zu weiteren neuen Werkstoffen durch gezielte Eingriffe in ihre Mikrostruktur. Die Grundlage für diese international sich rasch vollziehende Entwicklung wird interdisziplinär geschaffen, wobei ein enges Zusammenwirken von Physikern, Chemikern, Werkstoffwissenschaftlern und -technikern, Verfahreningenieuren und Konstrukteuren unumgänglich ist.

Mit dem Titel »Neue keramische Werkstoffe« sollen Wissenschaftler, Ingenieure und Studenten angesprochen werden, die sich mit der Entwicklung, Fertigung und Applikation keramischer Erzeugnisse befassen. Dabei setzt die werkstoffgerechte Konstruktion eine exakte Beanspruchungsanalyse der zur Verwendung vorgesehenen Werkstoffe und eine genaue Kenntnis ihrer Mikrostruktur voraus.

In diesem Zusammenhang wird im Kapitel 1 eine knappe Darstellung der silicatkeramischen Werkstoffe in Verbindung mit ihren mikrostrukturellen Besonderheiten gegeben. Das Gefüge und dessen Beeinflussung durch die Technologie war Anlaß, eine zusammenfassende, gewertete Darstellung der Methoden der Pulverpräparation, des Standes der Formgebungs- und Sintertechnologien voranzustellen. Das Kapitel 2 beschäftigt sich ausschließlich mit dieser Problemstellung. Im Kapitel 3 werden die elektrischen, ferroelektrischen, piezoelektrischen, supraleitenden und magnetischen Keramikwerkstoffe vorgestellt und die Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen erläutert.

Das Kapitel 4 ist den Werkstoffen gewidmet, die in berechneten Konstruktionen eingesetzt werden und den Anforderungen bezüglich hoher Festigkeit, Härte, Bruchzähigkeit, hoher Wärmeleitfähigkeit und Thermoschockbeständigkeit genügen müssen. Der Beschreibung der keramischen Werkstoffe auf Oxid-, Nitrid-, Carbid- und Boridbasis werden moderne Verfahren zur Gefügeanalyse mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie sowie die theoretischen Grundlagen zur Bruchentstehung und Bruchfortpflanzung in Abhängigkeit von der Beanspruchung vorangestellt.

Für den in der Praxis tätigen Ingenieur besitzt das Buch »Neue keramische Werk-

stoffe« zugleich bei theoretisch hohem Anspruch den Charakter eines Nachschlagewerkes.

Herausgeber und Autoren sind sich dessen bewußt, daß trotz der breiten Darstellung der verfügbaren Werkstoffgruppen Ausschließungen nicht zu vermeiden waren, deshalb ist der Herausgeber an kritischen und zugleich helfenden Rückäußerungen sehr interessiert.

Der Herausgeber ist dem Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, insbesondere Frau Köhler, und vielen Fachkollegen für die gewährte Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. In diesen Dank eingeschlossen sind die Sekretärinnen, technischen Zeichner und Laborkräfte, die am Zustandekommen des Titels »Neue keramische Werkstoffe« beteiligt waren.

Lothar Michalowsky

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	11
	Literaturverzeichnis	21
2	Hochtechnologien zur Herstellung neuer keramischer Werkstoffe	22
2.1	Präparation keramischer Ausgangspulver	22
2.1.1	Struktur und Eigenschaften keramischer Pulver	22
2.1.2	Grundvorgänge bei der Synthese keramischer Pulver	25
2.1.2.1	Keimbildung und Kristallisation	25
2.1.2.2	Mechanische Zerteilung kondensierter Phasen	27
2.1.2.3	Wirkung der Kapillarkräfte im Trockenprozeß	28
2.1.2.4	Pseudomorphose bei Calcinationsprozessen	29
2.1.3	Chemische Pulverherstellungsverfahren in flüssiger Phase	33
2.1.3.1	Fäll- und Kristallisationsprozesse in wäßriger Phase	34
2.1.3.2	Gefriertrocknung	38
2.1.3.3	Sol-Gel-Prozeß	45
2.1.3.4	Hydrothermale Pulversynthesen	49
2.1.3.5	Thermische Umwandlung versprühter Lösungen	52
2.1.3.6	Emulsionsverfahren	54
2.1.3.7	Zersetzung von Schmelzen	57
2.1.3.8	Pulverherstellung in Salzschnmelzen	58
2.1.4	Pulverherstellung in der Gasphase	59
2.1.4.1	Reaktionen in Flammen und Wärmezufuhr über heiße Wände	60
2.1.4.2	Plasmasynthese	62
2.1.4.3	Lasersynthese	63
2.1.5	Pulverherstellung durch Festkörperreaktionen	65
2.1.5.1	Selbstaubreitende Synthese	65
2.1.5.2	Nitride und Carbide aus Metallen oder Oxiden	67
2.1.6	Mechanische Zerkleinerung	70
2.2	Formgebung und Sintern	74
2.2.1	Technologische Grundverfahren	75
2.2.1.1	Standardformgebungsverfahren und Sinterverfahren der Keramik	75
2.2.1.2	Plastische Formgebungsverfahren der Keramik	77
2.2.1.3	Hochverdichtungsverfahren bei gleichzeitiger Anwendung hoher Drücke und Temperaturen	79
2.2.1.4	Sol-Gel-Technik	80

2.2.1.5	Nichtkonventionelle Formgebungs- und Verdichtungsverfahren	82
2.2.2	Technologische Maßnahmen zur Herstellung defektarmer Formkörper	85
2.2.2.1	Maßnahmen beim Pressen granulierter Pulver	85
2.2.2.2	Granulatfreie Formgebung	88
2.3	Sintern	90
2.3.1	Technologische Grundverfahren	93
2.3.2	Grundbegriffe mikroskopischer Sintervorgänge	94
2.3.2.1	Einige thermodynamische Grundlagen zum Anfangsstadium des Sinterns	95
2.3.2.2	Verdichtung im Zwischenstadium des Sinterns	97
2.3.2.3	Verdichtung und Kornwachstum im Endstadium	99
	Literaturverzeichnis	103
3	Elektrische Funktionskeramik	108
3.1	Ionenleitende Keramikwerkstoffe	108
3.1.1	Theoretische Beschreibung der Ionenleitfähigkeit	110
3.1.2	Ursachen der Ionenleitfähigkeit	110
3.1.3	Superionenleiter	112
3.1.4	Bedeutung der Ionenleiter	114
3.2	Di- und Ferroelektrika	115
3.2.1	Physikalische Grundlagen	119
3.2.1.1	Lineare und nichtlineare Dielektrika	121
3.2.1.2	Materialgleichungen	122
3.2.2	Grundeigenschaften dielektrischer und ferroelektrischer Keramik	127
3.2.2.1	Temperaturabhängigkeit und Alterungserscheinungen	128
3.2.2.2	Abhängigkeit von äußeren elektrischen Feldern und mechanischen Spannungen	131
3.2.2.3	Frequenzabhängigkeit	138
3.2.3	Dielektrische keramische Werkstoffsysteme	143
3.2.3.1	Dielektrika für Kondensatoren des Typs I	145
3.2.3.2	Dielektrika für Kondensatoren des Typs II	147
3.2.3.3	Mischdielektrika	150
3.2.3.4	Piezoelektrische Werkstoffe	150
3.2.3.5	Elektrostriktive Werkstoffe	155
3.2.3.6	Elektrooptische Werkstoffe	156
3.2.3.7	Pyroelektrische Werkstoffe	157
3.2.3.8	Werkstoffe für Elektrete und Varikonden	158
3.2.4	Halbleitende Keramik	158
3.2.4.1	Heißleiter	159
3.2.4.2	Kaltleiter	164
3.2.4.3	Varistoren	169
3.3	Ferroelektrische Verbundwerkstoffe	171
3.3.1	Physikalische Grundeigenschaften	172
3.3.1.1	Verknüpfungsmöglichkeit (connectivity) und weitere Kennzeichnungen	172
3.3.1.2	Summen-, Kombinations- und Produkteigenschaften	173

3.3.1.3	Transporteigenschaften	174
3.3.2	Symmetrieeigenschaften	175
3.3.3	Ausgewählte Anwendungsbeispiele	176
3.4	Keramische Hochtemperatur-Supraleiter	177
3.4.1	Problemstellung	177
3.4.2	Physik des Kristallaufbaus	179
3.4.3	Elektronische Eigenschaften	179
3.4.4	Stromdichte und kritische Magnetfeldstärken	180
3.4.5	Die Bardeen-Cooper-Schrieffer-(BSC-) Theorie	181
3.4.6	Elektronen-Phononen-Wechselwirkung als Ursache der Supraleitung	182
3.4.7	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	183
3.4.8	Ausblick	185
3.5	Ferrimagnetische Oxide	185
3.5.1	Grundlagen des Ferrimagnetismus	185
3.5.1.1	Das permanente magnetische Moment der Atome bzw. Ionen	186
3.5.1.2	Ferrimagnetische Kristallstrukturen	190
3.5.2	Spontane Magnetisierung	194
3.5.3	Freie Energie magnetischer Werkstoffe	197
3.5.3.1	Magnetische Kristallanisotropieenergie	198
3.5.3.2	Induzierte Anisotropieenergie	205
3.5.3.3	Magnetostriktion, Spannungsenergie	206
3.5.3.4	Formanisotropieenergie, Austauschanisotropieenergie	209
3.5.4	Leitungsvorgänge in Ferriten	209
3.5.5	Hystereseerscheinungen in Ferriten	211
3.5.6	Bloch-Wände, Bloch-Wandenergie, Bereichsstruktur	214
3.5.7	Verhalten ferrimagnetischer Werkstoffe im elektrischen Wechselfeld	216
3.5.8	Modellansätze zur näherungsweise Berechnung der Anfangspermeabilität	220
3.5.9	Ferritwerkstoffe für technische Anwendungen	222
3.5.9.1	Mangan-Zink-Ferrite	222
3.5.9.2	Nickel-Zink-Ferrite	247
3.5.9.3	Hexaferrite/Dauermagnetwerkstoffe	252
	Literaturverzeichnis	261
4	Keramische Werkstoffe für konstruktive Anwendungen	269
4.1	Elektronenmikroskopie keramischer Werkstoffe	269
4.1.1	Einleitung	269
4.1.2	Strukturhierarchie und mechanische Eigenschaften	270
4.1.3	Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsabbildung	273
4.1.3.1	Höchstspannungs-Elektronenmikroskopie	273
4.1.3.2	Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie	274
4.1.4	Experimentelle Untersuchungen	277
4.1.4.1	Verwendete Materialien	277
4.1.4.2	Präparation und verwendete Geräte	277
4.1.5	Ausgewählte Ergebnisse	278
4.1.5.1	Mikrostruktur von ZrO_2 -haltiger Al_2O_3 -Keramik	278

4.1.5.2	Mikrostruktur von TiC-haltiger Al ₂ O ₃ -Keramik	291
4.1.5.3	Mikrostruktur von langfaserverstärkten Keramiken und Gläsern	297
4.2	Konstruktionskeramik	306
4.2.1	Prinzipien mikrostrukturellen Konstruierens zur Entwicklung makroskopischer Gebrauchseigenschaften	306
4.2.1.1	Bruchmechanische Grundlagen und einige Konsequenzen für die Werkstoff- und Bauteilprüfung	308
4.2.1.2	Korngrenzeneinflüsse	316
4.2.1.3	Oberflächeneinflüsse	341
4.2.1.4	Faser- und Whiskerverstärkung; Alternativen	345
4.2.2	Wichtige oxidkeramische Konstruktionswerkstoffe	349
4.2.2.1	Aluminiumoxid	350
4.2.2.2	Zirconiumdioxid	353
4.2.2.3	Dispersionswerkstoffe	355
4.2.2.4	Substratwerkstoffe für die Mikroelektronik	362
4.2.2.5	Aluminiumtitanat (Tialit)	370
4.2.3	Carbidwerkstoffe	374
4.2.3.1	Siliciumcarbidwerkstoffe	374
4.2.3.2	Tetraborcarbid (B ₄ C)	388
4.2.3.3	Titaniumcarbid (TiC)	392
4.2.4	Nitridwerkstoffe	395
4.2.4.1	Siliciumnitridwerkstoffe	395
4.2.4.2	Bornitrid	432
4.2.4.3	Titaniumnitrid (TiN)	435
4.2.4.4	Aluminiumnitrid	438
	Literaturverzeichnis	446
	Sachwörterverzeichnis	456

1 Vorbemerkungen

Die Nutzung keramischer Werkstoffe hat bereits in der Frühgeschichte der Menschheitsentwicklung begonnen. Verlässlichen archäologischen Untersuchungen zufolge wurden schon vor mehr als 15000 Jahren erste figürliche Keramiken bzw. Nutzgefäße aus formbaren, d. h. bildsamen keramischen Massen hergestellt und durch einen entsprechenden Brand verfestigt.

Silicatgesteine bildeten die Grundlage für die Herstellung erster Werkzeuge in der Geschichte der Menschen. Dementsprechend waren Steine und Erden Ausgangsprodukte für Werkstoffe, die bereits in der Frühzeit der menschlichen Entwicklung zielgerichtet zur Herstellung von Gebrauchs-, Bau-, Feuerfest- und Zierkeramiken geführt haben.

Die Rohstoffbasis für diese Erzeugnisse kann in Deutschland als gut eingeschätzt werden.

Die alten Keramiken (die Bezeichnung leitet sich aus dem griechischen Wort *keramos* – Erden ab) sind von ihrem Gefügebau heterogene Werkstoffe, die sowohl aus kristallinen als auch glasigen Phasen aufgebaut sind. Nach neueren Auffassungen sind keramische Werkstoffe anorganisch-nichtmetallische Materialien mit definiertem Gefügebau.

Der Herstellungsprozeß für keramische Werkstoffe setzt sich in der Regel aus der Aufbereitung der Ausgangsstoffe durch chemische Reinigung, Mahlung und Klassierung sowie Mischen, der Formgebung über Gießen, Trockenpressen, Strangziehen, Kalandrieren, isostatisches Pressen und Spritzgießen meist unter Verwendung von organischen Binderzusätzen bzw. Gleitmitteln und einem thermischen Prozeß, der in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung den Schmelzfluß oder die Sinterung bewirkt, zusammen.

Die möglichen Schmelzprozesse beim Brand von Steine- und Erdenrohstoffen legen heute nach Vorschlägen der amerikanischen Fachliteratur die Zuordnung der Gläser zu den Keramiken nahe (Ceramics). Im Vergleich zu den alten silicatischen Massenwerkstoffen setzten die neueren, für technische Anwendungen benötigten Materialentwicklungen erst mit dem Beginn der Elektrifizierung im Zeitraum 1870 bis 1890 ein.

In dieser Zeit wurden die ersten Grundlösungen für elektrische Isolierungen auf der Basis von Porzellan geschaffen. Porzellan zählt ebenfalls zu den heterogenen Werkstoffen und besteht zu einem hohen Anteil aus Glasphase, die eine Binde-matrixfunktion für die dispergierten kristallinen Phasen übernimmt.

Das Porzellan hat in seiner technischen Vervollkommnung erstmalig Biegebruchfestigkeiten von mehr als 100 MPa ermöglicht. Erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde mit der Optimierung der Festigkeitsparameter zu Tonerdeporzellan systematisch gearbeitet und ein vorläufiger Abschluß der Werk-

stoffentwicklung erreicht. Auch diese Entwicklungen zeichnete sich durch vorwiegend empirischen Charakter aus. Zusätze von Korund bis zu 40 Gewichtsprozent führten zu einem weiteren Anstieg der Festigkeit, die insbesondere bei Großisolatoren für Spannungsebenen über 220 kV zu einer beträchtlichen Gewichtsreduzierung führten.

Mit der Verbreitung des Rundfunks in den 20er Jahren wurden spezielle keramische Isolierwerkstoffe erforderlich, die beim Einwirken hochfrequenter Felder nicht zu Erwärmungen führten. Bei diesen Werkstoffen mußte zielgerichtet die Zusammensetzung der Glasphase verändert werden, um Ionenleitungsprozesse ausschließen zu können. Im Werkstoffbild bedeutet dies, daß die Konzentration der in der Glasphase wanderungsfähigen Alkaliionen drastisch reduziert werden mußte. Diese Entwicklungen führten zu den bekannten Werkstoffen Steatit und Forsterit auf der Basis von Magnesiumsilicaten, bei denen der Prozeß der Glasphasenbildung durch Zusätze von schweren Erdalkalioxiden modifiziert wurde (BaO, SrO). Mit der Verbreitung des Hörrundfunks und dem Aufbau erster leistungsfähiger Fernsprechnetze wurden keramische Kondensatoren notwendig, die für Frequenzen bis zu 100 MHz und gegenwärtig auch darüber einen verlustarmen Einsatz bei gleichzeitig hoher Stabilität der Dielektrizitätskonstanten ermöglichen (Magnesiumtitanate). Die dramatisch zunehmende Suche nach neuen Werkstoffen auf keramischer Basis setzte jedoch erst nach dem 2. Weltkrieg zu Beginn der 50er Jahre ein und hält bis heute an.

Obwohl bereits mit dem historischen Patent von *Hilpert* [1.1] im Jahre 1908 bekannt war, daß Oxide Träger magnetischer Eigenschaften sein können, wurde erst in den 40er Jahren mit der systematischen Erforschung der oxidischen Magnetwerkstoffe (Ferrite) begonnen. In dieser Zeit wurden außerdem die ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Bariumtitanats (BaTiO_3) sowie die halbleitenden Eigenschaften einer Reihe von Übergangsmetalloxiden systematisch untersucht und die Basis für eine breite Palette von Sensoren, frequenzselektiven Bauelementen (Filter auf piezoelektrischer Basis) und für Kondensatoren hoher Volumenkapazität geschaffen. Erste theoretische Konzepte für die Werkstoffeigenschaften leiteten sich aus Fortschritten der Festkörperphysik ab, so u. a. die grundlegenden Arbeiten von *Heisenberg* zur Theorie der Austauschwechselwirkung als Grundlage magnetischer Phänomene, aber auch die Näherungsverfahren zur Bestimmung lokaler, elektrischer und magnetischer Wechselwirkungen nach *Dirac*, *Heitler*, *London*, *Hartree*, *Fock* u. a. In den 60er Jahren wurden im Zusammenhang mit der Entwicklung der Mikroelektronik im internationalen Maßstab reine Oxidkeramiken als Trägermaterial für Substrate und Gehäuse notwendig, die sich durch teilweise extreme Werkstoffeigenschaften, wie hoher Isolationswiderstand, geringe dielektrische Verluste, hoher Wärmeleitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit und Thermoschockbelastbarkeit, auszeichneten.

Eine wichtige Eigenschaft stellte die Vakuumdichtigkeit dieser neuen Werkstoffpalette dar, die im wesentlichen die Oxide des Aluminiums, Magnesiums und Berylliums beinhaltet.

Während sich die thermischen Eigenschaften mit dem Konzept der Theorie von *Debye* ausreichend genau interpretieren ließen, war es notwendig, zur Klärung der mechanischen Eigenschaften die Bruchkonzeptionen zu überarbeiten und das Gebiet der Bruchmechanik zu entwickeln. Neue Anwendungsbereiche für keramische Werkstoffe erhöhten den Anspruch an die Weiterentwicklung der Theorie zu

den keramischen Materialien und erforderten ein neues Verfahrenskonzept zu ihrer Herstellung, wobei Sintertemperaturen bis zu 2300 °C Bedeutung erlangten. Ende der 60er Jahre wurden die hervorragenden Eigenschaften kovalenter Silicium-basiskeramiken erkannt, die bei kristallinem Aufbau erstmalig obere Anwendungstemperaturen für den Werkstoffeinsatz in berechneten Konstruktionen bis 1400 °C ermöglichten.

Die Forschung zu diesen Werkstoffen ist bis in die Gegenwart aktuell geblieben. Neben den Konzepten der Bruchmechanik, der Quantenmechanik, wurden neue mathematische Methoden wie die der Stereologie und Anfänge der Computersimulation erforderlich, um die erkannten Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen durch Modelle erfassen zu können. Die theoretische Entwicklung ging einher mit der weiteren Verbesserung der Optimierung der Verfahrenstechnik bis zur Schaffung völlig neuer Prozeßabläufe zur Herstellung der Keramiken.

Im Ergebnis dieser intensiven internationalen Bemühungen im Rahmen staatlich geförderter Forschungsvorhaben setzt sich nunmehr immer stärker die Erkenntnis durch, daß die weitere Eigenschaftsoptimierung keramischer Werkstoffe ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung Pulver, Technologie, Werkstoffherzeugung, Gefügeeigenschaften, Konstruktion und Beanspruchung voraussetzt, um physikalisch erkannte Grenzwerte der Eigenschaftsentwicklung realisieren zu können.

Damit waren die neuen Entwicklungen auf dem Gebiet keramischer Werkstoffe immer wieder Ausgangspunkt zur Weiterentwicklung der Meß- und Analysetechnik, deren Auflösung bis in den atomaren Bereich verbessert wurde, wobei moderne Hochfrequenzverfahren und neue Lösungen der Elektronenmikroskopie eine Analyse der Elektronenstruktur des keramischen Festkörpers ermöglichen.

Zur Erklärung der Eigenschaften der erst im Jahre 1986 entdeckten neuen Klasse von keramischen Supraleitern mit Sprungtemperaturen oberhalb 90 K waren sowohl die technologische als auch die analytische Entwicklung in der oben skizzierten Form Voraussetzung.

Günstig für die Entwicklung und Produktion keramischer Werkstoffe ist die Elementverfügbarkeit in der Erdkruste (siehe Tabelle 1.1). In der Regel bedürfen jedoch die Rohstoffe einer intensiven und kostspieligen Aufbereitung, bevor sie für die Keramik verwendbar sind. Nach einer Abschätzung von *Petzow* [1.2] ist über die Verfügbarkeit der Elemente des periodischen Systems ohne die künstlichen Elemente und Edelgase ein Spektrum von ca. 10^{22} Werkstoffzusammensetzungen vorstellbar, wobei zum gegenwärtigen Zeitpunkt erst die Größenordnung von 10^6 bis 10^7 Varianten untersucht wurden.

Man kann deshalb davon ausgehen, daß auch in der Zukunft Neuentdeckungen zu

Tabelle 1.1. Verfügbarkeit der Elemente in der Erdkruste

O	49,4%
Si	25,8%
Al	7,5%
Fe	4,7%
Ca	3,4%
Na	2,6%
K	2,4%
Mg	1,9%
Ti	0,6%

erwarten sind, die für die Technikentwicklung vielfältige Innovationswirkungen auslösen werden.

Die silicatkeramischen Werkstoffe bilden die moderne Grundlage für Baumaterialien, von Erzeugnissen für die Kanalisation und die Sanitärtechnik, für feuerfeste Bau- und Werkstoffe sowie für den großen Bereich des Porzellans.

Die folgenden Darlegungen stellen eine Kurzfassung des wissenschaftlich gesicherten Standes zum Gefügebau der alten Keramikwerkstoffe dar.

Nach einem Vorschlag von *Hennicke* [1.3] lassen sich die silicatkeramischen Werkstoffe unterteilen in Tongutwerkstoffe und Tonzeugwerkstoffe, wobei die Gruppe der Baumaterialien den Tongutwerkstoffen nahestehend ist (Abb. 1.1).

Die Gruppe der Tongutwerkstoffe beinhaltet dabei die Töpferwerkstoffe, die sich durch einen farbigen Scherbenaufbau mit einer Porosität zwischen 20 und 30% auszeichnen, und die Steingutwerkstoffe, die in der Regel einen hellen bis weißen Scherben bei gleicher Porosität aufweisen. Die Farbunterschiede sind dabei auf den unterschiedlich großen Eisenoxid- bzw. Titandioxidgehalt in den Tonen zurückzuführen. Der Scherbenaufbau der Tongutwerkstoffe ist charakterisiert durch das Vorhandensein verschiedener kristalliner Phasenbestandteile, die beim thermischen Brand als Komponenten der Rohstoffe nicht umgesetzt oder neu gebildet werden.

Bei Temperaturen oberhalb 1000 °C ergeben sich Phasenneubildungsprozesse über Löse- und Kristallisationsvorgänge fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Aus diesen Nichtgleichgewichtsprozessen erklärt sich die Existenz nicht-homogener Glasphasen, die für die kristallinen Bestandteile des Scherbens die Bindematrix erzeugen.

Der relativ hohe Porenvolumenanteil von 20 bis 30% bei nicht dichten silicatischen Werkstoffen ist auf die niedrigen Brenntemperaturen zurückzuführen, die den Vorgang der Porenschwindung noch nicht zulassen. Damit sind Tongutwerkstoffe heterogene Festkörper mit kristallinen und amorphen Phasenbestandteilen und einem entsprechenden Porenvolumen. Die mechanischen Eigenschaften der Tongutwerkstoffe sind dabei wesentlich auf die Eigenschaften der amorphen Interfaces, die sich zwischen den Kristallphasenbestandteilen ausbilden, zurückzuführen. Tabelle 1.2 beinhaltet für Mauerziegel, die bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt wurden, ausgewählte mechanische Eigenschaften. Die für die Anwendung wichtigen Werkstoffkennwerte werden bei dieser Werkstoffgruppe im wesentlichen über den Porengehalt gesteuert, wobei als Optimierungskriterien der Wärmedurchgangswiderstand verwendet wird.

Tabelle 1.2. Werkstoffkennwerte von Mauerziegeln mit unterschiedlichem Gefügebau

Werkstoff	Mauerziegel	Baukeramik	Klinker	Steinzeug
Rohdichte, g cm ⁻³	1,8	1,9	2...2,2	2,2...2,5
Porosität, %	20...30	15...25	8...10	5...10
Wasseraufnahme, %	10...20	10...20	10	0...3
Druckfestigkeit, MPa	10...25	10...25	35...50	150...300
Biegefestigkeit, MPa	5...10	10...12	10...20	30...80
Wärmeleitfähigkeit, W/(mK) ⁻¹	0,5	0,6	1,2	1,5...2
lin. Wärmeausdehnung Koeffizient, 10 ⁻⁷ K ⁻¹	50	50	50	50
Feuchtedehnung, %	0,2	0,15	0,1	0
Frostfestigkeit	ja	ja	nein	nein

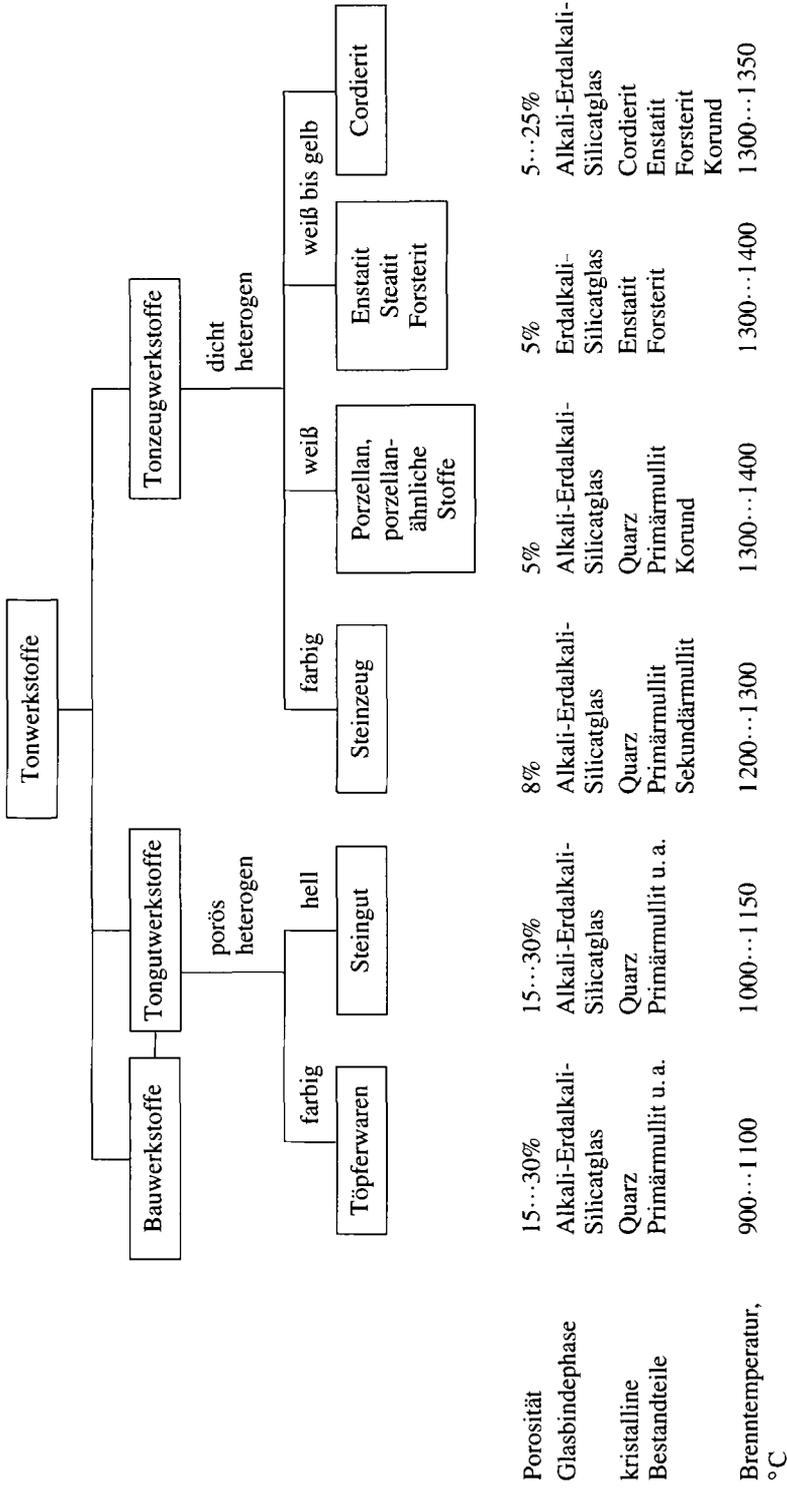


Abb. 1.1. Klassifizierung der silicatkeramischen Werkstoffe nach einem Vorschlag von Hennicke [1.3]

Die Töpferwaren- und Steingutwerkstoffe dienen vordergründig der Herstellung von Gebrauchsgeschirr und Zierkeramik. Bei den Steingutwerkstoffen unterscheidet man nochmals zwischen den Werkstoffklassen Weichsteingut (Kalksteingut), Hartsteingut (Feldspatsteingut) und Mischsteingut.

Die Unterschiede zwischen diesen Werkstoffkategorien sind wesentlich auf den Bestand an Glasphase zurückzuführen, wobei das Feldspatsteingut über die Zugabe von Feldspat einen relativ hohen Anteil an Glasphase bildet.

Die mechanischen Eigenschaften der Tongutwerkstoffe sind in der Tabelle 1.3 ausgewiesen.

Die Tonzeugwerkstoffe besitzen im Gegensatz zu den Tongutwerkstoffen eine relativ geringe Porosität, die durch eine höhere Verglasung des Scherbens zustande kommt.

Tonzeugwerkstoffe werden durch die definierte Anregung kombinierter Schmelz- und Sintervorgänge hergestellt. Beim Verdichtungsprozeß nutzt man die Ausbildung temporärer Glasphasen zur Ausbildung der Glasbindematrix, zu Löse- und Kristallisationsvorgängen als Voraussetzung für Phasenneubildungen und den Stofftransport auf der Grundlage der Flüssigphasensinterung.

Bei den Tonzeugwerkstoffen unterscheidet man dichte Werkstoffe mit farbigem Scherben, die im allgemeinen unter dem Sammelbegriff Steinzeug zusammengefaßt werden, und Werkstoffe mit hellem bis durchscheinendem dichten Scherben, die die Gruppe der porzellanähnlichen Werkstoffe, die Porzellane und Sonderwerkstoffe auf Magnesiumsilicatbasis synonym beinhalten. Gemeinsame Merkmale dieser Werkstoffe sind der dichte heterogene Werkstoffaufbau mit weniger als 5% Gesamtporosität, die sich im wesentlichen als geschlossene Porosität ausbildet, kristalline Phasen, die neben ungelöstem Restquarz aus den verwendeten Rohstoffen insbesondere neugebildeten Phasen in Form des Primärmullits und des Sekundärmullits bzw. Korund bei den Tonwerkzeugstoffen beinhaltet bzw. Enstatit, Forsterit und Cordierit im Falle der Verwendung von magnesiumhaltigen Rohstoffen.

Die Bindematrix für den heterogenen Festkörper stellt dann eine relativ homogene Glasphase dar. Die drastische Reduzierung der Porosität führt bei den silicatischen Keramikwerkstoffen zu einer bedeutsamen Erhöhung der mechanischen Festigkeit, deren Zustandekommen auf die gleichzeitige Wirkung vieler Verfestigungsmechanismen zurückzuführen ist. Für die Festigkeit entscheidend ist dabei die chemische Zusammensetzung der Glasbindephase, die sich entwickelnde Mikrorißstruktur,

Tabelle 1.3. Mechanische Eigenschaften von Tongutwerkstoffen

Werkstoff	Weichsteingut	Mischsteingut	Hartsteingut
Tonsubstanz, %	40...55	40...55	50...55
Quarz, %	35...45	35...45	35...45
Feldspat, %	—	2...4	6...12
Kalk, %	5...10	2...6	—
Rohdichte, g cm ⁻³	1,8	1,9	2,0
Wasseraufnahme, %	12...15	6...12	3...10
Wärmeausdehnungskoeffizient, 10 ⁻⁷ K ⁻¹	70...80	60...90	50...90
Druckfestigkeit, MPa	10...25	20...60	50...100
Biegefestigkeit, MPa	8	10...20	10...30

die sich im Ergebnis der linearen Wärmedehnungsunterschiede zwischen den Phasenbestandteilen aufbauen und zur Überschreitung der Bruchdehnung im Interfacebereich – Glasphase/kristalliner Phasenbestand – führen kann. Damit werden in diesen Werkstoffen bereits energiedissipative Prozesse über die Mikrorißbildung in den Werkstoffbereichen hoher Eigenspannungen, Mikrorißablenkung an vorhandenen Gefügestörungen und im Falle der magnesium-silicathaltigen Werkstoffe auch spannungsindizierte Phasenumwandlungen wirksam.

Tabelle 1.4 beinhaltet für Steinzeugwerkstoffe, die bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt werden und die sich auch in ihrem kristallinen Phasenbestand unterscheiden, wesentliche mechanische Eigenschaften, die insbesondere über die Biegefestigkeit und die Druckfestigkeit der Werkstoffe die Verbesserung des Festigkeitsniveaus im Vergleich zu den Tongutwerkstoffen sichtbar werden lassen.

Tabelle 1.5 beinhaltet für die heute in der Technik üblichen Porzellanstandardversätze eine Übersicht wichtiger mechanischer und elektrischer Eigenschaften.

Tabelle 1.6 enthält für den Scherbenbildungsprozeß wichtige chemische und physikalische Vorgänge beim Porzellanbrand.

Der Festigkeitszuwachs bei den Quarz- und Tonerdeporzellanen ist dabei auf die

Tabelle 1.4. Eigenschaften von Steinzeugwerkstoffen

Werkstoff	Grobsteinzeug	Kanalisationssteinzeug	Feinsteinzeug
Rohdichte, g cm^{-3}	1,8...2,2	2,2...2,5	2,2...2,7
E-Modul, 10^3 MPa	40...70	40...70	40...70
Druckfestigkeit, MPa	30...150	150...300	300...600
Zugfestigkeit, MPa	10...30	30...80	60...80
Wasseraufnahme, %	1...8	1...8	0...3
linearer Wärmeausdehnungskoeffizient, 10^{-7} K^{-1}	50	40...50	40...60

Tabelle 1.5. Eigenschaften von Porzellanwerkstoffen

	Hartporzellan	Quarzporzellan	Tonerdeporzellan
Dichte, g cm^{-3}	2,2...2,5	2,3...2,6	2,7...2,9
Zugfestigkeit, MPa	25	45	75
Druckfestigkeit, MPa	450	550	1000
E-Modul, 10^3 MPa	55...80	55...100	80...120
Ausdehnungskoeffizient, 10^{-7} K^{-1}	35...55	40...85	30...45
Widerstand, $\Omega \text{ cm}$	10^{13}	10^{13}	10^{13}
Durchschlagsfestigkeit, kV cm	300	300	300
Verlustfaktor, $\tan \delta \cdot 10^{-4}$	250	200	150
Phasenbestand, %			
Mullit	15...30	25	12...20
Quarz	5...15	1...5	1...5
Korund	–	–	32...35
Glasphase	40...60	45...55	40...50
Cristobalit	1...5	12...25	–

Tabelle 1.6. Physikalische und chemische Vorgänge beim Porzellanbrand

Temperatur °C	Reaktion
100	Verdampfung des ungebundenen Wassers
200...300	Schmelzung der organischen Bestandteile
573	α - β -Quarzumwandlung
600	Metakaolinitbildung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
700...800	Eutektikabildung $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
1050	Primärmullitbildung $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$
1150	Leucitschmelze $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 2\text{SiO}_2$
1250...1300	Lösung von Primärmullit und Wiederausscheidung als Sekundärmullit
1400	Quarzumwandlung, Cristobalitbildung

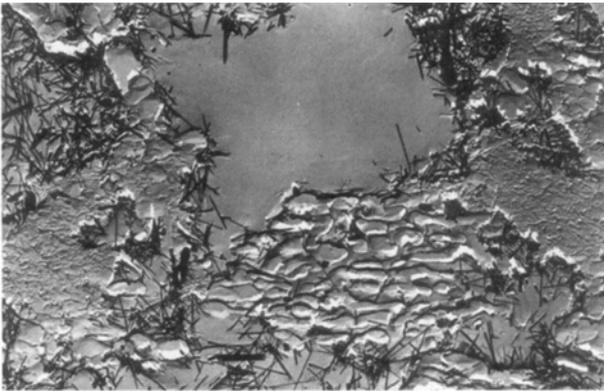


Abb. 1.2. Gefügeaufbau von Porzellanwerkstoffen mit Sekundär-Nadel-Mullit-Ausscheidungen in der Glasphase

bereits genannten energiedissipativen Prozesse der Mikrorißbildung, der Mikrorißablenkung und der spannungsinduzierten Phasenumwandlung, aber auch über die Ausbildung nadelförmiger Sekundärmullits zurückzuführen, der zu einer Faserverstärkung der Glasbindematrix insbesondere in dem für die Bruchauslösung entscheidenden Interfacebereich kristalline Phasen/Glasbindematrix beiträgt (Abb. 1.2).

Tabelle 1.7 beinhaltet eine Übersicht zum Rohstoffeinsatz und zum Scherbenaufbau für Tonzugwerkstoffe. Dabei wird auffällig, daß porzellanähnliche Werkstoffe, Porzellane und Steinzeug über den Feldspatzusatz entweder als Kalifeldspat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) bzw. Albit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) Alkali-Erdalkali-Glasphasen beim Brand bilden.

Die Wanderungsfähigkeit der Alkaliionen in der Glasphase ist die Ursache dielektrischer Verluste in diesen Werkstoffen in elektrischen Feldern mit steigender Frequenz.

Mit der Einführung des Rundfunks Anfang der 20er Jahre mußte deshalb die Werkstoffpalette der heterogenen Silicatkeramiken um alkaliarme Versätze bereichert werden. Unter Verwendung von Magnesiumsilicaten (Talk und Speckstein)

Tabelle 1.7. Rohstoffe und Scherbenaufbau der Tonzeugwerkstoffe

Werkstoff	Weichsteingut	Mischsteingut	Hartsteingut
Tonsubstanz, %	40...55	40...55	50...55
Quarz, %	35...45	35...45	35...45
Feldspat, %	—	2...4	6...12
Kalk, %	5...10	2...6	—
Rohdichte, g cm ⁻³	1,8	1,9	2,0
Wasseraufnahme, %	12...15	6...12	3...10
Wärmeausdehnungs- koeffizient, 10 ⁻⁷ K ⁻¹	70...80	60...90	50...90
Druckfestigkeit, MPa	10...25	20...60	50...100
Biegefestigkeit, MPa	8	10...20	10...30

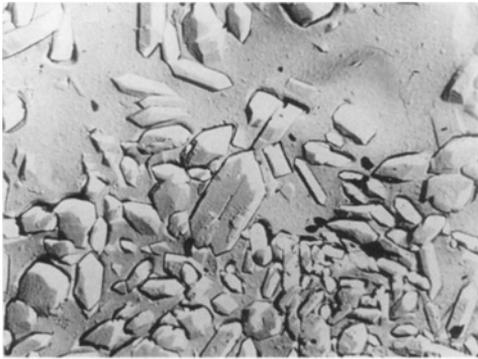


Abb. 1.3. Gefügeaufbau von Steatitwerkstoffen mit Enstatitkristallen und Glasphase (freundlicherweise von der Tridelta AG bereitgestellt)

war es möglich, eine neue Klasse glasig-kristalliner Werkstoffe mit hoher Dichte und geringem Alkaligehalt für technische Anwendungen bereitzustellen.

Die Abb. 1.1 weist diese Werkstoffe als Enstatit, Steatit bzw. Forsterit aus.

Diese spezielle Gruppe von Werkstoffen bildet beim Brand eine Erdalkalisilicat-schmelze und bei der Abkühlung eine Erdalkalisilicatglasbindematrix, die aufgrund der drastisch reduzierten Konzentration wanderungsfähiger Kationen in der Glasphase niedrige dielektrische Verluste in elektrischen Wechselfeldern auch bei hohen Frequenzen besitzt.

Die mechanischen Eigenschaften sind aufgrund des heterogenen Scherbenaufbaus (s. Abb. 1.3) und der vergleichbaren Bindungsenergien der Glasphase sowie der energiedissipativen Bruchmechanismen vergleichbar zu den Porzellanwerkstoffen (s. Tabelle 1.8).

Aufgrund der feuerfesten Eigenschaften der silicatkeramischen Werkstoffe wurden folgerichtig Ofenausmauerungen, Brennunterlagen, Filter für die Verarbeitungstechnik flüssiger Metalle, Brennerdüsen für Gasheizungen und Gasbeleuchtungen auf der Grundlage keramischer Werkstoffe entwickelt.

Die speziellen Anforderungen hinsichtlich der Zuverlässigkeit und thermischen Stabilität der Werkstoffe für diese Anwendungszwecke erforderten ein tieferes Verständnis des Phänomens der Thermoschockbeständigkeit und zur thermischen Ermüdung der keramischen Sprödwerkstoffe. Nach bekannten Beziehungen der Bruchmechanik gilt für den Fall einer schockförmigen Temperaturbelastung für die

Tabelle 1.8. Eigenschaften von Magnesium-Silicatwerkstoffen

Werkstoff	Steatit KER 220	Steatit KER 225	Forsterit Mg ₂ SiO ₄
Rohdichte, g cm ⁻³	2,7	2,7	2,8
Zugfestigkeit, MPa ¹⁾	45	50	60
Druckfestigkeit, MPa ¹⁾	850	1000	580
E-Modul, GPa	30...40	40...50	—
therm. Ausdehnungskoeffizient, 10 ⁻⁷ K ⁻¹	60...80	50...70	100...120
Verlustfaktor, tan δ · 10 ⁻⁴	30	8	14
	6	6	6
Widerstand, Ω cm	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹¹
Durchschlagsfestigkeit, kV cm ⁻¹	300	300	300

¹⁾ unglasiert

Tabelle 1.9. Werkstoffe mit geringer linearer Wärmedehnung

Werkstoff	10 ⁻⁷ K ⁻¹
Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	0...10
Al ₂ O ₃ · TiO ₂	0...15
HfO ₂ – WO ₃	0...10
HfO ₂ – Nb ₂ O ₃	0...10
Kieselglas (SiO ₂)	5
BN (kubisch)	5...15
	20
2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	20...30
Si ₃ N ₄	30...34
AlN	40...46

maximal mögliche Temperaturdifferenz des thermischen Sprungs ΔT , bei dem noch keine äußeren Beschädigungen der Keramik zu erkennen sind:

$$\Delta T \approx \frac{\sigma_B(1 - \gamma)}{\alpha E} \lambda^n f(G)$$

ΔT	Temperatursprung	E	Elastizitätsmodul
σ_B	Biegebruchfestigkeit	λ	Wärmeleitfähigkeit
γ	Poissonzahl	n	Exponent
α	lineare Wärmedehnung	$f(G)$	Geometrieformfaktor.

Hohe Thermoschockbelastungen sind demnach aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht möglich bei kleiner linearer Wärmedehnung des Werkstoffes, bei kleinem Elastizitätsmodul, bei hoher Wärmeleitfähigkeit, bei großer Biegebruchfestigkeit und bei dünnwandigen Erzeugniskonstruktionen.

Obwohl diese Zusammenhänge erst in den 60er Jahren besser erkannt wurden, erfolgte auf empirischem Wege die Entwicklung der Cordierit- und Spodumenwerkstoffe, die sich durch extrem geringe lineare Wärmedehnungen auszeichnen, bereits zu wesentlich früheren Zeiten.

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Werkstoffe geringer Wärmedehnung beinhaltet Tabelle 1.9. Mit diesen Werkstoffen war es möglich, Erzeugnisse zu konstruieren, die thermische Temperatursprünge von mehreren 100 °C standhalten

und nur eine geringe thermische Ermüdung bei thermischer Wechsellast zeigen. Auch diese Werkstoffe sind ihrem Aufbau nach heterogene Festkörper mit einem definierten Anteil von Glasbindephasen.

Bei den Spodumenwerkstoffen wurde ein Zusammenhang zwischen der linearen Wärmedehnung und dem Li_2O -Gehalt festgestellt, der eine eindeutige Korrelation zur Thermoschockbeständigkeit dieser Werkstoffe aufweist.

Im Abschnitt 4 wird gezeigt, daß die Optimierungskriterien Elastizitätsmodul, mechanische Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit beispielsweise bei den Oxid-, Carbid- und Nitridkeramiken erfolgreich genutzt werden können, um eine hohe Thermoschockbeständigkeit keramischer Erzeugnisse gewährleisten zu können.

Literaturverzeichnis

- [1.1] *Hilpert, S.*: Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909), S. 2248
- [1.2] *Petzow, G.*: Der Mensch, seine Werkstoffe und seine Technik im Dreiklang des Fortschritts, Festvortrag anlässlich der Verleihung des „Arthur Burkhart Preises“, Max-Planck-Institut Stuttgart-Büsnau 1987
- [1.3] *Hennicke, H. W.*: in *Salmang/Scholze*: Keramik, Teil 2. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1983, S. 90–91

2 Hochtechnologien zur Herstellung neuer keramischer Werkstoffe

2.1 Präparation keramischer Ausgangspulver

2.1.1 Struktur und Eigenschaften keramischer Pulver

Eine neue Etappe in der Rohstoffbereitstellung hat mit der Entwicklung der Hochleistungskeramiken eingesetzt. Diese neuen Keramiken sind nur auf der Basis vollsynthetischer Ausgangspulver herstellbar, weil nur dadurch den Forderungen nach chemischer Zusammensetzung, Reinheit und Homogenität sowie nach granulometrischen und morphologischen Eigenschaften nachgekommen werden kann. Zudem kommen ganze Stoffklassen, die heute unentbehrliche keramische Ausgangsstoffe geworden sind, wie die Nitride oder Carbide, in der Natur nicht vor, weil sie gegenüber dem Luftsauerstoff thermodynamisch instabil sind. Mit der Qualität der Rohstoffe wird heute weitgehend über die Struktur und die Eigenschaften der Hochleistungskeramiken entschieden. Dabei findet eine immer stärkere Verflechtung in Forschung und Produktion zwischen der Herstellung des Rohstoffes und seiner Verarbeitung zu Werkstoffen und Erzeugnissen statt. Der zweckoptimierte Rohstoff, verbunden mit einer angepaßten Verarbeitungstechnologie, ist die Gewähr für ein keramisches Produkt mit einer für den Anwendungsfall geeigneten Struktur.

Die Eigenschaften eines keramischen Pulvers werden in erster Linie durch Struktur, Größe und Festigkeit seiner Bestandteile bestimmt. In einem feindispersen Pulver sind drei Strukturelemente unterscheidbar. Als kleinste Einheit treten die Kristallite auf. Sie stellen für Röntgenstrahlung kohärent streuende Bezirke dar. Eine Reihe solcher Kristallite ist durch chemische Bindungskräfte fest miteinander zu Aggregaten verwachsen.

Die Aggregate wiederum sind durch Adhäsionskräfte zu mehr oder weniger lockeren Agglomeraten zusammengeschlossen. Sowohl Aggregate als auch Agglomerate besitzen eine überwiegend offene Porosität.

Die mittlere Größe der einzelnen Pulverbestandteile ist stark abhängig von der Herstellungsart des Pulvers und den Kraftwirkungen zwischen den Pulverbestandteilen.

In Abbildung 2.1 sind typische Größenbereiche für die einzelnen Pulverbestandteile sowie die Methoden zur Teilchengrößenmessung angegeben. Die Begriffe Kristallite, Aggregate und Agglomerate werden in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. Oft wird die Unterscheidung zwischen Aggregat und Agglomerat pragmatisch getroffen durch die Feststellung, ob sich unter bestimmter Kraftereinwirkung, wie beispielsweise Ultraschallbehandlung, das Teilchen zerlegen läßt oder nicht. Dieses pragmatische Herangehen hat durchaus seine Berechtigung, denn den Keramiker interessiert nicht in erster Linie die Art und Stärke der Bindekräfte zwischen den einzelnen Strukturelementen, sondern die Aussage, ob unter der Wirkung der im keramischen Prozeß auftretenden Kräfte das jeweilige Strukturelement erhalten bleibt oder zerstört wird. Diese bei der Handhabung entstehenden Spezies werden häufig als Pulverteilchen bezeichnet.

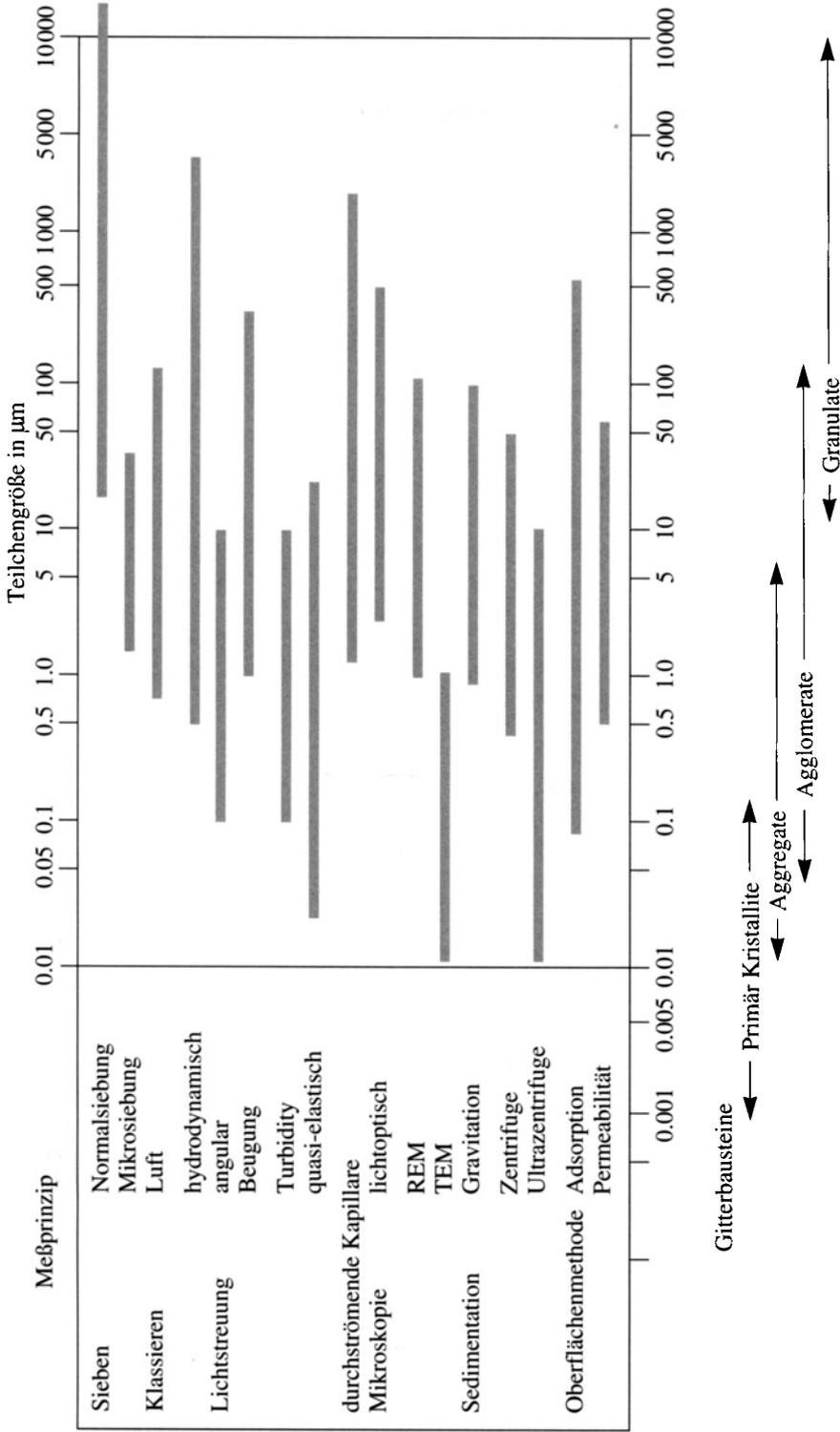


Abb. 2.1. Teilchengrößen und Methoden zu ihrer Bestimmung

In Tabelle 2.1 sind die charakteristischen Größen aufgeführt, welche die physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften eines keramischen Pulvers bestimmen.

Die einzelnen Größen sind nicht unabhängig voneinander. So ist die Agglomeratgrößenverteilung eng verknüpft mit der Festigkeit der Pulverkonglate. Unterschiedliche Krafteinwirkungen auf die Pulverteilchen während der Teilchengrößenanalyse ergeben unterschiedliche Agglomeratgrößenverteilungen. Deshalb sind auch die in Abb. 2.1 angeführten Methoden zur Teilchengrößenbestimmung im allgemeinen nicht zueinander kohärent. Jede Angabe einer Größe sollte daher mit der Meßmethode und speziellen Meßbedingungen, wie beispielsweise der Art der Dispergierung bei der Teilchengrößenbestimmung, markiert werden.

Zur näheren Darstellung und Diskussion der Meßmethoden sei auf die Literatur [2.1] bis [2.3] verwiesen.

Die Frage, welche Eigenschaften ein ideales Pulver besitzen sollte, ist ohne Kenntnis der Verarbeitungstechnologie und der angestrebten Strukturparameter der Keramik nur allgemein beantwortbar. So sollte das Pulver nach Kompaktieren einen kantenstabilen Formkörper liefern mit kleinen Poren und einer monomodalen und engen Porengrößenverteilung sowie ohne Makroporen und Risse. Eine solche Porengrößenverteilung wird nur dann erreicht, wenn die im Pulver ursprünglich vorhandenen Agglomerate beim Verdichten zerstört werden, d. h., wenn die Bindekräfte zwischen den Pulverteilchen klein sind. Poren mit geringem mittlerem Volumen verlangen feindisperse Ausgangspulver mit gleichfalls weichen Agglomeraten. Bei den granulometrischen Eigenschaften zeichnet sich somit die Tendenz ab zu feindispersen, nicht oder weich agglomerierenden Pulvern. Die Anforderungen an die chemische Reinheit steigen insbesondere aus der Sicht der funktionellen Eigenschaften der Keramik. Unter Umständen können Verunreinigungen im ppm-Bereich oder eingeschleppte Staubpartikel Ursache für das Versagen eines keramischen Erzeugnisses sein. Bei mehrkomponentigen keramischen Pulvern ist die Homogenität eine entscheidende Größe. Liegen die Komponenten in der Keramik als Mischkristall, feste Lösung oder Verbindung vor, ist eine Homogenität

Tabelle 2.1. Charakteristische Größen eines keramischen Pulvers

<i>Physikalische Größen</i>	<i>Chemische Größen</i>
Kristallitgrößenverteilung	chemische Verbindung
Kristallitform	Stöchiometrie der Verbindung
kristallographische Phase	Homogenität bei mehreren Verbindungen
Gitterspannungen	Dotierungselemente
Agglomerat-(bzw. Aggregat-)größenverteilung	Verunreinigungselemente
Aggregatform, fraktale Geometrie	Verteilung der Dotierungs- bzw. Verunreinigungselemente
Aggregatporosität (offen und geschlossen)	Wassergehalt
Zahl d. Kontakte zwischen den Pulverteilchen	adsorbierte Gase
Festigkeit der Kontakte	
Pulverdichte	<i>Technologische Größen</i>
spezifische Oberfläche	Schüttdichte
Gasdurchlässigkeit	Klopfichte
	Fließfähigkeit
	Verdichtbarkeit
	Sinterfähigkeit

im Pulver auf molekularem Niveau anzustreben. Bilden die Komponenten jedoch unterschiedliche Phasen in der Keramik aus, so kann eine stoffliche Vorbildung dieser Phasenbereiche im Pulver von Vorteil sein. Die technologische Verarbeitbarkeit der Pulver kann letztlich zu einem Kompromiß zwischen den günstigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften und den Forderungen nach guter Fließfähigkeit, hoher Schütt- und Klopfdichte führen.

2.1.2 Grundvorgänge bei der Synthese keramischer Pulver

Im allgemeinen sind es vier Grundvorgänge, die einzeln oder im Komplex die Eigenschaften eines keramischen Pulvers fixieren (Abb. 2.2). Die Kristallit- bzw. Teilchengröße wird entweder durch das Verhältnis von Keimbildung und Kristallisation oder durch die Art und Effektivität bei der mechanischen Zerteilung kondensierter Phasen festgelegt. Die Agglomeratstruktur wird bei allen Flüssigphasenprozessen entscheidend durch die Wirksamkeit der Kapillarkräfte bestimmt und schließlich ist die Morphologie der keramischen Pulverteilchen durch die Pseudomorphose mit der Morphologie des Vorproduktes (precursor) verknüpft.

2.1.2.1 Keimbildung und Kristallisation

Da die morphologischen und granulometrischen Eigenschaften der Pulver weitgehend durch die Vorprodukte festgelegt sind, kommt deren Herstellung besondere Bedeutung zu. Bei Fäll- und Kristallisationsvorgängen, bei Gasphasenreaktionen auch mit Plasma- oder Laserunterstützung, bei Reaktionen in Schmelzen oder der Kristallisation in amorphen Festkörpern entscheidet in erster Instanz immer das

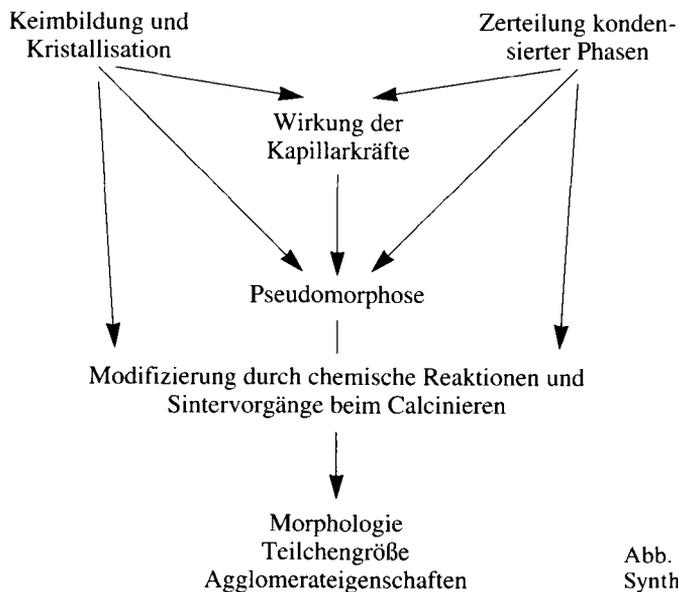


Abb. 2.2. Grundvorgänge bei der Synthese keramischer Pulver

Verhältnis von Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit [2.4] über den Dispersitätsgrad des Pulvers. Die Keimbildungsgeschwindigkeit j_{Bildung} hängt mit der Grenzflächenspannung σ , der Temperatur T und dem Übersättigungsverhältnis γ ($\gamma = C_r/C_\infty$ für Lösungen, $\gamma = P_r/P_\infty$ für Gase; $C_r, C_\infty/P_r, P_\infty$ Konzentration/Dampfdruck beim Teilchenradius r, ∞) durch die Proportionalität

$$j_{\text{Bildung}} = A \exp\left(-\frac{B\sigma^3}{T^3 \ln^2 \gamma}\right) \quad (2.1)$$

A, B Konstante

zusammen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der stabilen Kristallkeime j_{Wachstum} ist vom Mechanismus abhängig. Bei diffusionskontrolliertem Mechanismus in kondensierten Phasen ist die Wachstumsgeschwindigkeit proportional dem Diffusionskoeffizienten D und der Konzentrationsdifferenz $C - C_\infty$

$$j_{\text{Wachstum}} \sim D(C - C_\infty). \quad (2.2)$$

Aus den Beziehungen (2.1) und (2.2) sind qualitativ die Einflußgrößen ablesbar, welche zur Steuerung der Pulverdispersität bei Fällungs- und Kristallisationsprozessen maßgebend sind. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei das Übersättigungsverhältnis. Je größer die Übersättigung ist, um so höher ist auch die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Zahl der gebildeten Keime. Bei Gasphasenprozessen [2.5] bedeutet dies, im Gegensatz zu üblichen CVD-Schichtherstellungsverfahren, höhere Konzentrationen der Reaktionspartner in der Gasphase einzustellen. Durch das schnelle Herausführen aus der Reaktionszone wird zudem das Teilchenwachstum unterbunden. Gerade bei Plasma- und Lasersynthesen werden durch die hohen Abkühlraten ultrafeine Pulver erzielt.

Bei Fällungsreaktionen in flüssigen Phasen wird das Übersättigungsverhältnis durch die Wahl der Reaktionspartner, der Fällparameter und Fälltechnologie gesteuert. Je geringer die Löslichkeit ist, um so feiner wird unter sonst gleichen Bedingungen der Niederschlag. Die Tabelle 2.2 gibt Ergebnisse der Kristallisation von Berylliumsulfat in Wasser bzw. Alkohol-Wasser-Gemischen wieder. Durch den Alkoholzusatz wird sowohl die Löslichkeit herabgesetzt als auch die Oberflächenspannung des Lösungsmittels verringert, so daß ein feindisperseres Produkt mit höherer Sinteraktivität resultiert.

Tabelle 2.2. Eigenschaften von BeO, hergestellt durch Calcination von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1020°C, 2 h, Luftstrom)

Variante	Spez. Oberfläche $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Mittlere Teilchengröße μm	Sinterdichte % TD
Abkühlen einer übersättigten BeSO_4 -Lösung	8,3	0,12	90
Eingießen einer heiß gesättigten BeSO_4 -Lösung in gekühltes Ethanol	10...35 je nach Ethanolmenge	0,1...0,03	95

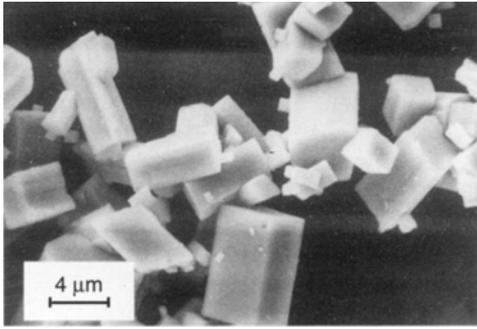


Abb. 2.3. Pb, Ba-Niobat, hergestellt durch Reaktion der Oxide in einer KCl-Schmelze

In Abb. 2.3 ist ein typisches Salzschnmelzenpulver wiedergegeben, welches durch Eintrag der Oxide in eine KCl-Schmelze hergestellt wurde. Infolge der hohen Diffusionskoeffizienten in der Schmelze findet schnelles Kristallwachstum, gekoppelt mit der Bildung der Festkörperverbindung bei relativ niedrigen Temperaturen statt.

2.1.2.2 Mechanische Zerteilung kondensierter Phasen

Die mechanische Zerkleinerung von Feststoffen ist der traditionelle Weg zur Herstellung keramischer Pulver. Hierbei wird mechanische Energie mit sehr geringem Wirkungsgrad in Oberflächenenergie des Feststoffes umgewandelt. Diese Oberflächenenergie und unter Umständen weitere energetische Beiträge durch eingebrachte Gitterspannungen oder Gitterdefekte sind die treibende Kraft für die Verdichtung des Pulvers beim Sintern. Die durch mechanische Zerkleinerung hergestellten Pulverteilchen weisen im allgemeinen eine dichte Struktur mit kleiner innerer Porosität und eine kantige Morphologie auf.

Die gegensätzliche Entwicklung bestimmter Pulvereigenschaften wie Teilchengröße und spezifische Oberfläche im Prozeß der Pulverherstellung durch Zerkleinerungsvorgänge sowie chemisch-thermische Pulverherstellungsverfahren wird auch durch die Einteilung in Breaking-down-Prozesse (Zerkleinerungsprozeß) und Building-up-Prozesse (Chem. Bildungsprozeß) charakterisiert.

Abbildung 2.4 zeigt am Beispiel der Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Mahldauer (Direktnitridierung von Siliciumpulver) bzw. von der Calciniertemperatur (Imidsynthese) den grundsätzlichen Unterschied bei der Entwicklung der charakteristischen Pulvereigenschaften in Abhängigkeit von den Hauptprozeßparametern für einen Zerkleinerungsprozeß bzw. eine chemische Pulversynthese (Building-up-Prozeß).

Neuere Verfahren der Pulverherstellung nutzen die mechanische Zerteilung flüssiger Phasen zur Einstellung der Dispersität des keramischen Pulvers. Dabei kann die Flüssigkeit sowohl in die Gasphase versprüht als auch in einer Flüssigkeit emulgiert werden. Gemeinsames Kennzeichen dieser Verfahren ist jedoch, daß ein Zusammenhang zwischen der Größe des Flüssigkeitströpfchens im Aerosol bzw. in der Emulsion und dem sich daraus bildenden Pulverteilchen besteht. Die Größe der Pulverteilchen wird entscheidend durch das Zerteilungsprinzip und die Energieintensität beim Zerteilungsvorgang bestimmt. Die entstehenden Pulverteilchen sind meist kugelförmig.

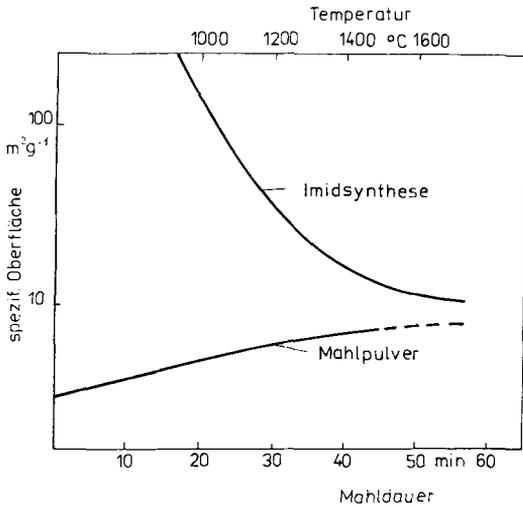


Abb. 2.4. Entwicklung der spezifischen Oberfläche mit der Mahldauer für ein Si_3N_4 aus der Nitridierung von Si-Metall bzw. mit der Calcinationstemperatur für ein Si_3N_4 aus der Imidsynthese

2.1.2.3. Wirkung der Kapillarkräfte im Trockenprozeß

Entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften von Pulvern, die über Fäll-Kristallisations- oder Hydrolyseprozesse, aber auch über Naßmahlen hergestellt werden, haben die Kapillarkräfte im Trockenprozeß [2.6]. Bei jeder gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, wie sie z. B. in den Kapillaren, die einen feuchten Filterkuchen als Raumnetz durchziehen, auftreten, wirkt ein Druck in Richtung des Krümmungsmittelpunktes. Im Gleichgewicht ist die Volumenarbeit bei Verringerung des Krümmungsradius gleich der Verminderung der Oberflächenenergie. Aus dieser thermodynamischen Betrachtung ergibt sich die Druckdifferenz Δp bzw. der kapillare Krümmungsdruck Π_σ eines gekrümmten Mediums gegenüber einer ebenen Oberfläche bei vollständiger Benetzung zu

$$\Delta p = \Pi_\sigma = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.3)$$

σ – Grenzflächenspannung
 r – Krümmungsradius.

Bei feindispersen Produkten mit engen Kapillaren bewirkt dieser kapillare Krümmungsdruck im Trockenprozeß bei gleichbleibender Füllhöhe der Kapillaren eine Verringerung ihres Durchmessers. Das Produkt schrumpft. Trockenrisse treten auf. Die Zahl und die Fläche der Kontaktstellen zwischen den Feststoffteilchen nehmen zu. Gerade in der Umgebung der Kontaktstellen kommt es aufgrund der geringen Krümmungsradien zu einem besonders hohen kapillaren Krümmungsdruck. Hinzu kommt, daß infolge der konkaven Krümmung der Flüssigkeitsdampfdruck sehr niedrig ist. An diesen Kontaktstellen bleibt daher die Restflüssigkeit am längsten erhalten. In dieser Restflüssigkeit sind die löslichen Fremdsalze konzentriert. Sie führen beim Auskristallisieren zu einem zusätzlichen Verkleben der Feststoffteilchen. Im Resultat dieser Vorgänge wird eine harte, brockige Trockenmasse erhalten. Diese Prozesse sind um so intensiver, je kleiner die Feststoffteilchen sind. Diese harten Trockenmassen sind erst durch mechanische Zerkleinerung wieder in