

Grundzüge der Keramik

Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I

Educational Material

Author(s):

Gauckler, Ludwig J.; Helbig, Jens; Schönholzer, Urs

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004261509>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)



Grundzüge der Keramik

Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I

Professur für nichtmetallische Werkstoffe

ETH Zürich

Jens Helbig
Urs Schönholzer

Ausgabe 2001

Titelbild

Aluminate aus seltenen Erden in einer Aluminiumoxid-Matrix.
Bild von Jens Helbig.

2 μm

Einleitung 1
Geschichte der Keramik 1
Klassifizierung der Keramik 4
Marktzahlen 5
Forschungszentren und Industriefirmen 7
Empfohlene Literatur 7
Kristallchemie 9
Kugelpackungen 9
Koordinationsprinzip 11
Bindungstypen 13
Begriffe 20
Wichtige keramische Strukturtypen 21
Literatur 30
Strukturkeramiken 31
Aluminiumoxid Al_2O_3 33
Zirkonoxid ZrO_2 37
Siliziumcarbid SiC 43
Siliziumnitrid Si_3N_4 48
Weitere Strukturkeramiken 52
Mechanische Eigenschaften 55
Einleitung 55
Festigkeit von spröden Materialien 55
Spannungsintensitätsfaktor KI 58
Unterkritisches Risswachstum 62
Experimentelle Methoden zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften 69
Streuung der mechanischen Eigenschaften 74
Kriechen 81
Thermoschockverhalten 87
Literatur 89
Glas 91
Einleitung 91
Struktur von Glas 92
Viskosität von Glasschmelzen 96
Physikalische und Mechanische Eigenschaften von Glas 99
Chemische Eigenschaften von Glas 104
Optische Eigenschaften von Glas 108
Kristallisation und Glaskeramik 117
Literatur 122
Klassische Keramik 123
Silikatkeramik 123
Feuerfestmaterialien 130
Literatur 134

Kap. 1

Einleitung

1.1 Geschichte der Keramik

Die Entwicklung der Menschheit ist eng verknüpft mit der Entwicklung von Werkzeugen. Nach dem anfänglichen Gebrauch von Stein, Holz und Knochen besann sich der Homo Sapiens bald auf die Herstellung von künstlichen Hilfsmitteln aus gebranntem Ton. Vor 20'000 Jahren wurden daraus Figuren, Gefäße und Baumaterialien geformt.

Dank der weltweiten Verbreitung von Tonmineralien kommen keramische Gefäße in nahezu allen Frühkulturen vor. Die Gefäße wurden von Hand geformt und über dem offenen Feuer gebrannt.

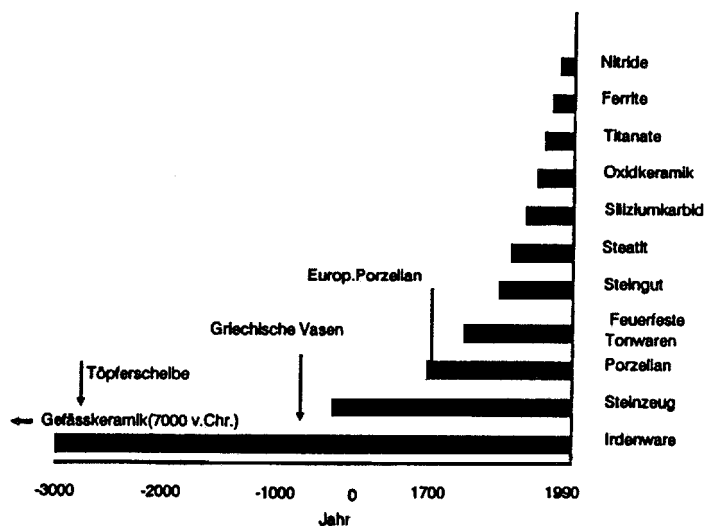


Bild 1-1: Zeitachse der keramischen Werkstoffe

Ägypten

Etwa 4000 v.Chr. wurden in Ägypten die Töpferscheibe und der gedeckte Brennofen erfunden. Das waren zwei markante Fortschritte in der Keramiktechnologie. Die Töpferscheibe erlaubte es, Gefäße ra-

tioneller und auch qualitativ besser herzustellen. Gedeckte Öfen erreichen höhere Temperaturen, die Temperatur lässt sich besser kontrollieren und ausserdem ist eine Kontrolle der Ofenatmosphäre möglich, was für Glasurbrände notwendig ist. Schon die Griechen nutzten den Einfluss der Brenn-atmosphäre auf die Farbe, was zu deren berühmten rot-schwarzen Glasuren führte.

Nach der Entwicklung der figürlichen und der Gefässkeramik erlangte hauptsächlich in Ägypten, Griechenland und im Euphratgebiet die Baukeramik einen hohen technischen Stand. Hiervon zeugen Tonrohre für die Kanalisation aus der Zeit um 3000 v. Chr.

Auch für die Verarbeitung der inzwischen bekannten Metalle wie Bronze, Messing und später Eisen waren keramische Werkstoffe eine wichtige Voraussetzung. In der Metallurgie sind keramische Schmelztiegel und Giessformen unerlässliche Werkzeuge und Hilfsmittel

Über die früher angewandten Herstelltechniken der Werkstoffe geben den Historikern die auf Vasen und Reliefs wiedergegebenen Motive Aufschluss.

Griechische Mythologie

Das Wort Keramik stammt aus dem Griechischen. 'Keramos' bedeutet Ton, Töpfererde, Ziegel und auch "der durch das Feuer gegangene". Die griechische Mythologie nahm sich der Keramik ebenfalls an. Der Heros Keramos war das Ergebnis einer kurzen Affäre zwischen dem Weingott Dionysos und Ariadne auf der Insel Naxos. Schon bald nach seiner Geburt hatte Keramos für den Ersatz der bei den Gelagen seines Vaters zu Bruch gegangenen Trinkgefässe zu sorgen.

China

Etwa im 8. Jahrhundert wurde in China in der Tang-Dynastie das Porzellan entwickelt. Dieses unterschied sich von den bislang in Europa bekannten porösen oder glasierten Tonwaren und dem dichten Steinzeug durch seine weisse Farbe, den hellen Klang, durch die hohe Festigkeit und Härte und durch seine Transluzenz. Die optischen Eigenschaften beruhen darauf, dass Porzellan, im Gegensatz zu Steingut, einen hohen Glasphasenanteil besitzt, die mechanischen kommen daher, dass Porzellan vollkommen dicht ist.

Porzellan

Als Erster hat Marco Polo Porzellan aus Fernost nach Europa gebracht. Später nahmen sich Firmen diesem lukrativen Geschäft an. 1771 bezahlte zum Beispiel die holländische vereinigte ostindische Kompanie 75% Dividende auf ihre Aktien. Einige europäische Staaten übernahmen sich mit Porzellankäufen und mussten diese mit Verlust wieder verkaufen. Von 1770 bis 1795 ist aus Schweden die Versteigerung von 11 Millionen Stück Porzellan überliefert.

Eine Sammlung besonderen Ausmasses, gepaart mit einem hohen laufenden Verbrauch hatte der Kurfürst von Sachsen, August der Starke (1670-1733). Er tauschte teilweise sogar seine Soldaten gegen neue Porzellanlieferungen ein. Gezwungen durch seine hohen Auslagen und angezogen durch die potentiell hohen Profite investierte er in die Erforschung der Herstelltechnologie von Porzellan. In seinen Diensten stand Ehrenfried Walter von Tschirnhaus (1652-1708), welcher ausgedehnte systematische Versuche zum Brenn- und Schmelzverhalten von heimischen Mineralien zwecks Herstellung von Porzellan durchführte.

Dazu bediente er sich eines gewaltigen Hohlspiegels mit überdimensionaler Brennlinse. Um 1704 gelang es ihm erstmals, Weichporzellan zu schmelzen. Aber erst seinem Adjunkt Johann Friedrich Böttcher (1682-1719) war es vergönnt, ein Jahr nach Tschirnhausers Tod, durchscheinende Porzellanproben herzustellen. Neu daran war, dass Böttchers Kalkporzellan ein einwandfreies Sinterprodukt darstellte. Voraussetzung war das richtige Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe Kaolin, Feldspat und Quarz. Die Mischung liess sich bei hohen Temperaturen ohne Deformation zu einem dichten weissen Formstück sintern ohne total aufzuschmelzen.

Die drei Grundstoffe Kaolin, Feldspat und Quarz sind bis heute die Ausgangsbasis für die Herstellung der klassischen Keramik. Dreistoffsystem

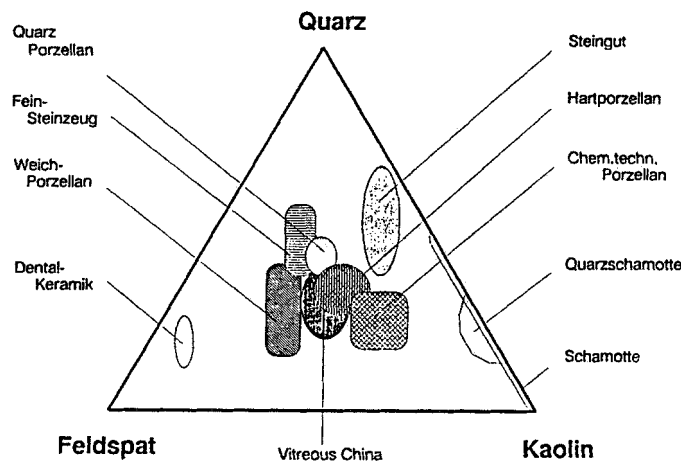


Bild 1-2: Dreistoffsystem der klassischen Keramik

Kurz vor 1900 kamen zu diesen tonkeramischen Werkstoffen Feuerfestwerkstoffe wie Magnesiumoxid oder Siliziumkarbid dazu.

Vor etwa 40 Jahren hielten dann die chemisch aufbereiteten keramischen Rohstoffe in der Technik Einzug. Einer der ersten Werkstoffe war Aluminiumoxid, welches über den Bayer-Prozess hauptsächlich zur Aluminiumherstellung erzeugt wurde. Aus Aluminiumoxid wurden zuerst verbesserte Zündkerzen hergestellt, welche in Verbrennungsmotoren ihren Dienst verrichteten und so mithalfen, das gesamte Transportwesen zu revolutionieren.

Darauffolgend wurden aus künstlich hergestellten Bariumtitanatpulvern die ersten Kondensatoren und aus Ferritpulvern magnetische Werkstoffe gefertigt. Von da an begann die Entwicklung von Hochleistungskeramiken stetig zu steigen. Die Triebkraft dieser Entwicklung war, Bauteile mit besseren mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften herzustellen, als dies mit den bis anhin bekannten Werkstoffen möglich war.

Im Gegensatz zu Glas, Beton und den klassischen Keramiken treten die Hochleistungskeramiken im Alltag weniger offensichtlich in Erscheinung. Sie erfüllen ihren Dienst als hochbezahlte Spezialisten in Geräten als Teile eines Ganzen. Ein aus vielen Schichten aufgebauter keramischer Chipträger erlaubt es, wesentlich schnellere und leistungsfähigere Computer zu bauen, deren Wertsteigerung um ein Vielfaches die Bauteilkosten des Chipträgers übersteigt. Ein keramisches Wende-

schneidplättchen, eingesetzt in einer Metallbearbeitungsmaschine, steigert durch die höhere Präzision und die längere Standzeit die Produktivität einer Produktionslinie derart, dass die Mehrkosten des Plättchens mehr als gedeckt werden.

War früher die Triebkraft hinter der Keramikentwicklung die Verbesserung bestehender Bauteile durch den Einsatz keramischer Werkstoffe, ist es heute das Bestreben, neue Geräte und Techniken überhaupt erst durch Hochleistungskeramiken zu ermöglichen. So wären zum Beispiel medizinische Ultraschalluntersuchungen oder das hochauflösende Atomic Force Microscope ohne piezoelektrische Bauelemente undenkbar.

1.2 Klassifizierung der Keramik

1.2.1 Einteilung nach der Rohstoffart

Rohstoffart

Klassische Keramik

Diese Keramiken werden aus natürlich vorkommenden Rohstoffen hergestellt, meist Ton, Kaolin, Quarz und Feldspat.

Klassische Keramiken sind Silikatkeramiken, wie sie im Haushalt oder in der Bauwirtschaft verwendet werden, und Feuerfestmaterialien.

Ingenieurkeramik, Hochleistungskeramik

Hier werden als Ausgangsmaterialien chemisch aufbereitete oder künstlich hergestellte Rohstoffe verwendet.

1.2.2 Einteilung nach Zusammensetzung

Zusammensetzung

Tonkeramik

Grobkeramik porös: Ziegel, Schamotte

Grobkeramik dicht: Klinker, Baukeramik

Feinkeramik porös: Steingut

Feinkeramik dicht: Porzellan, Steinzeug

Silikatkeramik

Grobkeramik: Feuerfeste Magnesit-, Mullit-, Silika-, Zirkon- oder Forsteritsteine

Feinkeramik: Glaskeramik, Steatit, Cordierit

Oxidkeramik

Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Al_2MgO_4 , BeO , ZnO und weitere Oxide

Nichtoxidkeramik

SiC , Si_3N_4 , Graphit, Boride, Silizide

Verbundwerkstoffe

Keramikbeschichtungen, Faserverbundwerkstoffe mit Keramikfasern oder mit keramischer Matrix

1.3 Marktzahlen

Dieses Kapitel soll einen Überblick geben über den Umfang des Weltmarktes für keramische Erzeugnisse (Tabelle 1) und die Ingenieurkeramik im Besonderen (Tabelle 2). In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind zwei verschiedene Studien (unterschiedliche Autoren und unterschiedliche Jahrgänge) über die regionale Aufteilung des weltweiten Marktes aufgeführt. Wer plant in keramische Aktien zu investieren, findet in Tabelle 5 und Tabelle 6 zwei Prognosen für die zukünftige Marktentwicklung.

Die teilweise auftretenden Unterschiede zwischen den einzelnen Studien resultieren dadurch, dass dabei von unterschiedlichen Randbedingungen ausgegangen wurde.

Globale Keramikproduktionszahlen [Mrd. DM]

Produktgruppe	1990	1995	2000 (Prognose)	Wachstum 1990/1995 [%]	Wachstum 1995/2000 [%]
Fliesen	16.5	25.0	33.0	+10.3	+5.3
Geschirr/Zierkeramik	13.0	18.0	22.0	+7.7	+4.4
Sanitärkeramik	7.0	9.5	11.5	+7.1	+4.2
Feuerfestmaterialien	26.0	21.0	19.0	-1.8	-1.6
Ziegel/Dachziegel	24.0	35.0	43.0	+9.2	+4.6
Hochleistungskeramik	20.0	25.0	33.0	+5.0	+6.4
Total	106.5	133.5	161.5	+25.4	+21.0

Tabelle 1-1: H. Reh, Die Welt der Keramik: Zulieferer, Produzenten und Verbraucher, cfi/Ber. DKG 1/2 75 (1998) 51

Weltmarkt der technischen Keramik 1992 [Mio. DM]

Produktgruppe	Europa	USA	Japan	Welt
Konstruktionskeramik	800	1025	1320	3225
Elektronikkeramik	2350	5860	6160	14370
Elektrokeramik	350	290	230	880
Filter/Katalysatoren	440	880	290	1610
Total	4020	8055	8000	20085

*Tabelle 1-2: Ceramitec 94
cfi/Ber. DKG 8 71 (1994) 454*

Weltweiter Hochleistungskeramikmarkt 1994

Region	Mrd. DM
Nordamerika	9.0
Westeuropa	2.4
Japan	11.7
Asien/Ozeanien (ausser Japan)	0.9
Rest	0.2
Gesamt	24.4

*Tabelle 1-3: Marktstudie der Freedonia Group Inc.
cfi/Ber. DKG 4 73 (1996) 200*

Aufteilung des europäischen Marktes für Elektrokeramik 1995

Art	Anteil [%]
Isolatoren	31
Sensoren	22
Kondensatoren	20
Ferrite	18
Piezokeramik	6
Varistoren	3

*Tabelle 1-4: Marktstudie von Frost & Sullivan
cfi/Ber. DKG 9 73 (1996) 466*

Markttrends der Hochleistungskeramiken in Europa 1995

	Marktvolumen [Mio. DM]	Geschätztes jährliches Wachstum [%]
Funktionskeramik	1200	5
Strukturkeramik	150	5
Beschichtungen	150	10
C/C Verbund	100	k.A.
Verbundwerkstoffe mit Keramikmatrix	50	15

*Tabelle 1-5: EU Studie
cfi/Ber. DKG 3 74 (1997) 120*

US Markt für Hochleistungskeramik mit Prognosen bis 2001

Sektor	1996 [Mio \$]	2001 [Mio \$]
Elektronik	4164	6290
Strukturkeramik	365	542
Beschichtungen	525	750
Chemie/Umwelt	1261	1658
Total	6315	9240

*Tabelle 1-6: Studie der Business Communications Co., Inc.
cfi/Ber. DKG 7/8 74 (1997) 314*

1.4 Forschungszentren und Industriefirmen

Eine aktuelle Auswahl an Links zu den wichtigsten Forschungsinstituten und Industriefirmen in der Keramikbranche findet sich auf der Homepage der Professur für nichtmetallische Werkstoffe.

<http://lomer.ethz.ch/>

Wer Informationen zu spezifischen Themen sucht, ist mit einer der gängigen Internet-Suchmaschinen am Besten bedient.

1.5 Empfohlene Literatur

Es existiert eine Vielzahl von keramischen Büchern und Fachzeitschriften auf dem Markt. Je nach gesuchtem Spezialgebiet innerhalb der Keramik sind sie besser oder weniger gut geeignet. Die im Nachfolgenden zusammengestellten Beispiele decken jeweils ein relativ breites Gebiet ab und sind alle in der ETH Hauptbibliothek zu finden.

1.5.1 Bücher

- Y.-M. Chiang, D. Birnie, D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, 1997.
- David Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed. 2, Dekker, 1992.
Sehr gut, kurz.
- L. Michalowski (Hrsg.), Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig und Stuttgart, 1994.
- Saito Shinroku, Fine Ceramics, Elsevier, 1988.
- Ichinose Wataru, Introduction to Fine Ceramics, Wiley, 1987.
gut für Sensorkeramik.
- W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, Ed. 2, Wiley, 1976.

- Van Vlack, Physical Ceramics for Engineers, Addison Wesley, 1964.

1.5.2 Zeitschriften

- Journal of the American Ceramic Society (J. Am. Ceram. Soc.)
Die wichtigste Fachzeitschrift für Ingenieurkeramiken.
- Bulletin of the American Ceramic Society (Bull. Am. Ceram. Soc.)
Ingenieur- und klassische Keramik.
- Journal of the European Ceramic Society (J. Eur. Ceram. Soc.)
- Journal of Materials Science (J. Mat. Sci.)
- Journal of Materials Research (J. Mat. Res.)
- Ceramic Forum International, Berichte der Deutschen keramischen Gesellschaft (cfi/Ber. DKG)

Kap.2

Kristallchemie

Die Kristallchemie soll erklären, welche Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften kristalliner Stoffe bestehen. Ausserdem soll sie aufzeigen, wie die Kristallstruktur eines Materiales von dessen Zusammensetzung abhängt.

2.1 Kugelpackungen

2.1.1 Dichtest gepackte Ebenen

Bei einer dichtesten Packung gleich grosser Kugeln erhält man die in Bild 2-3: dargestellte Anordnung. Die Mittelpunkte der Kugeln A bilden die Eckpunkte eines Netzwerkes aus gleichseitigen Dreiecken. Jede Kugel ist mit sechs Nachbarn an den Ecken eines regulären Sechseckes in Kontakt. Eine solche Schicht besitzt Zwickel, die in zwei Sorten aufgeteilt werden können. Die Anordnung der beiden Lückentypen ist, abgesehen von einem festen Translationsbetrag, gleich wie die der Kugelmittelpunkte A.

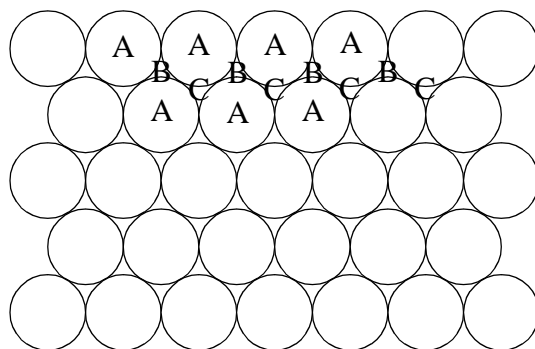


Bild 2-3: Dichtest gepackte Ebene mit den drei Lückentypen.

Legt man eine zweite dichtest gepackte Kugelschicht B direkt auf die erste, rasten die Kugeln in einem der beiden Lückentypen der unteren Schicht ein. Die Mittelpunkte der dritten Kugelschicht C können nun entweder über der zweiten Lückensorte der Schicht A liegen oder direkt über den Mittelpunkten der Schicht A. In der Natur kommen die Varianten mit der Stapelfolge ABABAB und ABCABCABC vor. Weicht eine Ebene im Kristall von dieser geordneten Stapelung ab, spricht man von einem Stapelfehler.

2.1.2 Hexagonal dichteste Kugelpackung

Bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, hexagonal closed packed) werden dichtest gepackte Ebenen mit der Schichtabfolge ABABAB übereinander gestapelt. Auf die zweite Schicht B folgt wieder eine Schicht A, welche wieder auf dieselben Gitterplätze wie die erste Schicht zu liegen kommt. Hierbei entsteht eine Struktur mit hexagonaler Symmetrie, wobei die hexagonale Hauptachse (6-zählige Schraubenachse) senkrecht auf den dichtest gepackten Ebenen steht.

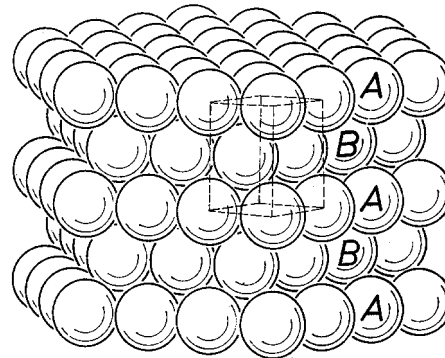


Bild 2-4: Hexagonal dichteste Packung [2].

2.1.3 Kubisch flächenzentrierte Kugelpackung

Hier werden dichtest gepackte Ebenen nach der Stapelfolge ABCABCABC aufeinander gestapelt (fcc, face centered cubic). Erst die vierte Schicht kommt wieder auf dieselben Gitterplätze wie die erste zu liegen.

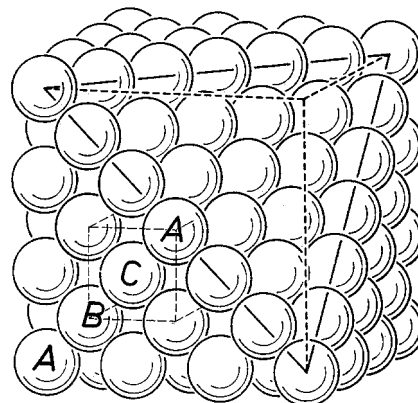


Bild 2-5: kfz Packung mit eingezeichneter Elementarzelle. Die 111-Ebenen sind dichtest gepackt [2].

Sowohl in der hexagonal dichtesten wie auch in der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung ist ein Atom von 12 nächsten Nachbaratomen umgeben. Die Raumerfüllung beträgt in beiden Fällen 74%.

2.1.4 Kubisch raumzentrierte Packung

Ein Beispiel einer nicht-dichtesten Packung bildet die kubisch raumzentrierte Kugelpackung (bcc, body centered cubic). Hier beträgt die Raumerfüllung 68%.

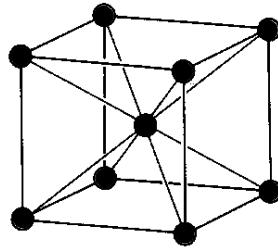


Bild 2-6: krz, keine dichtesten Ebenen, nur dichtest besetzte Geraden [2].

2.2 Koordinationsprinzip

Für die Kristallchemie spielt die Atomanordnung in einem Kristall eine grosse Rolle. Man bezeichnet die Zahl der nächsten, untereinander gleichartigen Nachbarn um einen Zentralbaustein als Koordinationszahl und das durch Verbindung dieser Bausteine gebildete Polyeder als Koordinationspolyeder. In Bild 2-7: sind Koordinationspolyeder mit chemischen Formeln von Beispielsubstanzen angegeben. Ausschlaggebend für die Ausbildung eines Koordinationspolyeders ist das Radienverhältnis von Anion und Kation. Bei keramischen Strukturen kommen Tetraeder und Oktaeder am Häufigsten vor.

Koordinationszahlen

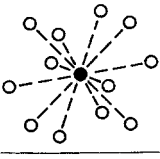
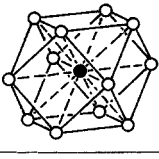
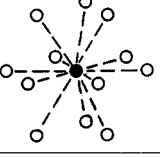
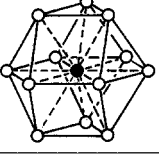
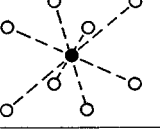
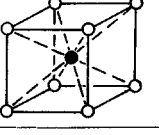
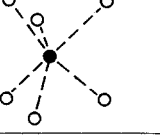
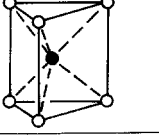
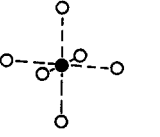
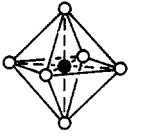
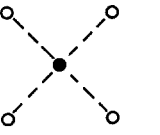
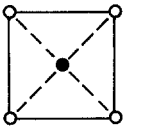
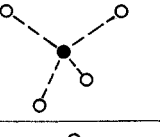
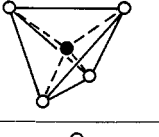
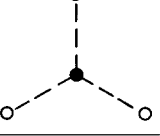
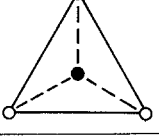
	KZ	Koordinations-		R_A/R_X	Beispiele
		Schema	Polyeder		
a)	[12]		 Kubooktaeder	1	kubisch dichteste Kugelpackung (Cu, Ne usw.)
b)			 Disheptaeder		hexagonal dichteste Kugelpackung (Mg, He usw.)
c)	[8]		 Hexaeder	0,73	$Cs^{[8]}Cl$ $Ca^{[8]}F_2$
d)	[6]		 trigonales Prisma	0,53	$NiAs^{[6]}$ $AlB_2^{[6]}$
e)			 Oktaeder		0,41
f)	[4]		 planare [4]-Koordination	0,23	
g)			 Tetraeder		0,15
h)	[3]		 planare [3]-Koordination		

Bild 2-7: KZ = Koordinationszahl, [2].

2.2.1 Oktaeder-Koordination

In der Elementarzelle der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung liegt in der Mitte ein Hohlraum, der als nächste Nachbarn die Atome auf den Flächenmitten hat. Die Lücke ist also von sechs Atomen umgeben, die auf den Eckpunkten eines Oktaeders liegen, deshalb nennt man diesen Lückentyp Oktaederlücke. Solche Lücken befinden sich zudem noch auf den Kantenmitten der Elementarzelle, das heisst, es kommen pro Elementarzelle noch $12 \cdot \frac{1}{4}$ Lücke dazu, was ein Total von 4 Oktaederlücken ausmacht. Anders gesagt: Es existiert eine Oktaederlücke pro Atom in der Elementarzelle.

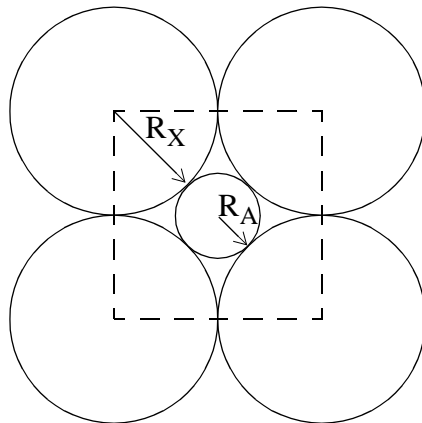


Bild 2-8: Querschnitt durch eine Oktaederlücke.

Das kleinste Atomradienverhältnis, für welches die Oktaederkoordination noch stabil ist, beträgt $R_A/R_X = 0.414$.

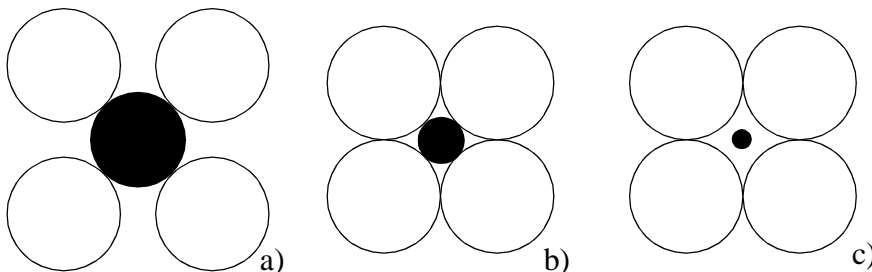


Bild 2-9: Querschnitt durch ein Koordinationsoktaeder.
In a) ist eine stabile Anordnung gezeigt, in b) die Stabilitätsgrenze und c) ist instabil [1].

2.2.2 Tetraeder-Koordination

In der Mitte der Achtelwürfel der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle befindet sich ein weiterer Lückentyp, die Tetraederlücke. Wie der Name sagt, ist dieser Typ von vier Atomen umgeben. Pro Elementarzelle gibt es acht Tetraederlücken, also zwei pro Atom.

Der Stabilitätsbereich für die Tetraederkoordination liegt zwischen den Radienverhältnissen 0.225 und 0.414.

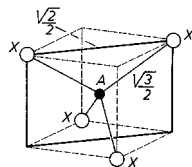


Bild 2-10: Lage der Tetraederlücke [1].

2.3 Bindungstypen

In diesem Teil des Kapitels werden die für keramische Werkstoffe wichtigen Aspekte der Bindungslehre besprochen. Weil sie für Keramiken nicht wichtig sind wird die metallische Bindung nicht erwähnt und die kovalente Bindung wird nur kurz abgehandelt. Dafür ne-

hmen die ionische Bindung und ionisch-kovalente Mischbindungen einen grösseren Stellenwert ein.

2.3.1 Ionische Bindung

Die ionische Bindung beruht darauf, dass sich entgegengesetzt geladene Ionen in einem Kristall elektrostatisch anziehen.

Die wichtigsten Charakteristiken für die ionische Bindung sind

- Bindung ist nicht gerichtet
- Bindungsstärke nimmt mit Erhöhung der Ionenladung zu
- Bindungsstärke nimmt bei Vergrößerung des Abstandes ab
- transparent für sichtbares Licht
- absorbieren infrarotes Licht
- geringe Elektronenleitfähigkeit
- ionische Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen

Gitterenergie

Die in einem Ionenkristall gespeicherte Gitterenergie kann berechnet werden. Die resultierende Gleichung besteht aus je einem Term für die anziehenden und die abstossenden Kräfte.

$$U_{total} = U_{anziehend} + U_{abstossend}$$

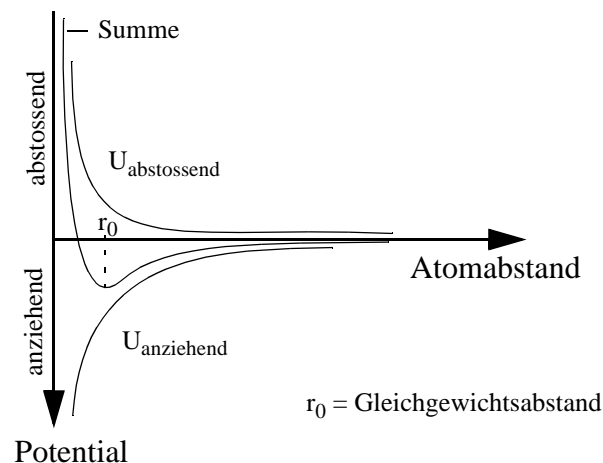


Bild 2-11: Summe aus anziehendem und abstossendem Potential.

Die anziehende Kraft zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen lässt sich einfach mit dem Coulomb-Gesetz beschreiben. Der abstossende Term stellt sicher, dass sich die Ionen nicht gegenseitig durchdringen können. Es wird dafür meist ein exponentieller Ansatz gewählt. Das Potential eines Ionenpaares, bestehend aus den Ionen i und j, lässt sich also folgendermassen schreiben:

$$u_{ij} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{r_{ij}} + b \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\delta}\right)$$

Damit man das Potential des Atoms i in der Kristallstruktur erhält, muss man sämtliche Potentiale, die das Ion i bezüglich aller anderen Ionen j hat, summieren.

$$u_{total} = \sum_j u_{ij} = \alpha \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r_{12}} + B \cdot \exp\left(-\frac{r_{12}}{\delta}\right)$$

Hier wurden zwei Vereinfachungen gemacht: Von der Exponentialfunktion wurde nur der erste Term berücksichtigt, da alle weiteren vernachlässigbare Beiträge liefern. Zudem sind die elektrostatischen Wechselwirkungsterme, die aus den Atomen mit $j > 2$ resultieren, in der Madelung-Konstanten α zusammengefasst. Diese Konstante ist nur vom Strukturtyp abhängig. Als Beispiel folgt die Herleitung von α für einen NaCl Kristall.

Ein Na^+ Ion ist von 6 Cl^- Ionen im Abstand r_{12} umgeben, welche einen elektrostatischen Potentialbeitrag von $-6e^2/r_{12}$ liefern. Die übernächsten Nachbarn sind 12 Na^+ Ionen im Abstand $r_{12}\sqrt{2}$, hier beträgt das Potential $+12e^2/r_{12}\sqrt{2}$. Als nächstes folgt eine Hülle von 8 Cl^- Ionen im Abstand $r_{12}\sqrt{3}$ mit einem Potentialbeitrag von $-8e^2/r_{12}\sqrt{3}$. Über alle Atome des Kristalls summiert ergibt sich

$$u_{Na} = -\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots\right) \cdot \frac{e^2}{r_{12}} = \alpha \cdot \frac{e^2}{r_{12}}$$

Für NaCl ergibt sich so eine Madelung-Konstante von 1.74756.

Madelungkonstante

Strukturtyp	Stöchiometrie	α
Steinsalz NaCl	AB	1.74756
Cäsiumchlorid CsCl	AB	1.76267
Zinkblende ZnS	AB	1.63806
Wurtzit ZnS	AB	1.64132
Fluorit CaF_2	AB_2	5.0387
Rutil TiO_2	AB_2	4.816
Cadmiumiodid CdI_2	AB_2	4.383
Korund Al_2O_3	A_2B_3	25.031

Tabelle 2-7: Madelung-Konstanten einiger Strukturtypen.

Bei der Summierung von $U_{\text{anziehend}}$ und $U_{\text{abstossend}}$ ergibt sich ein Minimum, man findet es durch differenzieren.

$$\frac{dU_{total}}{dr_{12}} = -\alpha \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r_{12}^2} - \frac{B}{\delta} \cdot \exp\left(-\frac{r_{12}}{\delta}\right) = 0$$

Somit ergibt sich

$$B = \frac{\alpha \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 \cdot \delta \cdot \exp\left(\frac{r_{12}^o}{\delta}\right)}{(r_{12}^o)^2}$$

und durch Einsetzen

$$U^o_{total} = \frac{\alpha \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 \cdot \delta}{r_{12}^o} \left(1 - \frac{\delta}{r_{12}^o}\right)$$

Dies ist der Energiebetrag, welcher aufgewendet werden muss, um ein Ion von seinem Gitterplatz zu entfernen und in unendlich weiten Abstand zu bringen. Multipliziert man dieses Potential mit der Avogadrozahl, erhält man die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Mol eines Kristalles in einzelne Ionen zu zerlegen, sie wird als Gitterenergie bezeichnet.

Born-Haber Kreisprozess

Die Gitterenergie kann experimentell über den Born-Haber Kreisprozess bestimmt werden. Ausgegangen wird von freien Na⁺ und Cl⁻ Ionen. Diese werden in neutrale Atome verwandelt, wobei man die Ionisierungsenergie I der Na Atome gewinnt und eine der Elektronenaffinität E der Cl Atome entsprechende Energie aufwenden muss. Bei der Kondensation des gasförmigen Na wird dessen Sublimationswärme S und bei der Bildung von Cl₂ Molekülen wird deren Dissoziationswärme 1/2 D frei. Schliesslich reagieren das feste Na und das gasförmige Cl₂ zum kristallinen NaCl, wobei die Bildungswärme Q frei wird.

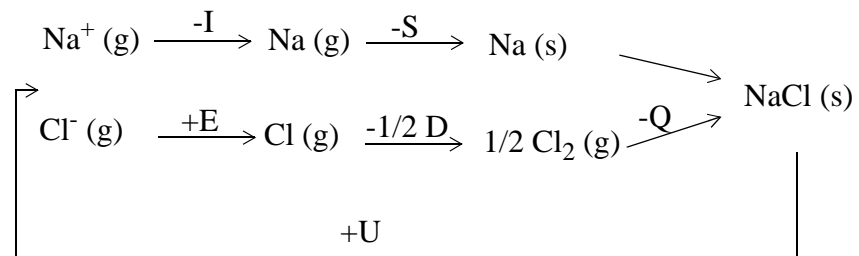


Bild 2-12: Born-Haber Kreisprozess.

Die Energiebilanz besagt

$$U = I - E + S + 1/2 D + Q$$

Die Grössen auf der rechten Seite der Gleichung sind alle experimentell bestimmbar, somit kann auch U berechnet werden.

	BeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
Born-Haber Kreisprozess, gemessen	1053	900	809	3588
nach Kapustinskii, gerechnet	1080	936	830	3720

Tabelle 2-8: Gitterenergien für verschiedene Verbindungen, in kJ/mol.

Verbindung	Ionenabstand [\AA]	Härte [Mohs]
BeO	1.65	9
MgO	2.1	6.5
CaO	2.4	4.5
SrO	2.57	3.5
BaO	2.76	3.3
Na^+F^-	2.01	3.2
$\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$	2.31	6.5
$\text{Sc}^{3+}\text{N}^{3-}$	2.67	7-8
$\text{Ti}^{4+}\text{C}^{4-}$	2.82	8-9

Tabelle 2-9: Ionenabstände und Härten in ionisch gebundenen Verbindungen.

Verbindung	Ionenabstand [\AA]	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
NaF	2.31	988
NaCl	2.81	801
NaBr	2.98	755
NaI	3.23	651
MgO	2.1	2800
CaO	2.4	2580
SrO	2.57	2430
BaO	2.76	1923
LiF	2.01	824
NaF	2.31	988
KF	2.67	846
RbF	2.82	775

Tabelle 2-10: Ionenabstände und Schmelzpunkte in ionisch gebundenen Verbindungen.

2.3.2 Kovalente Bindung

Atome desselben Elementes können keine ionische Bindung miteinander eingehen, denn es kann nicht ein Atom positiv und eines negativ geladen sein. Dennoch ist auch hier das Bestreben der Atome vorhanden, im gebundenen Zustand Edelgaskonfiguration einzunehmen. Dies wird aber nicht durch Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons erreicht, sondern dadurch, dass zwei Atome aus je einem Valenzelektron ein gemeinsames Elektronenpaar bilden. Dieses Elektronenpaar wird zur Elektronenhülle beider Bindungspartner gezählt. Im Gegensatz zur ionischen Bindung ist die kovalente Bindung stark lokalisiert und gerichtet. Sie ist nur zwischen den beiden Bindungspartnern wirksam.

Mehrfachbindungen

Atome mit mehreren ungepaarten Valenzelektronen können Mehrfachbindungen eingehen. Das einwertige Fluor bildet im F_2 -Molekül eine Einfachbindung aus, der Sauerstoff hat zwei ungepaarte Valenzelektronen, was in einer Zweifachbindung resultiert und der dreiwertige Stickstoff bildet im N_2 eine Dreifachbindung. Kohlenstoff, das Element in der zweiten Periode mit vier Valenzelektronen, bildet aus geometrischen Gründen keine Vierfachbindung aus. Da sich die bindenden Elektronenpaare abstoßen, lassen sich zwischen zwei Atomen höchstens Dreifachbindungen unterbringen.

2.3.3 Hybridisierung

Damit ein Atom möglichst stabile Bindungszustände einnehmen kann, ist es möglich, dass Elektronen aus vollen unteren s- oder p-Schalen in höhere Orbitale gehoben werden. Dabei findet eine Umbesetzung von ungleichwertigen Zuständen (z.B. $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) statt, wodurch gleichwertige neue Bindungstypen (z.B. sp^3) gebildet werden. Dieser Vorgang wird Hybridisierung genannt. Der Energiegewinn durch die zusätzlichen Bindungen ist grösser als der Aufwand Elektronen in höhere Energiezustände zu heben.

Beispiel: Borfluorid

Als Beispiel nehmen wir eine Verbindung aus Bor und Fluor. Fluor hat ein ungepaartes p-Elektron, kann also lediglich Einfachbindungen eingehen. Bor hat nur ein einziges Valenzelektron in der 2p Schale. Nach dem oben beschriebenen Modell wäre nun zu erwarten, dass sich das ungepaarte p-Elektron des Fluors mit dem einzelnen Valenzelektron des Bors verbindet und die Verbindung BF bildet. Dem ist aber nicht so, BF ist instabil. Die stabile Verbindung ist vielmehr BF_3 . Der Energiezustand für Bor mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ ist stabiler, wenn die beiden Elektronen aus der 2s Schale und das aus der 2p Schale in drei je einfach besetzten Hybridorbitalen drei Bindungen zu Fluoratomen eingehen.

2.3.4 Mischbindungen

Das Konzept der ionischen Bindung geht von der Tatsache aus, dass sich die Elektronen im negativ geladenen Ion überall mit derselben Wahrscheinlichkeit aufhalten. In Wirklichkeit vermögen aber die posi-

tiven Ionen in manchen Kristallen die Elektronen in ihrer Bewegungsfreiheit einzuschränken und sie zu höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in gewissen Bereichen zu bringen. So entsteht eine Mischung aus ionischer und kovalenter Bindung. Als Mass für die Kraft mit der ein Atom eine ionische Bindung zu polarisieren vermag dient die Elektronegativitätsdifferenz der beiden Bindungspartner.

Die Elektronegativität ist der Unterschied in der Elektronenaffinität von Atomen in einer Bindung, sie ist ein Mass dafür wie stark ein Atom Elektronen, die es mit einem anderen Atom teilt, zu sich ziehen kann.

Der ionische Charakter p einer Mischbindung ist nach [4] gegeben durch

$$p = 1 - \exp(-0.25 \cdot (x_A - x_B)^2)$$

wobei x_A und x_B die Elektronegativitätswerte der beiden Atomsorten sind. Je grösser die Elektronegativitätsdifferenz der beiden Atome ist, desto grösser ist der ionische Anteil der Bindung. Teilweise ist auch folgende vereinfachte Berechnung gebräuchlich [3]:

$$p = 16 \cdot |x_A - x_B| + 3.5 \cdot |x_A - x_B|^2$$

In Bild 2-13: sind experimentell ermittelte kovalente Bindungsanteile einiger Verbindungen dem Modell gegenübergestellt. Die Messpunkte wurden folgendermassen ermittelt:

$$\% \text{ ionischer Anteil} = \frac{\text{gemessenes Dipolmoment der Verbindung}}{\text{berechnetes Dipolmoment der Verbindung}} \times 100$$

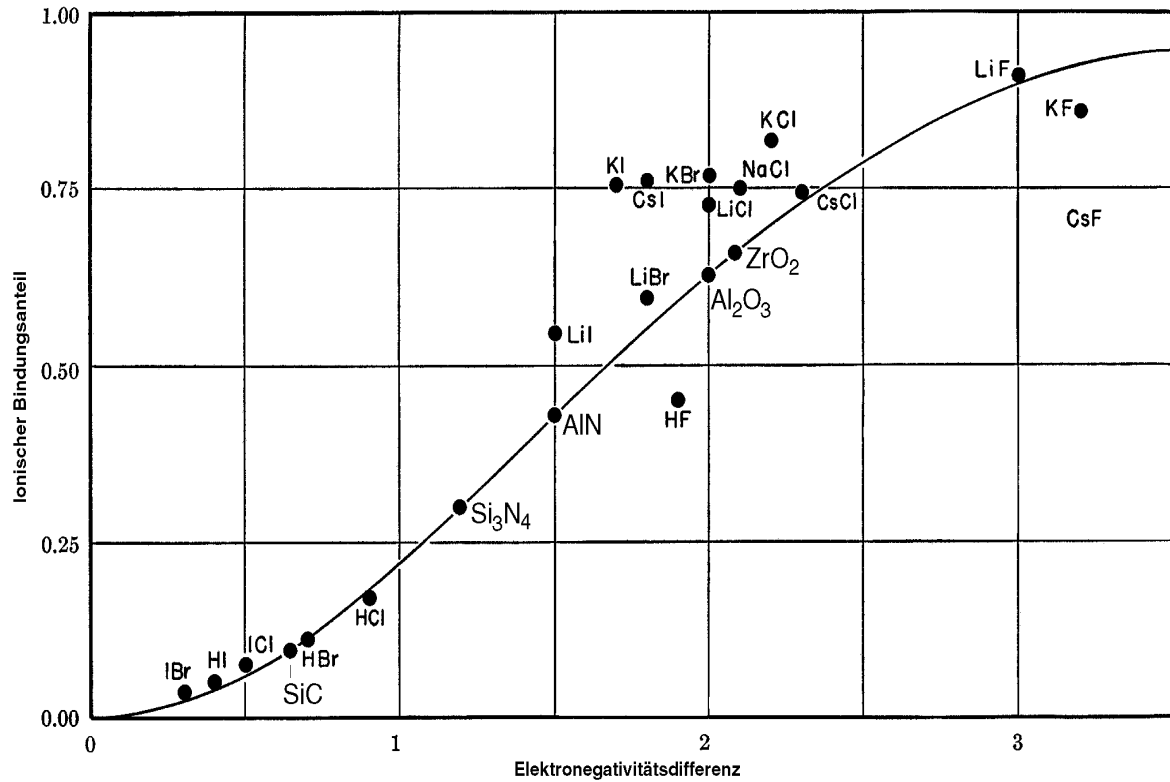


Bild 2-13: Vergleich von experimentell ermittelten Werten für den ionischen Charakter (aus dem Dipolmoment der Verbindungen) mit dem Modell [4].

2.4 Begriffe

In diesem Unterkapitel folgt ein kleines “Kristallchemie-Lexikon”.

2.4.1 Polymorphie

Das Auftreten eines Elementes oder einer Verbindung in zwei oder mehr kristallinen Strukturen wird als Polymorphie bezeichnet.

Verbindung	Polymorphe Strukturtypen
C	Diamant, Graphit
Fe	Ferrit, Austenit
ZnS	Zinkblende, Wurtzit
SiO ₂	Quarz, Tridymit, Cristobalit, Stishovit
TiO ₂	Rutil, Anatas, Brookit

Tabelle 2-11: Beispiele polymorpher Verbindungen.

2.4.2 Polytypie

Unterscheiden sich zwei Modifikationen einer Struktur lediglich in der Stapelfolge von identischen Ebenen spricht man von Polytypie. Die Schichtabfolge muss aber regelmässig sein, ein Kristall mit nicht periodischen Stapelfehlern ist kein Polytyp eines perfekten Kristalles.

Beispiele von Kristallen in denen Polytypie auftritt, sind Graphit, Wurtzit oder SiC.

2.4.3 Isomorphie

Wenn zwei Strukturen so ähnlich sind, dass sie Mischkristalle bilden, werden sie als isomorph bezeichnet.

2.4.4 Isotypie

Zwei Strukturen sind isotyp, wenn ihre Summenformel, Raumgruppe und ihre Koordinationspolyeder übereinstimmen. Isotyp sind zum Beispiel NaCl, MgO, TiC und PbS.

Sind nur die Koordinationspolyeder ähnlich, die Summenformel und die Raumgruppe aber verschieden (Diamant - Zinkblende), wird die Gitterkonstante verdoppelt oder die Elementarzelle etwas verzerrt, spricht man von Homöotypie.

2.4.5 Umwandlungsarten

Rekonstruktive Umwandlungen

Die Bindungen mit den nächsten Nachbarn werden gelöst und anschliessend anders neu gebildet. Solche Umwandlungen laufen diffusionskontrolliert ab.

Beispiel: Umwandlung von β -SiC zu α -SiC (siehe Kapitel 3.3.2).

Displazive Umwandlungen

Hierbei bleiben die Bindungen zu den nächsten Nachbarn bestehen, die Umwandlung findet spontan statt.

Beispiel: Martensitische Umwandlung von tetragonalem zu monoklinem Zirkonoxid.

2.5 Wichtige keramische Strukturtypen

Die im Folgenden vorgestellten Strukturtypen sind nach Stöchiometrie geordnet.

2.5.1 AB-Verbindungen

Zusammenstellung

Verbindung	ZnS	NaCl	CsCl
Radienverhältnis	0.40	0.53	0.92
Koordinationszahl	4	6	8

AB: Zinkblende

Zinkblende Typ

Vertreter	Radienverhältnis ZnS
ZnS, β -SiC, GaAs	0.40

Kation Zn^{2+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Tetraeder	0.74

Anion S^{2-} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Tetraeder	1.84

Die Struktur entspricht dem Diamant-Typ mit geordnetem Ersatz von C durch Zn und S (Homöotypie).

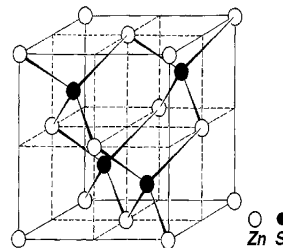


Bild 2-14: Zinkblende [2].

AB: Wurtzit

Wurtzit Typ

Vertreter	Radienverhältnis ZnS
ZnS, AlN, BeO, ZnO	0.40

Kation Zn^{2+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Tetraeder	0.74

Anion S^{2-} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Tetraeder	1.84

Im Gegensatz zur Zinkblende hat Wurtzit hexagonale Symmetrie. Sowohl in der Wurtzit- als auch in der Zinkblendestruktur ist die gegenseitige Koordination der Atome tetraedrisch, die Unterschiede in der

Struktur manifestieren sich erst in der Koordinationssphäre der zweitnächsten Nachbarn.

Trotz ihrer weitreichenden kristallchemischen Ähnlichkeit können die beiden ZnS Modifikationen wegen der grundlegend verschiedenen Symmetrie ihrer Strukturen nicht durch eine stetige Verschiebung von Atompositionen (displaziv) ineinander umwandeln. Eine Umwandlung kann nur durch einen völligen Neubau der Struktur (rekonstruktiv) erfolgen.

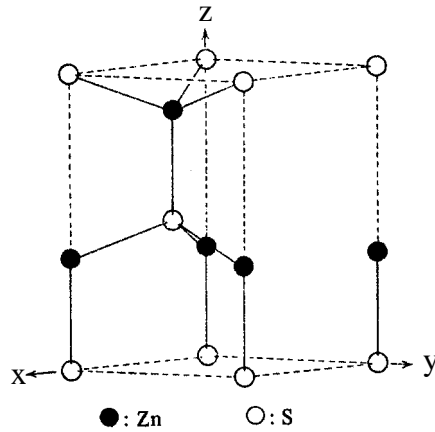


Bild 2-15: Wurtzit [3].

NaCl Typ

AB: NaCl

Vertreter	Radienverhältnis NaCl
NaCl, CaO, MgO, FeO	0.53

Kation Na⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
6	Oktaeder	0.97

Anion Cl⁻:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
6	Oktaeder	1.81

Der NaCl Typ besteht aus je einem kubisch flächenzentrierten Natrium- und Chloridteilgitter. In diesem Typ kristallisieren viele Halogenide, Oxide, Sulfide, Nitride und Carbide.

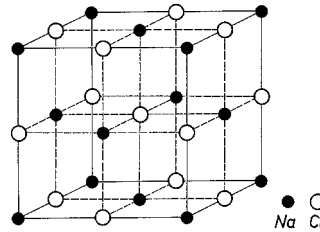


Bild 2-16: NaCl Struktur [2].

2.5.2 AB₂ Verbindungen

Zusammenstellung

Verbindung	SiO ₂	TiO ₂	CaF ₂
Radienverhältnis	0.32	0.52	0.74
Koordinationszahl Kation	4	6	8

AB₂: Quarz

Quarz Typ

Vertreter	Radienverhältnis SiO ₂
SiO ₂	0.32

Kation Si⁴⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
4	Tetraeder	0.42

Anion O²⁻:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
2	Lineare Koordination	1.32

SiO₂ kommt kristallin in etlichen polymorphen Formen vor. Die wichtigsten sind Quarz, Tridymit und Cristobalit, welche alle in zwei bis drei Modifikationen existieren. Ihnen allen gemein ist, dass die SiO₄-Tetraeder über alle vier Ecken miteinander verknüpft sind. Durch die niedrige Koordination der Sauerstoffionen sind sämtliche kristallinen SiO₂ Strukturen nicht dichtest gepackt.

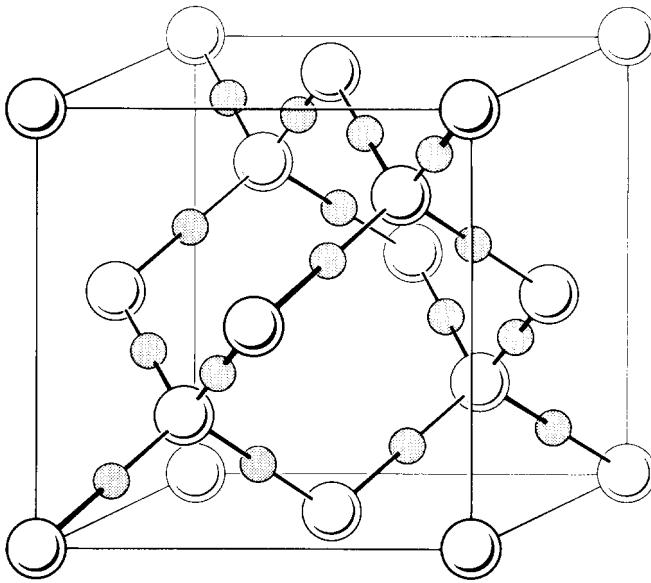


Bild 2-17: Hochcrystalit [7].

Rutil TypAB₂: Rutil

Vertreter	Radienverhältnis TiO ₂
TiO ₂ , PbO ₂ , GeO ₂	0.52

Kation Ti⁴⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
6	Oktaeder	0.68

Anion O²⁻:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
3	Planare 3-Koordination	1.32

Die Rutilstruktur ist durch die oktaedrische Koordination der Ti-Ionen gekennzeichnet. Die Oktaeder sind allerdings etwas verzerrt, die Abstände der sechs O-Ionen sind nur annähernd gleich.

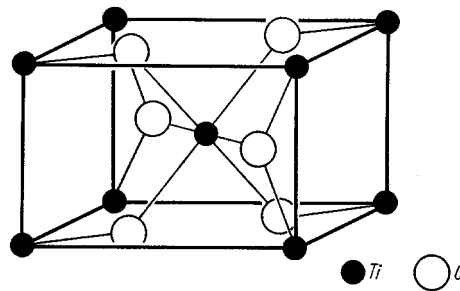


Bild 2-18: Struktur von Rutil [2].

AB₂: Fluorit

Fluorit Typ

Vertreter	Radienverhältnis CaF ₂
CaF ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	0.74

Kation Ca²⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
8	Würfel	0.99

Anion F⁻:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
4	Tetraeder	1.33

Der Fluorit Typ ist sehr verbreitet bei Fluoriden mit grosse zweiwertigen Kationen, bei Oxiden mit grossen vierwertigen Kationen und bei intermetallischen Verbindungen.

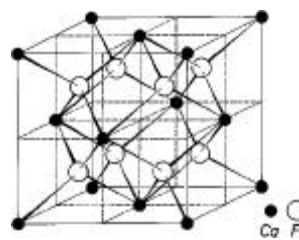


Bild 2-19: Fluoritstruktur [2].

2.5.3 A₂B₃ Verbindungen

A₂B₃: Korund

Korund Typ

Vertreter	Radienverhältnis Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	0.39

Kation Al^{3+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
6	Oktaeder	0.51

Anion O^{2-} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Oktaeder mit zwei unbesetzten Ecken.	1.32

Die Sauerstoffanionen bilden im Aluminiumoxid dichtest besetzte Ebenen, welche hexagonal gestapelt sind. Die Kationen besetzen zwei Drittel der zwischen den Sauerstoffebenen vorhandenen Oktaederlücken. Die drei Möglichkeiten zwei Atome in drei Lückentypen zu verteilen ergeben drei verschiedene Typen von Kationenebenen, welche sich regelmässig abwechseln.

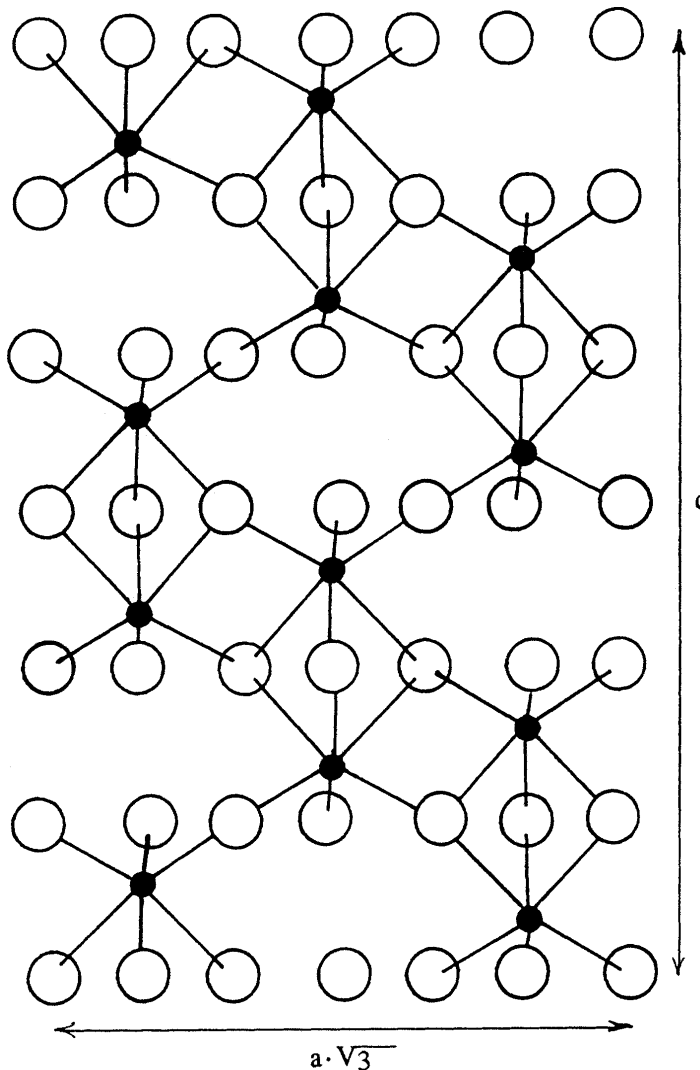


Bild 2-20: Korund, die grossen Kreise entsprechen Sauerstoffatomen, die kleinen repräsentieren Aluminium [6].

2.5.4 ABX₃ VerbindungenABX₃: Calcit**Calcit Typ**

Vertreter	Radienverhältnis CaCO ₃
CaCO ₃	Ca ²⁺ :[CO ₃] ²⁻ = 0.36

Kation Ca⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
6	Oktaeder	0.99

Anion [CO₃]²⁻:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å] ¹
6	Oktaeder	2.72

1. Die Bindungslänge C-O im CO₃-Komplex beträgt 1.36 Å.

Anstelle von Anionen treten im Calcit kovalent gebundene Anionenkomplexe CaO₃²⁻. Die Calcitstruktur entspricht von der Koordination her der NaCl Struktur, beim Calcit ist lediglich die Elementarzelle zu einem Rhomboeder verzerrt.

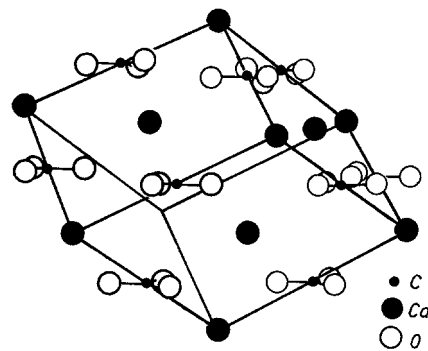


Bild 2-21: Calcit [2].

ABX₃: Perowskit**Perowskit Typ**

Vertreter	Radienverhältnisse
CaTiO ₃ , BaTiO ₃	Ca ²⁺ :O ²⁻ = 0.75 Ti ⁴⁺ :O ²⁻ = 0.52

Kation Ca²⁺:

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [Å]
12	Kubooktaeder	0.99

Kation Ti^{4+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
6	Oktaeder	0.68

Anion O^{2-} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Planare 4-Koordination	1.32

Perowskitstruktur weisen beispielsweise ferroelektrische Keramiken ($Pb(Zr,Ti)O_3$) für Sensor- und Aktuatoranwendungen auf. Durch gezielte Dotierung mit Kationen können die elektromechanischen Eigenschaften der Materialien variiert werden.

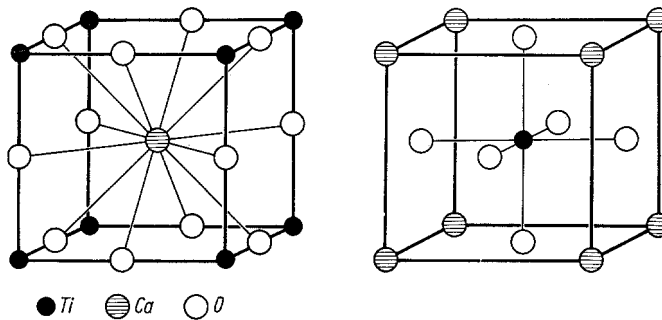


Bild 2-22: Perowskit [2].

Auch keramische Supraleiter vom Typ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ weisen enge Beziehung zur Perowskitstruktur auf.

2.5.5 AB_2X_4 Verbindungen

Spinell Typ

AB_2X_4 : Spinell

Vertreter	Radienverhältnisse
$MgFe_2O_4, TiMg_2O_4$	$Mg^{2+}:O^{2-}=0.50$ $Fe^{3+}:O^{2-}=0.48$

Kation Mg^{2+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
4	Tetraeder	0.66

Kation Fe^{3+} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
6	Oktaeder	0.64

Anion O^{2-} :

Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Ionenradius [\AA]
6	Oktaeder	1.32

Die Spinellstruktur enthält acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in welcher $1/2$ der Oktaederlücken von Fe-Ionen und $1/8$ der Tetraederlücken von Mg-Ionen besetzt sind. Die Mg-Ionen nehmen für sich die Positionen eines Diamantgitters ein, jeweils vier Fe-Ionen bilden die Ecken von Tetraedern, welche in die freien Achtelwürfel der Mg-Diamantstruktur hineingestellt erscheinen.

Im normalen Spinell besetzen wie beschrieben die A^{2+} Ionen die Tetraederlücken und die B^{3+} Ionen die Oktaederlücken. Im inversen Spinell, der häufiger vorkommt als der normale, besetzen die A^{2+} Ionen und die Hälfte der B^{3+} Ionen die Oktaederlücken, die andere Hälfte der B^{3+} Ionen ist in den Tetraederlücken.

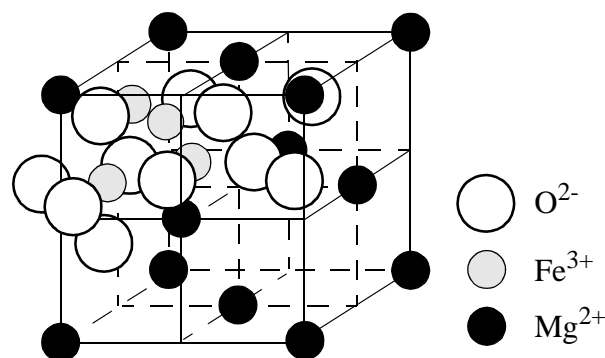


Bild 2-23: Spinell [8].

2.6 Literatur

- [1] Kleber, Bautsch, Bohm, Einführung in die Kristallographie, Ed. 17, Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990.
- [2] W. Borchardt-Ott, Kristallographie, Ed. 3, Springer, Berlin, 1990.
- [3] R. C. Evans, Einführung in die Kristallchemie, de Gruyter, Berlin, 1976.
- [4] Linus Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [5] Materials Science and Technology, Volume 11, Structure and properties of ceramics, VCH, New York, 1994.
- [6] R. Newnham, Y. de Haan, Zt. f. Krist., 117 (1962) 235.
- [7] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [8] A. R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, New York, 1954.

Kap.3

Strukturkeramiken

Unter dem Sammelbegriff Strukturkeramik sind diejenigen keramischen Werkstoffe zusammengefasst, welche hauptsächlich für Bauteile verwendet werden, die mechanische Funktionen erfüllen. Sie werden vornehmlich im Maschinenbau, in der chemischen Verfahrenstechnik und in der Biotechnik eingesetzt.

Der Grund, der für den Einsatz von Strukturkeramiken spricht, ist die Kombination der folgenden Eigenschaften Eigenschaften

- ausgezeichnete Hochtemperaturbeständigkeit
- grosse Härte
- geringe Dichte (wichtig für schnell bewegte Bauteile)
- gute Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit gegen eine Vielzahl von Medien

Diese Vorteile müssen die Nachteile des im Vergleich zu Metallen höheren Preises und der nur statistisch erfassbaren mechanischen Eigenschaften aufwiegen.

Dieses Kapitel behandelt hauptsächlich die vier wichtigsten Vertreter der Strukturkeramiken: Vertreter

- Aluminiumoxid
- Zirkonoxid
- Siliziumkarbid
- Siliziumnitrid

Vergleich der wichtigsten keramischen Anionen

Die gebräuchlichen Keramiken sind alle entweder Oxide, Nitride oder Carbide. Die einzelnen Anionen bewirken unterschiedliche charakteris-

tische Eigenschaften. Der kovalente Bindungsanteil, und damit auch die Härte, nimmt in der Reihe Oxid - Nitrid - Karbid zu.

	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC
Elektronegativitätsdifferenz	1.54	1.14	0.65
Kovalenter Bindungsanteil [%]	68	75	85
Bildungsenthalpie ΔH_f° [kcal/mol]	-217	-178	-15

Tabelle 3-1: Vergleich der Siliziumverbindungen.

Messung der Kennzahlen

Vorbemerkung zu den angegebenen Materialkennzahlen

In den folgenden Unterkapiteln sind für jedes der besprochenen Materialien am Anfang neun physikalische Kennzahlen angegeben. Es ist wichtig zu wissen, dass die aufgeführten Werte stark von den Herstellbedingungen der Proben abhängig sind. So hat zum Beispiel ein geringer Anteil an Restporosität in der Probe einen Einfluss auf die Dichte, das Wärmeleitungsvermögen und die mechanischen Eigenschaften. Selbst dichte Proben weisen je nach vorhandenen Korngrößen Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften auf. Ein weiterer Faktor ist die Reinheit des verwendeten Pulvers. Die angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte für industriell verarbeitete Pulver. Es ist klar, dass unter hochoptimierten Laborbedingungen hergestellte Keramiken deutlich bessere Werte zeigen können.

Alle angegebenen Werte wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Bedeutung der Kennzahlen

Die folgenden Werte sind jeweils aufgeführt:

ρ Dichte
 E E Modul
 K_{IC} Bruchzähigkeit
 σ_B Biegebruchspannung
 m Weibullmodul
 Härte
 α Wärmeausdehnungskoeffizient
 λ Wärmeleitkoeffizient
 Schmelzpunkt

Quellen für die Kennzahlen sind:

- Technische keramische Werkstoffe, Deutscher Wirtschaftsdienst
- CRC Handbook of Chemistry and Physics

Pulverherstellung

Studierenden, die sich speziell für die Herstellung keramischer Pulver interessieren sei die Vorlesung "Herstellverfahren keramischer Rohstoffe" (Nr. 39-732), die jeweils im Wintersemester stattfindet, empfohlen.

3.1 Aluminiumoxid Al_2O_3

Am häufigsten wird Al_2O_3 (Englisch: Alumina) in seiner α -Modifikation, auch Korund genannt, verwendet. Die einkristalline Form von Al_2O_3 ist der Saphir (Merke: Das Saphir-Uhrglas ist kein Glas, sondern ein farbloser Einkristall!). Ist ein Saphir mit Chromoxid dotiert hat er eine tiefrote Farbe und heisst Rubin.

3.1.1 Kennzahlen

ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	E [GPa]	K_{IC} [MPa $\cdot\sqrt{m}$]	σ_B [MPa]	m [1]
3.98	400	3.4	400	10

Härte [HV10]	α [10^{-6} K^{-1}]	λ [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Schmelzp. [$^{\circ}\text{C}$]
2100	5.5-10	36 (RT)	2050

3.1.2 Struktur

α - Al_2O_3 hat rhomboedrische Kristallstruktur (Kristallklasse $\bar{3}$, gehört ins trigonale Kristallsystem).

Strukturdaten: $a=b=4.75 \text{ \AA}$, $c=12.99 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$

Die Sauerstoffanionen im Aluminiumoxid bilden dichtest besetzte Ebenen, welche hexagonal gestapelt sind (A-B-A-B). Die Kationen besetzen zwei Drittel der zwischen den Sauerstoffebenen vorhandenen Oktaederlücken. Die drei Möglichkeiten zwei Atome in drei Lückentypen zu verteilen ergeben drei verschiedene Typen von Kationenebenen, welche sich im Al_2O_3 regelmässig abwechseln.

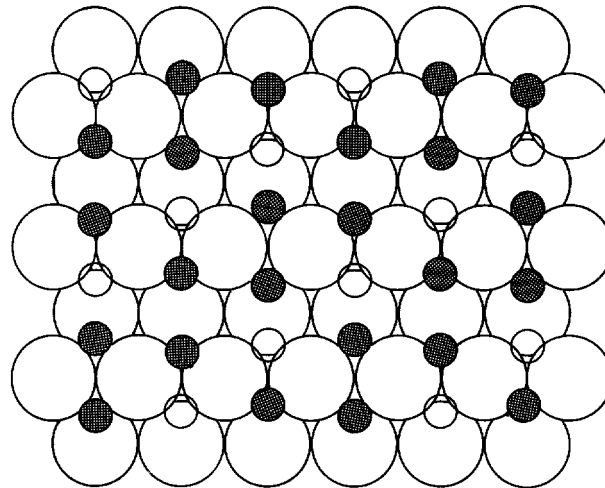


Bild 3-1: Struktur von Al_2O_3 , grosse Kreise entsprechen Sauerstoff, kleine schwarze Aluminium, kleine leere Kreise sind unbesetzte Oktaederlücken [1].

Die Aluminiumionen haben eine Koordinationszahl von 6, die Sauerstoffionen eine solche von 4.

Die Ionenradien betragen 0.53 \AA für Al^{3+} und 1.38 \AA für O^{2-} .

3.1.3 Pulverherstellung

Bauxit

Aluminiumoxid wird aus Bauxit – einem Sedimentgestein aus Oxiden und Hydroxyden von Aluminium und Eisen, sowie aus verschiedenen Silikaten – über den Bayer-Prozess (siehe Ingenieurkeramik II) extrahiert.

3.1.4 Modifikationen

Die Oxide und Hydroxyde des Aluminiums kommen in etlichen Formen vor. Diese sind aber bei Raumtemperatur alle metastabil und wandeln nach einer Wärmebehandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um. Einige der Umwandlungsreaktionen, zum Beispiel diejenige von Theta zu Alpha Aluminiumoxid, sind mit einer Volumenänderung verbunden, was die Verwendung dieser Modifikationen in der Formgebung einschränkt.

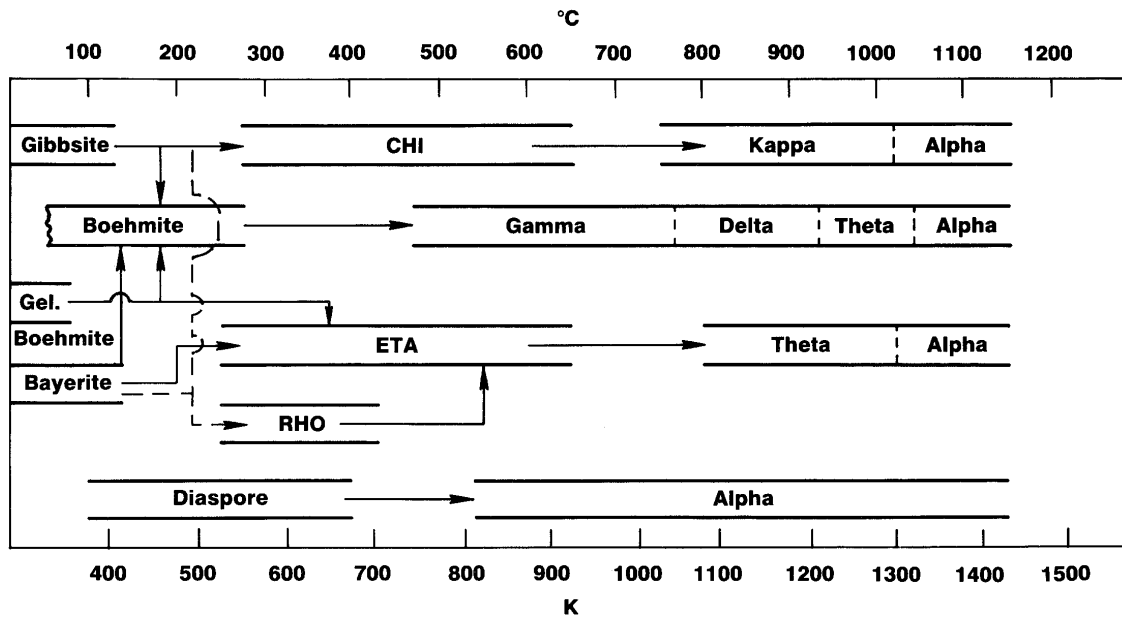


Bild 3-2: Umwandlungsschema von Aluminiumoxiden und Hydroxyden [4].

Böhmit

Böhmit ist das Aluminiumhydroxyd, welches sich mit der kleinsten Korngrösse herstellen lässt. Er dient deshalb als Ausgangspulver für feinkristalline keramische Bauteile.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Diese Modifikation lässt sich mit einer hohen spezifischen Oberfläche herstellen. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird deswegen unter anderem als Katalysatorträger eingesetzt.

Zirconia toughened Alumina ZTA

Durch Einlagerung von ZrO_2 -Teilchen in die Al_2O_3 Matrix ist es gelungen, die Zähigkeit von Aluminiumoxid zu verbessern. Der Verstärkungsmechanismus beruht auf der Energie aufzehrenden Phasenumwandlung des ZrO_2 von der tetragonalen in die monokline Gitterstruktur (Kapitel 4.2). So kann der K_{IC} von Al_2O_3 von $3.4 \text{ MPa}\sqrt{m}$ auf bis zu $5.1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ gesteigert werden. Das Ausmass der Verstärkungswirkung wird über den Phasenanteil und die Korngrösse des ZrO_2 gesteuert.

Zähigkeitssteigerung

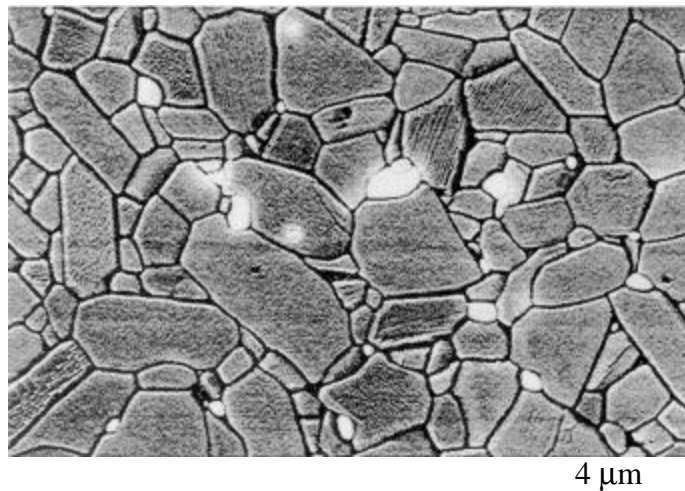


Bild 3-3: ZTA mit 4 Masse-% ZrO₂. Aufgrund des Massenkontrastes im REM erscheinen die ZrO₂ Körner hell [3].

3.1.5 Anwendungen

Die mengenmässig bedeutendste Anwendung von (allerdings qualitativ schlechtem) Al₂O₃ ist die Isolation von Zündkerzen für Verbrennungsmotoren.

Einatzgebiete für hochwertiges Aluminiumoxid sind

- Hüftgelenkskugeln oder andere medizinische Implantate
- Pumpenkolben für den Betrieb mit aggressiven oder abrasiven Medien
- Fadenführer für die Textilindustrie
- Hochtemperaturbauteile
- Chipträger



Bild 3-4: Hüftgelenkspfannen (links) und -kugeln (mitte) aus Aluminiumoxid. Ganz rechts sind Gelenkspfannen aus Polyethylen, dazwischen zwei verschiedene Schafttypen [5].

3.1.6 Literatur

- [1] L. D. Hart (ed.), Alumina Science and Technology Handbook,

- The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1990.
- [2] E. Dörre, H. Hübner, *Alumina*, Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [3] J. Kriegsmann (Hrsg.), *Technische keramische Werkstoffe*, Deutscher Wirtschaftsdienst.
- [4] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories, 1987.
- [5] Larry L. Hench, *Bioceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1705.

3.2 Zirkonoxid ZrO_2

Durch seine Fähigkeit die Energie eines laufenden Risses durch Phasenumwandlung aufzufangen ist Zirkonoxid dem Aluminiumoxid in den mechanischen Eigenschaften überlegen.

3.2.1 Kennzahlen

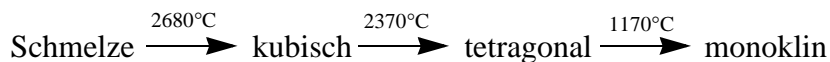
ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	E [GPa]	K_{IC} [MPa \sqrt{m}]	σ_B [MPa]	m [1]
5.89	200	6-10	60-1000	15-25

Härte [HV10]	α [$10^{-6} K^{-1}$]	λ [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Schmelzp. [°C]
1300	10	2	2680

3.2.2 Struktur

ZrO_2 zeichnet sich durch seine Polymorphie aus. Beim Abkühlen von reinem ZrO_2 aus der Schmelze kristallisieren die Körner zuerst kubisch, wandeln danach in eine tetragonale Phase um und verbleiben schließlich in einer monoklinen Tieftemperaturphase.

Polymorphie



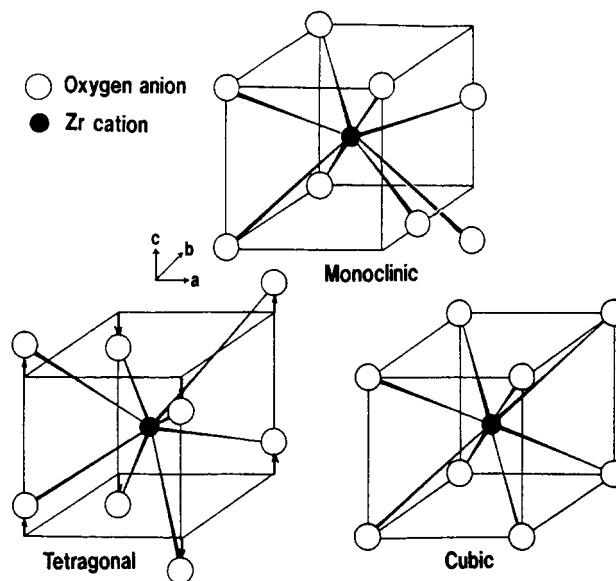


Bild 3-5: Die drei Phasen des Zirkonoxids [5].

Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterdaten [Å]	Dichte
Kubisch $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	F_{m3m}	$a = 5.124$	6.090 (berechnet)
Tetragonal $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$P4_2/nmc$	$a = 5.094$ $c = 5.177$	6.100 (berechnet)
Monoklin $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha=\gamma=90^\circ \beta > 90^\circ$	$P2_1/c$	$a = 5.156$ $b = 5.191$ $c = 5.304$ $\beta = 98.9^\circ$	5.830

Tabelle 3-2: Strukturdaten der Phasen von ZrO₂ [1].

Bei der Umwandlung kubisch-tetragonal erfolgt nur eine minimale Änderung der Gitterparameter. Bei der Umklappung von tetragonal zu monoklin ändert sich die Dichte hingegen signifikant.

Gitterumklappung

Die diffusionslose Umklappung von tetragonal zu monoklin ist mit einer Volumenzunahme von 3-5% verbunden. Diese Tatsache führt dazu, dass keine Bauteile aus undotiertem ZrO₂ hergestellt werden können, da diese bei der Gitterumklappung zerspringen würden. In den verwendeten Zirkonoxidpulvern muss verhindert werden, dass diese Phasenänderung im gesamten Bauteil eintritt. Erreicht wird dies durch Zugabe von Dotierelementen, vor allem Y₂O₃ aber auch CaO, MgO oder CeO₂. Diese Oxide verschieben die tetragonal-monoklin Umwandlung zu so tiefen Temperaturen, dass sie nicht mehr stört.

Die Umwandlung in die monokline Form in allen Körnern zu unterdrücken ist aber nicht erwünscht, denn gerade darauf beruhen die guten mechanischen Eigenschaften der Zirkonoxid-Strukturkeramik. Gezielt eingesetzt führt die Volumenzunahme zur hohen Zähigkeit von ZrO_2 . Im Folgenden sind die beiden zähigkeitssteigernden Mechanismen erklärt:

Umwandlungsverstärkung durch Mikrorissbildung

Verstärkungsmechanismen

Ein umwandelndes Korn führt durch seine Volumenzunahme im Umgebungsbereich zur Bildung von Mikrorissen. Trifft ein laufender Riss auf das Korn wird durch das Spannungsfeld das Mikrorissssystem aufgeweitet und absorbiert so die Rissenergie.

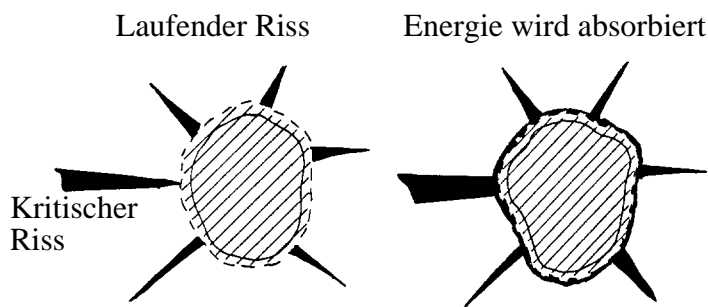


Bild 3-6: Die Energie eines laufenden Risses wird durch im Gefüge vorhandene Mikrorisse absorbiert [1].

Spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung

Wenn ein umwandlungswilliges Korn unter hohen Druckspannungen steht, kann die Phasenänderung nicht stattfinden. Nähert sich ein Riss diesem Korn vermindert der damit verbundene Spannungszustand den Druck auf das Korn und es wandelt spontan um. Die Volumenzunahme führt zu einer Aufweitung der Risspitze und damit zu einer Entschärfung des Risses.

Verläuft der Riss in geringem Abstand am tetragonalen Korn vorbei tritt ebenfalls ein entlastender Spannungszustand auf. Das Korn wandelt wiederum um und drückt so die Risspitze zu.

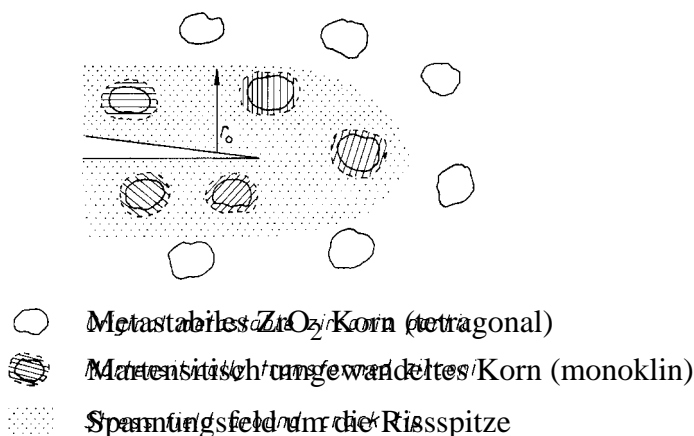


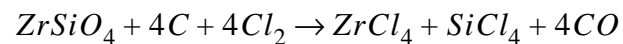
Bild 3-7: Spannungsinduzierte Umwandlung metastabiler ZrO_2 -Körner im Spannungsfeld eines Risses [1].

Die Spannungsumwandlung ist von der Korngrösse abhängig. Durch äusseren Druck wird in einem tetragonalen Korn ein monokliner Keim erzeugt. Damit der Keim spontan wachsen kann und das ganze Korn umklappt, muss der Keim eine kritische Grösse erreichen. Ist die Korngrösse im Gefüge kleiner als diese kritische Keimgrösse, kann das Korn nicht umklappen. Das ideale Gefüge ist deshalb möglichst fein, aber grösser als die kritische Keimgrösse. Gesteuert wird die Korngrösse über die Dotierelemente zur Phasenstabilisierung.

3.2.3 Pulverherstellung

Das reine Zirkonoxidmineral Baddeleyit (ZrO_2 mit einem hohen Anteil Hf-Verunreinigungen) wird nur in Südafrika und Russland abgebaut. Der Rest der ZrO_2 Weltproduktion wird aus dem Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) gewonnen. Es besteht aus 67.1Gew.-% Zirkonoxid und zu 32.9Gew.-% aus Siliziumoxid.

Um ZrO_2 zu extrahieren lässt man Zirkon mit Chlorgas reagieren:



Die beiden Tetrachloride werden anschliessend durch Destillation voneinander getrennt. $ZrCl_4$ siedet bei 150-180 °C, $SiCl_4$ schon bei -10 °C. Durch Hydrolyse geht anschliessend $ZrCl_4$ in Zirkoniumoxichlorid $ZrOCl_2$ über, das beim Kalzinieren zu ZrO_2 und HCl reagiert.

Weitere Herstellungsmethoden werden in Ingenieurkeramik II vorgestellt.

3.2.4 Modifikationen

Die gebräuchlichen Zirkonoxidmodifikationen unterscheiden sich in ihrer Phasenzusammensetzung, hervorgerufen durch unterschiedliche Gehalte an Dotierelementen. Im Folgenden sind die Yttriumoxidgehalte angegeben, da Yttrium, im Vergleich mit den anderen stabilisierenden Oxiden, das feinkörnigste (und somit mechanisch hochwertigste) Gefüge ergibt.

In der Feuerfestindustrie wird mit MgO stabilisiert, da dies die beste Thermoschockbeständigkeit ergibt. MgO führt jedoch zu Riesenkornwachstum, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes auswirkt.

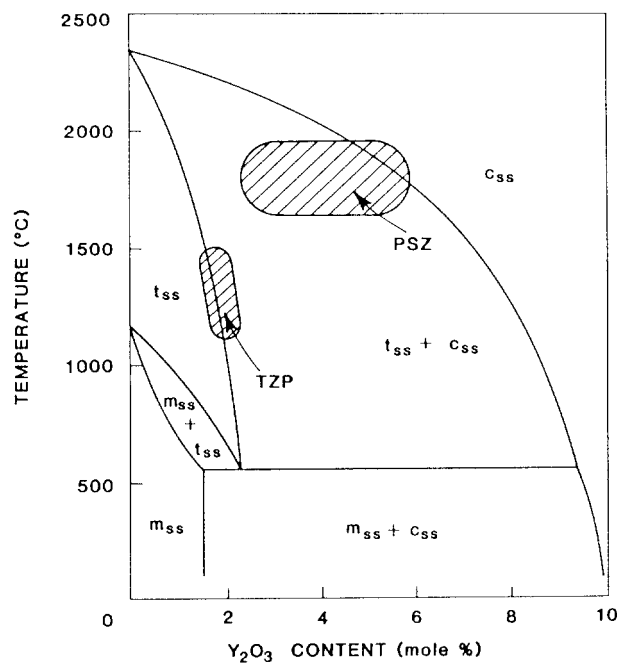


Bild 3-8: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [3].

3.2.4.1 Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)

TZP enthält ungefähr 3 mol-% Yttriumoxid, dadurch wird die Umwandlungstemperatur von tetragonal zu monoklin auf etwa 500 °C verschoben. Bei dieser tiefen Temperatur findet die Gitterumklappung aus kinetischen Gründen nicht mehr statt.

Bei 3 mol-% Massegehalt ist die kornwachstumshemmende Wirkung von Yttriumoxid am grössten.

TZP: 3 % Y_2O_3

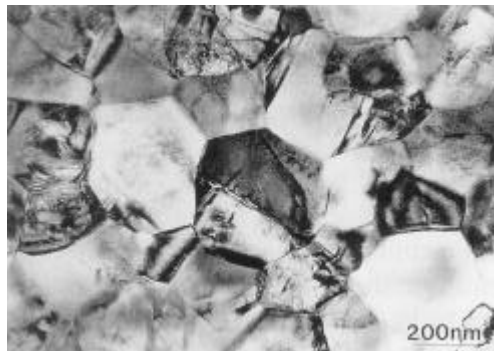


Bild 3-9: TEM-Aufnahme von yttriumstabilisiertem TZP [3].

3.2.4.2 Partial Stabilized Zirconia (PSZ)

PSZ besteht aus einer kubischen Matrix mit tetragonalen ZrO_2 Einschlüssen, die spannungsinduziert zur monoklinen Phase transformieren können.

Je nach erwünschtem Phasengehalt werden zwischen 3-8% Y_2O_3 zudosiert. Da die Umwandlung kubisch - monoklin diffusionsgesteuert ist, findet sie praktisch nicht statt. Das Gefüge wird beim Sintern so eingestellt, dass möglichst viele tetragonale Ausscheidungen in einer kubischen Matrix eingelagert sind.

PSZ: 3-8 % Y_2O_3

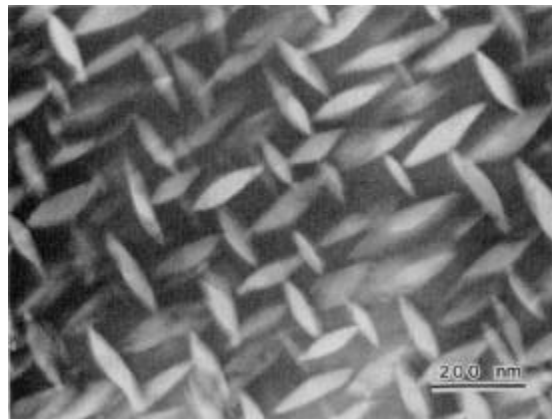


Bild 3-10: PSZ - Tetragonale Ausscheidungen in einer kubischen Matrix [4].

FSZ: 8 % Y_2O_3

3.2.4.3 Fully Stabilized Zirconia (FSZ)

Durch Zugabe von 8 mol-% Y_2O_3 wird die kubische Struktur bis auf Raumtemperatur stabilisiert. Weil vierwertiges Zirkon durch dreiwertiges Yttrium ersetzt wird, enthält FSZ eine signifikante Anzahl Sauerstoffleerstellen (die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist halb so gross wie die Konzentration der Yttriumionen) um die Ladungsneutralität des Gitters zu erhalten. Über diese Leerstellen können nun Sauerstoffionen wandern, das Material ist als Sauerstoffsonde (zum Beispiel als λ -Sonde in Autos) einsetzbar.

FSZ ist also keine Struktur- sondern eine Funktionskeramik. Seine Eigenschaften werden in der Vorlesung Keramik III eingehend besprochen.

3.2.5 Anwendungen

Zirkonoxid wird überall dort eingesetzt, wo ein keramischer Werkstoff mit guter Zähigkeit verlangt wird, zum Beispiel bei Ziehmatrizen für die Drahtherstellung oder bei Kolbeneinsätzen für Verbrennungsmotoren.

Die Anwendungen von FSZ werden im Skript Keramik III beschrieben.

3.2.6 Literatur

- [1] R. Stevens, An Introduction to Zirconia; Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron Ltd, Ed. 2, 1986.
- [2] L. Michalowski (Hrsg.), Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig und Stuttgart, 1994.
- [3] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Krauer (Eds.), Materials Science and Technology, Vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, VCH Weinheim, 1994.
- [4] A. Heuer, M. Rühle, On the nucleation of the martensitic transformation in Zirconia (ZrO_2), Acta Metallurgica **33** (1985) 2101.
- [5] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura, Structural changes of ZrO_2 - CeO_2 solid solutions

around the monoclinic-tetragonal phase boundary. Physical Review B, **51** (1995) 13, 8018-8025.

3.3 Siliziumcarbid SiC

Hochreines Siliziumcarbid ist farblos, die technischen Produkte sind durch Restkohlenstoff grünlich bis schwarz gefärbt. SiC kommt nicht natürlich vor, es muss künstlich hergestellt werden.

Aufgrund seiner kovalenten Bindung ist SiC ein guter Wärmeleiter bei gleichzeitig geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Reines SiC ist ein Isolator, kann aber durch Dotierung mit Al p-leitend oder mit N n-leitend gemacht werden.

SiC ist chemisch äusserst beständig, weder siedende Säuren noch Basen können es korrodieren. Es wird lediglich von basischen Schmelzen sowie von Chlor- und Schwefelgas bei hohen Temperaturen angegriffen.

Bei hohen Temperaturen wird SiC an Luft oxydiert.

SiC kann nur künstlich hergestellt werden

3.3.1 Kennzahlen

ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	E [GPa]	K_{IC} [MPa $\cdot\sqrt{m}$]	σ_B [MPa]	m [1]
3.2	370	3.5	390	13

Härte [HV10]	α [$10^{-6} K^{-1}$]	λ [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Zersetzung [°C]
9500	4.3	100	2300

3.3.2 Struktur

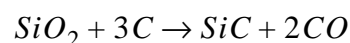
Bei SiC tritt Polytypie auf. β -SiC hat eine kfz Struktur vom Zinkblendetyp. Daneben gibt es eine Vielzahl möglicher Modifikationen mit ungeordneter Abfolge von Bereichen mit kfz und hexagonaler (Wurzitstruktur) Stapelung, sie alle sind unter dem Begriff α -SiC zusammengefasst.

β -SiC ist metastabil, es wandelt sich oberhalb von 1600 °C in einen α -Typ um.

3.3.3 Pulverherstellung

Der grösste Teil der Weltproduktion erfolgt nach dem Acheson-Verfahren, welches 1891 vom gleichnamigen Herrn erfunden wurde. Dabei reagiert Quarzsand mit Petrolkoks bei etwa 2400 °C gemäss

Acheson



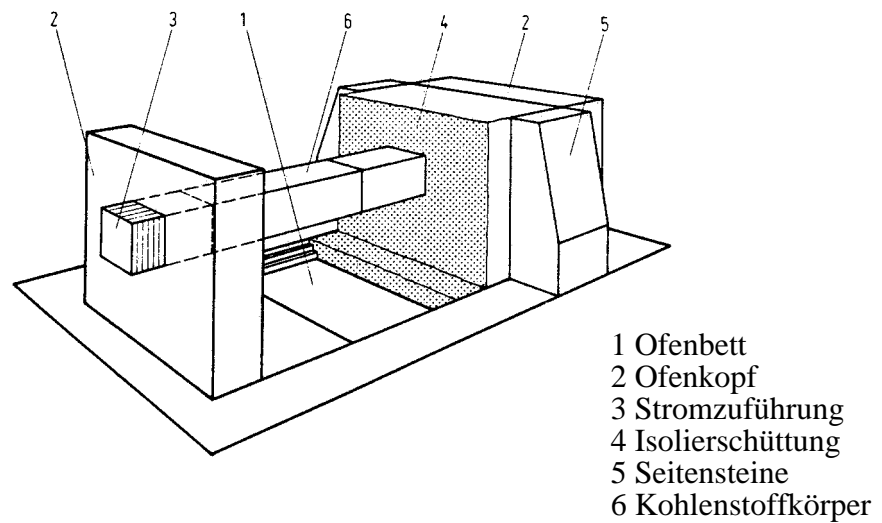


Bild 3-11: Acheson-Ofen vor der Zugabe des Petrolkoks.

Bei der industriellen Herstellung von SiC wird um einen Graphitkern, der als Elektrode dient, eine Schüttung aus Quarz und Petrolkoks angehäuft. Ein starker Strom, der durch diesen Kern fließt erhitzt die Schüttung und initiiert die Reaktion. Im Verlauf der Reaktion wachsen sowohl die SiC-Schicht als auch der Graphitkern radial nach aussen. Nach dem Ofenlauf wird das in der Mittelschicht angereicherte SiC aussortiert, gemahlen und gewaschen. Restquarz und Graphit können wiederverwendet werden. Das durch den Achesonprozess hergestellte Pulver hat Teilchengrößen von 0.3-1 µm und ist mit bis zu 0.5 Gew-% Sauerstoff verunreinigt.

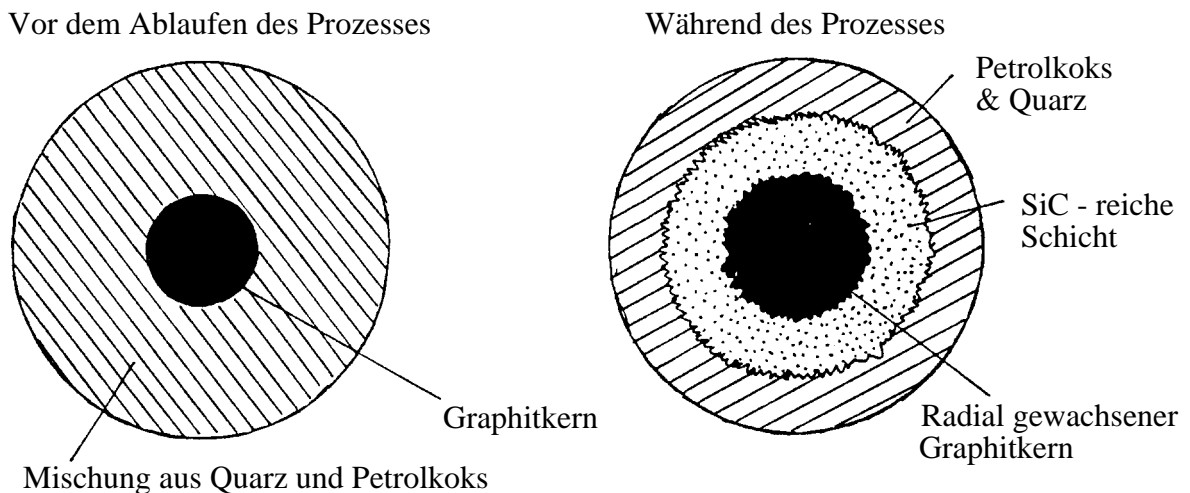
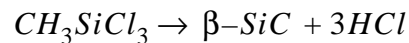


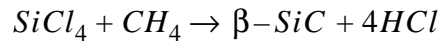
Bild 3-12: Querschnitt durch einen Acheson-Ofen vor und nach dem Ablafen der Reaktion.

Dieses kostengünstige Herstellverfahren war lange Zeit das einzige bekannte. Es hat den Nachteil, dass es relativ grobkristalline Körner liefert, die beim Sintern keine dichten Körper liefern. Dies ist der Grund, dass SiC erst nach der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren als Werkstoff für Hochleistungskeramiken relevant geworden ist.

Beispiele für solche Herstellverfahren sind etwa die Pyrolyse von Methyltrichlorsilan



oder Gasphasenreaktionen, wie



Diese Methoden sind aber alle recht teuer und umweltbelastend, dafür liefern sie um den Faktor 10 feinere Pulver als das Acheson-Verfahren.

3.3.4 Modifikationen

Die Triebkraft für den Sinterprozess ist die Abnahme der Oberflächenenergie des Pulverhaufwerks. Hindernd wirkt die Korngrenzenenergie, die dabei überwunden werden muss. Beim SiC sind die beiden Energiebeträge praktisch gleich gross, die Triebkraft fürs Sintern ist deshalb sehr klein (in Ingenieurkeramik II wird genauer auf den Sinterprozess eingegangen). Ein Grünling aus reinem SiC sintert überhaupt nicht. Es gibt aber verschiedene Möglichkeiten, um doch zu einem dichten SiC-Körper zu gelangen:

3.3.4.1 Hot Pressed SiC (HPSiC)

Durch Aufbringen eines grossen äusseren Druckes wird der Grünkörper in einer Graphitform während des Sinterprozesses zum Verdichten gezwungen. Auf diese Weise lassen sich Bauteile mit 98% der theoretischen Dichte herstellen.

HPSiC: Fast dicht

3.3.4.2 Sintered SiC (SSiC)

1975 entdeckte S. Prochazka bei General Electric, dass feines SiC Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 15 bis 25 m²/g durch Zugabe von etwa 1% Bor und Kohlenstoff bis auf eine Dichte von 99% verdichtet werden kann. Dieser Werkstoff zeigt ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften, ist aber sehr spröde. Er erklärte das damit, dass Bor die Korngrenzenenergie senkt und der Kohlenstoff die Oberflächenenergie durch Reduktion der Oxidschicht erhöht. Somit wird die Triebkraft für den Sinterprozess geschaffen.

SSiC: Dicht dank Glasphase

Mit Al₂O₃-Zusätzen kann SiC ebenfalls dicht gesintert werden, es bildet sich jedoch in den Korngrenzen eine Glasphase. Dadurch weist der Werkstoff schlechtere Hochtemperatureigenschaften auf (Kriechen).

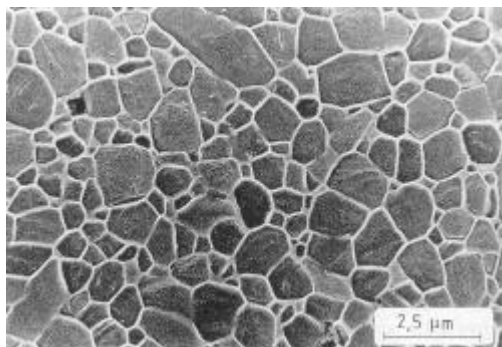


Bild 3-13: Flüssigphasengesintertes SiC, geätzt. Die Korngrenzen-glasphase erscheint hell [2].

3.3.4.3 Reaction Sintered SiC (RSiC)

RSiC: Sehr porös

Poröses SiC kann hergestellt werden, indem ein Schlicker mit bimodaler SiC-Korngrößenverteilung mit Zusätzen von freiem Si und Kohlenstoff vergossen wird. Danach wird das Bauteil bei sehr hohen Temperaturen gesintert. Durch Neubildung von SiC aus Si und C werden die Körner miteinander verbunden. Die Porosität beträgt 20 - 30 %. Dieser SiC-Typ wird wegen seiner hohen Festigkeit bis 1450 °C vor allem im Ofenbau verwendet.

3.3.4.4 Silicon infiltrated SiC (SiSiC)

SiSiC: Dicht dank metallischen Si

Aus einem offenporigen SiC Körper kann man ein dichtes Bauteil herstellen indem man die Poren mit metallischem Silizium füllt. Das geschieht durch Tauchen der porösen Körper in einer Siliziumschmelze.

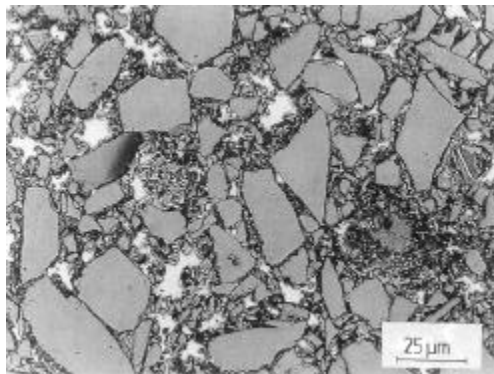


Bild 3-14: SiSiC, das metallische Silizium in den Kornzwischenräumen und Poren erscheint hell [2].

Die Warmfestigkeit von SiSiC ist natürlich die von metallischem Silizium (Schmelzpunkt von metallischem Si: 1412 °C).

3.3.4.5 Heissisostatisch gepresstes SiC (HIPSiC)

HIPSiC: Dicht

Zur Nachverdichtung von SiC mit geschlossener Porosität wird dieses bei 1900 °C mit Drücken zwischen 100 bis 200 MPa unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre heissisostatisch gepresst.

	RSiC	SiSiC	SSiC	HPSiC	HIPSiC
Dichte [g/cm^3]	2.5-2.9	3.10	3.15	3.20	3.21
Biegefestigkeit [MPa]	80-100	400	500	600-700	600-700
E-Modul [GPa]	240	370	390	420	450
K_{IC} [$\text{MPa}\sqrt{m}$]	-	3-4	4-5	5-6	5-6
Weibullmodul [1]	-	10	10	10	10-15
Wärmeleitfähigkeit [$\frac{W}{m \cdot K}$]	-	120	70	90	90-120
Wärmedehnung [10^{-6}K^{-1}]	4.5	4.4	4.5	4.6	4.5
Elektrischer Widerstand [$\frac{\Omega}{cm}$]	10^{11}	10	10^3	10^5	10^5
Offene Porosität [%]	25	0	1	0	0
Obere Anwendungstemp. [$^{\circ}\text{C}$]	2000	1400	1700	1300	1300

Tabelle 3-3: Vergleich der verschiedenen SiC Modifikationen [1].

3.3.5 Anwendungen

Qualitativ schlechtes SiC wird in der Rohstahlherstellung zur Desoxydation der Schmelze und zur Kornfeinung des Stahles in hohen Tonnen verbraucht.

SiC mittlerer Qualität benutzt die Schleifmittelindustrie zur Herstellung von Schleifpapier und -scheiben sowie von Läppsuspensionen.

Hochwertiges SiC wird als Keramikwerkstoff überall dort eingesetzt, wo bei hohen Temperaturen hohe mechanische Anforderungen gestellt werden oder wo gute Wärmeleitfähigkeit gefordert wird. Ein Beispiel für letzteres ist ein Wärmetauscher, der in aggressiven Medien arbeitet. ausserdem wird SiC für Heizelemente in Hochtemperaturöfen verwendet.

3.3.6 Literatur

- [1] L. Michalowski (Hrsg.), Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig und Stuttgart, 1994.
- [2] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Krauer (Eds.), Materials Science and Technology, Vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, VCH Weinheim, 1994.

3.4 Siliziumnitrid Si_3N_4

Siliziumnitrid ist, wie das im vorhergehenden Kapitel besprochene Siliziumkarbid, ein künstlich hergestelltes Material. Der Bindungscharakter ist zu zirka 70% kovalent.

Si_3N_4 kann nur künstlich hergestellt werden

Si_3N_4 zeichnet sich aus durch hohe Bruchfestigkeit, gute Bruchzähigkeit, extrem hohe elektrische Durchschlagfestigkeit, Oxidationsbeständigkeit bis 1200 °C und gute tribologische Eigenschaften.

3.4.1 Kennzahlen (für HPSi_3N_4)

ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	E [GPa]	K_{IC} [MPa $\cdot\sqrt{m}$]	σ_B [MPa]	m [1]
3.2	300	7	900	15

Härte [HV10]	α [10^{-6} K^{-1}]	λ [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Zersetzung [°C]
1500	3.1	25	1900

3.4.2 Struktur

Si_3N_4 tritt in einer metastabilen α - und einer stabilen β -Modifikation auf. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der Stapelfolge der Ebenen aus SiN_4 - Tetraedern in der hexagonalen Elementarzelle. Für β - Si_3N_4 ergibt sich eine Stapelfolge ABAB und für α - Si_3N_4 eine solche von ABCDABCD. Ergebnis dieser Anordnung von Schichten ist die Ausbildung von Kanälen entlang der z-Achse im β - Si_3N_4 . In der Struktur des α - Si_3N_4 bilden sich anstelle der Kanäle einzelne Hohlräume. Dadurch lässt sich der um mehrere Größenordnungen tiefere Diffusionskoeffizient der α -Modifikation erklären.

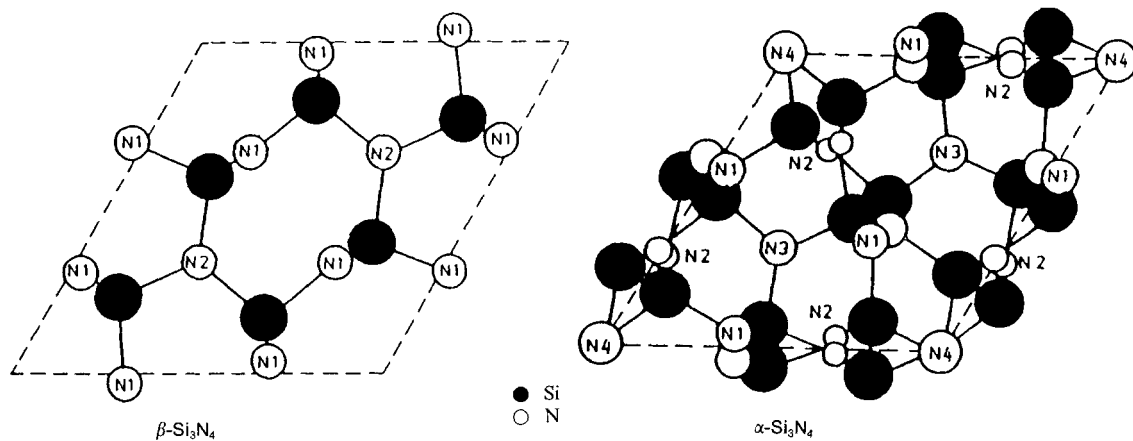


Bild 3-15: Struktur von α - und β - Si_3N_4 [1].

	β - Si_3N_4	α - Si_3N_4
Kristallsystem	hexagonal	trigonal (gleiche Achsenbedingungen wie hexagonal, aber höhere Symmetrie)
Raumgruppe	P 6 ₃ /m	P 31c
Gitterparameter [Å]	a = 7.61 c = 2.91	a = 7.76 c = 5.62
Dichte (berechnet)	3.192	3.183
N-Selbstdiffusion bei 1450 °C [cm ² s ⁻¹]	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁹

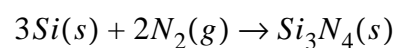
Tabelle 3-4: Strukturdaten der Phasen von Si_3N_4 [1].

3.4.3 Pulverherstellung

Siliziumnitrid wird hauptsächlich nach den folgenden drei Verfahren hergestellt:

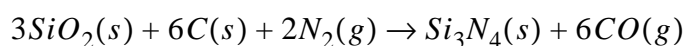
3.4.3.1 Direktnitridierung von Si

Nach diesem Verfahren wird das meiste Pulver hergestellt. Die Reaktion ist stark exotherm



3.4.3.2 Reduktionsnitridation (Carbothermische Nitridation)

Feines SiO_2 -Pulver wird mit Kohlenstoff unter Stickstoffatmosphäre reduziert. Der Reaktionsmechanismus ist



Der als Verunreinigung im Gefüge bleibende Kohlenstoff wirkt sich negativ auf die Sinterereigenschaften von reduktionsnitridiertem Si_3N_4 aus.

3.4.3.3 Silizium-Diimid-Route

Um Pulver höchster Reinheit herzustellen wird Siliziumtetrachlorid in organischen Lösungsmitteln unter Zugabe von flüssigem Ammoniak zu Si_3N_4 umgewandelt.

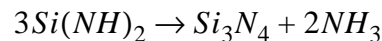
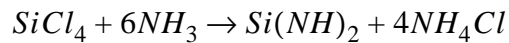


Bild 3-16: Geätzte Bruchfläche eines Bauteils aus SSN [2].

3.4.4 Modifikationen

Bei der Verdichtung von Si_3N_4 gilt dasselbe wie für SiC: Die Triebkraft für das Sintern ist gering, bedingt durch den hohen kovalenten Bindungsanteil.

Wegen der Zersetzung von Si_3N_4 ab 1900 °C kann zudem nicht so hoch gesintert werden. Deshalb gibt man Sinterhilfsmittel (meist Oxide) zu, die mit dem auf der Pulveroberfläche immer vorhandenen SiO_2 und dem Si_3N_4 eine Flüssigphase bilden. Der Stofftransport beim Sintern geschieht dann über diese Flüssigphase (siehe Kapitel "Sintern" im Skript Keramik II).

3.4.4.1 Hot Pressed Si_3N_4 (HPSN)

HPSN: Fast dicht
dank Glasphase

Siliziumnitridpulver wird mit Sinterhilfsmitteln (1-3% MgO) vermischt und bei 1750-1800 °C bei Drücken von 15 - 30 MPa heissgepresst. Dabei entsteht ein Sinterkörper aus $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mit 97-99% der theoretischen Dichte. Durch den MgO-Zusatz bildet sich eine Korngrenzenglasphase. Diese verringert die Warmfestigkeit von HPSN empfindlich.

3.4.4.2 Sintered Si_3N_4 (SSN)

SSN: Fast dicht
dank Glasphase

Hier wird drucklos unter Stickstoffatmosphäre, dafür mit höherem Gehalt an Sinterhilfsmitteln (~5%) längere Zeit bei 1500 °C gehalten und anschließend kurz bis 1750 °C aufgeheizt. Die durch die Flüssigphase induzierten Kapillarkräfte ziehen das Bauteil zusammen und führen zu einem Sinterkörper mit <5% Restporosität. Die Warmfestigkeit von

SSN entspricht derjenigen von HPSN.

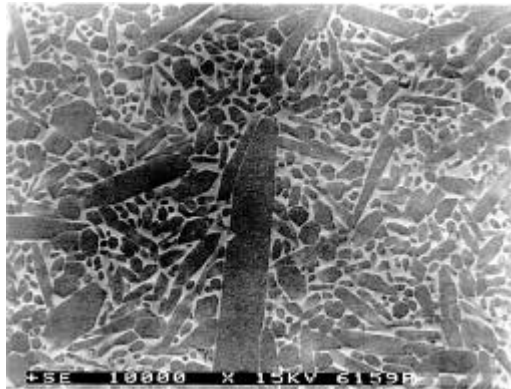


Bild 3-17: Schliff aus SSN. Die hellen Bereiche stellen die oxidnitridische Glasphase dar [1].

3.4.4.3 Reaction Bonded Si_3N_4 (RBSN)

Feines Siliziumpulver wird bei 1200-1400 °C mit N_2 oder NH_3 umgesetzt.

RBSN: Porös, keine Schwindung

Diese Methode hat den Vorteil, dass dabei die äusseren Dimensionen des Bauteils erhalten bleiben, es tritt keine Sinterschwindung auf. Die so hergestellten Körper werden aber nicht dicht, sie haben eine Porosität von 15-35 %.

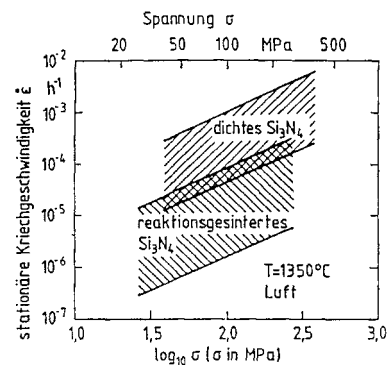


Bild 3-18: Kriechgeschwindigkeiten als Funktion der Spannung [1].

3.4.4.4 Vergleich der Sintermethoden für Si_3N_4

	RBSN	SSN	HPSN
Rel. Dichte [%]	65-85	95-100	98-100
Biegefestigkeit bei RT [MPa]	200-350	700-1400	700-1500
K_{IC} [MPa $\sqrt{\text{m}}$]	1.5-3	5-10	5-10
Härte [GPa]	5-10	14-18	14-18
Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}\right]$	4-15	20-40	20-40
Wärmedehnung [10^{-6}K^{-1}]	2.5-3.0	2.5-3.8	2.5-3.8

Tabelle 3-5: Vergleich der verschiedenen Si_3N_4 Modifikationen [1].

3.4.5 Anwendungen

Siliziumnitrid wird als Hochtemperaturkonstruktionswerkstoff, zum Beispiel für Hochtemperaturwälzlager, und als Isolierwerkstoff für die Mikroelektronik verwendet.

3.4.6 Literatur

- [1] L. Michalowski (Hrsg.), Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig und Stuttgart, 1994.
- [2] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Krauer (Eds.), Materials Science and Technology, Vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, VCH Weinheim, 1994.

3.5 Weitere Strukturkeramiken

Nebst den vier eingehend besprochenen Hauptvertretern gibt es noch weitere technisch relevante strukturkeramische Werkstoffe. In ganz speziellen Anwendungsnischen haben sich die Folgenden etabliert:

- Bornitrid BN
BN kommt wie Kohlenstoff in zwei Modifikationen vor. Die diamantähnliche Hochdruckform ist nach Diamant der zweithärteste existierende Werkstoff. Er wird als Schneidwerkstoff verwendet. Die graphitähnliche Niederdruckform wird wegen ihrer chemischen Beständigkeit und ihrer guten Wärmeleitfähigkeit als Tiegelwerkstoff-

off eingesetzt.

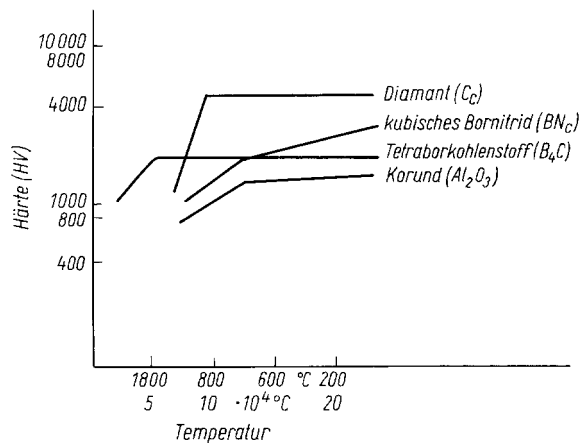


Bild 3-19: Härteverlauf über die Temperatur [1].

- Borcarbid B₄C
Borcarbid hat eine ausgesprochen gute Warmhärte, ab 1000 °C ist es härter als Diamant, kann aber nur unter Edelgasatmosphäre eingesetzt werden (N₂-Atmosphäre geht nicht -> Bildung von BN).
- Wolframcarbid WC
Wird als Hartphase für Zerspanungswerkzeuge verwendet. "Hartmetall" besteht aus Wolframcarbidkörnern, die in eine Kobaltmatrix eingebettet sind.



Bild 3-20: Wolframcarbidkörner in einer Kobaltmatrix [1].

Ein weiterer wichtiger anorganisch-nichtmetallischer Werkstoff ist Kohlenstoff. In Form von Diamant wird er zur Bearbeitung von Werkstoffen hoher Härte eingesetzt. Graphit wird als Ofenauskleidung und Formenmaterial für Hochtemperaturprozesse verwendet, allerdings ist seine Anwendung auf reduzierende Umgebung beschränkt, da er sonst oxidiert wird. Kohlenstofffasern werden für Faserverbundwerkstoffe verwendet. Genauer gehen die Vorlesungen Nr. 39-610 'Verbundwerkstoffe' und Nr. 39-605 'Grundlagen zum Bemessen von Kunststoffbauteilen' auf Faserverbundwerkstoffe ein.

3.5.1 Literatur

- [1] L. Michalowski (Hrsg.), Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig und Stuttgart, 1994.

Kap.4

Mechanische Eigenschaften

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die bruchmechanischen Grundlagen erläutert werden die notwendig sind, um das spröde Verhalten von Keramik zu erklären. Dazu sollen die Einsatzgrenzen von Keramik aufgezeigt, Messmethoden erläutert und Ursachen für diese Verhalten beschrieben werden.

4.2 Festigkeit von spröden Materialien

In Kapitel 2 wurde gezeigt dass die Stärke einer Bindung die Festigkeit eines Körpers bestimmt. Versucht man nun aber die Festigkeit einer Keramik zu messen so stellt man sehr bald fest dass die *realen* Festigkeiten weit unterhalb der theoretisch ermittelten aus den Bindungsenergien liegt.

Anfang des Jahrhunderts wurde entdeckt dass Fehler im Material die Festigkeit stark herabsetzen. Es zeigte sich, dass wenn ein Riss in dem

Material vorhanden ist und von aussen eine Spannung aufgebracht wird, sich die Spannung an der Rissspitze konzentriert.

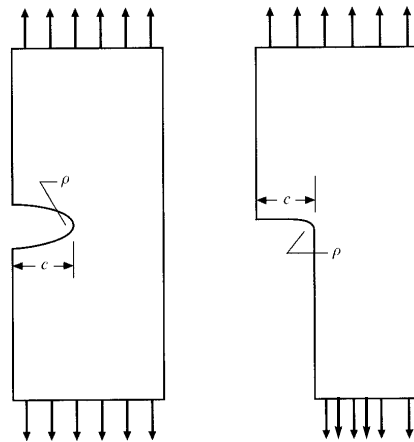


Bild 4-1: Spannungskonzentration an Rissspitzen (ρ =Radius der Rissspitze)

Energiekriterium zur Rissausbreitung

1920 hat *Griffith* einen Ansatz gefunden, um den Einfluss der Fehler zu beschreiben. Er ging dabei von einem Energiegleichgewicht an der Rissspitze aus, die in einem System mit Riss vorhanden ist und berechnete die Spannung an dem Riss.

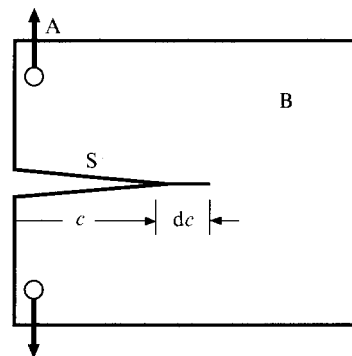


Bild 4-2: Modell für den Griffith-Ansatz

Betrachtet man nun die Energie die mit der Schaffung eines neuen Risses in Verbindung gebracht werden kann, wird zwischen *mechanischer Energie* (U_M) und *Oberflächenenergie* (U_S) unterschieden. Die mechanische Energie wiederum besteht aus der im Körper *elastisch gespeicherten Energie* (U_E) und der *potentiellen Energie* (U_A) der von aussen aufbrachten Kraft.

$$U = U_M + U_S = U_E + U_A + U_S$$

Bei einer Vergrößerung des Risses nimmt, bei gleichbleibender Last, die mechanische Energie ab ($dU_M/dc < 0$) und fördert so das Risswachstum. Die Oberflächen die neu geschaffen werden erhöhen die Oberflächenenergie was die Rissausbreitung behindert ($dU_S/dc > 0$). Griffith betrachtet nun den Fall, dass die Änderung der Gesamtenergie in Abhängigkeit des Risswachstums gleich Null ist ($dU/dc = 0$).

Aus der linear elastischen Theorie kann man die mechanische Energie des Systems unter konstanter Belastung mit

$$U_M = \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E'}$$

bestimmen (c ist dabei die Risslänge, σ_A die aussen angelegte Last und E' der E-Modul in der Rissebene). Die Energie, die benötigt wird, um neue Oberflächen zu schaffen, hängt dagegen linear von der Risslänge c ab:

$$U_S = 4c\gamma$$

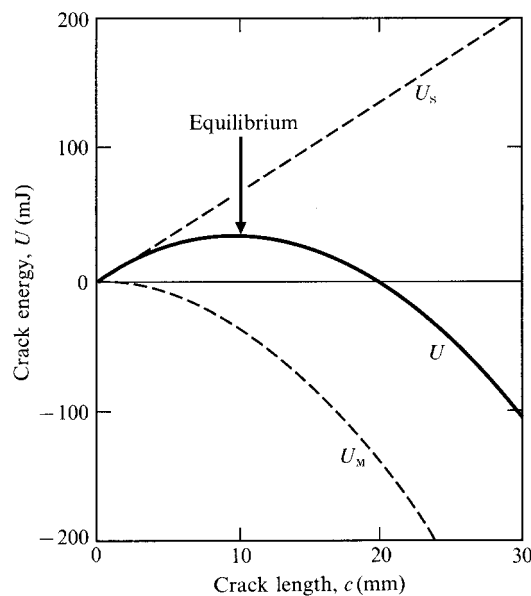


Bild 4-3: Energien bei Rissausbreitung unter konstanter Last

Die Gesamtenergie bei einer gegebenen Risslänge ist dann bestimmt durch:

$$U(c) = -\frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E'} + 4c\gamma$$

Leitet man diese Gleichung nach der Risslänge ab um das Gleichgewichtskriterium zu erfüllen, erhält man

$$0 = \frac{-2\pi c \sigma_A^2}{E'} + 4\gamma$$

Setzt man für σ_A die kritische Spannung ein (z.B. aus Biegebruch Versuchen), bei der das Bauteil versagt, kann man nun die Fehlergrösse bestimmen, die bei dieser kritischen Spannung zum Versagen geführt hat. Zu jeder Spannung gehört also eine kritische Fehlergrösse die zum Versagen führt, bzw. zu jedem Fehler gehört eine kritische Spannung bei der das Bauteil zerbricht:

$$\sigma_F = \left(\frac{2 \cdot E' \gamma}{\pi c_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Griffith-Gleichung

Dies ist die wichtige *Griffith-Gleichung*. Sie beschreibt wie die Festigkeit σ_F von der Grösse c_0 eines Fehlers abhängt. Sieht man sich diese Gleichung für die Fehlergrösse im Gleichgewichtsfall an, dann wird deutlich, dass für äussere Lasten $\sigma_A < \sigma_F$ der Riss nicht grösser wird und für Lasten $\sigma_A > \sigma_F$ spontan ohne zu stoppen weiterläuft.

Mit der Griffith Beziehung kann man auch die theoretische Festigkeit von Materialien abschätzen. Nimmt man als Fehlergrösse den Abstand a_0 zwischen zwei Atomen an, dann erhält man die Festigkeit, die nur durch die Bindungen der Atome bestimmt wird.

Theoretische Festigkeit

$$\sigma_{th} = \left(\frac{2 \cdot E' \gamma}{\pi a_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Griffith leitete aus seinen Betrachtungen ab, dass die theoretische Festigkeit nur durch die Stärke der Bindungen bestimmt sei und im Bereich von etwa 1/10 des E-Moduls liegt.

4.3 Spannungsintensitätsfaktor K_I

Mit der Griffithgleichung lässt sich die Festigkeit eines Bauteils nur vorhersagen, wenn man den grössten Fehler des Bauteils kennt. Da dies aber nicht der Fall ist, benötigt man eine andere Möglichkeit die Festigkeit zu beschreiben. Idealerweise so, dass sie nur durch Materialeigenschaften beschrieben wird.

Eine andere Art die Vorgänge an einer Risspitze zu betrachten entwickelte Irwin 1958. Sieht man sich einen Riss an, so konzentrieren sich die Spannungen, die zum Versagen des Materials führen direkt vor der Spitze des Risses. Diese Spannungsüberhöhung lässt sich mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktor beschreiben.

Dazu muss man aber erst einmal die Art der Rissfortpflanzung beschreiben. Man unterscheidet drei verschiedene Arten der Rissausbreitung.

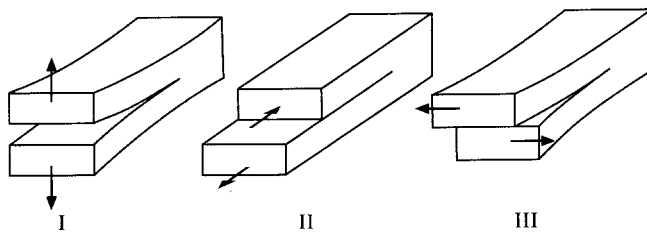


Bild 4-4: Rissausbreitungsmoden:
 Modus I: Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene
 Modus II: Scherbeanspruchung in Rissrichtung
 Modus III: Scherbeanspruchung quer zur Rissrichtung

Modus I ist derjenige der für die Betrachtung der Rissausbreitung am wichtigsten ist. Ein Riss versucht immer senkrecht zur maximalen Spannung weiter zu laufen um die Scherspannungen zu minimieren. Deswegen ist der Modus I die bestimmende Art wie ein Riss beeinflusst wird und damit Versagensbestimmend. Darum ist es für eine einfache Betrachtung des Spannungsfeldes nicht notwendig Modus II und Modus III zu berücksichtigen.

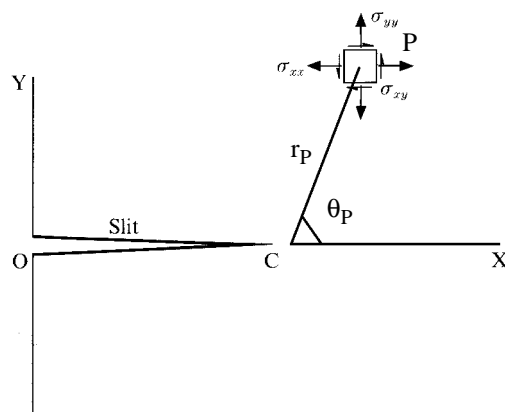


Bild 4-5: Spannungsfeld nach Irwin an der Risspitze mit Koordinatensystem.

Irwin-Kriterium

Irwin betrachtete nun die Spannungen in einem Punkt P vor der Rissspitze in Abhängigkeit von der Entfernung und der Richtung. Er erhielt dann:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}_P = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \cdot \left\{ 1 - \sin\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta_P}{2}\right) \right\} \\ \cos\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \cdot \left\{ 1 + \sin\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta_P}{2}\right) \right\} \\ \sin\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\theta_P}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{3\theta_P}{2}\right) \end{bmatrix}$$

Betrachtet man die Energierate, mit der die Energie bei der Neubildung eines Risses freigesetzt wird, dann erhält man diese über den Unterschied der Rissenergie zu Beginn des Risses und aus der Energie wenn der Riss um Δx weitergelaufen ist.

$$G \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{2}{\Delta x} \int_0^{\Delta x} \frac{\sigma_{yy}(\Theta=0)}{2} u_y(\Theta=\pi) dx$$

wobei σ_{yy} die Spannung senkrecht zur Rissausbreitung ist und u_y die Rissöffnung von der Mitte der Rissebene aus darstellt ($2u$ ist die gesamte Rissbreite). Indem man diese Integral löst so erhält man

$$G = \frac{K_I^2}{E}$$

(Für eine genaue Herleitung siehe man bitte in den Büchern von Lawn [1] und Wachtman [2] nach.) Diese freigesetzte Energie kann man aber auch aus der mechanischen Energie über die Rissverlängerung ableiten:

$$G = -\frac{dU_M}{dc}$$

Unter konstanter Last gilt dass

$$U_M = -U_E = \frac{\pi \sigma_A^2 c^2}{E}$$

Spannungsintensitätsfaktor

Setzt man die drei Gleichungen zusammen und gruppiert die Konstanten, so erhält man für den Spannungsintensitätsfaktor

$$K_I = Y \cdot \sigma_A \cdot \sqrt{c}$$

K_I hängt also neben der aufgebracht äusseren Spannung und der Fehlergrösse auch von einem Geometriefaktor ab, der durch die Form des Risses bestimmt wird.

Der Spannungsintensitätsfaktor gibt uns also eine Aussage über die Intensität und die Verteilung eines Spannungsfeldes das durch einen gegebenen Fehler entsteht.




Gerader Riss, unendlich grosse Probe	$Y = \sqrt{\pi}$	
Kantenriss	$Y = 1.12 \cdot \sqrt{\pi}$	
“Penny”-Riss	$Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$	

Tabelle 4-1: Werte für Geometriefaktoren in der Irwinbeziehung

Wird die Probe mit immer höheren Spannungen belastet nimmt der Spannungsintensitätsfaktor immer weiter zu. Sobald die von aussen angelegte Spannung die maximale Festigkeit erreicht hat wird der Riss instabil. An dieser Stelle erreicht der Spannungsintensitätsfaktor einen kritischen Wert der von einer weiteren Zunahme der Spannung unabhängig ist. Man nennt diesen Wert den *kritischen Spannungsintensitätsfaktor* K_{Ic} , oder *Risszähigkeit* bzw. *Bruchzähigkeit*. Dieser K_{Ic} -Wert ist eine experimentell ermittelbare Werkstoffkenngrösse mit der Einheit $[K_{Ic}] = \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

Mittels des kritischen Spannungsintensitätsfaktors und der Bruchspannung lässt sich die Grösse des Fehlers abschätzen der zum Bruch der Probe geführt hat:

$$c = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_c Y} \right)^2$$

Der K_{Ic} ist ein Mass dafür, wie gut ein Werkstoff der Verlängerung eines Risses widerstehen kann (materialspezifisch) und so einen Bruch vermeiden. Je höher die Risszähigkeit ist, desto schwieriger ist es, für einen Riss sich durch das Material zu bewegen.

Vor allem bei Aluminiumoxid und Zirkonoxid ist das Phänomen bekannt, dass die Bruchzähigkeit mit fortschreitendem Riss steigt. Dies geschieht normalerweise durch Verzweigung des Risses an der Risspitze (Mikrorisse).

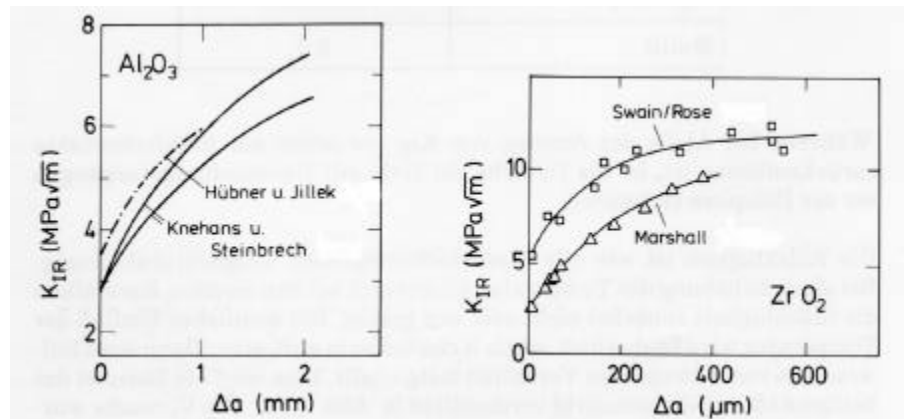


Bild 4-6: R-Kurven Verhalten für Aluminiumoxid und Zirkonoxid

4.4 Unterkritisches Risswachstum

Wenn die Risszähigkeit den Wert von K_{Ic} erreicht hat, tritt katastrophales Risswachstum ein, d.h. der Riss bewegt sich mit Schallgeschwindigkeit durch das Material.

Sobald aber ein Bauteil unter mechanischer Belastung steht, beginnt ein bestehender Riss zu wachsen. Allerdings ist seine Rissausbreitungsgeschwindigkeit so klein dass es nicht zu einem katastrophalen Versagen kommt. Dieses Phänomen nennt man *unterkritisches Risswachstum*.

Man hat festgestellt, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Risses nur von der Risszähigkeit des Materials abhängt.

$$v = \frac{dc}{dt} = f(K_I)$$

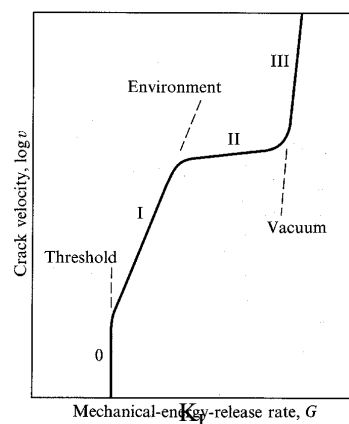


Bild 4-7: Rissausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Risszähigkeit (schematisch)

Bei konstanter Last vergrößert sich der Riss, wodurch man weniger tragenden Querschnitt in der Probe erhält. Dadurch nimmt der K_I zu bis er K_{IC} erreicht. Trägt man die Rissausbreitungsgeschwindigkeit doppelt-logarithmisch gegen die Risszähigkeit auf, so kann man drei Bereiche unterscheiden.

Im Bereich I nimmt die Geschwindigkeit stark zu. Meistens kann man bei steigendem K_I nach dem starken Anstieg als Bereich II ein Plateau sehen in dem die Rissausbreitungsgeschwindigkeit konstant bleibt. In einem dritten Bereich nimmt die Geschwindigkeit wieder stark mit dem K_I zu. Steigt der K_I bis er den Wert von K_{IC} des Materials erreicht, versagt das Bauteil katastrophal. Hier wechselt das langsame Risswachstum in das katastrophale über.

Rissausbreitungsgeschwindigkeit

Einfluss der Atmosphäre auf die Rissausbreitungsgeschwindigkeit

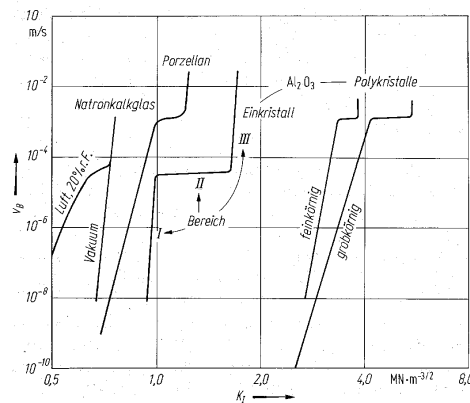


Bild 4-8: K_I -Rissgeschwindigkeits-Kurven für verschiedene Materialien und Mikrostrukturen

Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit hängt allerdings nicht nur alleine vom K_I -Wert ab. Auch die herrschende Atmosphäre und die Luftfeuchtigkeit beeinflussen die Rissgeschwindigkeit im Bereich I.

Bei Untersuchungen an Glas hat Wiederhorn 1967 festgestellt dass die Rissgeschwindigkeit schneller ansteigt wenn die Umgebungsluft

während der Messung feuchter ist. Dieses Verhalten zeigen auch andere Materialien.

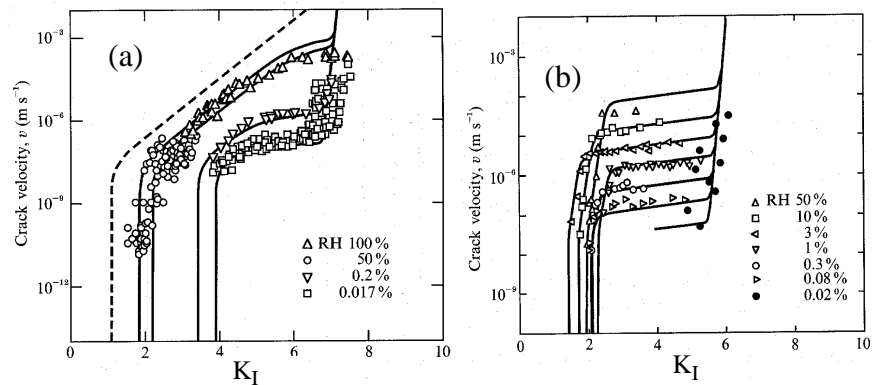


Bild 4-9: Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Rissgeschwindigkeit in (a) Natron-Kalk-Glas, (b) Saphir

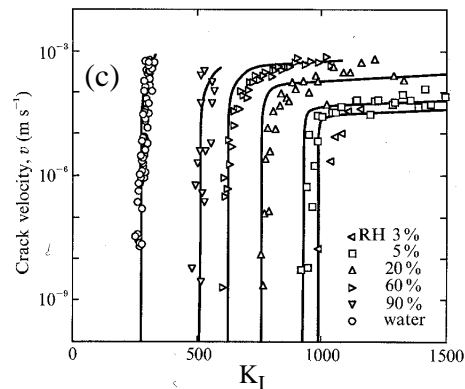


Bild 4-10: Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Rissgeschwindigkeit von Glimmer.

Die Rissgeschwindigkeit wird auch durch chemische Prozesse gesteuert die an der Risspitze ablaufen. Wasser aus der Luft diffundiert an die Risspitze und löst dort die Bindungen auf. Dieser Vorgang spielt sich beschleunigt ab wenn an der Risspitze Zugspannungen herrschen.

In Bild 4-9: kann man deutlich sehen, wie die Rissgeschwindigkeiten in Bereich I und II zunehmen wenn die Atmosphäre feuchter ist.

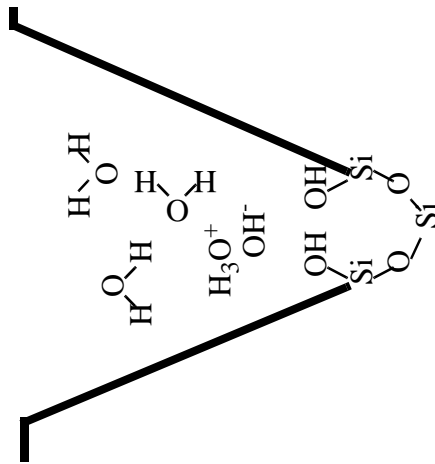


Bild 4-11: Auflösen von Bindungen an der Risspitze in Natron-Kalk-Glas durch Wasser

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Rissausbreitung ist nun der Transport von Wasser an die Risspitze. Bei sehr kleinen Rissradien kann der letzte Rest des Weges nur durch Diffusion erfolgen.

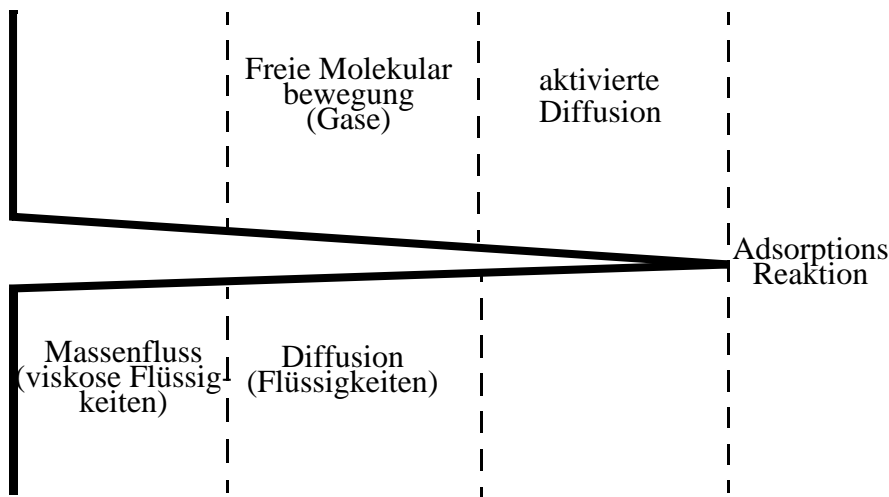


Bild 4-12: Schematische Darstellung des Massentransports innerhalb eines Risses

Bereich I wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Umgebungsmoleküle mit der Risspitze bestimmt, die dann an der Risspitze die Bindungen lösen. Die Risswachstumsgeschwindigkeit ist deswegen von der Konzentration dieser Stoffe abhängig. Der Anstieg im Bereich I lässt sich durch ein Potenzgesetz beschreiben:

A und n sind zwei von der Temperatur abhängige Materialkonstanten. n liegt für Glas im Bereich von 15-35, für Keramik zwischen 20-100.

$$\frac{dc}{dt} = AK_I^n$$

Werkstoff	Medium	n	lgA [(MN) ⁻ⁿ m ^{1.5n+1} s ⁻¹]
Al ₂ O ₃ -Einkristall	Luft, 50% r.F.	113	-4.97
Al ₂ O ₃ polykristallin (fein)	Luft, 50% r.F.	51	-29.9
Al ₂ O ₃ polykristallin (grob)	Luft, 50% r.F.	33	-23.3
Porzellan	Wasser	37	-3.2
Natron-Kalk-Glas	Vakuum	81	+6.96
Natron-Kalk-Glas	Luft, 20% r.F.	21	-0.46

Tabelle 4-2: Daten zum unterkritischen Risswachstum

Im Bereich II ist die Beweglichkeit der reaktiven Stoffe die mit der Risspitze reagieren könnten eingeschränkt, so dass hier die Diffusion dieser Moleküle geschwindigkeitsbestimmend wird.. Deswegen ist die Änderung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit gleich null. Im Bereich III erreicht die Rissausbreitungsgeschwindigkeit den Wert für das Vakuum.

4.4.1 Lebensdauerabschätzung unter statischer Last

Lebensdauer

Unter statischer Last kann man mit der Irwin-Beziehung und dem Potenzgesetz für die Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Bereich I die Lebensdauer eines Bauteils abschätzen.

$$dt = \frac{1}{A\sigma^n Y^n c^{n/2}} dc$$

Integration dieser Gleichung mit den Grenzen c_0 für den Anfangsris und c_c für die Risslänge bei Versagen (d.h. bei $\sigma=\sigma_c$) und substituiert man für die Risslängen die dazu gehörenden Irwinbeziehungen, erhält man für die Lebensdauer bei konstanter Belastung ($\sigma=\text{const.}$)

$$t_B = B\sigma_c^{n-2} \sigma^{-n}$$

mit

$$B = \frac{2}{AY^2(n-2)} K_{Ic}^{2-n}$$

wobei die Gleichung unter der Annahme von $n>10$ bei Keramik noch vereinfacht wurde.

4.4.2 Lebensdauer unter wechselnder Belastung

In der Praxis spielen zeitlich veränderliche Belastungsfälle ebenfalls eine wichtige Rolle. Die Spannung lässt sich dann mittels einer konstanten Mittelspannung und einem rein zyklischen Anteil ausdrücken.

$$\sigma(t) = \sigma_m + \sigma_a f(t)$$

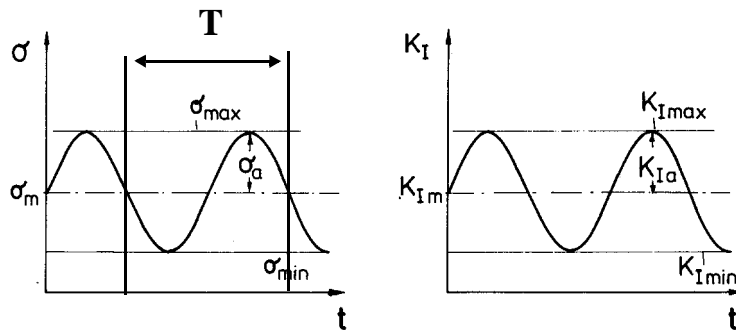


Bild 4-13: Verlauf von Spannung und Spannungsintensitätsfaktor bei zyklischer Belastung

Auch der K_I macht bei zyklischer Belastung eine Änderung durch:

$$K_I(t) = K_{Im} + K_{Ia} f(t) = \sigma(t) \sqrt{cY}$$

Für die Lebensdauer eines Bauteils ergibt sich dann

$$t_{Bz} = \frac{1}{g(n, \sigma_a/\sigma_m)} B \sigma_c^{n-2} \sigma_m^{-n}$$

mit

$$g(n, \sigma_a/\sigma_m) = \frac{1}{T} \int_0^T \left[1 + \frac{\sigma_a}{\sigma_m} f(t) \right]^n dt$$

Die Lebensdauer bei zyklischer Belastung und die Lebensdauer bei statischer Last stehen wie folgt in Verbindung

$$t_{Bz} = \frac{1}{g(n, \sigma_a/\sigma_b)} \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^n t_{Bs}$$

Mit dieser Gleichung lässt sich das Verhalten einiger Werkstoffe unter zyklischer Belastung aus den Daten für statische Belastung vorhersagen, unter der Voraussetzung, dass bei zyklischer Beanspruchung der

Ermüdungsmechanismus der gleiche wie bei stabiler Beanspruchung ist.

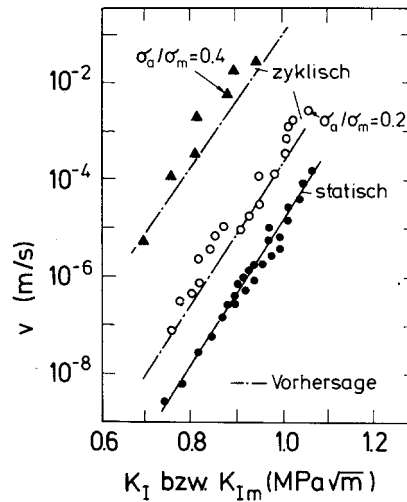


Bild 4-14: Rissgeschwindigkeit bei statischer und zyklischer Belastung für Porzellan bei RT, die gestrichelte Kurve ist die Vorhersage aus den statischen Ergebnissen.

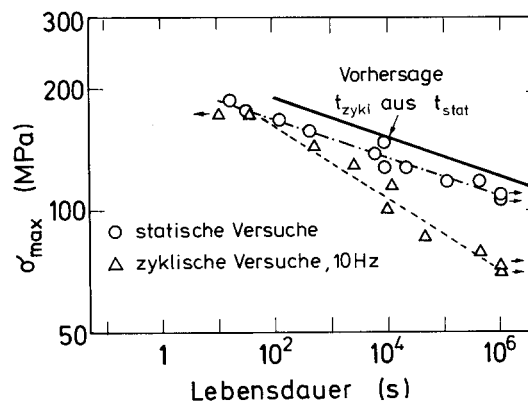


Bild 4-15: Statische und zyklische Ermüdung an Zirkonoxid.

Häufig werden an Keramiken unter zyklischer Belastung Ermüdungserscheinungen festgestellt. Die Lebensdauervorhersage aus statischen Versuchen ist danach nicht mehr genau. Aus solchen Untersuchungen lassen sich über den Zusammenhang von statischer und wechselnder Belastung folgende Aussagen machen:

- Die Steigung der Geraden im gemessenen, zyklischen Fall ist grösser als die der Vorhersage aus dem statischen Fall. Dies würde kleineren Werten des Parameters n entsprechen.
- Die Streuung der Lebensdauer im wechselnden Fall ist häufig ger-

inger als im statischen Fall.

- Bei reinen Wechsellastversuchen ($\sigma_m=0$) ist die Abweichung der Lebensdauer von der Vorhersage grösser als im Zugschwellbereich ($\sigma_m-\sigma_a>0$).

Diese Vorhersagen sind nur für niedrige Temperaturen gültig. Kommt man in Temperaturbereiche in denen Kriechen eine Rolle spielt, bekommt man ebenfalls eine Abweichung.

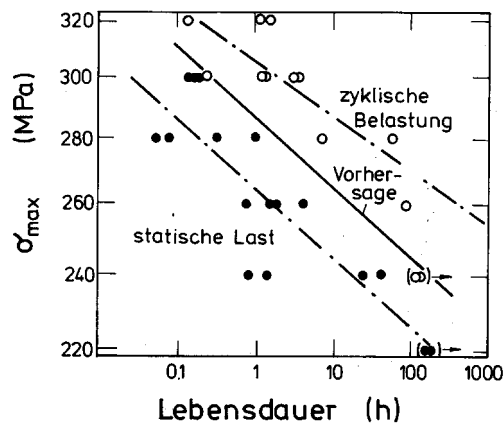


Bild 4-16: Zyklische Ermüdung von Siliziumnitrid bei 1200°C

Ursache dafür ist dass bei höheren Temperaturen die Spannungsverteilung bei statischer und wechselnder Belastung durch Kriecheffekte so unterschiedlich sind, dass der Vergleich nicht mehr möglich ist.

Die Vorhersage ist ausserdem nur für den linear-elastischen Fall gültig. Nimmt bei höheren Temperaturen die Kriechverformung zu, muss man anstatt des Spannungsintensitätsfaktors Kriechparameter verwenden.

4.5 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Festigkeit (Bruchspannung) und die Zähigkeit zu messen. In diesem Kapitel soll nur kurz auf die wichtigsten und am weitesten verbreiteten Methoden eingegangen werden.

4.5.1 Zugversuch zur Bestimmung der Bruchfestigkeit

Beim Zugversuch werden Proben mit rundem oder rechteckigem Querschnitt einer reinen Zugbelastung unterworfen. Diese Messmethode ist für die Bestimmung der Zugfestigkeit am Besten geeignet, da bei korrekter Herstellung und richtigem Einbau ausser Zugspannungen senkrecht zum Querschnitt keine Spannungen in der Probe auftreten. Die Herstellung der Proben ist jedoch sehr aufwendig da genaue Abmes-

Zugversuch

sungen eingehalten werden müssen, besonders an den beiden Enden, an denen sie in die Prüfeinrichtung eingespannt werden.

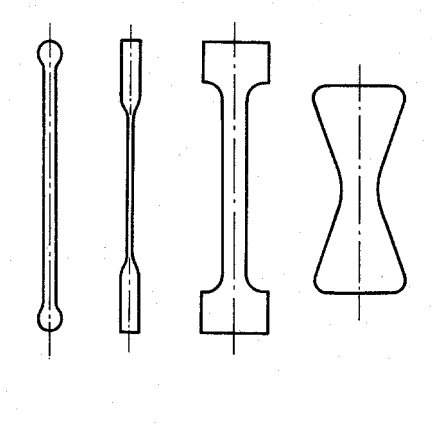


Bild 4-17: Verschiedene Formen von Zugproben

Deswegen wurden für Keramiken andere Prüfmethode zur Messung der Bruchfestigkeit entwickelt, die eine einfachere Probenpräparation zulassen.

4.5.2 Biegebruchversuch

Biegebruchversuch

Der Biegebruchversuch ermöglicht es die Bruchfestigkeit unter Zugspannung zu bestimmen, ohne dass eine spezielle Probengeometrie wie beim Zugversuch notwendig ist. Während beim Zugversuch noch eine besondere Form der Probe an den Enden notwendig ist und so der Querschnitt über die gesamte Länge der Probe nicht konstant bleibt, kann man im Biegebruchversuch rechteckige oder runde Stäbe brechen, deren Herstellung vergleichsweise einfach ist.

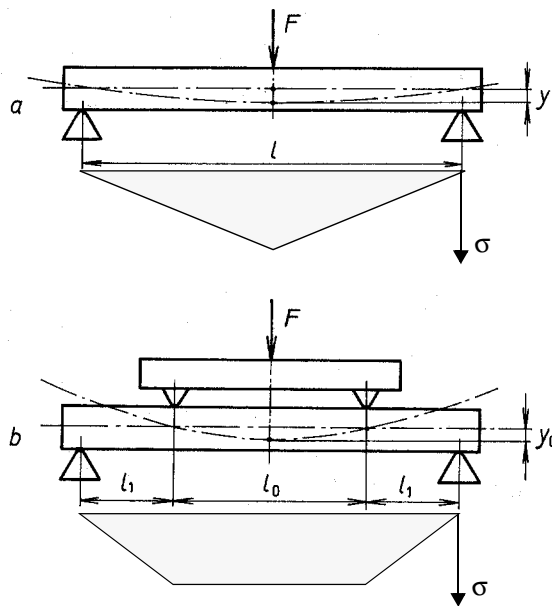


Bild 4-18: Schema für (a) Drei-Punkt-Biegung und (b) Vier-Punkt-Biegung. Die Flächen unter den Balken geben den Verlauf der Zugspannung an der Unterseite der Proben wieder

Die Spannung an der Unterseite der Proben lässt sich über die Last F mit der die Probe belastet wird und der Geometrie der Probe bestimmen. Für rechteckige Proben gilt bei der Vier-Punkt-Biegung:

$$\sigma_c = \frac{6l_1 \cdot F}{2W^2B}$$

mit W als Probenhöhe und B als Probenbreite.

Beim Biegebruchversuch tauchen kleine Fehler durch Effekte an den Probenauflagern auf:

- Durch Reibung an den Auflagern und den Drucklagern können zusätzliche Kräfte durch Reibung übertragen werden und entstehen. Dieser Effekt lässt sich aber durch bewegliche Auflager minimieren.
- Wenn sich die Probe durchbiegt verändert sich der Abstand der Auflager auf der Probenunterseite. Dieser Effekt ist aber nicht sehr gross (Abweichungen von unter 1%) und lässt sich durch die Auflagergröße steuern.
- Die inneren Drucklager können die Kraft nicht ganz spannungsfrei übertragen, so dass Zugspannungen direkt an den Lagern entstehen die sich mit den Biegespannungen überlagern. Dies kann zu einer Abweichung der maximalen Spannung von bis zu 2.3% führen. Dieser Effekt ist bei der Drei-Punkt-Biegung grösser als bei der Vier-Punkt-Biegung. Der Vier-Punkt-Biegung wird im allgemeinen wegen

des grösseren Bereichs mit konstantem Biegemoment der Vorzug gegeben. Die gemessenen Werte liegen aufgrund der Versuchsanordnung niedriger als bei der Drei-Punkt Biegung. Deswegen kann man Festigkeitswerte nur vergleichen wenn man die Messmethode weiss mit der sie gemessen wurden.

4.5.3 Zähigkeit

Die Zähigkeit kann man prinzipiell auf zwei verschiedene Arten messen.

SENB-Versuch

Zum einen mit Biegebruchproben die einen definierten Anriss (Kerbe) haben und zum anderen mit Rissen an den Spitzen von Härteeindrücken.

Bei den Messungen über Biegebruchproben wird in der Mitte der Probe eine Kerbe eingebracht.

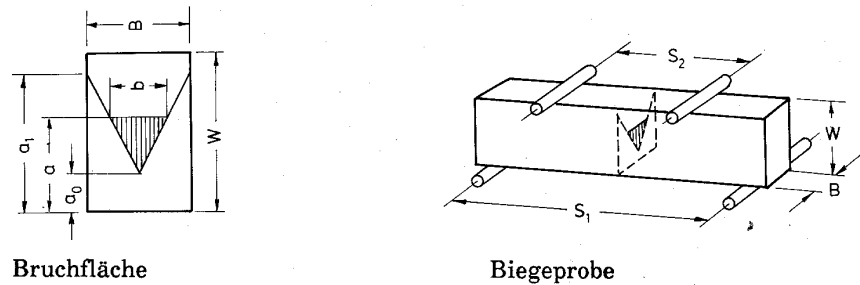


Bild 4-19: Single-Edge Notched Beam (SENB) Probe zur Bestimmung der Risszähigkeit

Aus der maximalen Kraft und der Geometrie der Probe kann dann die Zähigkeit berechnet werden

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{B\sqrt{W}} Y_m$$

mit

$$Y_m = (3.08 + 5.00a_0 + 8.33a_0^2) \left\{ 1 + 0.007 \left[\frac{S_1 S_2}{W^2} \right] \right\}$$

Bei der Zähigkeitsmessung über Vickerseindrücke werden die Risse die sich an den Spitzen von Vickerseindrücken bilden zur Auswertung der Risszähigkeit heran gezogen.

Zähigkeit aus
Vickersindrücken

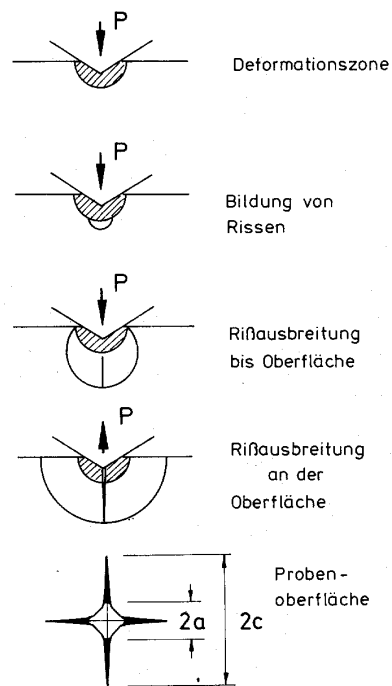


Bild 4-20: Entwicklung von Vickersrissen

Die Länge der Risse in Relation zur Prüfkraft gibt ein Mass für die Zähigkeit. Je länger der Riss, desto geringer ist die Zähigkeit.

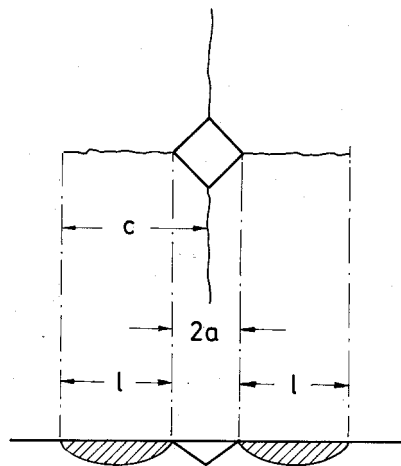


Bild 4-21: Palmquist-Risse

Zur Auswertung nimmt man bevorzugt die Formel von Anstiss, die am Besten mit Werten aus anderen Messmethoden übereinstimmt

$$K_{Ic} = 0.032 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mit H als Härte und E den Elastizitätsmodul.

Bei dieser Methode muss man allerdings darauf achten, dass die Oberfläche sehr gut poliert ist und keine Eigenspannungen aufweist. Spannungen in der Oberfläche verfälschen das Ergebnis. Risse oder Kratzer an der Oberfläche verleiten die Vickersrisse dazu auf diese Kratzer zuzulaufen, auch wenn sie von alleine vorher gestoppt wären, oder sie zu stoppen wenn sie von alleine noch weiter gelaufen wären.

4.6 Streuung der mechanischen Eigenschaften

Wenn man die Festigkeit von Keramik misst, stellt man fest, dass die Werte sehr stark streuen, unabhängig davon dass die Beschaffenheit der Proben identisch war.

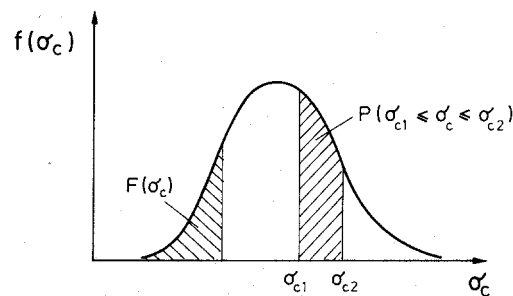


Bild 4-22: Verteilungsdichte der Festigkeit bei einer Reihe gemessener Bauteile

Die Verteilung der Festigkeiten hat drei wichtige Eigenschaften:

1. Das Integral über den gesamten Bereich der Festigkeit ist gleich eins:

$$\int_0^{\infty} f(\sigma_c) d\sigma_c = 1$$

2. Das Integral zwischen zwei Werten σ_{c1} und σ_{c2} entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass die Festigkeit zwischen diesen Werten liegt:

$$P(\sigma_{c1} < \sigma_c < \sigma_{c2}) = \int_{\sigma_{c1}}^{\sigma_{c2}} f(\sigma_c) d\sigma_c$$

3. Die Wahrscheinlichkeit dass die Festigkeit kleiner als σ_c ist, lautet:

$$F(\sigma_c) = \int_0^{\sigma_c} f(\sigma_c) d\sigma_c$$

Aus Kapitel 4.2 wissen wir, dass die Festigkeit durch den grössten Fehler innerhalb eines Bauteils bestimmt wird. Diese maximalen Fehler sind aber nicht in allen Bauteilen gleich gross sondern unterliegen einer Grössenverteilung, die ebenfalls normiert ist.

$$\int_0^{\infty} f(a) da = 1$$

1939 hat sich Weibull daran gemacht eine Methode zu entwickeln, mit der man die Streuung der Festigkeiten beschreiben kann und eine Vorhersage über das Festigkeitsverhalten von Bauteilen aus einer Messreihe machen kann.

Betrachtet man ein Bauteil, das eine bestimmte Anzahl Fehler pro Volumeneinheit hat (z ist die Fehlerdichte) dann ist die mittlere Anzahl der Fehler im Gesamtvolumen

$$Z = zV$$

Die wirkliche Fehlerzahl kann aber grösser oder kleiner sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Bauteil M Fehler besitzt lässt sich durch eine Poissonverteilung beschreiben:

$$P(M) = \frac{e^{-Z} Z^M}{M!}$$

Durch Umformen und unter Hinzunahme der Verteilung der maximalen Fehler erhält man die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Fehlers einer bestimmten Grösse

$$H(a) = \exp[-zV(1 - F(a))]$$

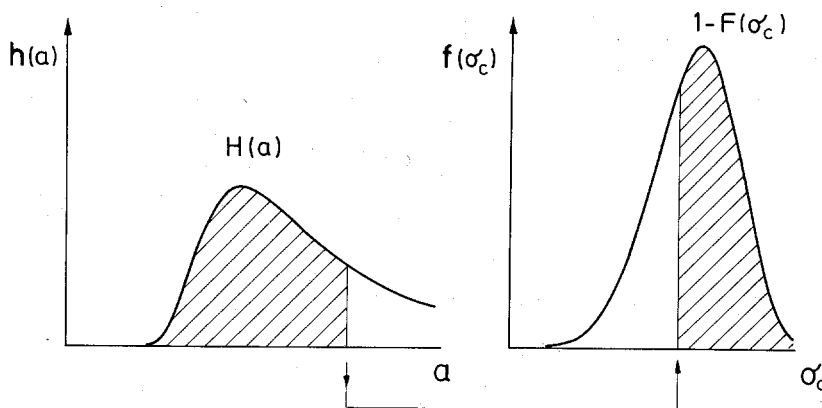


Bild 4-23: Verteilungsdichte des maximalen Fehlers und der Festigkeit

Über die Irwin-Beziehung lässt sich die Verteilung des maximalen Fehlers nun mit der Verteilung der Spannungen korrelieren. Daraus folgt, dass

$$1 - F(\sigma_c) = H(a)$$

Entscheidend für die Verteilung von a_{\max} und σ_c ist der Verlauf von $f(a)$ bei grossen Werten. Dies kann man durch ein Potenzgesetz annähern

$$f(a) \sim \frac{1}{a^r}$$

daraus folgt, dass

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp[-z\nu(1 - F(a))]$$

Die Verteilungsfunktion $F(a)$ ergibt sich dann als

$$F(a) = 1 - \left(\frac{a_0}{a}\right)^{r-1}$$

Diese Gleichung hat die Randbedingung, dass a nicht kleiner als a_0 wird.

Weibullmodul

Für die Verteilung der Festigkeit ergibt sich damit dann

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp\left[-zV\left(\frac{a_0\sigma_c^2 Y^2}{K_{Ic}^2}\right)^{r-1}\right]$$

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

Diese Verteilung nennt man auch die *Weibull-Verteilung der Festigkeiten*.

4.6.1 Die Weibullparameter

Um die Weibull-Verteilung einfacher nutzen zu können wird sie häufig doppelt logarithmisch dargestellt.

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \ln \sigma_c - m \ln \sigma_0$$

Dies bedeutet dass man bei der Auftragung von $\ln \ln 1/(1-F)$ gegen $\ln \sigma_c$ eine Gerade mit der Steigung m erhält, deren Lage durch $\ln \sigma_0$ bestimmt ist.

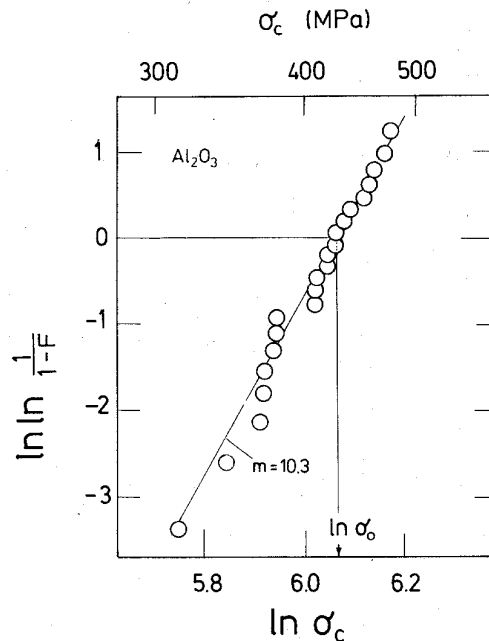


Bild 4-24: Darstellung der Streuung der Festigkeiten von Aluminiumoxid mit der Weibull-Verteilung

Die beiden Weibullparameter m und σ_0 haben folgende Bedeutung:

- m ist ein Mass für die Streuung der Festigkeitswerte. Je grösser m ist, desto enger liegen die gemessenen Festigkeiten zusammen. Je enger die Festigkeitswerte zusammen liegen, desto genauer kann man eine Vorhersage über die Belastung treffen, bei welcher ein Bauteil der gleichen Machart versagen wird. Man spricht dann von *Zuverlässigkeit*. Je höher m desto zuverlässiger wird die Vorhersage.
- σ_0 ist der Wert bei der 63.2% aller Proben versagen. Diese Kennzahl wird auch *mittlere Festigkeit* genannt. In der doppelt-logarithmischen Weibull-Auftragung ist σ_0 der Wert wo $\ln \ln 1/(1-F) = 0$ ist.

4.6.2 Anleitung für eine Weibull-Auswertung

In diesem Abschnitt soll die Vorgehensweise zur Ermittlung der Weibull Parameter m und σ_0 Schritt für Schritt beschrieben werden. Anleitung zur Weibullauswertung

1. Zuerst muss man die Festigkeitswerte von mindestens 10 Proben ermitteln. Die Präparation und das Material der Proben muss bei allen gleich sein. Je höher die Anzahl der Proben ist, desto genauer wird die Statistik. Zur Ermittlung der Festigkeit kann man die Biegebruchanordnung benutzen.
2. Die gemessenen Festigkeitswerte werden der Grösse nach

geordnet und jeder Wert mit einer Ordnungszahl versehen. Bei N Proben erhält die Probe mit den niedrigsten Festigkeits die Zahl 1 und die mit dem höchsten Festigkeitswert die Zahl N.

- Die Versagenswahrscheinlichkeit hängt von der Anzahl der Proben und von ihrem Platz innerhalb der Reihe ab.

$$F_i = \frac{i - 0.5}{n}$$

i ist hierbei der i-te Wert innerhalb der Reihe.

- Alle Festigkeitswerte σ_c werden als $\ln \sigma_c$ gegen $\ln \ln 1/(1-F)$ aufgetragen. Die Werte werden durch eine Ausgleichsgerade verbunden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist der Weibullparameter m und der Wert der Geraden beim Punkt $\ln \ln 1/(1-F)=0$ ist der Wert $\ln \sigma_0$

4.6.3 Der Grösseneinfluss der Proben

Volumenabhängigkeit der Festigkeit

Aus der oben angeführten Weibull-Verteilung kann man den Grösseneinfluss der Proben auf die Festigkeitsverteilung erkennen:

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp \left[-z V \left(\frac{a_0 \sigma_c^2 Y^2}{K_{Ic}^2} \right)^{r-1} \right]$$

Für eine festgelegte Versagenswahrscheinlichkeit F kann man nun das Verhältniss der Festigkeiten zweier unterschiedlich grosser Körper gleicher Form bestimmen:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{m}}$$

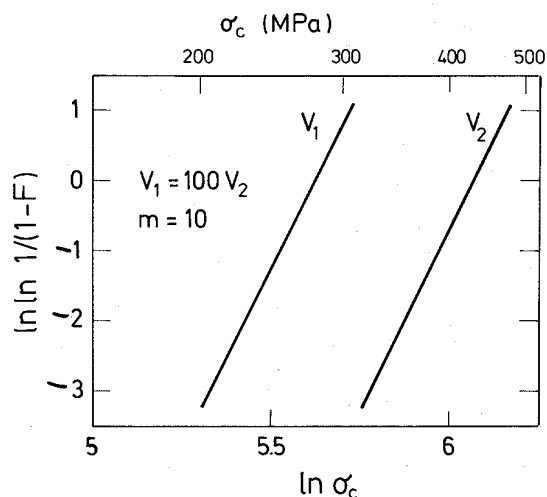


Bild 4-25: Einfluss des Volumens auf die Verteilung der Festigkeit; kleinere Proben haben die höhere Festigkeit

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurden immer Volumenfehler angenommen. Für Oberflächenfehler gelten genau die selben Abhängigkeiten. Statt der Volumina müssen dann die entsprechenden Oberflächen eingesetzt werden.

4.6.4 Streuung der Lebensdauer

Auch die Lebensdauer, die in Kapitel 4.4.1 eingeführt worden ist, kann man mit Hilfe der Weibull Statistik beschreiben.

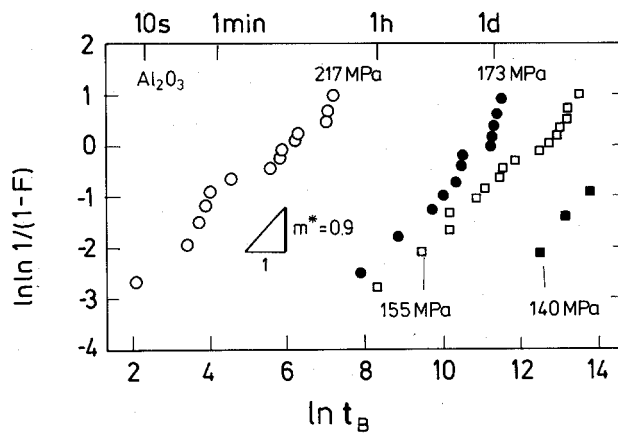


Bild 4-26: Darstellung der Lebensdauer von Aluminiumoxid im Weibull-Diagramm. Die Probenreihen wurden bei verschiedenen Spannungen gemessen.

Die Weibull-Verteilung der Lebensdauer hängt direkt mit der Verteilung der Festigkeiten zusammen.

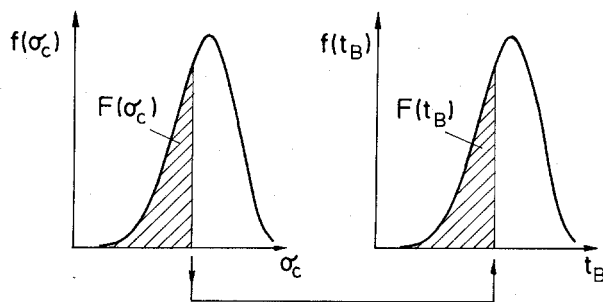


Bild 4-27: Zusammenhang zwischen Verteilungsdichte der Festigkeit und der Lebensdauer

und kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden

$$F(t_B) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t_B}{t_0}\right)^{m'}\right]$$

$$m' = \frac{m}{n-2}$$

$$t_0 = \frac{B\sigma_0^{n-2}}{\sigma^n}$$

4.6.5 Proof-Testing

Proof-Testing

Wegen der grossen Streuung der Bruchfestigkeiten muss man damit rechnen, dass ein keramisches Bauteil auch bei einer sehr geringen Belastung versagt. Um solche Bauteile auszusortieren kann man das sogenannte Proof-Testing, auch Überlastverfahren genannt, anwenden. Beim Proof-Testing werden die Proben bei der Qualitätssicherung mit einer Spannung σ_p geprüft, die grösser ist als die maximale Spannung die während des Betriebs auftritt. Die Teile, die bei der Prüfspannung versagen, werden aussortiert. Dadurch wird gewährleistet, dass die verbleibenden Teile die Betriebsspannung aushalten, wenn unterkritisches Risswachstum ausgeschlossen werden kann. Die Weibullverteilung der verbleibenden, nicht ausgesonderten Teile ändert sich durch dieses Verfahren.

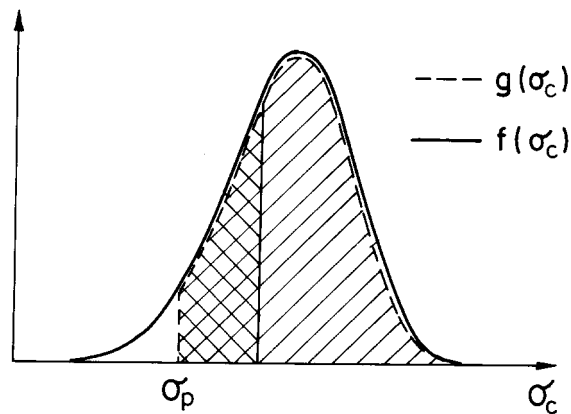


Bild 4-28: Verteilungsdichte der Festigkeit vor [$f(\sigma_c)$] und [$g(\sigma_c)$] nach der Überlastung mit σ_p

Die Verteilungsfunktion ändert sich zu

$$G(\sigma_c) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m + \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

Die Weibull-Auftragung erhält durch das Proof-Testing ebenfalls eine andere Form

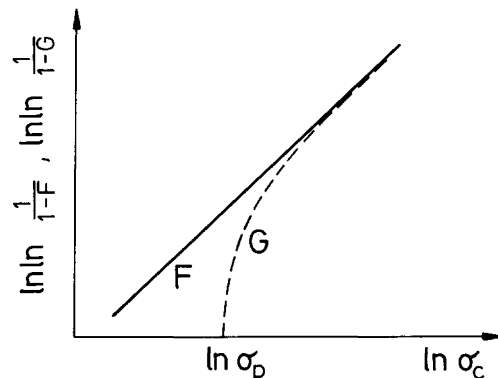


Bild 4-29: Verteilungsfunktion der Festigkeit vor (F) und nach (G) dem Proof-Testing

4.7 Kriechen

Wenn man von den mechanischen Eigenschaften von Materialien redet, sind meistens die Eigenschaften bei Raumtemperatur gemeint. Bei höheren Temperaturen verändern sich die Eigenschaften der Materialien teilweise sehr stark. So zum Beispiel die Festigkeit.

	Festigkeit bei Raum Temperatur (MPa)	Festigkeit bei 1100°C (MPa)
Al ₂ O ₃	300-400	100
ZrO ₂	800-1000	150-400
SiC	350-550	350-550
Si ₃ N ₄	350-1000	350-700
Stahl	1000-1400	---
Guss	200-550	---
Al-Legierungen	400-900	---
Al-Guss	250-350	---

Die Festigkeit von Keramik bei 1100°C reduziert sich teilweise auf unter ein fünftel des Wertes bei Raumtemperatur. Beim Eisen ist der Verlust der Festigkeit bei dieser Temperatur sogar so stark dass man keine Festigkeit mehr messen kann, Aluminium schmilzt bei 660°C.

Bei höheren Temperaturen setzt bei Materialien das Kriechen ein. Unter Kriechen versteht man die zeitabhängige Längenänderung eines Bau-

teils das unter Spannung steht. Belastet man das Bauteil bei genügend hoher Temperatur, sieht man häufig eine zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Dehnung.

Das Kriechen setzt bei Metallen bei Temperaturen von etwa $0.3-0.4 T_m$ ein, und bei Keramik bei etwa $0.4-0.5 T_m$.

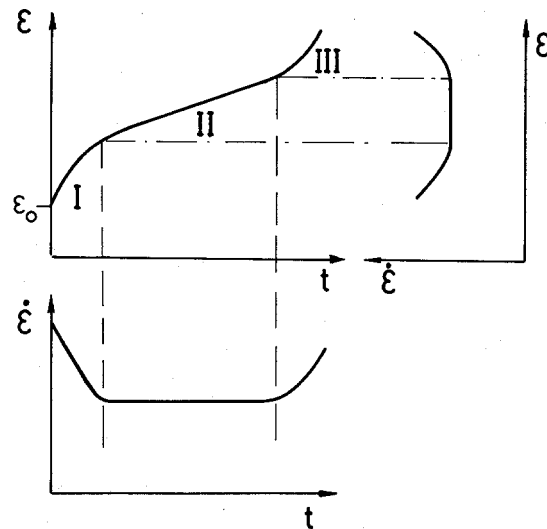


Bild 4-30: Schematischer Verlauf einer Kriechkurve

Beim Kriechen kann man drei Gebiete unterscheiden:

1. die primäre Kriechdehnung ε_p im Bereich I
2. die sekundäre Kriechdehnung ε_s in Bereich II
3. die tertiäre Kriechdehnung ε_t in Bereich III

Die Dehnung aus allen drei Gebieten addiert sich zur gesamten Kriechdehnung ε_c

$$\varepsilon_c = \varepsilon_p + \varepsilon_s + \varepsilon_t$$

4.7.1 Primäres Kriechen

Die Abhängigkeit der Dehnung von der Zeit lässt sich im Bereich I durch ein Potenzgesetz beschreiben

$$\varepsilon_p = At^m$$

Messungen haben allerdings ergeben, dass dieses Verhalten nicht für alle Materialien gilt. Teilweise wird ein lineares Verhalten der Dehnung mit der Zeit bei kurzen Zeiten gemessen.

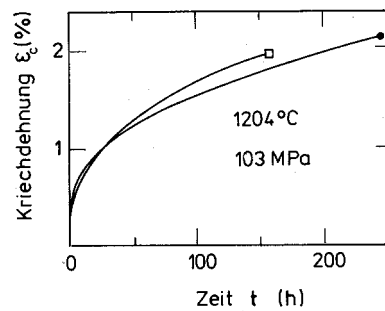


Bild 4-31: Kriechkurve von heissgepressten Siliziumnitrid (Anstieg nach Potenzgesetz)

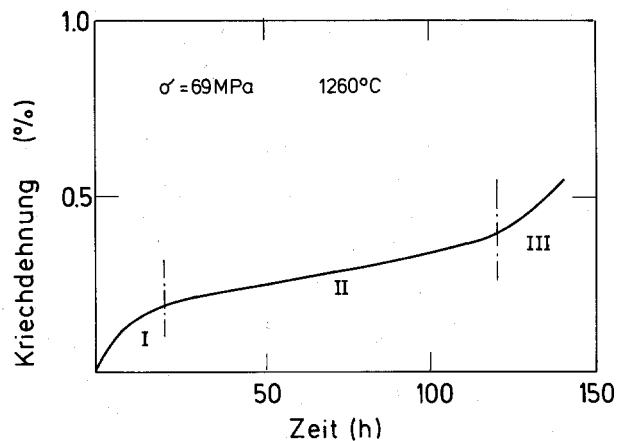


Bild 4-32: Kriechkurve von heissgepressten Siliziumnitrid (linearer Anstieg bei kleinen Zeiten)

4.7.2 Sekundäres Kriechen

Im zweiten Bereich der Kriechkurve findet man einen linearen Verlauf der Kurve. Dieser Verlauf lässt sich mit

$$\epsilon_s = At$$

beschreiben.

4.7.3 Tertiäres Kriechen

Über diesen Bereich ist nicht viel bekannt. Dies liegt daran, dass die Untersuchungen des Kriechens immer unter konstruktions-technischen Aspekten durchgeführt wurden. Sobald ein Bauteil sich im tertiären Kriechstadium befindet, kommt es bald zum versagen. Deswegen wurde diesem Bereich bis heute wenig Beachtung geschenkt.

4.7.4 Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des Kriechens

Werden Kriechversuche durchgeführt, muss immer die angelegte Spannung und die herrschende Temperatur mit angegeben werden. Denn bei höheren Temperaturen und Spannungen verändert sich die Kriechkurve zu höheren Dehnungen.

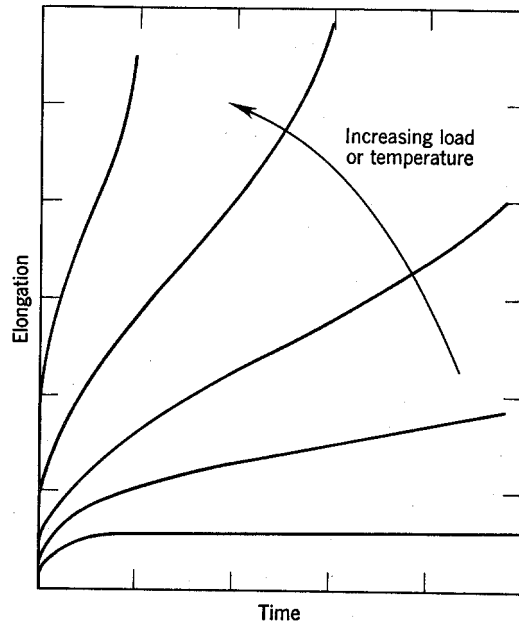


Bild 4-33: Kriechkurven in Abhängigkeit der Temperatur und der Spannung

Spannungsabhängigkeit des Kriechens

Man kann die Spannungsabhängigkeit wieder mit einem Potenzgesetz beschreiben:

$$\dot{\epsilon}_s = D\sigma^n$$

Dieser Ansatz ist nur im sekundären Bereich gültig. Aber oft sieht man, gerade bei hohen Spannungen, keinen sekundären Bereich mehr. Dann schliesst der tertiäre Bereich gleich an den primären an.

Da ausserdem das Potenzgesetz keinerlei physikalischer Begründung besitzt, hat man einen Ansatz aus energetischen Überlegungen versucht.

Betrachtet man den Kriechprozess als einen thermisch aktivierten Vorgang mit einer zu überwindenden spannungsabhängigen Energieschwelle $Q(\sigma)$ gilt für eine Anzahl durchzuführender Elementarprozesse

$$v \sim \exp\left[-\frac{Q(\sigma)}{RT}\right]$$

mit R als die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Spannungsabhängigkeit $Q(\sigma)$ ist dann

$$Q(\sigma) \approx Q_0 + \frac{dQ}{d\sigma} = Q_0 - V\sigma$$

mit V als dem sogenannten Aktivierungsvolumen. Ist nun die Kriechgeschwindigkeit proportional zu der Zahl der Elementarschritte pro Zeiteinheit, dann folgt

$$\dot{\epsilon}_s = C_1 \exp\left[-\frac{Q_0}{RT}\right] \exp\left[\frac{V}{RT}\sigma\right]$$

Diese Gleichung gilt wieder nur für die Spannungsabhängigkeit im sekundären Bereich.

Für den primären Bereich gilt dann das Norton'sche Gesetz

$$\dot{\epsilon}_p = C\sigma^n t^m$$

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich beschreiben mit

$$\dot{\epsilon}_s = D \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]$$

Temperaturabhängigkeit
des
Kriechens

Diese Gleichung ist strenggenommen wieder nur für den sekundären Bereich gültig. Wie man aus obigen Gleichungen sehen kann, ist die Temperaturabhängigkeit von der Spannungsabhängigkeit des Kriechens nur schwer zu trennen.

4.7.5 Versagensmechanismen beim Kriechbruch

Beim Kriechen kann man vier verschiedene Mechanismen unterscheiden die zu einem Versagen eines Bauteils führen.

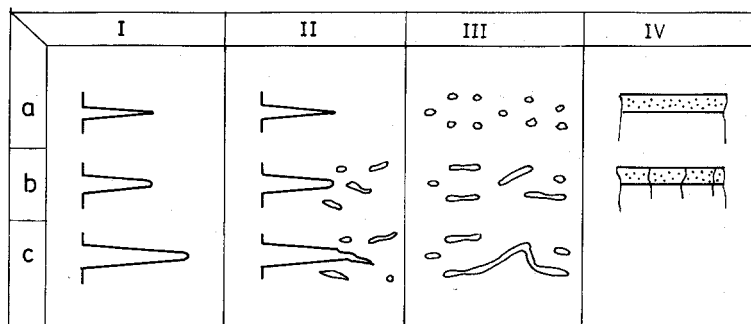


Bild 4-34: Versagensmechanismen beim Kriechbruch

1. Fall I: Hier geht das Versagen von einem Riss an der Oberfläche aus. Die Spitze des Risses wird sich abrunden und der Riss sich weiter verlängern. Diesen Mechanismus kann man mit den Gesetzen für das unterkritische Risswachstum beschreiben.
2. Fall II: Vor einer Rissspitze bilden sich Poren die sich im weiteren Verlauf mit dem Riss vereinigen und so zum Wachstum des Risses beitragen. Dieser Fall ist eine Mischung aus dem unterkritischen Risswachstum und dem sogenannten Kriechbruch.
3. Fall III: Poren innerhalb der Probe wachsen ,vereinigen sich

und bilden einen Riss aus. Dies ist der Mechanismus den man als Kriechbruch bezeichnet und der mit sehr grossen Dehnungen einhergeht.

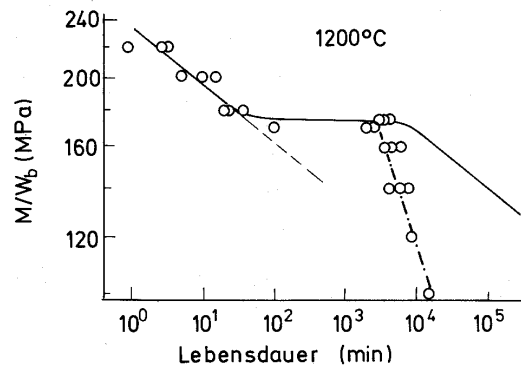
4. Fall IV: Bei Metallen bildet sich eine Oxidschicht (durch die hohen Temperaturen, bei denen Kriechen normalerweise auftritt, begünstigt) an der Oberfläche. Diese Oxidschicht führt dann zu Rissen, die das Material schädigen

Alle Versagensmechanismen spielen je nach Material eine mehr oder weniger bedeutende Rolle. Meistens wird es aber so sein, dass mehrere Mechanismen zusammenwirken.

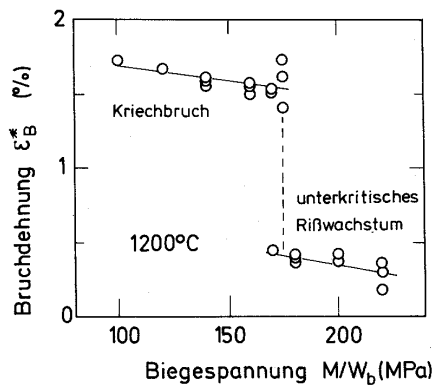
4.7.6 Versagenskarten

Versagenskarten

Aus den Abhängigkeiten der Bruchspannung und der Lebensdauer lassen sich nun Versagenskarten ableiten, die einem für ein Material auf einem Blick zeigen können wann und warum ein Material versagt. Betrachtet man Lebensdauer und Spannungsdehnungskurven (siehe Bild 4-35:) dann kann man diese in Versagenskarten umzeichnen.



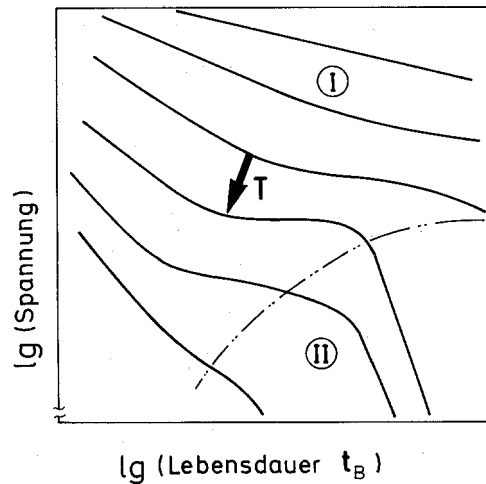
a



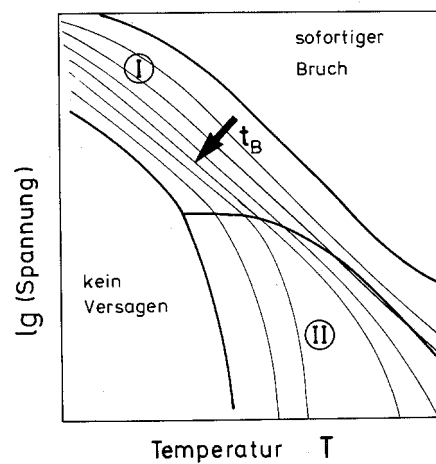
b

Bild 4-35: Lebensdauer und Bruchdehnung von Siliziumnitrid in Abhängigkeit der elastisch berechneten Randfaserspannung.

Die Versagenskarten zeigen nun für welche Kombination aus Temperatur, Spannung und Lebensdauer welcher Versagensmechanismus eine Rolle spielt.



a



b

Bild 4-36: Versagenskarten(schematisch)
I: Unterkritisches Risswachstum, II: Kriechbruch

4.8 Thermoschockverhalten

Keramische Stoffe sind thermoschockempfindlich. Wenn sie zu großen und zu plötzlichen Temperaturänderungen und Gradienten ausgesetzt sind, dann kann es zum Versagen kommen.

Durch Temperaturänderungen kommt es zu thermischen Dehnungen im Körper

$$\varepsilon_{th} = \alpha(T_1 - T_0)$$

wobei α der Wärmeausdehnungskoeffizient ist und T_1 grösser als T_0 . Wenn die thermische Ausdehnung des Bauteils behindert ist (Einspannung), treten elastische Dehnungen auf, welche die thermischen Dehnungen kompensieren

$$\varepsilon_{th} + \varepsilon_{el} = 0$$

Dies wiederum führt zu Spannungen die, falls sie die Bruchfestigkeit des Körpers überschreiten, zum Versagen führen

$$\sigma_{th} = E\varepsilon_{el} = -E\varepsilon_{th} = -E\alpha(T_1 - T_0)$$

Die Thermoschockempfindlichkeit wird gemessen indem man Proben auf eine Temperatur T_1 aufheizt und dann auf eine Temperatur T_0 abschreckt. Danach wird die Festigkeit der Proben gemessen.

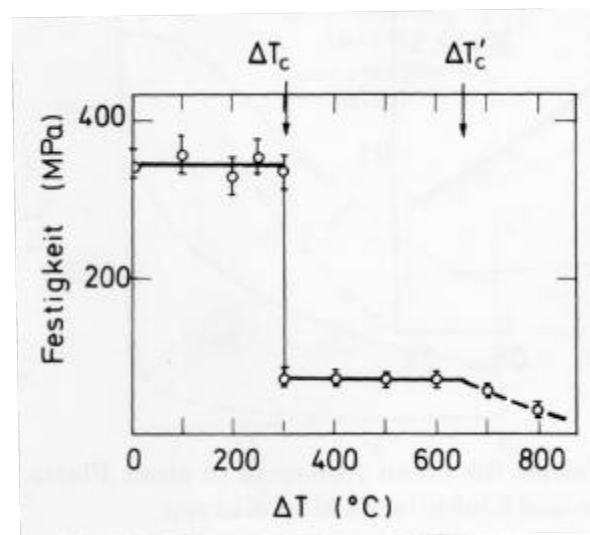


Bild 4-37: Festigkeit von thermogeschockten Biegeproben aus Al_2O_3 .

Die Thermoschockempfindlichkeit kann mittels verschiedener Parameter beschrieben werden, die je nach den vorgegebenen Randbedingungen gültig sind.

Für unendlich grossen Wärmeübergang gilt

$$R_s = \frac{\sigma_c(1 - \nu)}{\alpha E}$$

wobei ν die Querkontraktionszahl ist. Der Parameter R_s beschreibt die Empfindlichkeit des Bauteils gegenüber der Temperaturänderung. Je kleiner R_s ist, desto grösser wird die Thermoschockempfindlichkeit. Bei konstantem Wärmeübergang wird die Formel mit der Wärmeleitfähigkeit erweitert.

$$R'_s = \frac{\lambda \sigma_c (1 - \nu)}{\alpha E} = \lambda R_S$$

Ist ein konstante Aufheizrate an der Oberfläche vorgegeben, enthält der Werkstoffparameter Thermoschockempfindlichkeit zusätzlich noch die Dichte und die Wärmekapazität des Werkstoffes

$$R''_S = \frac{\lambda \sigma_c (1 - \nu)}{\alpha E \rho C_p} = \frac{R'_S}{\rho C_p} = \frac{\lambda R_S}{\rho C_p}$$

4.9 Literatur

1. Brian Lawn, Fracture of brittle solids, Cambridge Press 1993 (ETHICS: ETH-BIB 765 868)
Eine schöne Einführung in die Grundlagen der Bruchmechanik mit Betonung auf die physikalischen Vorgänge beim Bruch
2. John B. Wachtman, Mechanical properties of ceramics, Wiley 1996 (ETHICS: ETH-KMP MEI-1996-6083)
Sehr stark in der bruchmechanischen Betrachtung von Rissen
3. D.Munz, T.Fett, Mechanische Eigenschaften von Keramik, Springer 1989 (ETHICS: ETH-KMP MEI-19989-4210)
Gut bei der praktischen Anwendung und Erklärung von Messmethoden und thermischer Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften

Kap.5

Glas

5.1 Einleitung

Glas als künstlich hergestellter Werkstoff ist seit etwa über 5000 Jahren bekannt. Davor wurden schon natürliche Gläser wie Obsidian (Glas vulkanischen Ursprungs) zur Herstellung von Werkzeugen benutzt.

Die ersten Gläser stammen aus Ägypten und ihre Herstellungsmethoden waren denen der Keramik sehr ähnlich. Im 1. Jh. vor Christus wurde die Fabrikation von Glas durch die Einführung der Glasmacherpfeife entscheidend verändert. Damit einher ging die Entwicklung von hochwertigen Tiegelmaterien in denen das Glas bei höheren Temperaturen geschmolzen werden konnte. Die dadurch erreichbare tiefere Viskosität machte den Blasprozess erst möglich. Durch die Römer wurde die Kunst der Glasherstellung über ganz Europa verbreitet.

Erst Anfang dieses Jahrhunderts wurde die Glasherstellung wieder entscheidend verändert. Durch die maschinelle Herstellung und Bearbeitung von Glas erschlossen sich dem Werkstoff eine grosse Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten. Dabei brauchten die traditionellen Zusammensetzungen von Glas nur geringfügig geändert zu werden. Die Herstellung von grossen flachen Scheiben trieben vor allem die Bauwirtschaft und damit verbunden die Architektur voran.

Auch die Entwicklung neuer Glasarten brachten neue Anwendungsgebiete für das Glas, wie z.B. im Nachrichtensektor oder in der Chemieindustrie.

Der Begriff Glas hat im alltäglichen und wissenschaftlichen Sprachgebrauch verschiedene Bedeutungen erhalten. So kann man darunter den Zustand eines Festkörpers verstehen (glasig-amorph), einen Werkstoff (z.B. Fensterglas) oder einen Gegenstand (z.B. Weinglas).

Im deutschen Sprachraum ist die Verwendung des Begriffes Glas durch eine DIN-Norm festgelegt (DIN 1259 Glas, Begriffe für Glasarten und Glasgruppen, September 1986).

In dieser Vorlesung soll nur kurz auf die Grundlagen von Glas und dessen wichtigsten Eigenschaften eingegangen werden. Für eine Vertiefung des Stoffes seien die Vorlesungen Glas I und Glas II von Dr. Klaus empfohlen.

5.2 Struktur von Glas

Definition von Glas

Glas wurde 1945 von der American Society for Testing Materials als ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt, definiert. Diese Definition wurde inzwischen von den meisten Ländern übernommen, sie ist allerdings materialspezifisch technisch bezogen.

Wie kann man Glas jetzt im physikalisch-chemischen Sinne definieren? Dafür sieht man sich am besten den Herstellungsprozess von Glas an und beobachtet das Verhalten einer bestimmten Eigenschaft. Am Einfachsten lässt sich das am Volumen beobachten.

Man beginnt bei hohen Temperaturen bei denen das Glas im schmelzflüssigen Zustand ist. Beim langsamen Abkühlen nimmt das Volumen der Schmelze ab. Bei der Schmelztemperatur T_S setzt bei kristallinen Materialien die Kristallisation ein, die mit einer sprunghaften Volumenverringerung einher geht. Bei weiteren Abkühlen nimmt das Volumen weiter mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten ab. Bei einem Glas dagegen wird T_S unterschritten und die Volumenabnahme folgt weiter einer Gleichgewichtskurve. Bei einer Temperatur $T_g (< T_S)$ knickt diese Kurve ab und läuft dann parallel zu der V-T-Kurve eines Kristalls. In Bild 5-1: werden der V-T-Verlauf eines Kristalls und einer glasig erstarrten Schmelze schematisch gezeigt.

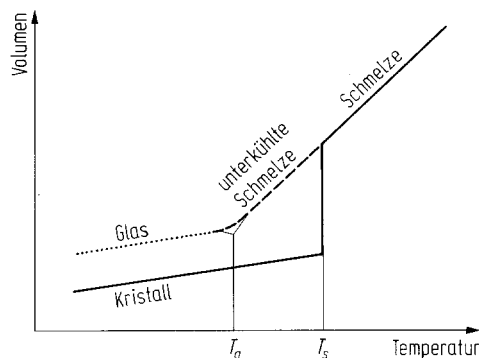


Bild 5-1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens [Scholze]

Das Abknicken der Kurve bei T_g kommt daher, dass die Viskosität der Schmelze so hoch geworden ist, dass sich die Teilchen nicht mehr in

ihre Gleichgewichtslage bewegen können. Dieser Punkt ist bei allen Glasschmelzen charakteristisch und liegt bei 10^{13} dPas.

Ab hier ist die Flüssigkeit zu einem Festkörper geworden. Man nennt diesen Punkt Transformationstemperatur T_g , oder besser Transformationsbereich, da dieser Übergang kontinuierlich erfolgt. Man spricht im physikalisch-chemischen Sinne von Glas als eine *eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit*.

Aus dieser Definition des Glases lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur des Glases machen. Dabei ist die *Netzwerkhypothese von Zachariasen* am bedeutendsten. Wenn man von Glas als eingefrorene Flüssigkeit spricht; kann man von der Struktur der Flüssigkeit auf die Struktur des Festkörpers zurückschliessen. In der Flüssigkeit liegen die Teilchen ungeordnet nebeneinander vor und gleiches muss also auch für das Glas gelten.

Für Gläser in denen SiO_2 der Hauptbestandteil ist, hat man festgestellt, dass die Koordination des Si die gleiche ist wie in einem Silikat, nämlich ein $[\text{SiO}_4^-]$ -Tetraeder. Diese Tetraeder sind im Glas unregelmässig angeordnet und bilden so ein *Netzwerk*.

Netzwerkhypothese
von Zachariasen

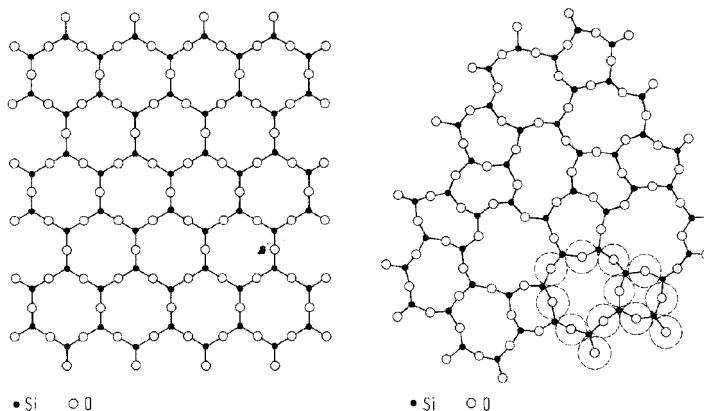


Bild 5-2: 2-dimensionale Darstellung eines regelmässigen SiO_4 -Netzwerks (SiO_2 , links) und eines unregelmässigen Netzwerks (Glas, rechts)

Die Grundlage der Glasbildung ist also das Netzwerk, das in diesem Beispiel durch $[\text{SiO}_4^-]$ -Tetraeder gebildet wird. Zur Glasherstellung werden noch weitere Oxide genutzt, die alle die Eigenschaften der Glasschmelze und des fertigen Glases beeinflussen. Man unterscheidet zwischen *Netzwerkbildnern* wie SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 , *Netzwerkwandlern* wie Li_2O , Na_2O , K_2O und CaO sowie *Zwischenoxiden* wie Al_2O_3 , PbO oder MgO .

Netzwerkbildner bilden das Grundgerüst des Glases. Für die Netzwerkbildner stellt Zachariasen folgende Bedingungen auf:

- Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- Ein O^{2-} darf nicht an mehr als zwei Kationen gebunden sein.
- Die Sauerstoffpolyeder dürfen nur über gemeinsame Ecken verbunden sein.

Netzwerkbildner
Netzwerkwandler
Zwischenoxide

- Mindestens drei Ecken jedes Sauerstoffpolyeder müssen mit anderen Polyedern verbunden sein.

Netzwerkzähler spalten das Netzwerk der Netzwerkbildner auf und verändern so die Dichte des Netzwerkes. Durch die Verringerung der Verknüpfungsstellen wird dabei auch die Viskosität der Glasschmelze geringer, so dass man das Glas schon bei niedrigeren Temperaturen schmelzen kann.

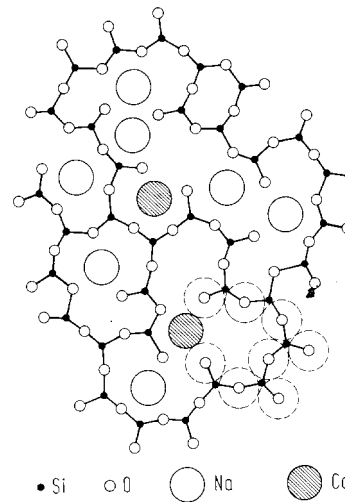


Bild 5-3: [SiO₄]-Netzwerk mit Netzwerkzählern Na und Ca

Zwischenoxide sind Oxide, die je nach Mengenanteil im Glas als Netzwerkbildner oder als Netzwerkzähler agieren. Mit Hilfe dieser Zwischenoxide lassen sich die Eigenschaften des Glases sehr einfach ändern ohne dass man die Grundzusammensetzung der Netzwerkbildner und -zähler ändern muss.

SiO ₂ :	α ↑ → TWB ↑ T _g ↑ mech. Festigkeit ↑
B ₂ O ₃ :	α ↓ T ↑ → η ↓ Säurebest. mech. Festigkeit ↑
P ₂ O ₅ :	UV- Transparenz ↑ IR-Transparenz ↓ chem. Resistenz ↓

Tabelle 5-1: Netzwerkbildner und ihre Einflüsse auf die Glaseigenschaften

Li ₂ O:	$\eta \downarrow \downarrow$
Na ₂ O:	$\eta \downarrow$
K ₂ O:	Glas wird "länger" ^a
CaO:	chem. Resistenz \uparrow

a. Mit lang und kurz bezeichnet man Gläser die bestimmte Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeiten besitzen (siehe Kapitel 5.3.1)

Tabelle 5-2: Netzwerkwandler und ihr Einfluss

MgO:	Glas wird "länger"
Al ₂ O ₃ :	Glas wird "länger" mech. Festigkeit \uparrow chem. Resistenz \uparrow
PbO:	$T_g \downarrow$ $n \uparrow$ el. Widerstand \uparrow Absorption v. Röntgenstrahlen (40-80 Gew%)
TiO ₂ :	$n \uparrow$ Säureresistenz \uparrow
ZrO ₂ :	chem. Resistenz \uparrow Trübmittel für Emails
ZnO:	Härte \uparrow
CdO	Absorption v. thermischen Neutronen (30-60 Gew%)

Tabelle 5-3: Zwischenoxide und Ihr Einfluss

Reines Kieselglas:	>99.9 Gew% SiO ₂ Verunreinigungen im ppm-Bereich $\alpha=0.5 \cdot 10^{-6}$ 1/K
Vycor-Glas:	96 Gew% SiO ₂ , 3 Gew% B ₂ O ₃ , Rest Alkali $\alpha=0.8 \cdot 10^{-6}$ 1/K
Normales Fensterglas (Modellglas):	SiO ₂ 72, Al ₂ O ₃ 1.5, MgO 3.5 CaO 8.5, Na ₂ O 14.5 (Gew%)
chem. Geräteglas (Alumoborosilikatglas):	SiO ₂ 80, B ₂ O ₃ 10 Al ₂ O ₃ 3, CaO 1, MgO 1, Na ₂ O 5 (Gew%)
Optisches Glas (Schwerflintglas, n=1.8):	SiO ₂ 28, PbO 70, Na ₂ O 1, K ₂ O 1 (Gew%)
Röntgenschutzglas:	SiO ₂ 29, PbO 62, BaO 9 (Gew%)
Röntgendurchlässiges Glas:	B ₂ O ₃ 83, BeO 2, Li ₂ O 15 (Gew%)
Flussäurebeständiges Glas:	P ₂ O ₅ 72, Al ₂ O ₃ 18, ZnO 10 (Gew%)

Tabelle 5-4: Beispiele für einige Glaszusammensetzungen

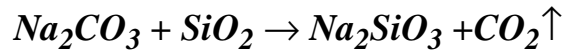
5.3 Viskosität von Glasschmelzen

Glas wird über einen Schmelzprozess hergestellt. Dazu werden die Rohstoffe die für das Glas benötigt werden in Pulverform gemischt und dann erschmolzen.

Als Rohstoffe werden SiO₂ aus Quarz, Alkalioxide aus deren Carbonaten und die restlichen Rohstoffe als Oxide, Carbonate oder Nitrate zugegeben.

Beim Aufschmelzen laufen verschiedene Reaktionen ab von denen die wichtigste die Zersetzung der Carbonate bzw. Nitrate ist. Carbonate werden zu CO₂ und dem entsprechenden Metallsilikat umgewandelt, aus den Nitraten entstehen Stickoxide. Das entstehende CO₂ und die Stickoxide bilden Blasen, die durch die Schmelze an die Oberfläche steigen.

Carbonate in der Schmelze



Damit die Blasen aus dieser Reaktion in der Schmelze an die Oberfläche aufsteigen können, muss die Viskosität der Glasschmelze niedrig sein. Dagegen muss es zur späteren Weiterverarbeitung eine höhere Viskosität besitzen, die es gestattet, dem Glas eine bleibende Form zu geben. Beides wird durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Glasschmelzen möglich.

5.3.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Viskosität einer Glasschmelze ist von ihrer Zusammensetzung und der Temperatur abhängig. Netzwerkandler setzen dabei die Viskosität einer Silikatschmelze herab.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Abhängigkeit der Viskosität η der Glasschmelze von der Temperatur ist durch die Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)-Gleichung gegeben. Diese Gleichung wurde rein empirisch ermittelt und ist nur oberhalb von T_g gültig. Unterhalb von T_g (d.h. bei $T < T_g$) kann man die Viskosität nur experimentell ermitteln.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{VFT-Gleichung}$$

In dieser Gleichung sind T_0 , A und B Konstanten, die nur von der Glaszusammensetzung abhängen. Je grösser T wird desto kleiner wird die Viskosität. Der Wert der Viskosität nähert sich nach dieser Gleichung der Konstante A an für T gegen unendlich.

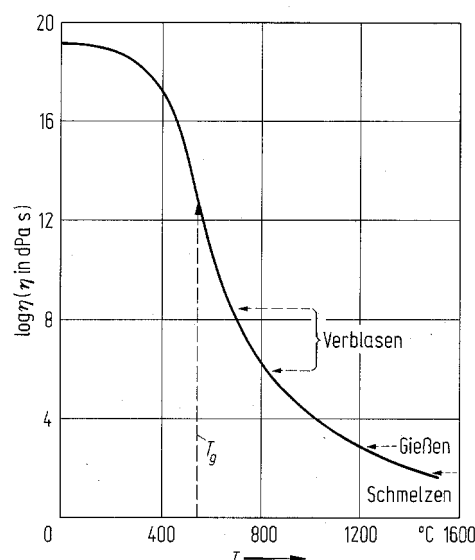


Bild 5-4: Viskosität-Temperatur-Kurve für eine Glasschmelze

Je nach Zusammensetzung (Alkaligehalt und Sorte) lässt sich der Viskositätsverlauf eines Glases mit der Temperatur für verschiedene Anwendungen einstellen. Für mundgeblasene Gläser sind zum Beispiel

"Langes" Glas
"Kurzes" Glas

Glasschmelzen notwendig, deren Viskosität sich über ein grösseres Temperaturintervall nicht stark verändert. Man spricht dann von einem "langen" Glas. Dagegen werden für maschinell hergestellte Gläser Schmelzen benötigt deren Viskosität mit fallender Temperatur stark ansteigt um die Taktfrequenzen der Maschinen möglichst hoch einstellen zu können. Man spricht dann von einem "kurzen" Glas.

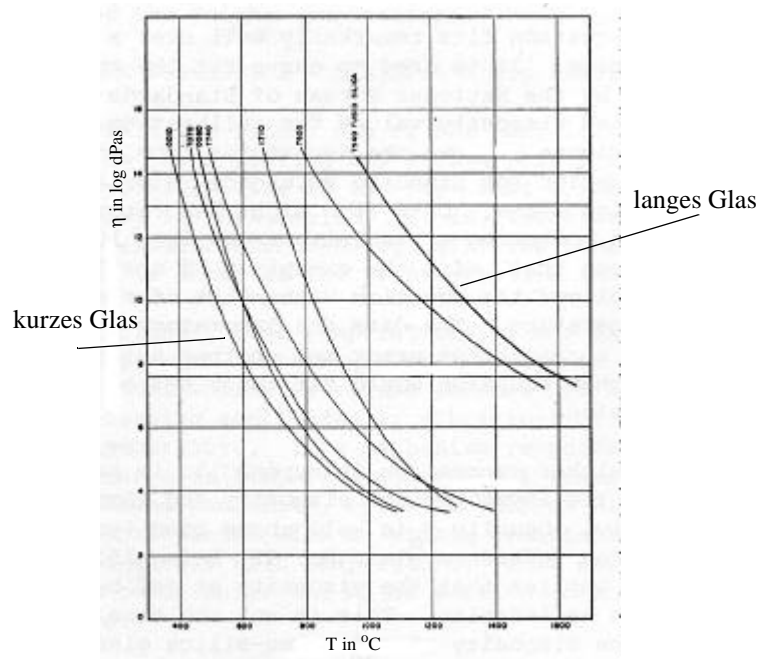


Bild 5-5: η -T-Verhalten einiger Gläser von Dow-Corning ("langes" Glas, "kurzes" Glas)

Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit

5.3.2 Rolle der Abkühlgeschwindigkeit

Aus dem Verhalten der Viskosität mit der Temperatur kann man nun sehen, dass das Glas eine andere Struktur erhält, wenn man verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten aus der Schmelze benutzt. Da T_g der Punkt ist, bei dem die Viskosität 10^{13} dPas entspricht, kann man die Dichte des Netzwerkes dadurch verringern, dass man schneller abkühlt. Dann haben die Moleküle keine Zeit sich in ihre Gleichgewichtslage zu bewegen. Wenn man andererseits so langsam abkühlt, dass die Moleküle noch während des Abkühlens Zeit haben sich trotz verlängerter Relaxationszeiten auf ihre Gleichgewichtspositionen zu bewegen, so führt dies zu einem dichteren Netzwerk. Man erhält also je nach nachdem ob

man langsamer oder schneller abkühlt ein dichteres oder weniger dichtes Glas.

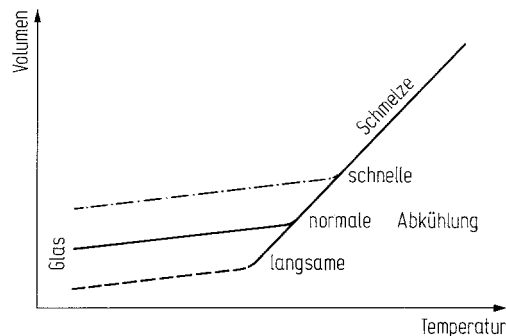


Bild 5-6: Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Glasbildung

5.4 Physikalische und Mechanische Eigenschaften von Glas

5.4.1 Wärmeausdehnung

Während des Schmelzprozesses ist die Viskosität die massgebende Eigenschaft. Bei den anschliessenden Herstellungs- und Bearbeitungsprozessen hat die Wärmedehnung den grössten Einfluss. Man kann die Wärmedehnung dazu benutzen den Erweichungspunkt (Transformationstemperatur T_g) zu bestimmen. Die Wärmedehnung wird durch den mittleren *Längenausdehnungskoeffizient* α gekennzeichnet:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}$$

Man nimmt die Längenänderung einer Glasprobe während des Aufheizens mit einem Dilatometer auf. Unterhalb von T_g dehnt sich das Glas linear aus. Oberhalb von T_g dehnt sich das Glas ebenfalls linear aus, aber mit einer anderen Steigung als unterhalb von T_g . Indem man die Tangenten an die Geraden ober- und unterhalb von T_g anlegt kann man durch deren Schnittpunkt T_g bestimmen.

Wärmeausdehnung
Transformationbereich

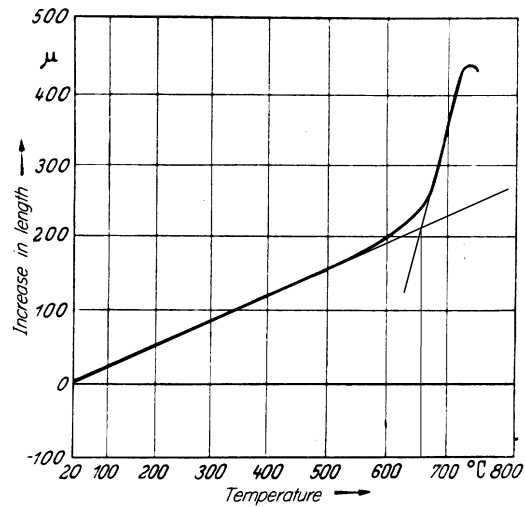


Bild 5-7: Dilatometeraufnahme zur Bestimmung von T_g und α eines Glases.

Wie schon im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist die Transformationstemperatur je nach Abkühlgeschwindigkeit anders. Heizt man ein Glas mit der gleichen Temperaturrate wieder auf, so folgt die Längenausdehnungskurve beim Aufheizen genau dem gleichen Weg wie beim Abkühlen. Heizt man allerdings langsamer auf so wird die Ausdehnungskurve in der Nähe von T_g flacher. Die weniger dichte Struktur des Glases, die durch die verkürzten Relaxationszeiten beim schnellen Abkühlen entstanden ist, verdichtet sich beim langsameren Aufheizen. Der Temperaturbereich, in dem die Glasstruktur relaxieren kann, wird langsamer durchschritten und die Glasbausteine können sich vor dem Erreichen von T_g noch weiter verdichten.

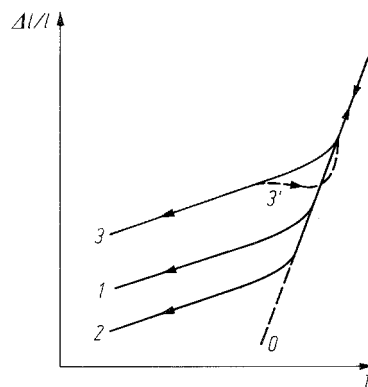


Bild 5-8: Kontraktions- und Dehnungskurven eines Glases. 0: Gleichgewichtskurve; 1: normale Abkühlung; 2: langsame Abkühlung; 3: schnelle Abkühlung; 3': normale Erhitzung

5.4.2 Dichte

Die Dichte von Glas liegt je nach Zusammensetzung zwischen 2g/cm^3 und 6g/cm^3 . Für ein reines SiO_2 -Glas wurde die Dichte mit $2.0\text{-}2.2\text{g/cm}^3$ bestimmt.

Die Dichte von kristallinem SiO_2 in der Form des Quarzes ist 2.65g/cm^3 und für die Cristobalit Modifikation bei 2.32g/cm^3 . Man sieht deutlich, dass die Struktur des SiO_2 -Glasses aufgelockert sein muss, als bei den reinen Kristallen. Dies unterstützt die These des SiO_4 -Netzwerkes mit grossen Hohlräumen zwischen den SiO_4 -Tetraedern. Die Unterschiede zwischen den Messungen für SiO_2 -Glas von bis zu 0.2g/cm^3 sind auf die unterschiedliche Vorgeschichte des Glases beim Abkühlen zurückzuführen.

Die Zugabe von Alkalioxiden zum Glas erhöht die Dichte des Glases. Zwar (weilen) sprengen die Alkalien das Netzwerk weiter auf, aber gleichzeitig füllen sie die bestehenden Hohlräume aus und schaffen dadurch eine erhöhte Raumerfüllung. Aufgrund der atomaren Massen nimmt die Dichte in der Reihe $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ zu.

PbO und BaO erhöhen die Dichte von Gläsern sehr stark. Andere Oxide wiederum erhöhen bzw. erniedrigen die Dichte von Gläsern je nach ihrem Gewichtsanteil in der Zusammensetzung. Geringe Anteile setzen die Dichte des Glases herauf und höhere Anteile führen wieder zu einer Abnahme der Dichte.

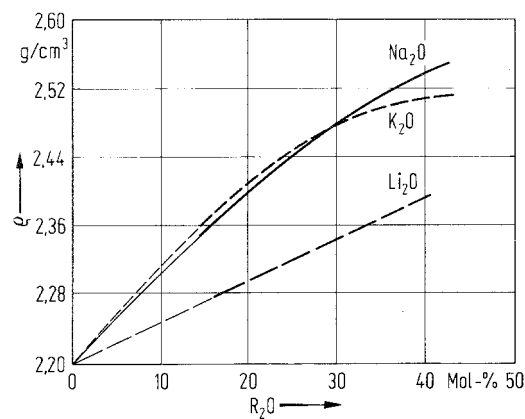


Bild 5-9: Dichten binärer Alkalisilikatgläser

Dichte
Abhängigkeit von
Vorgeschichte und
Zusammensetzung

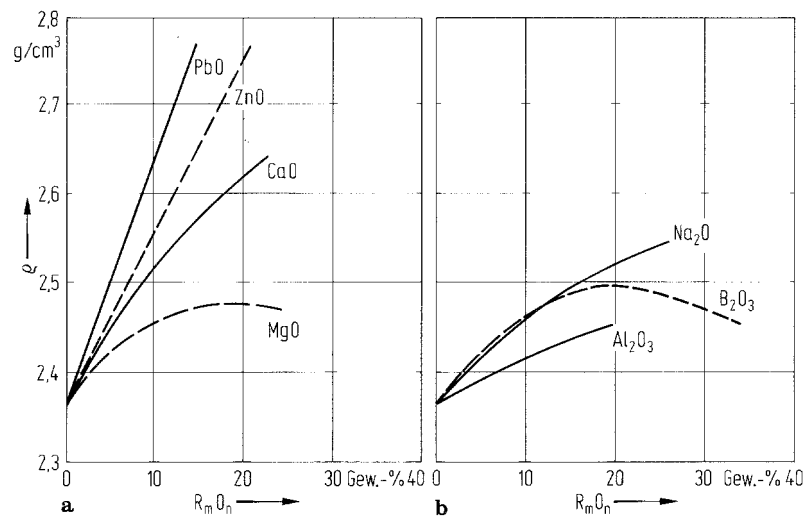


Bild 5-10: Änderung der Dichte eines binären Alkalisilikatglases bei gewichtsmässigen Ersatz von SiO₂ durch andere Oxide

Man kann die Dichte eines Glases auch aus dessen Zusammensetzung abschätzen:

$$\rho = \frac{100}{\sum_i p_i / \rho_i}$$

wobei p_i die prozentualen Anteile der einzelnen Komponenten in Gew% und ρ_i die für jedes Oxid charakteristischen Faktoren für die Dichte sind.

Oxid	ρ _i	Oxid	ρ _i
Na ₂ O	3.20	PbO	10.30
K ₂ O	3.20	B ₂ O ₃	2.90
MgO	3.25	Al ₂ O ₃	2.75
CaO	4.30	As ₂ O ₅	3.33
ZnO	5.94	SiO ₂	2.24
BaO	7.20		

5.4.3 Festigkeit

Festigkeit
Einfluss der Oberfläche

Die Festigkeit von Gläsern weist eine relativ grosse Streuung auf. Das liegt daran, dass bei Gläsern die Zugfestigkeit vor allem vom Zustand der Oberfläche abhängt. Die Existenz von Oberflächenfehlern ist die Hauptursache für die geringe Festigkeit von Gläsern.

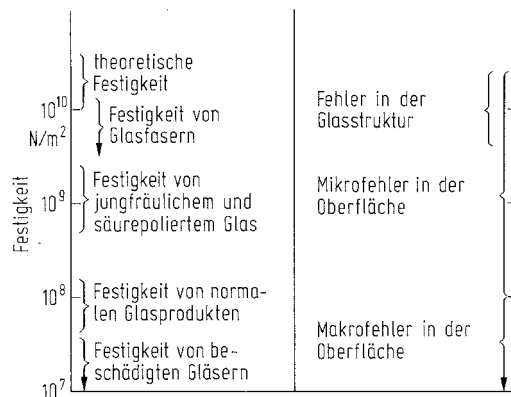


Bild 5-11: Festigkeit von Glas und die Fehlerursachen

Oberflächenfehler entstehen schon bei der Produktion des Glases. Frisch gezogenes Glas hat noch eine unbeschädigte Oberfläche. Fehler entstehen zuerst da wo das Glas das erste Mal mit einem Werkzeug zusammentrifft. Aber auch diese Fehler haben noch einen relativ kleinen Einfluss auf die Festigkeit, da das Glas an dieser Stelle noch eine recht niedrige Viskosität hat und die Fehler zum Teil durch Fließen des Glases wieder verschwinden können. Erst wenn das Glas zu starr ist, um noch zu fließen verursachen Werkzeuge bleibende Fehler. Das ist auch ein Grund dafür, weshalb Glasfasern gleich nach dem Ziehen mit einem Kunststoff-Schutzmantel umgeben werden. Auch die Lagerung von Gläsern führt zu weiteren Schädigungen der Oberflächen, z.B. wenn Glasscheiben oder -stäbe direkt nebeneinander stehen und aneinander reiben.

Ein weiterer Faktor bei der Festigkeit von Gläsern ist die Grösse der Oberfläche. Je kleiner die Oberfläche eines Glasbauteils desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit eines Oberflächenfehlers und desto höher ist die gemessene Festigkeit. Bei Glasfasern nahm die Festigkeit der Fasern mit der Länge der gemessenen Proben ab. Auch haben Glasfasern eine sehr viel geringere Oberfläche als z.B. Glasscheiben was ihre höhere Festigkeit erklärt

Man kann die Festigkeit von Gläsern durch "härten" erhöhen. Härten ist eigentlich eine falsche Bezeichnung dafür, denn bei dieser Festigkeitserhöhung handelt es sich nicht um eine Umwandlung der Struktur, wie es beim Härten von Metall der Fall ist, sondern man bringt Druckspannungen in die Oberfläche des Glases ein. Man spricht deshalb auch von *Vorspannen*.

Es gibt zwei verschiedene Arten des Vorspannens. Zum einen das thermische Vorspannen. Hierbei wird das Glas bis knapp über T_g erwärmt und dann an Luft (durch anblasen) abgeschreckt. Dadurch erstarrt die Oberfläche früher als das Innere des Glases. Durch die stärkere Kontraktion des Inneren wird die Oberfläche unter Druckspannung gesetzt.

Vorspannen

Wenn das Glas nun einer Zugbeanspruchung ausgesetzt, muss die Zugspannung erst die Druckspannung überwinden bevor das Glas zerbricht. Der gleiche Effekt, aber durch unterschiedliche Mittel, wird durch das chemische Vorspannen erreicht. Man tauscht dabei die Alkaliionen in der Glasoberfläche durch andere Alkaliionen mit einem grösseren Radius aus indem man das Glas in einer Salzschnmelze tempert. Durch die Ionenaustauschreaktion wandern die grösseren Ionen auf die Plätze der kleineren Ionen. Dadurch üben sie Druck auf das umliegende Netzwerk aus und es entsteht eine hohe Druckspannung in der Oberfläche. Diese Spannung ist höher als die bei der thermischen Vorspannung. Da dieses Verfahren aber sehr aufwendig und teuer ist und zudem nur für kleine Bauteile geeignet, wird es nur für spezielle Gläser angewandt. Das thermische Vorspannen wird in grossem Massstab bei Automobil- und Fasadenscheiben angewandt.

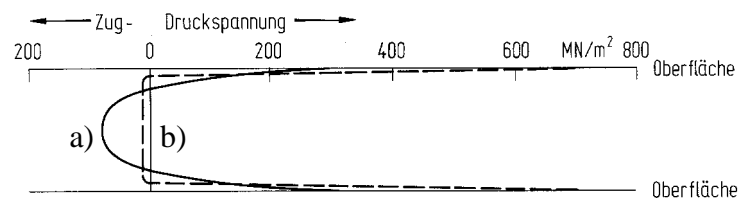


Bild 5-12: Spannungsprofile für a)thermisches und b)chemisches Vorspannen.

5.5 Chemische Eigenschaften von Glas

Eine der wirtschaftlich am wichtigsten Eigenschaften von Glas ist die chemische Resistenz gegen Säuren und bakteriologischen Angriff. Neben den Baugläsern ist die Behälterglas- und chemische Glasindustrie der wichtigste Bereich der Glaserzeugung.

Glas ist nicht vollkommen resistent gegen den Angriff von Säuren und Basen, aber meistens schreitet die Reaktion so langsam voran, dass man nur einen geringen Effekt feststellen kann. Als Beispiel seien hier natürliche und antike Gläser genannt, die durch Umwelteinflüsse nahezu unversehrt geblieben sind, obwohl sie teilweise mehrere tausend Jahre der Natur ausgesetzt waren. Erst in jüngerer Zeit macht die Umwelt den Gläsern zu schaffen. Durch die Industrialisierung (saurer Regen) sind die angreifenden Flüssigkeiten so aggressiv geworden, dass vor allem die antiken Gläser in historischen Bauten eine zunehmende Zerstörung aufweisen.

Andere Umwelteinflüsse spielen vor allem in tropischen Gebieten eine grosse Rolle wo die Luftfeuchtigkeit konstant sehr hoch ist. Dort kommt es vor, dass vor allem optische Gläser durch Feuchtigkeit und Pilzbefall stark in Mitleidenschaft gezogen werden.

Man kann bei Gläsern grundsätzlich drei verschiedene Angriffe von Flüssigkeiten unterscheiden.

5.5.1 Der Angriff durch Flusssäure HF.

Dabei werden in Silikatgläsern die SiO_2 -Strukturen aufgelöst und es wird leicht lösliches Siliziumhexafluorid SiF_6 gebildet.

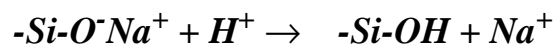
Angriff durch Flusssäure



5.5.2 Angriff durch wässrige Säuren.

Wässrige Säuren greifen Glas mittels einer Ionenaustauschreaktion an. Die Protonen der Säure ersetzen die Alkaliionen im Glas. Man spricht dabei von einer *Auslaugungsreaktion*

Angriff durch wässrige Säuren



Bei dieser Reaktion verarmt die Säure an Protonen, d.h. der pH der Säure steigt an.

Die Protonen setzen sich an die Stelle der Alkalien im Netzwerk. Es baut sich dadurch eine Schicht an der Oberfläche auf, die von Protonen gesättigt ist. Misst man die Alkaliionenkonzentration in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche findet man nahe der Oberfläche eine niedrigere Alkaliionenkonzentration. Dann gibt es einen scharfen Anstieg der Konzentration der sich auf das Niveau der Alkali-Konzentration im Inneren des Glases stabilisiert.

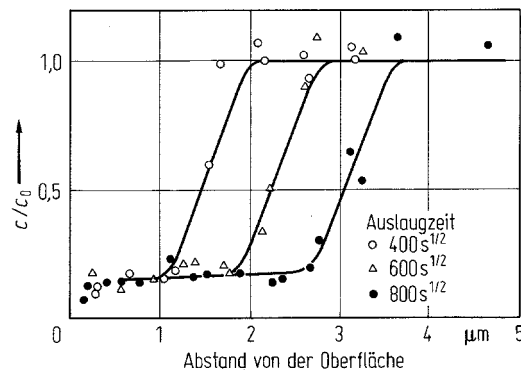


Bild 5-13: Na_2O -Konzentrationsprofile in einem Na-Silikatglas nach Auslaugung in 0.1N HCl bei 60°

Durch die Sättigung der Oberfläche durch Protonen bildet sich eine sogenannte Gelschicht aus, die als Diffusionsbarriere betrachtet werden kann. Je dicker diese Schicht ist, desto schwieriger wird es für die Protonen und Alkaliionen von und zur Oberfläche zu difundieren. Die Reaktion kommt so mit der Zeit zum Erliegen und man kann die Gelschicht als eine Passivierung und als Schutzschicht betrachten.

5.5.3 Angriff durch wässrige Basen

Angriff durch Basen Im Gegensatz zu Säuren greifen Basen das Netzwerk des Glases direkt an. Die SiO_2 Moleküle gehen in Lösung und bleiben dort als Polysilikate. Es bildet sich immer eine frische Oberfläche an der die Hydroxidionen aus der Lösung wieder neu angreifen können.



Es bildet sich also keine Schutzschicht aus, welche die Reaktion verlangsamen oder gar stoppen könnte. Das Glasnetzwerk wird immer weiter aufgelöst. Die Stärke des Laugenangriffes nimmt in der Reihenfolge $\text{NaOH} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{NH}_3$ ab.

5.5.4 Angriff durch Wasser

Angriff durch Wasser
kombinierter Säure/
Basenangriff

Auch reines Wasser bei pH 7-9 greift Glas an. Durch die Autoprotolyse des Wasser sind immer freie Protonen vorhanden. Diese Protonen greifen das Glas dann mittels einer Auslaugungsreaktion an (wie oben beschrieben). Die herausgelösten Alkaliionen erhöhen den pH des Wassers durch die Bildung von Hydroxidionen. Diese wiederum beginnen nun ihrerseits das Netzwerk aufzulösen. Die Gelschicht die sich durch das Herauslösen der Netzwerkwandler aus der Glasstruktur gebildet hatte wird nun durch den Basenangriff aufgelöst. Dadurch werden wieder Hydroxidionen aufgebraucht, die Konzentration an Protonen in der angreifenden Lösung steigt wieder und der Kreislauf beginnt wieder von vorne.

Bei tiefen pH wird ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Menge an SiO_2 -Molekülen aus dem Netzwerk herausgelöst. Diese Moleküle sind in sauren Medien allerdings nicht stabil und fallen an der Glasoberfläche gleich wieder aus. Sie bilden eine Art SiO_2 -Polymer das ähnlich wie die Gelschicht als Schutzbarriere dient.

5.5.5 Zeitabhängigkeit der Reaktionen

Reaktionszeiten

Man kann die Angriffsmechanismen nach 5 verschiedenen Typen einteilen.

- **Typ I:** Eine Oberflächenschicht wird gebildet die als Schutzschicht dient (Adsorptionsschutzschicht). Dies ist der Fall bei Kieselglas in Neutralsalzlösung.
- **Typ II:** Eine Schutzschicht durch die Auslaugung von Alkalien bildet sich, das Netzwerk bleibt unverändert. Dieser Typ tritt beim Angriff von Säuren an Silikatgläsern auf.
- **Typ III:** Durch Auslaugung und Reaktionen an der Oberfläche entstehen zwei Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzungen. Auch hier bleibt das Netzwerk stabil.
- **Typ IV:** Auslaugung und Abtragung finden gemeinsam statt. Es bildet sich an der Oberfläche eine Auslaugungsschicht die durch das Abtragen des Netzwerkes immer weiter in das Glas hinein verschoben wird. Dieser Reaktionsmechanismus tritt bei Alkalisilikat-

gläsern in Wasser auf.

- **Typ V:** Es liegt eine gleichmässige Abtragung des Netzwerks vor. Dabei wird keine Auslaugungsschicht gebildet. Dieser Fall liegt bei Flussäure und starken Laugen an Silikatgläsern vor.

•
Fall 1: Bei den Typen I, II und III kommt die Korrosion nach Bildung der Schutzschicht zum Erliegen (Passivierung), d.h die Korrosionsfront c bewegt sich mit

$$\frac{dc}{dt} \sim t \cdot e^{-\alpha \cdot t}$$

Fall 2: Bei Typ IV sind zwei konkurrierende Reaktionen zu beachten:

- die Diffusion:

$$c \sim \sqrt{t}$$

- die Auflösung:

$$c \sim t$$

Fall 3: Typ V hat die Reaktions- bzw. Abtragungsgeschwindigkeit einen konstanten Wert:

$$\frac{dc}{dt} = a$$

Fall 4: Der kritischste Fall der Korrosion ist die progressive Korrosion die eintritt, wenn Lösung im Unterschuss auf der Glasoberfläche ist. Durch die Reaktion wird der pH-Wert der Lösung verändert, was wiederum zu einer verstärkten Korrosion führt. Die Abtragungsgeschwindigkeit nimmt hier mit zunehmender Einwirkdauer zu:

$$\frac{dc}{dt} = a \cdot t$$

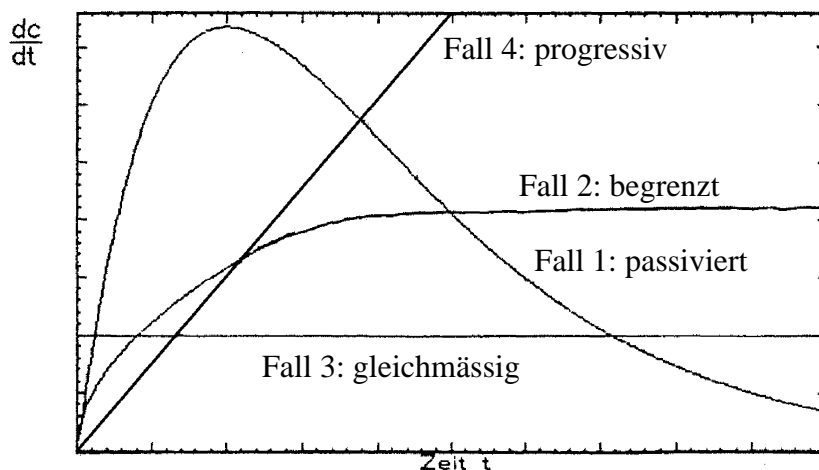


Bild 5-14: Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Fälle

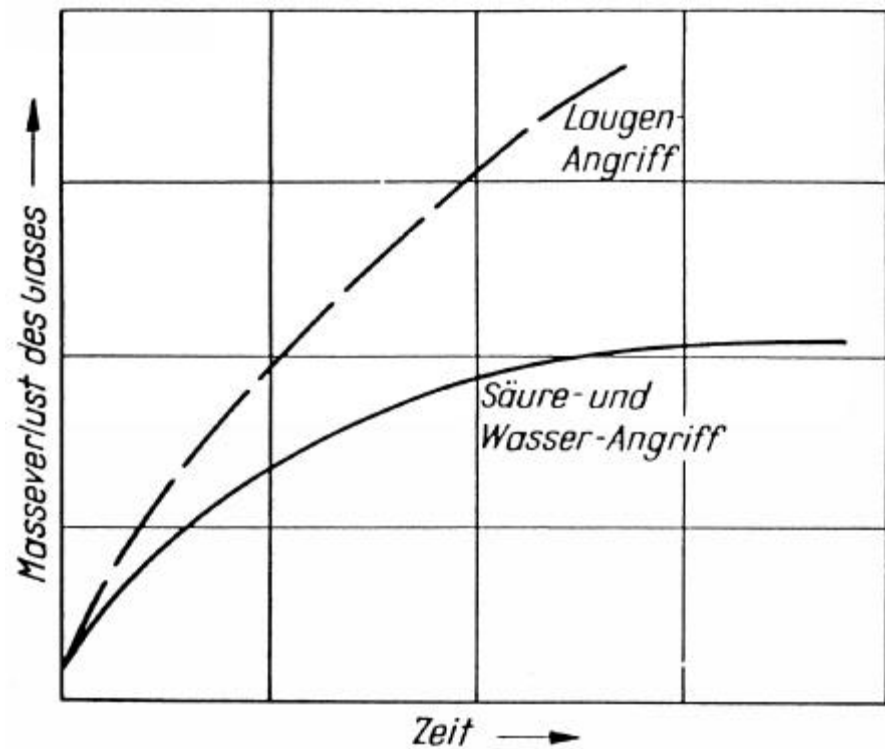


Bild 5-15: Zeitabhängigkeit von Laugen und Säureangriff auf Alkaligläser

5.6 Optische Eigenschaften von Glas

Die zweitwichtigste Eigenschaft die Gläser auszeichnen, sind die optischen Eigenschaften. Transparenz, Farbe und Dispersion sind Eigenschaften, die für verschiedene Anwendungen durch die Zusammensetzung des Glases und den Prozessverlauf einfach variiert werden können.

Je nachdem für welche Anwendung man Glas braucht, kann man bestimmte Wellenlängen durch Einfärben des Glases herausfiltern. Reflexionsvermögen und Aufspaltung von Licht an Grenzflächen lassen sich für photo-optische Anwendung auf die für die Anwendung gewünschten Werte einstellen.

5.6.1 Lichtbrechung und Dispersion

Bei Glas gibt es fünf optische Kennzahlen die sehr wichtig sind. Dies sind der Brechungsindex n , Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit sowie Dispersion und Abbesche Zahl.

Brechungsindex

Brechungsindex: Der Brechungsindex ist ein Mass dafür wie stark und in welche Richtung ein Lichtstrahl gebrochen wird, wenn er von einem Medium in ein anderes übertritt. Der absolute Brechungsindex wird gemessen wenn ein Lichtstrahl aus dem Vakuum in den betreffenden Stoff eintritt. Er ist definiert als:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_0}{c_1} = n_1$$

c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und c_1 die Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium.

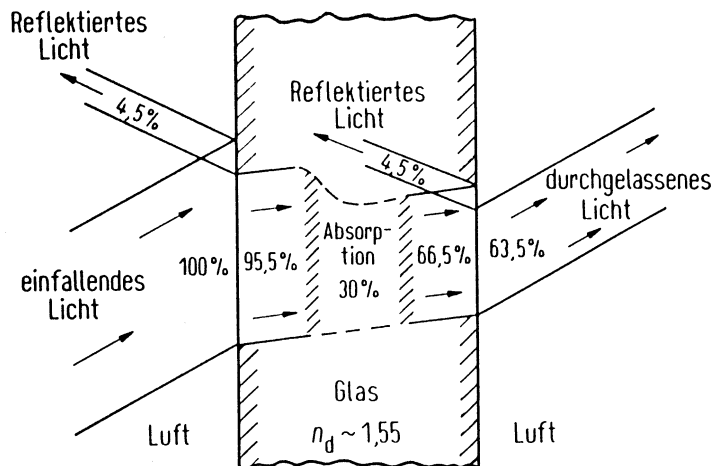


Bild 5-16: Weg eines Lichtstrahls beim Durchtritt einer Grenzfläche zwischen zwei Medien

Der relative Brechungsindex, der gebräuchlicher ist, ist definiert als der Quotient der absoluten Brechungsindizes zweier Stoffe:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{12}$$

Beim Übergang von einem optisch dichteren zu einem optisch dünneren Medium wird der Lichtstrahl vom Einfallslot weggebrochen. Der grösste Winkel den β dabei annehmen kann ist 90° . Für diesen Fall ist der Einfallswinkel im dichteren Medium gegeben als

$$\sin \alpha_g = \frac{n_1(\text{dünneres Medium})}{n_2(\text{dichteres Medium})}$$

Man nennt α_g den Grenzwinkel und für $\alpha > \alpha_g$ tritt an der Grenzfläche Totalreflexion auf, d.h. ein Lichtstrahl wird an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien vollständig zurückgeworfen. Diesen Effekt macht man sich in der Nachrichten- und Kommunikationstechnik bei Lichtleiterfasern zunutze. Die Lichtleiterfaser besteht aus einem dünnen Kern (5-100 μm) aus hochbrechenden Glas. Darum hat es einen Mantel aus niedrigbrechenden Glas. Tritt nun ein Lichtstrahl auf der Stirnseite in den hochbrechenden Kern ein, wird er durch die Totalreflexion weitergeleitet, bis er auf der anderen Seite wieder austritt. Wenn der Brechungsindex des Kernglases $n=1.81$ und die des Mantelglases $n=1.50$ beträgt wird die Bündelöffnung maximal und Strahlen aus dem gesamten Halbraum vor der Eintrittsseite werden in der Lichtfaser total reflektiert und weitergeleitet.

Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung

Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung: Die Zusammensetzung beeinflusst in sehr starkem Masse den Brechungsindex eines Glases. So nimmt mit steigendem Alkaligehalt der Brechungsindex eines binären Alkalisilikatglases zu. Auch die Zugabe von Zwischenoxiden kann den Brechungsindex mehr oder weniger stark erhöhen.

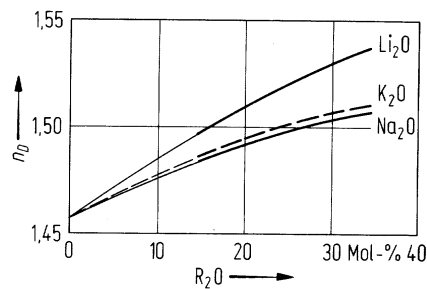


Bild 5-17: Änderung des Brechungsindex mit dem Alkaligehalt für binäre Alkalisilikatgläser

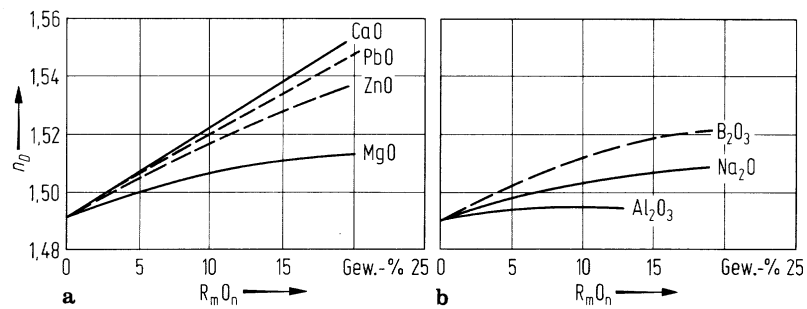


Bild 5-18: Änderung des Brechungsindex eines Na₂O-SiO₂-Glases (20-80 Gew%) bei gewichtsmässigen Ersatz von SiO₂ durch andere Oxide.

Transmission
Reflexion

Reflexion/Durchlässigkeit: Trifft ein Lichtstrahl auf eine Glasoberfläche, so wird ein Teil von ihm reflektiert und ein Teil tritt durch. Der Anteil der reflektiert wird, wenn ein Lichtstrahl senkrecht auftrifft, lässt sich berechnen mit

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

Die Durchlässigkeit D bei senkrechten Lichteinfall wird mit

$$D = \frac{4n}{(n + 1)^2}$$

berechnet. Die Summe aus Reflexion und Durchlässigkeit ist gleich 1:

$$R + D = 1$$

Um die Reflexion an Glasoberflächen zu reduzieren werden häufig dünne Schichten von einem niedrigbrechenderem transparenten Stoff (z.B. Kryolith, AlF_6Na_3 , $n=1.33$) auf die Oberfläche aufgebracht. Die Dicke der Schicht muss gerade ein Viertel der Wellenlänge des auftretenden Lichtes betragen. Dann werden die Strahlen an der Vorder- und Rückseite so reflektiert so dass sie insgesamt einen Gangunterschied von $\lambda/2$ haben und sich gegenseitig auslöschen.

Dispersion: Der Brechungsindex von Glas verändert sich mit der Wellenlänge des Lichts. Diese Abhängigkeit wird als Dispersion bezeichnet. Zur Kennzeichnung der Dispersion werden die sogenannten Fraunhoferschen Linien herangezogen, welche die Wellenlänge bestimmter Farben im sichtbaren Spektrum des Lichts bezeichnen.

Dispersion
Abbesche Zahl

h	g	F'	F	e	d	C'	C	r
Hg violett	Hg blau	Cd blau	H blau	Hg grün	He gelb	Cd rot	H rot	He rot
404.66	435.84	479.99	486.13	546.07	587.56	643.85	656.27	706.52

Tabelle 5-5: Fraunhofersche Linien und die dazu gehörigen Wellenlängen in nm

Die Differenz der Brechungsindices der Linien F und C wird als mittlere Dispersion bezeichnet:

$$\vartheta_m = n_F - n_C$$

Das Verhältnis von $n_F - n_C$ zu dem um 1 verminderten Brechungsindex n_D wird als relative Dispersion bezeichnet

$$\vartheta_{rel} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$$

und deren Kehrwert als Abbesche Zahl.

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

$n_D - 1$ stellt die mittlere Auslenkung des Lichtes dar. Die Abbesche Zahl ist so das Verhältniss von Brechung zu Dispersion. Die Dispersion gibt eine Aussage darüber wie stark Licht, das durch das Glas hindurchgeht, in die verschiedenen Farben (Wellenlängen) die es beinhaltet aufgebrochen wird. Zur groben optischen Charakterisierung eines Glases genügt die Kenntnis des Brechungsindex n_D und der Abbeschen Zahl. Gläser mit einer hohen Farbstreuung haben eine hohe Dispersion, d.H. eine kleine Abbesche Zahl. Für Anwendungen werden im Allgemeinen Gläser gesucht die einen hohen Brechungsindex bei möglichst kleiner Dispersion haben.

Trägt man den Brechungsindex über der Abbeschen Zahl auf so findet man alle Gläser in einem bestimmten Gebiet, wobei die Lage eines Glases in diesem Gebiet durch seine Zusammensetzung bestimmt wird.

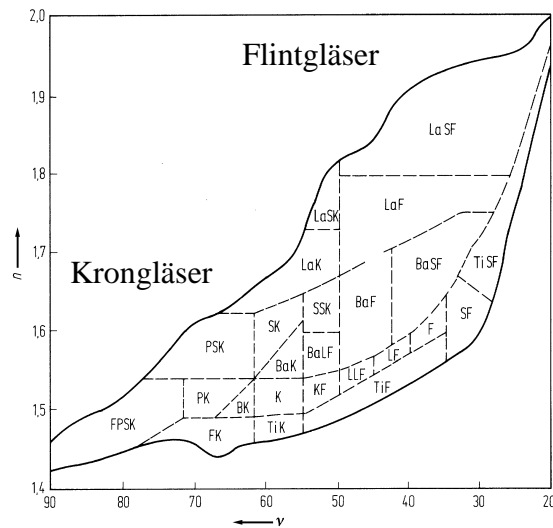


Bild 5-19: n_D - v -Diagramm optischer Gläser

Gläser mit einer kleinen Dispersion nennt man Krongläser und Gläser mit einer hohen Dispersion nennt man Flintgläser.

Kronglas BK1	70 SiO ₂	7.5 B ₂ O ₃	5.5 Na ₂ O	14.5 K ₂ O	2.5 CaO
Kronglas SK1	34.5 SiO ₂	10 B ₂ O ₃	42 BaO	8 ZnO	5.5 Al ₂ O ₃
Flintglas SF	20-40 SiO ₂	50-80 PbO	0-10 K ₂ O		

chromatischer Linsenfehler

Aufgrund der Dispersion erzeugen Linsen einen sogenannten chromatischen Linsenfehler (chromatische Aberration). Dabei werden die verschiedenen Wellenlängen des Lichts welches durch die Linse geht verschieden stark gebrochen und das Abbild hinter Linse hat je nach Fokussierung unterschiedliche Farben.

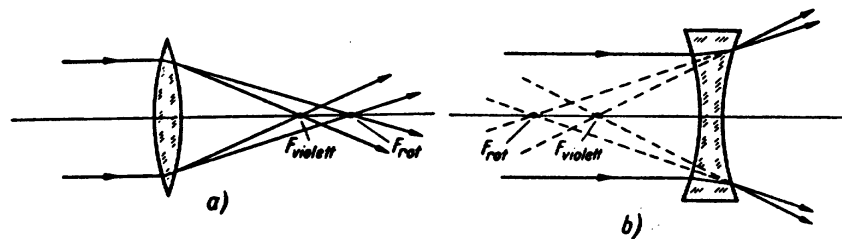


Bild 5-20: Chromatische Aberration bei bikonvexen und bikonkaven Linsen.

Diese Abweichung lässt sich durch eine Sammellinse zumindestens für zwei Farben korrigieren. Dies funktioniert aber nur dann, wenn die beiden Linsen unterschiedliche Abbesche Zahlen haben, die in der Kombination dann den Farbfehler aufheben.

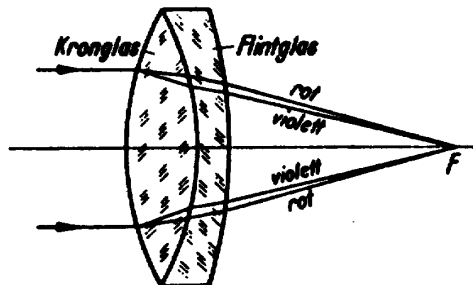


Bild 5-21: Achromatische Linse

5.6.2 Transmission und Farbe

Eine erwünschte, aber häufig auch unerwünschte, Eigenschaft von Glas ist die Transmission bzw. Absorption von verschiedenen Wellenlängen des Lichts. Dies führt dann zu einer Färbung des Glases.

Beim Spektrum von Licht werden im Allgemeinen drei Bereiche unterschieden. Im kurzwelligen Bereich, von 0-380 nm das *ultraviolette Licht* (UV) das mit bloßem Auge nicht sichtbar ist. Im Bereich von 380-780 nm liegt das *sichtbare Licht* (VIS), mit blau auf der kurzwelligen Seite und dann mit immer grösser werdenden Wellenlängen grün-gelb-orange-rot. Rot hört bei 780 nm auf. Zu immer langwelligeren Strahlen kommt das *infrarote Licht* (IR) von 780 nm bis 10 und mehr μm .

Je nach Wellenlängenbereich gibt es unterschiedliche Wechselwirkungen des Lichts mit dem Glas. Normalerweise treten die Photonen des Lichts mit Elektronen im Material in Wechselwirkung. Erst im langwelligen Bereich liegt keine Elektronenanregung mehr vor, sondern Atomschwingungen (IR-Spektrum).

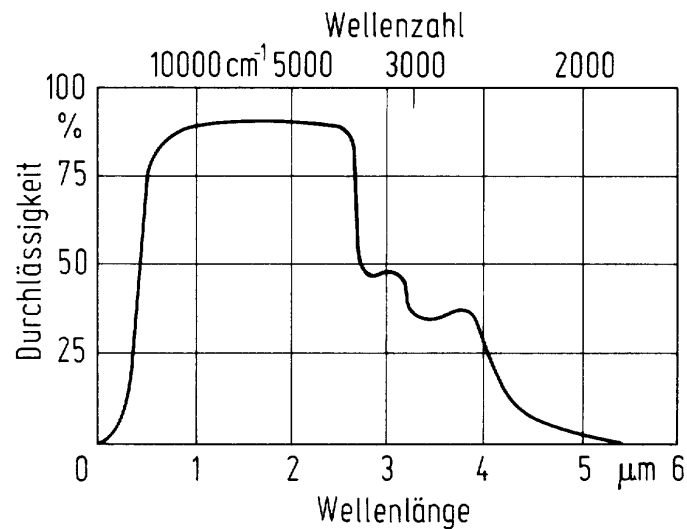


Bild 5-22: Transmissionsspektrum eines handelsüblichen Flachglases (Dicke 1mm)

UV-Transmission

UV-Bereich: Das UV-Licht ist sehr hochenergetisch. Die Wechselwirkung von diesen Photonen mit dem Glas ist sehr deutlich und resultiert aus einer Anregung von Bindungselektronen der Sauerstoffionen im Glas. Je schwächer das O^{2-} -Ion gebunden ist, desto niedriger energetischer muss das Photon sein, um wechselwirken zu können. Bei Gläsern mit vielen Trennstellen wird so die Absorptionskante im UV von ca 170nm für hochreines SiO_2 -Glas auf zwischen 300-350 nm für ein "normales" Na_2O-SiO_2 -Glas verschoben.

Auch Verunreinigungen können zu einer Verschiebung der UV-Kante führen. Fe^{3+} zum Beispiel wird von Sauerstoffionen umgeben, die bei einem einfallenden Photon ein Elektron zum zentralen Eisen-Ion abgeben können. Dieser sogenannte Charge-Transfer führt zu einer Verschiebung der UV-Kante bis an den Rand des sichtbaren Bereichs.

Sichtbarer Bereich: Durch die Absorption von Lichtwellen des sichtbaren Spektrums entsteht die Farbe von Glas. Man unterscheidet hierbei zwei Mechanismen der Färbung:

Farbe in Glas

4. Färbung durch Ionen der Übergangselemente
5. Kolloidale Färbung

1) Die Färbung durch Ionen ist die am gebräuchteste Art ein Glas bunt zu färben. Die Ionen sind in dem Glas gelöst, weswegen man auch von *Lösungsfarben* spricht. Die Farbe kommt durch Elektronenübergänge innerhalb des Bandschemas eines Ions zustande. Die Ionen der Übergangsmetalle haben mehrere Bänder höherer Ordnung frei. Trifft ein Photon auf ein solches Ion wird ein Elektron aus einer inneren Schale angeregt und auf eine höhere Bahn gehoben. Dies geschieht nur dann, wenn das anregende Photon genau die Energie besitzt, die das Elektron benötigt um von einem tieferen Niveau zu einem höheren angehoben zu

werden. Dies ist bei den Übergangsmetallen im Bereich des sichtbaren Lichts. Das Photon wird absorbiert und das Licht der Wellenlänge des Photons verschwindet aus dem Spektrum. Da jede Wellenlänge einer Farbe entspricht, wird das Glas durch die Absorption des Lichtes gefärbt.

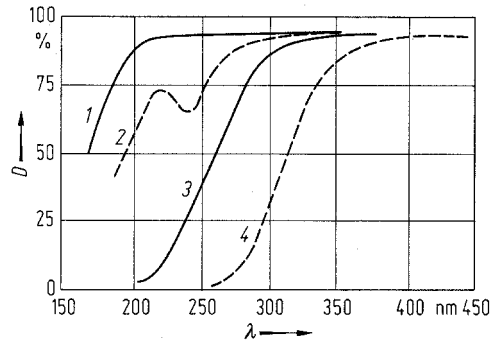


Bild 5-23: UV Kante von Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung
 1: SiO₂-Glas sehr rein, 2: SiO₂-Glas normal, 3: Na₂O-3
 SiO₂ Glas sehr rein, 4: Na₂O-3 SiO₂-Glas, normal

Transmission im sichtbaren Licht

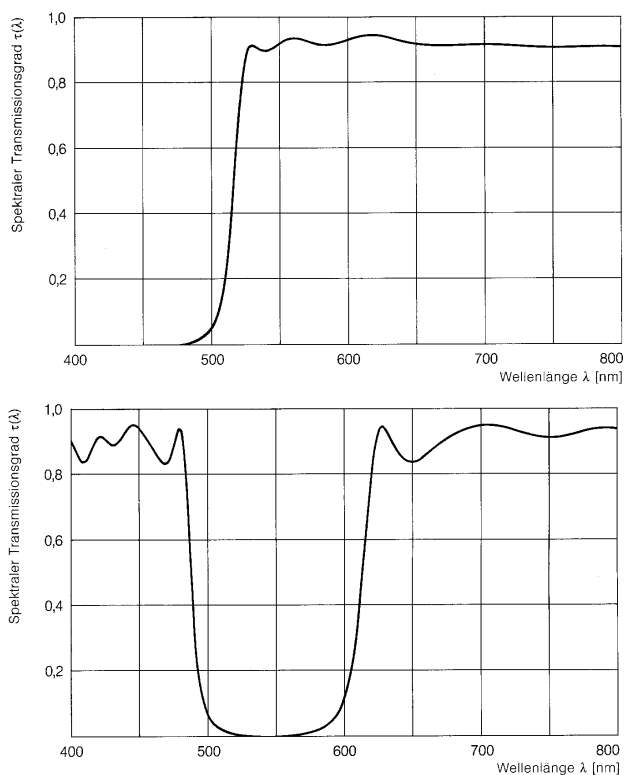


Bild 5-24: Transmissionsspektren gefärbter Gläser

Da viele der Ionen polyvalent sind kommt es vor dass ein und dasselbe Element verschiedene Farben erzeugen kann, je nachdem in welcher Oxidationsstufe es vorliegt. Eisen zum Beispiel kann als reduzierte Form, Fe^{2+} , oder als oxidierte Form vorliegen, Fe^{3+} . Fe(II) färbt blau indem es auf der langwelligen Seite des sichtbaren Spektrums absorbiert und die verbleibenden Wellenlängen sich zur Farbe blau addieren. Fe(III) dagegen färbt dagegen auf der anderen Seite des Spektrums das Glas gelb ein. Da in Fensterglas meistens beide Wertigkeitsstufen des Eisens vorliegen, sieht man einen leichten Grünstich.

Ausser von der Wertigkeit hängt die Färbung auch von der Koordination ab. Ni(II) färbt in tetraedrisch koordinierter Umgebung blau und in oktaedrisch koordinierter Umgebung gelb.

2) Auch kolloidal im Glas verteilte Partikel färben Glas. Grobe Partikel ($d \gg \lambda$) absorbieren Licht auf allen Wellenlängen und das Glas erscheint grau. Aber je feiner die Partikel ($d \approx \lambda$) werden desto mehr Licht wird an den Partikeln gestreut. Bestehen diese Partikel aus Gold dann wird das Glas rot gefärbt. Man spricht dann von *Goldrubinglas*. Diese Methode der Färbung wird vor allem bei kunsthandwerklichen Gläsern aus Böhmen angewandt.

Ein technisches Anwendungsgebiet für kolloidale Färbung sind die sogenannten *phototrope Gläser*. Hierbei wird Silber zusammen mit Chlor in das Glas eingebracht. Ohne Einwirkung von Licht liegt das Silber als Ag^+ vor und das Chlor direkt neben dem Silber als Cl^- . Treffen Photonen auf dieses Paar gibt das Cl^- sein Elektron an das Ag^+ ab, dadurch entstehen kolloidal ausgeschiedene Silberpartikel die das Glas braun färben. Damit dieser Übergang leicht wieder in die andere Richtung stattfindet muss man diese Paarung immer wieder anregen. Erst wenn kein UV-Licht mehr auf das Glas fällt nimmt die Braunfärbung wieder ab.

IR-Bereich: Im IR-Bereich ist ein ganz anderer Mechanismus für die Absorption von Photonen verantwortlich als im UV oder sichtbarem. Im IR werden durch die Photonen niederenergetische Gitterschwingungen angeregt. Im Glasnetzwerk schwingen vor allem die Si-O-Bindungen. Es können je nach Energie verschiedene Arten von Schwingungen angeregt werden.

Wertigkeit	Koordination	Farbe
Ti(III)	6	violett
V(III)	6	grün
V(V)	4	farblos
Cr(III)	6	grün
Cr(VI)	6	gelb
Mn(II)	6	farblos
Mn(III)	6	violett
Fe(II)	6	blau
Fe(III)	6	gelb
Co(II)	4	blau
Co(II)	6	rosa
Co(III)	4	grün
Ni(II)	4	blau
Ni(II)	6	gelb
Cu(I)	?	farblos
Cu(II)	6	blau

Tabelle 5-6: Färbende Ionen und ihre Farben

5.7 Kristallisation und Glaskeramik

Wie am Anfang erwähnt ist Glas eine unterkühlte Flüssigkeit, die ohne Kristallisation erstarrt. Durch unerwünschte Keime oder durch eine gezielte Prozessführung können aber auch im Glas Kristalle entstehen. Diese Möglichkeit nutzt man bei der Herstellung von Glaskeramik aus um spezielle thermische, mechanische und optische Eigenschaften in Glas zu erzeugen.

5.7.1 Keimbildung und Kristallisation

Die Erstarrung von Schmelzen mit einem kristallinen Gefüge ist nicht nur ein thermodynamisches Problem (wie in Kapitel 5.4.1 angesprochen) sondern auch ein kinetisches. Wie schnell läuft der Vorgang der Kristallisation ab und ist dabei genügend Zeit dass sich die Elemente der Schmelze/Kristalle umordnen können?

Kristallisation

Den Vorgang der Kristallisation lässt sich in zwei Mechanismen aufteilen:

- die Keimbildung
- das Kristallwachstum

Beim Abkühlen einer Schmelze erstarrt nicht das ganze Volumen gleichmässig sondern es entstehen an verschiedenen Stellen über das ganze Volumen verteilt Keime. Ein Keim ist die kleinste Einheit einer neuen Phase, die in der alten Phase stabil ist.

Man spricht von homogener Keimbildung wenn sich diese Keime aus der Schmelze heraus bilden. Man spricht von heterogener Keimbildung wenn Keime an einer schon vorhandenen fremden Phase anwachsen (wie zum Beispiel fremde Kristalle oder Tiegelränder).

Kritische
grösse

Keim-

Kritische Keimgrösse (bei homogener Keimbildung): Damit sich ein Keim bilden kann muss die Gibbsche freie Enthalpie pro Volumeneinheit ΔG_v kleiner Null sein. Dies ist dann der Fall wenn die Temperatur der Schmelze unter die Schmelztemperatur T_S fällt. Trotzdem wird eine Kristallisation nicht spontan erfolgen, da es sich bei der Keimbildung um ein Produkt zweier konkurrierender Prozesse handelt.

Gegen die treibende Kraft ($\Delta G_v < 0$), die die Keimbildung voranbringt, arbeitet die Energie, die benötigt wird, um eine neue Oberfläche zu schaffen. Unter der Annahme von kugelförmigen Keimen und einer Grenzflächenspannung σ gilt dann:

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

Im Maximum der Keimbildungsarbeit findet man eine kritische Korngröße ab der ein Keim stabil ist:

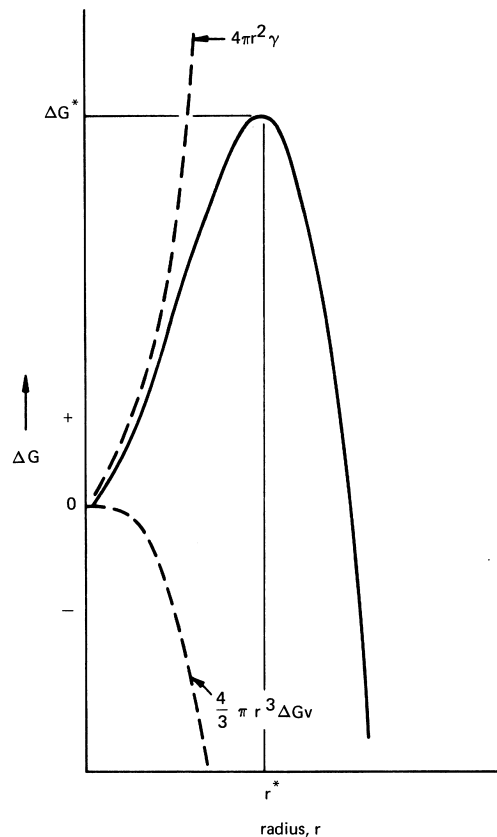


Bild 5-25: Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit vom Radius des Keims

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma$$

Da σ weitgehend von der Temperatur unabhängig ist, hängt die Temperaturabhängigkeit des kritischen Keimradius nur von ΔG_v ab. Damit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der kritischen Keimgröße:

$$r^*(T) \sim \frac{1}{(T_S - T)}$$

und für die Keimbildungsarbeit

$$\Delta G^*(T) \sim \frac{1}{(T_S - T)^2}$$

Keimbildungsgeschwindigkeit: Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist durch die Anzahl N_v der Atome gegeben, die sich zu einem Keim Keimbildungsgeschwindigkeit

zusammen finden können und durch einen Frequenzfaktor n der die Anlagerungsversuche pro Zeiteinheit beschreibt. Dabei muss immer wieder eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Für die Keimbildungsgeschwindigkeit erhält man so

$$v_{KB} = vN_v \exp\left(-\frac{(E + \Delta G^*)}{kT}\right)$$

Kristallisationsgeschwindigkeit

Kristallisationsgeschwindigkeit: Sobald ein Keim stabil geworden ist setzt das Kristallwachstum ein. Bei der Kristallisations (Keimwachstums)geschwindigkeit spielen zwei gegeneinander wirkende Vorgänge eine Rolle. Zuerst die Anzahl Atome N' die sich pro Zeiteinheit an einen Keim anlagern und dann die Anzahl Atome N'' die sich pro Zeiteinheit wieder von einem Keim lösen.

$$N'' = N \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{[\Delta G + E]}{kT}\right)$$

$$N' = N \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Um auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu kommen muss man die Differenz $N' - N''$ bilden. Um die lineare Wachstumsgeschwindigkeit zu erhalten, muss diese Differenz durch die Gesamtzahl der Teilchen N dividiert und mit dem Durchmesser der Teilchen a_0 multipliziert werden. Man erhält so die pro Zeit- und Flächeneinheit angelagerten Teilchen, d.h. die Kristallwachstumsgeschwindigkeit:

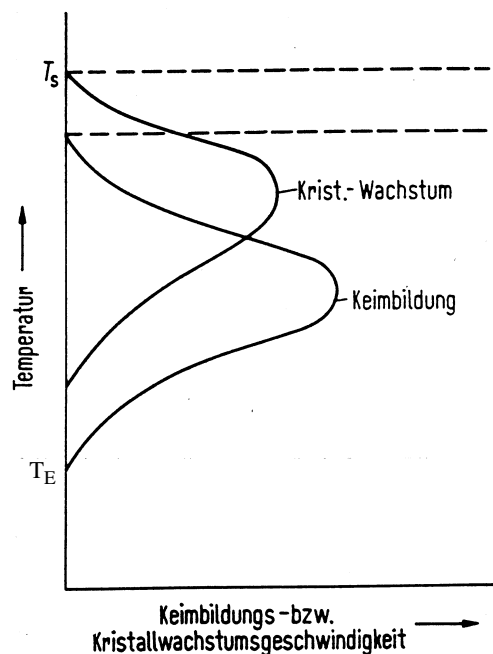


Bild 5-26: Temperaturabhängigkeit von v_{KB} und v_{KG} ;
 T_E : Einfriertemperatur
 T_S : Schmelztemperatur

$$v_{KG} = \frac{(N' - N'')}{N} a_0 = a_0 \cdot v \cdot \left[\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{kT}\right) \right]$$

5.7.2 Glaskeramik

Für manche Anwendungen wird die Kristallisation von Glas gezielt eingesetzt. Durch das Einlagern von Kristallen in einer Glasmatrix werden vor allem die mechanischen und thermischen Eigenschaften verbessert. Wählt man dabei die Grösse der Kristallite klein genug damit durchfallendes Licht nicht gestreut wird, oder haben die Kristalle den gleichen Brechungsindex wie die sie umgebende Glasmatrix, bleiben solche Glaskeramiken auch transparent.

Durch die sehr gute Verzahnung von Kristallen sind die Oberflächenhärte und die Festigkeit von Glaskeramik besser als die von Glas.

Die thermische Ausdehnung von Glaskeramik kann so eingestellt werden dass sie auf Null sinkt.

Wichtige Systeme in der Glaskeramik sind Lithium-Aluminiumsilikate der Systeme $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Die sich bildenden Kristalle haben einen niedrigen Wärmaeusdehnungskoeffizienten (β -Spodumen $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) bzw. einen negativen Ausdehnungskoeffizienten (β -Eukryptit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Damit lassen sich Glaskeramiken herstellen, die in einem bestimmten Temperaturbereich einen Ausdehnungskoeffizienten haben der gleich Null ist.

Dies hat seine Anwendung bei Teleskopspiegelträgern (Schott), Wärmetauschern und Kochgeschirren.

Der Herstellungsweg von Glaskeramik unterscheidet sich von dem der herkömmlichen Keramik dadurch dass dafür zuerst ein Glas hergestellt wird. In dieses Glas werden in der Schmelze heterogene Keime 'geimpft'.

Diese Keime, bestehen für photosensitive Glaskeramiken aus Gold, Silber oder Platin und für andere Glaskeramiken aus TiO_2 , ZrO_2 oder P_2O_5 .

Danach muss das Glas abgekühlt werden. Würde man die Abkühlphase überspringen hätte man an den Rändern des Glasblockes eine heterogene Keimbildung durch das Tiegelmaterial. Das führt dann zu einer Kristallisation vom Tiegelrand her, welche die gewünschten Eigenschaften zerstören würde. Deswegen werden nach dem Abkühlen die Ränder abpoliert. Erst dann wird wieder auf die Temperatur aufgeheizt, die zur Kristallisation notwendig ist. Da bei Glaskeramik das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen liegt, als das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit muss man jetzt zu einer höheren Temperatur gehen, als bei der Keimbildung, aber nicht bis zur Schmelztemperatur. Bei dieser Temperatur hält man jetzt und wartet so lange wie man braucht um die gewünschte Grösse der Kristalle zu erreichen. Danach kühlt man ab auf Raumtemperatur.

Herstellung von
Glaskeramik

Am Ende hat man in der Glaskeramik noch einen Glasphasenanteil von 0-30%.

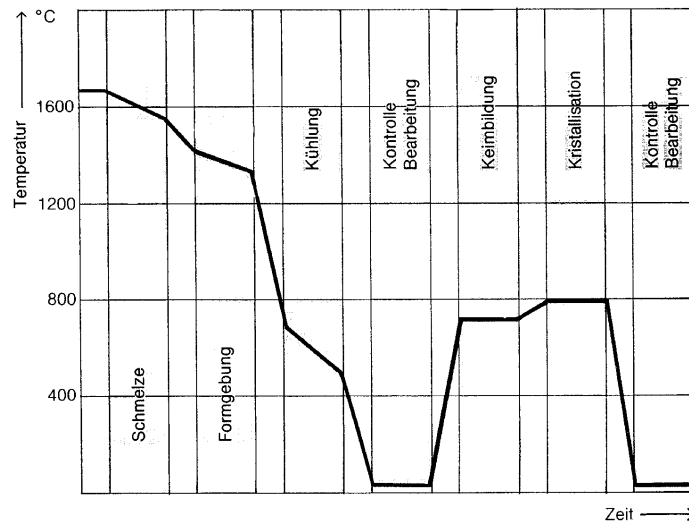


Bild 5-27: Temperatur-Zeit-Kurve für die Herstellung einer typischen Glaskeramik.

5.8 Literatur

- H.Scholze, Glas, 3.Auflage, 1988, Springer Verlag
Sehr gute Einführung in das Thema Glas
- Introduction to Glass Science, ed. L.D.Pye, H.J.Stevens and W.C.LaCourse, 1972, Plenum Press
- Amorphous Materials, ed. R.W.Douglas and B.Ellis, 1970 Wiley-Interscience

Kap.6

Klassische Keramik

Unter dem Begriff “klassische Keramik” wird in diesem Kapitel alle Keramiken zusammengefasst, die nicht in einem der vorherigen Kapiteln besprochen wurden.

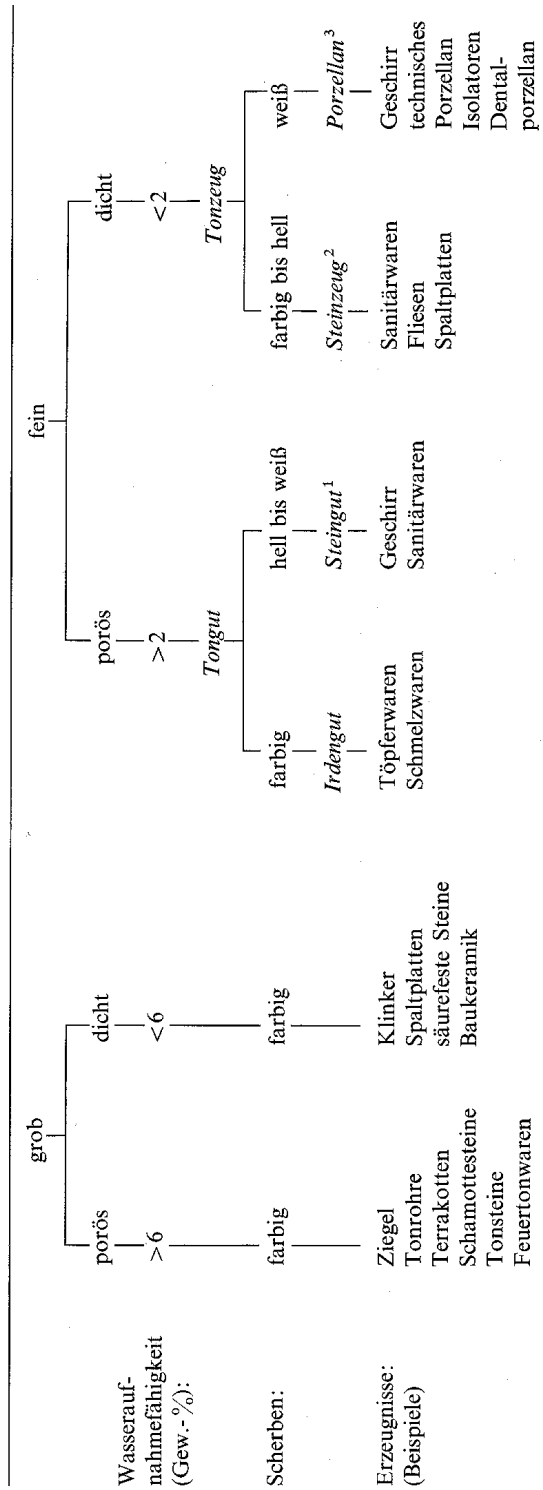
Diese Bezeichnung ist hier aber etwas zu weit gefasst. Unter klassischer Keramik versteht man sonst alle Arten von Silikatkeramik, die als Hauptbestandteil aus silikatischen Rohstoffen gefertigt werden.

Dazu sollen in diesem Kapitel kurz die Feuerfestwerkstoffe angesprochen werden. Feuerfestwerkstoffe (FF) sind Werkstoffe auf keramischer Basis, die Temperaturen von mindestens 1580°C aushalten müssen, ohne sich dabei zu verziehen.

6.1 Silikatkeramik

6.1.1 Einteilung der Silikatkeramik

Die Silikatkeramik lässt sich am einfachsten über das Gefüge der Produkte einteilen. Grobkeramik besitzt ein inhomogenes Gefügestrukturen mit Körnern, die grösser als 0.1 mm sind. Feinkeramik besitzt ein homogenes Gefüge mit Strukturen, die feiner sind als 0.1 mm. In beiden Fällen ist das Gefüge mit einem grossen Anteil an Glasphase durchsetzt.



¹ Mit den Werkstoffen Ton-, Feldspat- und Kalksteingut

² Mit den Werkstoffen Feinsteinzeug, Vitreous China und Cordierit

³ Mit den Werkstoffen Hart- und Weichporzellan, Steatit und Li-Al-Silicate

Bild 6-1: Einteilung der Keramik nach Gefügemerkmalen

In der Silikatkeramik werden hauptsächlich Ton, Quarz und Feldspat verwendet. Je nachdem, in welchem Verhältniss diese drei Bestandteile gemischt werden kann man damit die gesamte Palette der silikatkeramischen Produkte erzeugen.

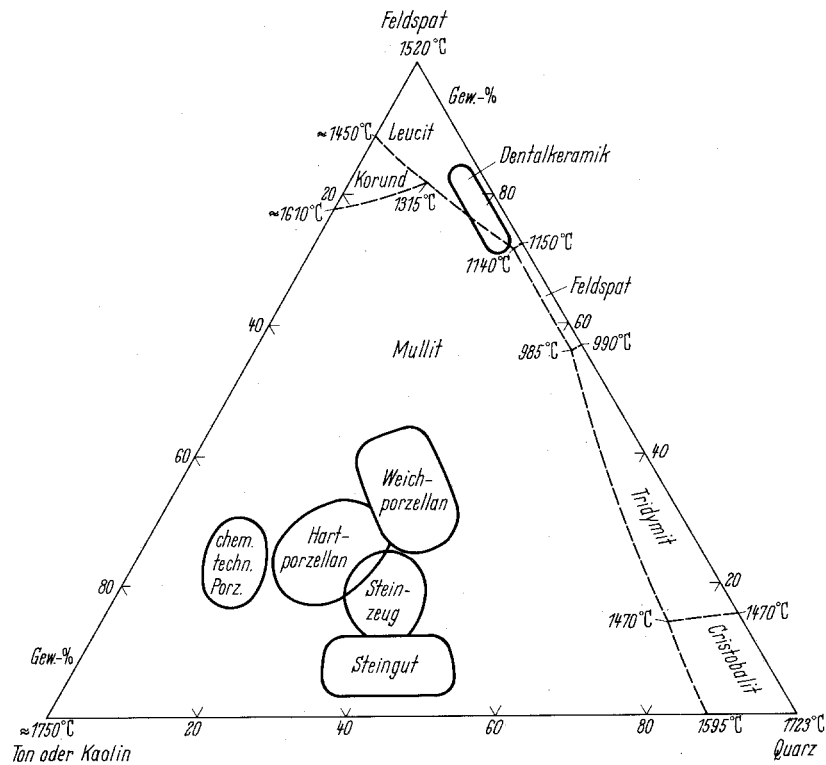


Bild 6-2: Silikatkeramik im Dreistoffsystem Kaolin-Feldspat-Quarz

6.1.2 Rohstoffe der Silikatkeramik

Alle obengenannten Rohstoffe können, auch in sehr grosser Reinheit, aus natürlichen Lagerstätten gewonnen werden. Nach der Gewinnung aus weniger reinen Lagerstätten müssen die Rohstoffe in teilweise sehr aufwendigen Verfahren von Verunreinigungen befreit werden.

Silikate

Der Grundbaustein für alle silikatischen Minerale ist der SiO_4 -Tetraeder. Jeder dieser Tetraeder kann über die Sauerstoffe mit weiteren Tetraedern verknüpft werden. Ein einfacher Tetraeder hat eine 4fach negative Ladung. Je nachdem mit wievielen anderen SiO_4 -Tetraedern ein Tetraeder verknüpft ist, ändert sich die Wertigkeit dieser Bausteine. Die überschüssigen Ladungen werden durch in die Silikatgerüste eingebaute Kationen ausgeglichen.

Bei der Verknüpfung der Silikate unterscheidet man sechs verschiedene Gruppen:

1. **Inselsilikate:** Die Tetraeder sind selbstständig und nur durch zwischengelagerte Kationen zusammengehalten. Die Ladung ist vierfach negativ.
2. **Gruppensilikate:** Die Verknüpfung besteht aus zwei Tetraedern. Die Ladung ist sechsfach negativ.
3. **Ringsilikate:** Mehrere Tetraeder schliessen sich zu einem Ring zusammen. Diese Ringe können pro Baueinheit sechsfach, achtfach bzw. zwölfmal geladen sein, je nachdem wieviele Tetraeder in dem Ring eingebaut sind.
4. **Ketten- und Bändersilikate:** Einfachketten bestehen aus praktisch unendlich langen Ketten von zusammenhängenden Tetraedern. Bänder entstehen durch den Zusammenschluss zweier Einfachketten. Ketten sind pro Baueinheit zweifach negativ geladen, Bänder sechsfach.
5. **Blattsilikate:** In einer Ebene finden sich Kette an Kette in unendlicher Wiederholung. Je Baueinheit ist es zweifach negativ geladen.
6. **Gerüstsilikate:** Jedes Tetraeder ist über alle Ecken mit anderen Tetraedern verknüpft, wobei Si teilweise durch Al ersetzt ist.

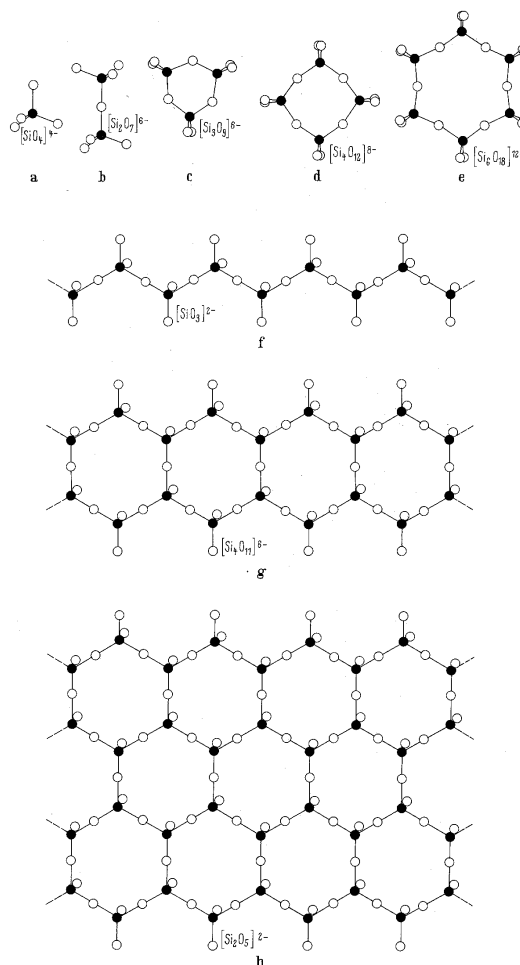


Bild 6-3: Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern (a) Inselsilikat, (b) Gruppensilikat, (c-e) Ringsilikate, (f) Kettensilikat, (g) Bandsilikat, (h) Blattsilikat

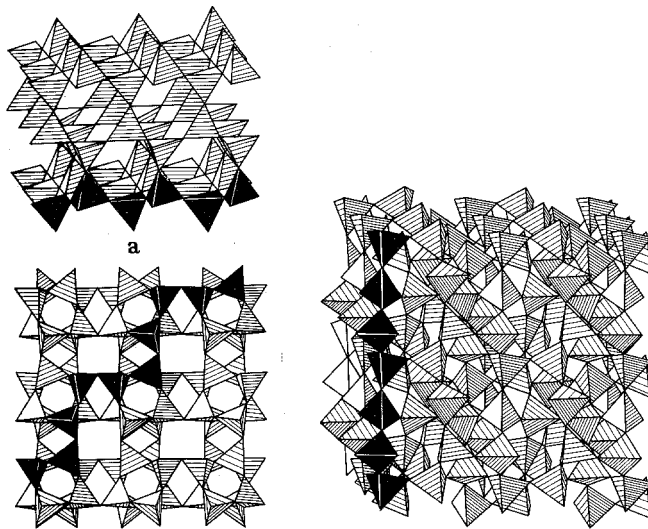


Bild 6-4: Gerüstsilikate

Die Blattsilikate können sich weiter zu sogenannten Schichtsilikaten aufbauen. Man unterscheidet dabei zweischicht und dreischicht Silikate.

Ein weitere wichtiger Baustein der Silikate ist der Al_2O_3 -Oktaeder. In vielen Silikaten wechselt er sich in Schichten mit SiO_4 -Tetraederschichten ab. Zwischen Schichten von Tetraedern und Oktaedern können sich nun Wasser und Kationen einlagern.

Der wichtigste keramische Vertreter der Zweischichtsilikate ist der Kaolinit. Er wird bei der Herstellung von Porzellan und anderen weisbrennenden Keramikprodukten verwendet. Zwischen den beiden Tetraederschichten des Kaolinit sind Wasser und Aluminium eingebaut. Die Strukturformel lautet $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

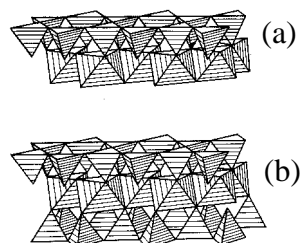


Bild 6-5: Strukturgerüst von (a) Kaolinit und (b) Glimmer

Der wichtigste Vertreter der Dreischichtminerale ist der Glimmer, dessen Strukturformel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist.

Die Schichtsilikate haben eine ausgeprägt plattenförmige Morphologie. Durch die Form der Kaolinteilchen und einer Oberflächenbelegung mit unterschiedlichen Ionen kann man aus Massen mit Kaolin entweder

plastisch formbare Massen oder Giessschlicker herstellen. Ist die Oberfläche der Plättchen mit einwertigen Kationen belegt, dann erhält man eine parallele Ausrichtung der Partikel und so einen giessfähigen Schlicker. Ist dagegen die Oberfläche mit zweiwertigen Kationen belegt bekommt man eine Kartenhausstruktur und die Masse ist plastisch verformbar.

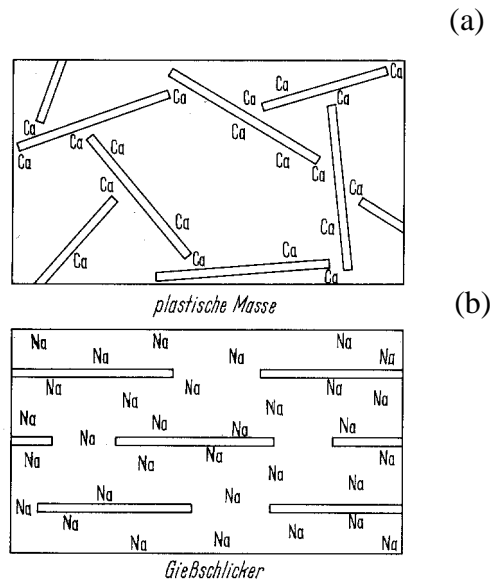


Bild 6-6: Unterschiedliche Kationenbelegung von Kaolinplättchen für (a) plastische Massen und (b) Giessschlicker

Feldspäte sind Gerüstsilikate, die neben Silizium noch grosse Anteile an Aluminium und Alkali-Ionen eingebaut haben. Als der wichtigste Vertreter in der Keramikindustrie ist der Natriumfeldspat (Albit) zu nennen. Seine Strukturformel lautet $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

6.1.3 Herstellung von Porzellan

Es soll hier nun kurz auf die Herstellung von Porzellan eingegangen werden. Alles was in diesem Kapitel besprochen wird, trifft auch mehr oder weniger auf die anderen silikatkeramischen Erzeugnisse zu. Meistens unterscheiden sie sich nur in Ihrer Zusammensetzung und in ihrem Brennprogramm.

Porzellan wird aus den Rohstoffen Kaolin, Feldspat und Quarz in einem Verhältnis von 50/25/25 zusammen gemischt. Der Kaolin dient bei der Aufbereitung der keramischen Masse als plastischer Rohstoff, d.h. man kann ihn durch die Zugabe von Wasser kneten und verformen.

Die aufbereitete keramische Masse mit einem Wassergehalt von etwa 15-20% kann durch Extrudieren, Pressen und Drehen in die gewünschten Formen gebracht werden.

Gibt man der Masse ca. 60 Vol% Wasser zu, so erhält man einen Schlicker mit dem man Hohlkörper über Schlickergiessen in Gipsformen herstellen kann.

Beim Brennen werden die Körper über Flüssigphasensintern verdichtet. Folgende Reaktionen laufen dabei ab:

- Zwischen 500 und 600°C scheidet sich das chemisch gebundene Wasser aus dem Kaolin ab und es bildet sich Meta-Kaolin.
- Ab 950°C beginnt der Feldspat in Kontakt mit Quarz aufzuschmelzen.
- Ab 1000°C geht der Meta-Kaolin unter Freisetzung von SiO_2 in schuppenförmigen Mullit über.
- Mit steigender Temperatur wird durch die Alkalien aus dem Feldspat immer mehr Quarz in die Schmelze überführt. Die Erhöhung des SiO_2 -Anteils in der Schmelze führt zu einer Erhöhung der Viskosität und kompensiert damit die Viskositätserniedrigung durch die erhöhte Temperatur und verhindert so dass der Scherben beim Sintern auseinander fließt und sich verformt.
- Während einer Haltezeit bei einer Temperatur von etwa 1350°C wird das Gefüge dicht. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Glasschmelze nadelförmiger Mullit aus.

Nach dem Abkühlen besitzt der Porzellanscherben einen Glasphasenanteil von etwa 30% die verantwortlich für die Transparenz des Porzellans ist. Der nadelförmig ausgeschiedene Mullit erhöht die Festigkeit des Porzellans. Das Al_2O_3 aus dem Feldspat gibt dem Porzellan seinen hohen E-Modul und seine hohe Festigkeit.

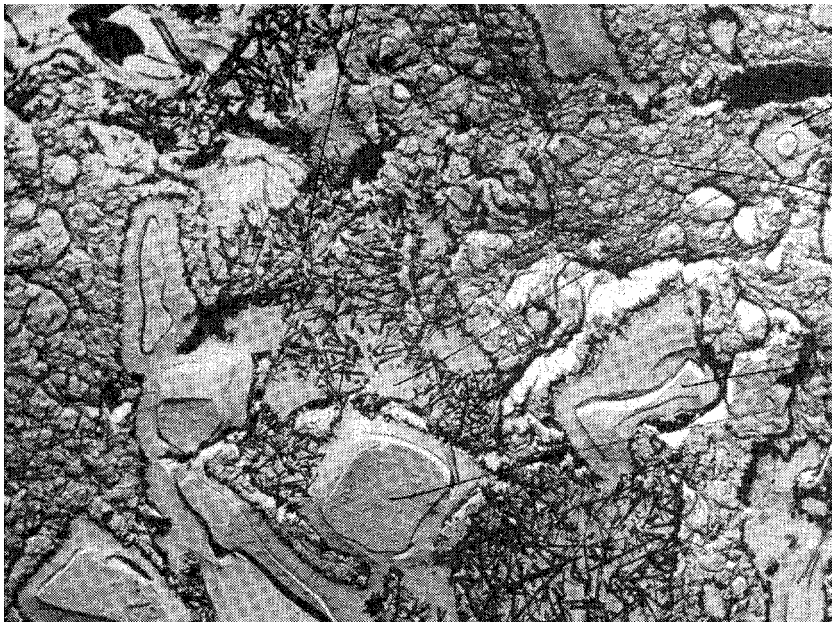


Bild 6-7: Gefügebild von Porzellan

6.2 Feuerfestmaterialien

Feuerfestmaterialien (FF) werden in der Metallerzeugenden und keramischen Industrie als Tiegelmateriale und zur Ofen- und Maschinenauskleidung genutzt. Ihre Aufgabe ist es die Umgebung und die Umgebung thermisch voneinander zu isolieren und die Materialien, die im Ofen geschmolzen oder gebrannt werden, zu halten.

6.2.1 Einteilung der Feuerfestmaterialien

Feuerfestmaterialien lassen sich nach ihrer Erweichungstemperatur, ihrer Zusammensetzung und nach der Herstellungsart einteilen. Je nachdem für welche Anwendung man Feuerfestmaterialien braucht, ist es sinnvoll, sie nach einer dieser drei Einteilungsarten zu klassifizieren.

Feuerfest	1580-1770°C
Hochfeuerfest	1770-2000°C
Höchstfeuerfest	>2000°C

Tabelle 6-1: Einteilung der FF nach Erweichungspunkt

Die Einteilung nach der Zusammensetzung gibt einen Überblick darüber, wie welche Bestandteile des Feuerfestmaterials mit dem Inhalt des Ofens reagieren könnte. Man unterscheidet dabei auch zwischen sauren, basischen und kontaktindifferenten Material. Die Bezeichnungen sauer bzw. basisch beschreiben die Art des chemischen Charakters der Steine bei hohen Temperaturen. Beim Ofenbau muss dann darauf geachtet werden dass nur Steine eines chemischen Charakters miteinander vermauert werden. Treffen saure Steine mit basischen zusammen kommt es Reaktionen der Steine miteinander. Kontaktindifferente Materialien können mit den beiden anderen Arten Marterialien in Verbindung gebracht werden.

Name des Materials	Schmelztemperatur in °C	chemischer Charakter
SiO ₂	1702	sauer
TiO ₂	1775	sauer
ZrO ₂	2700	sauer
Al ₂ O ₃	2050	sauer
Cr ₂ O ₃	1990	sauer
MgO	2642	basisch
CaO	2570	basisch
BaO	1923	basisch

Tabelle 6-2: Oxidische Grundbestandteile von FF

Bezeichnung des Materials	Hauptbestandteile
Silikaerzeugnisse	SiO ₂ >93%
Tondinaerzeugnisse	85%<SiO ₂ <93%
Saure Schamotte Erzeugnisse	10%<Al ₂ O ₃ <30% SiO ₂ <85%
Schamotte Erzeugnisse	30%<Al ₂ O ₃ <45%
Tonerdereiche Erzeugnisse Gruppe I	Al ₂ O ₃ >56%
Tonerdereiche Erzeugnisse Gruppe II	45%<Al ₂ O ₃ <56%
Basische Erzeugnisse: Magnesit	MgO>80%
Basische Erzeugnisse: Magnesit-Chrom	55%<MgO<80%
Basische Erzeugnisse: Chrom-Magnesit	25%<MgO<55%
Basische Erzeugnisse: Chromit	Cr ₂ O ₃ >25% MgO<25%

Tabelle 6-3: Einteilung der FF nach ihrer Zusammensetzung

Die dritte Art der Einteilung ist nach der Herstellungsart. Man unterscheidet hier im Allgemeinen nach geformten Steinen, ungeformten Massen und Natursteinen.

Herstellungsart	Beispiele
schmelzgegossene Steine	Mullit-, Korund-, Zirkonsteine
gebrannte Steine	
plastisch geformt	quarzhaltige, tongebundene Steine
gegossen aus Schlicker	Schamottsteine
trocken gepresst/gestampft	alle Qualitäten
isostatisch gepresst	Mullit-, Korund-, Zirkonsteine
Ungeformte Massen	
Stampfmassen	Chrom-Magnesit-Masse
Spritz- und Anstrichmasse	basische und saure Dichtungsmassen
Giessmassen	Tonerdezement
Mörtel	alle Qualitäten
Stahlformmassen	Schamottmassen mit Sand- und Graphitzusatz
Natursteine	
gesägte Steine	Quarzschiefer
behaune Steine	Fosterit

Tabelle 6-4: Einteilung der FF nach der Herstellungsart.

6.2.2 Eigenschaften der Feuerfestmaterialien

Druckerweichungspunkt

Eine der wichtigsten Eigenschaften bei Feuerfestmaterialien ist der Druckerweichungspunkt. Er gibt an, bei welcher Temperatur und welcher Druckspannung die FF Materialien weich werden und damit unbrauchbar. Die Druckangabe ist deswegen wichtig, da die Materialien

immer einer mechanischen Belastung ausgesetzt sind und bei ihren hohen Einsatztemperaturen schnell das Kriechen beginnen.

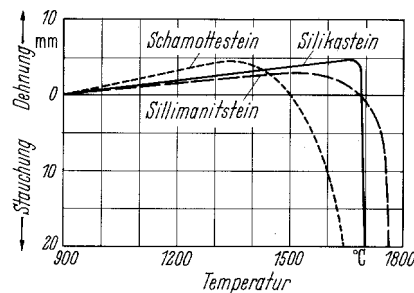


Bild 6-8: Druckerweichungskurven einiger feuerfester Erzeugnisse (Druck 0.2 N/mm²).

Steintyp	t _a -Punkt in °C
Schamottgesteine	1300-1550
Chrom-Magnesit-Steine	>1550
Chromitsteine	>1600
Zirconsilicatsteine	>1600
Korundsteine	1600-1750
Silikasteine	>1660
Chrom-Magnesit-Hochbrandsteine	>1700
Dolomitsteine	>1700
Mullitsteine	>1750
Magnesiasteine	>1750
Zirkonoxidsteine	>1750

Tabelle 6-5: FF und ihre Druckfeuerbeständigkeit

Temperaturwechselbeständigkeit

Die Temperaturwechselbeständigkeit TWB ist bei periodisch laufenden Öfen von besonderer Bedeutung. Sie wird in Anzahl der Aufheiz und Abschreckzyklen angegeben, die ein FF Material übersteht, ohne zu versagen. Dazu wird das Material auf 950°C aufgeheizt und in Wasser wieder abgeschreckt. Je höher die Güte der Steine ist, desto höher ist die

TWB. Gebrannte Steine haben eine Zyklenzahl von 5-15, schmelzgeschossene Steine von 15-30.

Porosität

Die Porosität von FF Materialien verdient eine besondere Erwähnung. Da FF oft in Schmelzöfen eingesetzt werden, ist es notwendig, die Porosität der dort verwendeten Steine zu wissen. Je poröser ein Stein ist, desto saugfähiger wird er. Er kann dann der Schmelze eine sehr viel grössere Oberfläche zur Verfügung stellen, wo dann beide miteinander reagieren können. Deswegen werden bei Schmelzöfen im Bereich der Schmelze bevorzugt dichte Steine eingesetzt. Bei Gewölbedecken kommt es dann allerdings auf das Gewicht der verwendeten Steine an. Hier gilt, dass man eher poröse Steine verwendet, weil diese leichter sind.

6.3 Literatur

- Salmang/Scholze; Keramik 6., verbesserte und erweiterte Auflage, Springer, 1983.

A

Abbesche Zahl 111
Acheson-Verfahren 43
Achromatische Linse 113
Al₂O₃-Oktaeder 127
Aluminiumoxid 33
 ZTA 35

B

Bandsilikat 126
Bauxit 34
Bayer-Prozess 34
Biegebruchversuch 70
Bildungswärme 16
Bindung
 ionische 14
Bindungslehre 13
Blattsilikat 126
Böhmit 35
Borcarbid 53
Born-Haber 16
Bornitrid 52
Brechungsindex 108
Bruchzähigkeit 61, 72

C

Calcit 28
Chromatische Aberration 112
Coulomb-Gesetz 14
Cristobalit 20, 24

D

Diamant 20, 53
Dichteste Packung 9
Dipolmoment 20
Direktnitridierung 49
Dispersion 111
Displazive Umwandlung 21
Dissoziationswärme 16
Drei-Punkt-Biegung 71
Druckerweichungspunkt 132

E

Edelgaskonfiguration 18
Eisen 20
Elektronegativität 19
Elektronenaffinität 16
Elektronenhülle 18
Elektronenpaar 18
Energie
 elastisch gespeicherte 56
 mechanische 56, 60
 potentielle 56
Ermüdung 68

Erweichungspunkt 130

F

Färbende Ionen 117

Fehlergrösse

 kritische 58

Feldspat 125, 128

ferroelektrisch 29

Festigkeit 58

 Streuung 75

 theoretisch 58

 Volumenabhängigkeit 78

Feuerfestmaterialien 3, 130

Fluorit 26

Flussäure 105

Fraunhofersche Linien 111

FSZ 42

Funktionskeramik 42

G

Gerüstsilikate 127

Geschichte 1

Gitterenergie 14, 16

Glas 91

 Basenbeständigkeit 106

 chemische Eigenschaften 104

 Definition 92

 Dichte 101

 Festigkeit 102

 kurzes 98

 langes 98

 optische Eigenschaften 108

 Säurebeständigkeit 105

 Wärmeausdehnung 99

Glaskeramik 117, 121

Glaszusammensetzungen 96

Glimmer 127

Graphit 20, 53

Griffith 56, 58

Gruppensilikat 126

H

Hexagonal dichteste Kugelpackung 10

Hochleistungskeramik 4

Homöotypie 21

Hybridisierung 18

I

Inselsilikat 126

Ionenkristall 14

Ionenpaar 14

Ionische Bindung 14

Irwin 58

 Kriterium 60

Isomorphie 21
Isotypie 21
K
Kaolin 125, 128
Kaolinit 127
Kartenhausstruktur 128
Kennzahlen 32
Keramos 2
Kettensilikat 126
KI 58, 63, 67
KIc 61, 72
Klassische Keramik 4, 123
kombinierter Säure/Basenangriff 106
Koordinationspolyeder 11
Koordinationszahl 11
Korngrenzenenergie 45
Kreisprozess 16
Kriechen 81
 Einflüsse 84
 primär 82
 sekundär 82, 83
 tertiär 82, 83
 Versagensmechanismen 85
Kristallchemie 9
Kround 26
Kubisch flächenzentrierte Kugelpackung 10
Kubisch raumzentrierte Kugelpackung 11
Kugelpackung
 Hexagonal 10
 Kubisch flächenzentriert 10
 Kubisch raumzentriert 11
L
Lebensdauer
 statische Last 66
 Streuung 79
 wechselnde Last 67
Lückentypen 9
M
Madelung-Konstante 15
Mechanische Eigenschaften 55
Mechanischen Eigenschaften
 Streuung 74
Mehrfachbindungen 18
Mikrorissbildung 39
Mischbindung 19
Mullit 129
N
NaCl 23
Netzwerk wandler 95
Netzwerk 93

Netzwerkbildner 94
Netzwerkbildnern 93
Netzwerkhypothese Zachariasen 93
Netzwerkwandler 93, 94
O
Oberflächenenergie 45
Oktaederlücke 12, 27
P
Packung, dichteste 9
Palmquist-Risse 73
Perowskit 28
Petrolkoks 43
Polymorphie 20, 37
Polytypie 21
Porosität 134
Porzellan 2, 127, 128
Potential 14
Proof-Testing 80
PSZ 41
Q
Quarz 3, 20, 24, 125, 128
R
Reflexion 110
Rekonstruktive Umwandlung 21
Ringsilikate 126
Rissausbreitungsmode 59
Rissgeschwindigkeit
 Luftfeuchtigkeit 64
 Spannungen 64
Risslänge 57
Risspitze
 Spannungsfeld 59
 Spannungskonzentration 56
Risswachstum
 unterkritisch 62
Risszähigkeit 61, 72
R-Kurven 62
Rutil 20, 25
S
Saphir 33
Sauerstoffsonde 42
SENB 72
Silikate 125
Silikatkeramik 123
Silizium 46
Siliziumcarbid 43
Siliziumnitrid 48
Sinterschwindung 51
SiO₄-Tetraeder 126
Spannungsintensitätsfaktor 58, 60

- kritischer 61
- Spektrum von Licht 113
- Spinell 29
 - inverser 30
- Strukturkeramik 31
- Sublimationswärme 16
- Supraleiter 29
- T
- Temperaturwechselbeständigkeit 133
- Tetraederlücke 13
- Thermoschockverhalten 87
- Transformationstemperatur 93, 99
- Transmission 110
- Transmissionsspektrum 114, 115
- Tridymit 20, 24
- TZP 41
- U
- Umwandlung
 - displazive 21
 - rekonstruktive 21
- Umwandlungsverstärkung
 - Mikrorissbildung 39
 - Spannungsinduziert 39
- V
- Versagenskarten 86
- VFT-Gleichung 97
- Vickerseindrücke 72
- Vier-Punkt-Biegung 71
- Viskosität 92, 96
 - Temperaturabhängigkeit 97
- Vorspannen 103
- W
- Weibull 76
- Weibullmodul 76
- Weibullparameter 76
- Wolframcarbid 53
- Wurtzit 20, 22
- Y
- Yttriumoxid 38, 40
- Z
- Zachariasen 93
- Zinkblende 20, 22
- Zirkon 40
- Zirkonoxid 37
 - FSZ 42
 - PSZ 41
 - TZP 41
- ZTA 35
- Zugversuch 69
- Zündkerzen 36

Zwischenoxide 93, 95