



Dietmar Linke (MLS)

Der „Wärmeeinsatz“ bei der Herstellung und Anwendung von Konstruktions-keramik – ein fast durchweg heißes Thema

Erweiterte Fassung des Vortrags auf dem Kolloquium „Energiewende 2.0: Die ambivalente ‚Wärme‘ im Fokus der Wissenschaft und Wirtschaft, der Technik und Technologie“ am 19. Mai 2017 in Berlin

Veröffentlicht: 26. 08. 2017

1. „Wärme“, heute ambivalent, zeitweise gar „dreivalent“ – Das lange Leben des „Wärmestoffs“

Im Programm des Kolloquiums „Energiewende 2.0“ steht „Wärme“ in Anführungsstrichen. Damit soll ihre Ambivalenz im allgemeinen Verständnis betont werden, einmal als Energieform im Thermodynamik-Wechselspiel mit anderen, andererseits als Temperatur, die man objektiv als Messwert ausdrückt oder gefühlsmäßig als „warm“ oder „kalt“ mit vielen Abstufungen.

Die Ahnung zu Ende des 17. Jahrhunderts, dass Wärme und kinetische Energie in Zusammenhang stehen, wurde aber damals nicht weiter verfolgt, man ging den Umweg über das Postulat einer Wärmesubstanz „caloricum“ (vgl. Simonyi 1995). Wärme war damit gleichsam wie bei der Vier-Elemente-Lehre der Antike als „Wärme“ bei „Feuer“ („warm und trocken“) angesiedelt.

Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) legte in seinem berühmten Werk „Traité élémentaire de chimie“ (1789) eine Tabelle der chemischen Elemente vor, folgend der 1787 durch ihn und drei weitere Wissenschaftler erstellten neuen chemischen Nomenklatur; die deutsche Übersetzung kam einige Jahre später (vgl. v. Meisinger 1793/1978). Die Spalte „Unzersetzte Substanzen“ nennt vor den heute üblichen Elementen den „Lichtstoff“ (im Original bei Lavoisier „Lumière“) und „Wärmestoff“ (bei Lavoisier „Calorique“), zusätzlich zu letzterem als „alten Namen“ noch „verborgene Hitze, Feuermaterie“.

Wärme galt also damals wie Licht als ein chemisches Element! – So verstand es natürlich auch Madame Marie-Anne Pierette Paulze Lavoisier (1758-1836), als getreue Mitarbeiterin ihres Mannes.

Nach dessen Hinrichtung (1794) hatte sie in zweiter, wenn auch nur kurzer Ehe (1805-1807) mit Benjamin Thompson (1753-1814)¹, als Madame Rumford umzudenken, denn für den neuen Gemahl war nach seinen 1798 veröffentlichten Kanonenbohr-Experimenten in München eine gänzlich andere Deutung zwingend: „Heat excited by friction“, Wärme ist Bewegung (vgl. Brown 1979). Damit hatte aber die „Theorie“ vom chemischen Elementarstoff „Wärme“ noch nicht ausgedient! Vor gerade 200 Jahren hieß es bei Leopold Gmelin (1788-1853) im 1. Band seines „Handbuchs der theoretischen Chemie“², im 1. Abschnitt zur „Chemie der unwägbaren Stoffe“, immerhin schon deutlich skeptisch-pragmatisch über die Eigenschaften der „Imponderabilien“ Licht, Wärme, Elektrizität und Magnetismus:

„Die angeführten Eigenschaften machen es allerdings zweifelhaft, ob Materien als Ursachen der Empfindung der Wärme, des Lichts u. s. w. anzunehmen sind, doch ist diese Annahme die einfachste und für die chemische Ansicht dieses Gegenstandes die angemessenste.“ (vgl. Gmelin 1817/1967)

¹ Count Rumford, in Deutschland besser bekannt als (Reichs-)Graf Rumford

² Es wurde als „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“ bis 1997 weitergeführt, mit 780 Bänden und rund 240.000 Druckseiten.

2. „Agenda 2030 für nachhaltige Entwicklung“ und „Energiewende 2.0“

Seit dem 1. Januar 2016 ist ein „Zukunftsvertrag für die Menschheit“ in Kraft, kurz als „Agenda 2030 für nachhaltige Entwicklung“ bezeichnet (vgl. UNO-Agenda 2015). Die UN-Mitgliedstaaten übernehmen gemeinsam die Verantwortung für den Planeten Erde und seine Bewohner! Die 17 Ziele wurden in 169 Zielvorgaben erläutert, die meist das Zieljahr 2030 betreffen. So ist es Ziel 7, den „Zugang zu bezahlbarer, verlässlicher, nachhaltiger und moderner Energie für alle zu sichern“; Ziel 13 verlangt, „umgehend Maßnahmen zur Bekämpfung des Klimawandels und seiner Auswirkungen (zu) ergreifen.“

Mahnende Verlautbarungen zum Zustand der Welt gab es in den letzten Jahrzehnten immer wieder, z. B. 1972 und wiederholt später durch den „Club of Rome“, aber der dort aufgezeigte Widerspruch zwischen den kurzen Amtszeiten politischer Entscheidungsträger und dem nötigen „langen Atem“ zur Lösung der Probleme führte in aller Regel dazu, dass Entscheidungen, die erst in Jahrzehnten durchgreifende Erfolge versprochen, nicht oder nur zaghafte getroffen wurden.

Dass schon weit ältere Arbeiten zur „Energiewende“ aufgerufen hatten, so etwa

- der Armeno-Italiener Giacomo Luigi Ciamician (1857-1922) vor gut 100 Jahren zur möglichst weitgehenden Nutzung der Sonnenenergie, und zwar wegen der Erschöpfung der Kohlevorräte in nicht ferner Zukunft (vgl. Ciamician 1912), oder
- der sowjetische „Vater der Halbleiterphysik“ Abram Fëdorovič Ioffe (1880-1960), im Jahr 1932, gleichfalls hierzu und zu den Möglichkeiten rationellerer Nutzung von Wärmeenergie (vgl. Ioffe 1932/1977).

Das kann hier aber leider nicht näher ausgeführt werden.

Verglichen mit dem genannten Zukunftsvertrag wirkt die „Energiewende 2.0“ wie eine relativ bescheidene Teilaufgabe. Demgegenüber zeigen die überaus zahlreichen Veröffentlichungen und Diskussionsbeiträge zu diesem Komplex, dass sehr weitreichende Beschlüsse zu fassen und vor allem termingerecht umzusetzen sind.

3. Erwartungen an die Chemiker als „Stoffwandler“

Unsere Sozietät hat insbesondere in ihrem „Sitzungsbericht 130“ wertvolle Vorarbeit für das Kolloquium zur Energiewende geleistet. Unter dem Motto „nachhaltige Entwicklung“ sind detaillierte Beiträge enthalten für die angestrebte möglichst weitgehende Wende zur Nutzung von Einkommens- statt Vermögensenergie. Für mich als Chemiker besonders aufschlussreich und anregend sind zwei davon, zu den technologischen Herausforderungen auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energieversorgung (vgl. Mertzsch/Thomas 2017) bzw. zu innovativen Effizienztechnologien auf Basis von Methan und Kohlenstoffdioxid (vgl. Öhlmann 2017). Daraus und aus zahlreichen weiteren Beiträgen (vgl. Schlögl 2012 und 2015) folgt für den Chemiker, der „Schadstoffe“ wie CO₂ wandeln soll, eine besonders überzeugende Aufgabe, nämlich Zwangsanfallstoffe sinnvoll in Nutzprodukte umzuwandeln, dafür katalytische Verfahren zu entwickeln bzw. schon vorliegende günstige Laborbefunde stufenweise in großtechnische Verfahren zu überführen. Dafür können Hochleistungskeramiken sehr nützlich werden.

Apropos „Schadstoff“ CO₂: In der sehr lesenswerten Arbeit „Das verrufene Gas, Lob des CO₂“ findet der Autor im von ihm bewusst gewählten Stil eines Plato'schen „paradoxen Enkomiums“³, dass nicht etwa das für jegliches Leben unumgängliche Kohlendioxid

„gefährlich oder giftig oder schädlich (ist), sondern unser eigener Lebensstil und unsere Wirtschaftsweise ... Aus einem politischen und gesellschaftlichen Problem wird ein technisches.“ (vgl. Soentgen 2011)

Dass dennoch dringend Maßnahmen gegen ein Übermaß an Treibhausgasen notwendig sind, versteht sich natürlich von selbst.

³ einer Lobrede auf Sachverhalte, die nicht lobenswert sind oder so erscheinen

4. Keramik, Versuch einer Begriffsbestimmung, Typen, Energieeinsatz:

Keramik und „Wärmeeinsatz“ gehören unbedingt zusammen. Das Brennen (Sintern) von Formkörpern ist eine der ältesten stoffwandelnden, also chemischen Technologien; es ist für viele Jahrtausende belegt. Die frühesten auf uns überkommenen Tonfiguren, wie die auf ein Alter von fast 30.000 Jahren taxierte „Venus von Dolní Věstonice“ (Tschechien/Mähren), sind im Lagerfeuer wohl nur einigermaßen verfestigt worden⁴. Altägyptische Bilder viele Jahrtausende später stellen dann neben Töpferscheiben auch Schachtöfen dar für das simultane Brennen größerer Formkörper, wodurch der hohe Bedarf an irdenen Vorratsgefäßen besser gedeckt werden konnte.

4.1 Was ist Keramik?

Zur Begriffsbestimmung „Keramik“ existieren inzwischen mehrere, teils stark voneinander abweichende Varianten, eine ganz kurze klassische, „Keramik = anorganisch-nichtmetallischer Sinterwerkstoff“, sowie diverse ausführlichere in gleicher Zielrichtung: Danach wird bei der Keramiksynthese im allgemeinen ein möglichst dichter und fester Werkstoff angestrebt, durch Sintern⁵ von Formkörpern, meist Pulverpresslingen oder getrockneten Gießkörpern. Dabei kann vor allem aus Gründen der Formstabilität der Rohlinge nur ein gewisser Anteil an Schmelzphase⁶ toleriert werden.

Modernere Definitionen gehen wesentlich weiter: Die Formkörper können auch sehr unkonventionell erhalten werden, z. B. aus elementorganischen Vorläufer-Verbindungen über Sol-Gel-Technik oder durch Abscheidung von Feststoffen aus der Gasphase. Abschließendes Sintern bleibt aber erhalten.

Extrem breit ist die Definition von „Ceramics“ im angelsächsischen Sprachraum: Zu „Ceramics“ gehören alle nichtmetallischen anorganischen Werkstoffe, also Glas, Email, Bindemittel (Zement, Kalk, Gips), Einkristalle (auch Eiskristalle), Salze und natürlich auch Keramik im vorgenannten Sinne.

Sehr vereinfacht dargestellt, wird herkömmliche Keramik erhalten aus einem Gemisch von plastischen Stoffen (Ton, Kaolin) und – zur Verringerung der späteren Schwindung beim Brennen – nichtplastischen (Sand, Tonerde). Mit Wasser versetzt, ergeben sich bildsame Massen⁷. Nach Trocknung und anschließendem Austreiben des chemisch gebundenen Wassers bei ausreichend hohen Temperaturen erfolgt bei etwa 1000 °C die Hauptschwindung durch ablaufende chemische Reaktionen und unter Rückgang der Porosität. – Auf die fast beliebig große Mannigfaltigkeit solcher „Tonwaren“, je nach Brennregime und/oder weiteren Komponenten im „Versatz“, kann hier nur hingewiesen werden, z. B. in Tabellenform (vgl. Stieber 1998) oder ausführlicher in einem der zahlreichen klassischen Keramik-Lehrbücher (vgl. Haase 1961), in denen die neue technische Keramik noch keine größere Rolle spielt.

Großvolumige „Monolithe“ sind – trotz schon sehr imponierender Bauteil-Abmessungen heutiger Hauptspiegel für Observatorien aus (Glas-)Keramik (vgl. Herrmann 2009) – nicht gerade die Stärke der Kerametechnologie. Aber auch mit Kleinteilen wie Ziegelsteinen gelangen „nachhaltige“ Lösungen für Großbauten: Die 1846-1851 erbaute Göltzschtalbrücke bei Mylau im Vogtland ist mit 574 m Länge und 78 m Höhe die größte reine Ziegelsteinbrücke der Erde: 26 Millionen Ziegel wurden entsprechend den sorgfältigen statischen Berechnungen „verbaut“. Der Energieverbrauch der zwanzig beteiligten Ziegelfabriken war zwar enorm, aber erste Erhaltungsarbeiten standen dann auch erst nach 80 Jahren an!

⁴ Die 1925 gefundene Figur war in zwei Stücke zerbrochen.

⁵ Sintern = „Zusammenbacken“ der Pulverpartikeln durch das damit verbundene Verringern der freien Grenzflächenenergie

⁶ Bei vollständigem Einschmelzen entsteht nicht mehr eine Keramik, sondern über eine Glasmelze ein Glas.

⁷ Dagegen sind die Komponenten für neuere technische Keramik meist nicht plastisch verformbar (s. 5.1).

4.2 Energie-Effizienz bei der Fertigung von konventioneller Keramik

Die Fertigung klassischer Haushalts-, Sanitär- und künstlerischer Keramik wurde über die Jahrhunderte hinweg zwar immer besser beherrscht, obgleich für lange Zeit der Fortschritt weniger theoretischen Einsichten als vielmehr empirischen Erfahrungen zu verdanken war. Schon aus Kostengründen wurde auf Energie-Effizienz natürlich geachtet, dennoch war der Energieverbrauch in aller Regel sehr beträchtlich. Die Konstruktion der Öfen und Heizer musste eine möglichst ausgeglichene Temperatur im gesamten Brennraum gewährleisten, die Brennhilfsmittel zur Aufnahme der Rohlinge sollten hohe Standzeiten haben, die Isolierung nach außen sollte möglichst gut sein.

Die mit dem Namen von Friedrich Eduard Hoffmann (1818-1900) verbundenen, erstmals 1859 in Betrieb gegangenen Ringöfen (vgl. Schyia 2009) gewährleisteten endlich eine besonders ökonomische Wärmenutzung dadurch, dass die Abwärme der mit Kohle (später mit Generatorgas) befeuerten Brennkammern zum Vorheizen des neuen Ladeguts diente. Sie senkten

„die bis dahin exorbitanten Wärmeverluste des keramischen Brennprozesses auf das technisch unvermeidbare Maß ... Ohne diesen Fortschritt in der Ziegelherstellung wären das Wachstum der Städte und das Vordringen der Eisenbahn in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts kaum möglich gewesen“ (vgl. Fischer 2003).

5. „Neue“ technische, insbesondere nichtoxidische Konstruktionskeramik

Technische Keramik selbst ist uralte, folgt man der ziemlich trivial anmutenden Definition: „Die technische Keramik umfasst keramische Werkstoffe und Produkte für technische Anwendungen“ (vgl. VKI/Hg. 2003). Damit gehören auch die etwa 10.000 Jahre alten mit Tran gespeisten Tonlampen oder Keramik-Spinnwirtel dazu. Unstrittig „technische Keramik“ sind dann aber die vergleichsweise sehr jungen Produkte, wie Hochspannungs-Isolatoren aus Porzellan (1891), Zündkerzen aus Sinterkorund (1929) sowie viele weitere, bis 1999 in einer einschlägigen Tabelle erfassten Erzeugnisse (vgl. Reh 2011).

5.1 Unterschiede zu konventioneller Keramik

„Neu“ ist die neue Hochleistungskeramik dennoch in mehrfacher Beziehung, nämlich hinsichtlich der Einsatzstoffe, der Formgebungs- und Sinter-Verfahren, des angestrebten Gefüge-Aufbaus und der Produkt-Palette. „Alt“ ist auch bei ihr die meist mit dem Sintern verbundene Schwindung in den Abmessungen. Sie ist jeweils experimentell zu ermitteln und für die Zielprodukte entsprechend zu berücksichtigen.

Zu den Einsatzstoffen: Statt der natürlich abgebauten, wie Ton, Kaolin, Feldspat, Quarz und Kalk, werden in der Regel hochreine synthetisch hergestellte Pulver eingesetzt, Korund Al_2O_3 , Siliciumcarbid SiC , Siliciumnitrid Si_3N_4 , Bornitrid BN , Zirconiumdioxid ZrO_2 und andere. Der Nachteil, dass sie in der Regel nicht plastisch verformbar sind, muss im Produktionsprozess durch vielfältige speziell angepasste Plastifizierungs-Zusätze (organische Additive) ausgeglichen werden.

Zu Formgebung und Sintern: Zum klassischen Schlickergießen und Brennen in Kammer- oder Tunnelöfen kommen nunmehr hinzu

- die kalisostatische Formgebung (CIP) zur stärkeren Verdichtung der Formkörper („Grünlinge“) vor dem Sintern,
- das simultane Verdichten und Sintern durch uniaxiales Heißpressen (HP) oder gar durch heißisostatisches Pressen (HIP).

Zu Gefügaufbau (Mikrostruktur): Im allgemeinen wird auf sehr feine Ausgangspulver und hochverdichtete Sinterkörper mit wesentlich kleineren Poren Wert gelegt als bei konventioneller Keramik. Besonderheiten im Gefüge werden angestrebt, z. B. erhöht die Ausbildung feiner länglicher Kristallite die mechanische Festigkeit und Bruchzähigkeit der Bauteile.

Zur Produktpalette: Zwei Hauptgruppen technischer Keramik werden meist unterschieden: Als sogenannte „Funktionskeramik“ werden Produkte zusammengefasst, deren Anwendungsfelder spezielle optische, elektrische, magnetische und dielektrische Eigenschaften betreffen. Konstruktionskeramik, (auch Ingenieur-, Struktur- oder Industriekeramik genannt), hat mehr die besonderen thermischen, mechanischen oder chemischen Eigenschaften im Blick. Die Abgrenzungen zwischen beiden Hauptgruppen sind natürlich recht fließend. So werden Zündkerzen im Fahrbetrieb auf sanierungsbedürftigen Straßen sowohl „funktional“ wie „konstruktiv“ beansprucht. Auch „funktionale“ Elektro-, Magneto-, Piezokeramik hat – gleichsam nebenbei – auch bestimmte Kennwerte für mechanische Festigkeit, thermische Beständigkeit, thermischen Ausdehnungskoeffizienten und andere Eigenschaften zu erbringen, also für solche, die bei Konstruktionskeramik besonders vorrangig sind.

Neben der Einteilung nach Einsatzfeldern wird technische Keramik grob auch nach den Bindungstypen – kovalent, ionisch und metallisch – unterschieden, grob deshalb, weil die Unterschiede bei den genannten Bindungsanteilen nur graduell sind. Nach dem Elektronegativitätskonzept (ab 1932) von Doppel-Nobelpreisträger Linus Pauling (1901-1994) kann ohnehin nur ungefähr der ionische Anteil an kovalenten Bindungen, die Bindungspolarität, abgeschätzt werden (vgl. Pauling 1962). Danach haben bei Oxiden und Fluoriden die Element-Sauerstoff- und Element-Fluor-Bindungen hohe ionische Bindungsanteile, geringer sind selbige bei Nitriden, Siliciden und Boriden. Auch korrelieren die Schmelztemperaturen der in der Konstruktionskeramik eingesetzten Verbindungen, von etwa 1900 °C bei Siliciumnitrid⁸ bis 2760 °C bei Siliciumcarbid, kaum mit dem Bindungstyp; dafür ist eher die spezifische räumliche – ein-, zwei- oder dreidimensionale – Verknüpfung der Baugruppen in den Bindungen von Bedeutung.

5.2 Anforderungen an moderne Konstruktionskeramik

Technologisch wurden mit der modernen Konstruktionskeramik neue Einsatzgebiete erschlossen, so auch für recht extreme Arbeitsbedingungen, wie besonders hohe Temperaturen und hohe Drücke. Sie musste sich aber im Vergleich zu klassischer Keramik viel höheren Anforderungen an die Verfahrenstechnik und an die Werkstoff-Eigenschaften der Produkte stellen, z.B. bezüglich

- der Einhaltung der zugesicherten Kennwerte von Drei- bzw. Vierpunkt-Biegebruch-Festigkeit bei Raum- und erhöhter Temperatur,
- der Stabilität gegenüber Korrosion in aggressiven Medien (vgl. Linke 1995),
- der Standzeiten der Bauteile (z. B. Sprühdüsen, Wendeschneidplatten) im Industrie-Einsatz,
- der Gewährleistung ihrer Maßhaltigkeit, d. h., der oft engen Abmessungs-Toleranzen.

Um technisch im größeren Maßstab eingesetzt zu werden, hat Konstruktionskeramik jeweils ihre Überlegenheit gegenüber den – meist schon sehr lange etablierten – entsprechenden metallischen Werkstoffen zu beweisen. Teils gelingt das sehr überzeugend: So haben die erwähnten Düsen aus Nitrid- oder Carbidkeramik in Sprühtrocknern wegen ihrer sehr hohen Härte eine vielfach höhere Standzeit als Metaldüsen; auch Wendeschneidplatten aus Siliciumnitrid-Keramik zur Bearbeitung von PKW-Bremsscheiben haben keine Konkurrenz zu fürchten. Die Euphorie der 1980er Jahre, Keramik in Verbrennungsmotoren einzusetzen, schwand hingegen, weil deren Vorteile nicht erheblich genug waren, um die herkömmlichen Metallteile (etwa Ventile) durch Keramik zu ersetzen. Mit den Fortschritten der Keramtechnologie und der Preisentwicklung der Erzeugnisse sind solche Entscheidungen natürlich von Zeit zu Zeit neu zu überdenken. Für ihre allgemeine Akzeptanz bleiben allerdings immer noch „Hochleistungskeramiken – vielversprechende, aber schwierige Werkstoffe“, wie sie vor Jahren im Titel einer Übersichtsarbeit eingeschätzt wurden (vgl. Petzow/Aldinger 1993).

Es wäre aber weit gefehlt, Hochleistungskeramik als Nischenprodukt zu bezeichnen. Es genügt, den Begleitkatalog zu einer Ausstellung „Keramik in der Technik“ (vgl. Fischer/Löber 1997) anzuschauen, um die Vielfalt des Einsatzes von Funktions- wie Konstruktionskeramik schon vor Beginn des 21. Jahrhunderts belegt zu finden.

⁸ hier allerdings Zersetzung ohne Schmelzen

Tabellen im „Brevier Technische Keramik“ (vgl. VKI 2003) geben unter „Einsatzgebiete und Anwendungen“ über 120 Bauteile aus Konstruktionskeramik an, ergänzt durch zahlreiche Abbildungen sowie durch kurze Begründungen für den Einsatz der jeweiligen Werkstoffe. Die hierfür erfassten Gebiete sind: Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Pumpen- und Armaturenbau, Anlagenbau, Metallverarbeitung, Motorenbau/Turbinenbau, Chemie und Verfahrenstechnik, Hochtemperaturtechnik (Ofenbau, Brenntechnik), Katalysatoren.

Nicht unerwähnt bleiben darf die 2014 als pdf-Datei frei zugänglich gewordene „Expertenstudie Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken“, an der 24 Autoren und über 40 Teilnehmer an Workshops beteiligt waren (vgl. DKG/VKI/DGM 2014). Hier werden für die einzelnen Einsatzgebiete Ist-Stand, Herausforderungen und Lösungsansätze bewertet.

Dass schon bisher viele Einflussgrößen bei der Herstellung von Hochleistungs-Konstruktionskeramik zu bedenken sind und häufig Kompromisse bei an sich gegenläufigen Verfahrensschritten erforderlich sind, soll nachstehend an zwei Stoff-Beispielen erläutert werden.

5.3 Fallbeispiel 1: Fertigung von Siliciumcarbid und SiC-Werkstoffen

Das für moderne Anwendungen sehr wichtige Siliciumcarbid SiC ist schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts zugänglich geworden, nämlich 1891 durch Edward Goodrich Acheson (1856-1931) über carbothermische Reduktion von Quarzsand durch Petrolkoks bei ca. 2000 °C im Freilandbetrieb, unter Nutzen von Billigstrom aus Wasserkraftwerken.

Die hohen Temperaturen sind unumgänglich: Erst oberhalb 1515 °C wird die freie molare Reaktionsenthalpie für die SiC-Bildung negativ und damit die Reaktion thermodynamisch erlaubt. Die üblicherweise noch deutlich höheren Arbeitstemperaturen begünstigen die Selbstreinigung des Produkts durch Abdampfen von Verunreinigungen und die Ausbildung der gewünschten Kristallitformen (vgl. Zhou/Telle 2012). Nach der je nach Ofengröße (bis 40 m Länge) etwa 20- bis 150-stündigen Fahrzeit und einer durchschnittlichen elektrischen Belastung von 2000-8400 kW liegt in der gebildeten, bis zu 1 m dicken SiC-Walze in zentrisch angebackenen Schichten ein Produkt sehr unterschiedlicher Qualität vor. Das hochwertigste innere (grüne) SiC kommt für Hochleistungs-Keramik zum Einsatz, anderes z. B. für Schleifscheiben und Brennhilfsmittel. Nur partiell umgesetzte Massen werden erneut eingesetzt. In einer schon älteren Arbeit, als noch etliche Werke in Europa produzierten⁹, wird für sie eine ausführliche Darstellung des sehr beträchtlichen Energiebedarfs gegeben (vgl. Mehrwald 1992).

Neuere Entwicklungen zeigten, dass auch ausgesprochen hochwertige SiC-Werkstoffe gefertigt werden können, fernab von der doch ziemlich „grob-schlächtigen“ Arbeitsweise des Acheson-Prozesses: Siliciumorganische Vorläufer-Verbindungen („precursors“) werden zu SiC-Fasern umgewandelt und zu einem noch weitgehend offenem SiC-Bauteil „versponnen“. Durch mehrfache „chemical vapour infiltration“ (VCI) wird das Bauteil zunehmend mit aus den Precursoren durch thermische Zersetzung entstandenem Siliciumcarbid belegt. Durch abschließendes Sintern erhält man ein durch SiC verstärktes SiC-SiC-Komposit, das sich durch Vielfalt in der Bauform und durch sehr gute Eigenschafts-Kennwerte auszeichnet (vgl. Naslain 2005 und 2006). Die hohen Gestehungskosten sind aber wohl nur für sehr spezielle Einsatzfälle gerechtfertigt.

5.4 Fallbeispiel 2: Fertigung von Siliciumnitrid-Werkstoffen

An eigenen Erfahrungen aus früherer Tätigkeit am ZIAC/AdW der DDR soll das Suchen nach jeweils vertretbaren Kompromissen am Beispiel von Siliciumnitrid-Keramik vom SSN-Typ veranschaulicht werden: Hierzu wurden Si₃N₄-Formkörper – mit diversen anorganischen und organischen Zusätzen – letztlich bei 1700-1750 °C und Normal- oder leicht erhöhtem Stickstoff-Druck gesintert (vgl. Rabe u. and. 1990). Bauteile aus Labor- und Pilotfertigung, z. B. Sprühdüsen, Wendeschneidplatten und Mahlkugeln, entstanden in enger Kooperation mit Dresdner Kollegen am ZFW der AdW der DDR,

⁹ Aus Umweltschutz-Gründen sind nun die meisten in Europa geschlossen.

dem späteren IKTS der FhG (vgl. Gerlach u. and. 2012) sowie mit Kollegen aus weiteren AdW-Instituten und aus dem Kombinat Feinkeramik Kahla (vgl. Linke 2009 und 2014).

Siliciumnitrid-Feinstpulver: Sie tragen wegen ihrer thermodynamisch bedingten erhöhten Reaktivität beträchtlich zur Erniedrigung der Sintertemperatur bei, bringen auch Vorteile bei Festigkeit und Gefüge der Sinterkörper. Dem vielstündigen weiteren Aufmahlen kommerzieller Pulver bis in den Submikrometer-Bereich¹⁰, z. B. in Attritoren (Schlagwerk-Kugelmühlen) in absolutem Alkohol unter Luftausschluss, sind aber Grenzen gesetzt durch Fremdgas-Spuren bzw. durch Mahlkörper-Abrieb (vgl. Rabe/Linke 1992). Da geeignet zusammengesetzte SSN-Mahlkugeln kommerziell nicht verfügbar waren, wurden sie im vorgenannten Kooperationsverbund entwickelt, patentiert und gefertigt (vgl. Adler/Schulz 1992).

Die Sintertemperatur wird auch gesenkt durch Zugabe anorganischer Additive (Aluminiumoxid und/oder Yttriumoxid, Aluminiumnitrid). Es bildet sich ein wenig einer Schmelzphase, die den Stofftransport beim Sintern befördert. Da sich die Zusammensetzung immerhin merklich in Richtung einer Oxid-Nitrid-Keramik verschiebt, fallen manche Eigenschafts-Kennwerte gegenüber denen für „reine“ Nitridkeramik niedriger aus. Durch ausgiebige thermische Nachbehandlung bei ca. 1350 °C zur weitgehenden Kristallisation der zunächst glasig-amorphen Sekundärphase kann dieser Mangel gemildert werden (vgl. Rabe u. and. 1993) – auch hier sind also Kompromisse nötig!

Einen wesentlichen Nachteil bringt die Nichtplastizität der Pulver mit sich: Die Pressverdichtung der Pulverkompakte („Grünlinge“) verlangt große Sorgfalt, sonst drohen Risse und Abplatzungen schon vor oder bei dem Sintern. Durch sogenanntes „instrumentiertes Pressen“ kann die Zugabe der organischen Hilfsstoffe und damit die resultierende Pressverdichtung optimiert werden (vgl. Vieth u. and. 2003).

Bearbeitung der Sinterkörper: Da sie wegen deren sehr hoher Härte i. allg. nur mit Diamant-Werkzeugen gelingt, empfiehlt sich aus Kostengründen eine Bearbeitung schon der Grünlinge, sofern deren hinreichende Festigkeit gegeben ist. Meist ist hier aber doch eine thermische Zwischenbehandlung nötig („Schrühbrand“), die für eine geringe Schwindung und damit für die mindestens notwendige Festigkeit sorgt. Die Endbearbeitung der Sinterkörper wird dann viel kostengünstiger.

Gegenüber Keramik vom SSN-Typ lassen sich die Werkstoff-Eigenschaften bei Siliciumnitrid – wie bei anderer Keramik auch – durch stark erhöhten Arbeits- und Energie-Aufwand noch merklich verbessern, so durch Übergang zu Heißpressen oder gar zu heißisostatischem Pressen. Für diese und andere neue Keramik-Varianten werden Kennwerte ebenfalls in der schon angegebenen Quelle tabelliert (vgl. Stieber 1998), in neueren Monographien (vgl. Michalowsky 1994) bewertet, speziell zu Siliciumnitrid in einem umfangreichen Artikel dargelegt (vgl. Petzow/Herrmann 2002).

Deutlich in den Gebrauchswert-Eigenschaften abfallend, dafür aber viel preiswerter ist das „reaktionsgebundene“ Siliciumnitrid, RBSN: Silicium-Pulver wird im Stickstoffstrom „moderat“ erhitzt (1400 °C) und als Siliciumnitrid verfestigt. Die Wärmeenergie-Bilanz ist hier günstig, da die Bildungsenthalpie von Si_3N_4 (die „Reaktionswärme“) gewissermaßen „mithilft“. Außerdem entsteht RBSN schrumpfungsfähig, da die Volumen-Aufweitung durch die Verbindungsbildung beim simultanen Sintern weitgehend oder gar ganz kompensiert wird (s. auch 5.6).

5.5 Wie ist nun die Energieeffizienz bei der Fertigung moderner Keramik?

Die Beispiele sollen zeigen, dass der (Wärme-)Energie-Bedarf für die neue technische Keramik natürlich sehr wichtig ist, oft allein schon wegen der hohen Sintertemperaturen. Er war aber nicht mehr so vorrangig wie bei konventioneller Keramik, angesichts der in der Regel sehr viel höheren Preise für die Einsatzstoffe und die speziellen technischen Ausrüstungen, auch wegen des noch geringeren Produktionsumfangs spezieller technischer Keramik.

Die Temperatur selbst als Zustands-, Steuerungs- und Regelungsgröße blieb aber natürlich durchaus wesentlich. Da bei hohen Sintertemperaturen immer stärker Nebenreaktionen ablaufen, so

¹⁰ Bei einem mittleren Korndurchmesser von 0,5 µm ergeben dann 100 Körner aneinandergereiht erst die Dicke eines Menschenhaars!

- die zunehmende Eigendissoziation der Einsatzstoffe,
- auch Reaktionen mit „Brennhilfsmitteln“ (Abstellplatten, Tiegel oder andere „Einhausungen“ des Brennguts),
- auch Reaktionen mit der Gasatmosphäre, z. B. mit Luft-, Sauerstoff- oder Wasserdampf-Spuren,

sind oft Kompromisse gefragt, um ein vertretbares Temperatur-Optimum zu finden.

In dieser Arbeit sollte auch gezeigt werden, dass stets sorgfältig abzuwägen ist, welche Eigenschafts-Kennwerte durch die betreffende Keramik erbracht werden können und welcher Aufwand an Einsatzstoffen, technischer Ausrüstung und Energie dafür unumgänglich ist. – Was für das Beispiel der Siliciumnitrid-Werkstoffe gesagt wurde, gilt in jeweils modifizierter Form auch für andere.

5.6 Ungewöhnliche Keramik-Synthesen

Ähnlich RBSN lassen sich auch viele andere Funktions- und Konstruktions-Keramiken durch Nutzen der Reaktionswärme energetisch günstig und schrumpfungsfähig erzeugen, z. B. Zirconiumsilicat, $ZrSiO_4$, aus 1:1-Gemischen von Zirconiumdisilicid, $ZrSi_2$, und Zirconiumdioxid, ZrO_2 . Für ein exakt schwindungsfreies Reaktionssintern sind allerdings viele Einflussgrößen zu berücksichtigen (vgl. Haubelt u. and. 1999).

Seit Ende der 1960er, Anfang der 1970er Jahre publizierten A. G. Meržanov (1931-2013) und Mitarbeiter ihre originelle Methode der „sich selbst ausbreitenden Hochtemperatursynthese“ (SHS, kurz auch „Verbrennungs-Synthese“ genannt). Inzwischen hat sie weltweit eine große Verbreitung gefunden. Hunderte Carbide, Boride, Nitride, Silicide, komplexe Oxide und andere Verbindungen wurden hergestellt. Die Umwandlung der Ausgangs-Pulvergemische ist an eine stark exotherme Reaktion gebunden, die durch einen Wärmeimpuls gezündet wird und dann mit hoher Geschwindigkeit abläuft (vgl. Merzhanov 2004 und 2012); ist das nicht vom Standpunkt des „Wärmeeinsatzes“ optimal?

Ein – wie im Titel dieses Beitrags versprochen – nicht durchweg heißes Verfahren soll abschließend noch erwähnt werden. Der in anaerober Arbeitstechnik geübte Elementorgano-Chemiker präpariert bei niedriger Temperatur über ausgeklügelte Polymere letztlich Werkstoffe, die bis deutlich über 1400 °C dauerhaft amorph bleiben. Das gelingt durch Kombination von Precursoren, deren netzwerkbildende Atome (Silicium Si, Bor B, Stickstoff N, Kohlenstoff C) unterschiedliche Bindigkeiten aufweisen. Dadurch wird eine statistisch regellose Verknüpfung der verschiedenen Baugruppen bewirkt, was die Ausbildung definierter kristalliner Verbindungen beim Sintern außerordentlich erschwert. Ein Material der ungefähren Zusammensetzung $SiBN_3C$ bleibt sogar bis 1900 °C amorph (vgl. Baldus, Jansen, 1997; Baldus/Jansen/Sporn 1999, Jansen 2010). Der Langzeit-Einsatz solcher Keramik bei Temperaturen von 1400 °C und darüber würde nicht nur den Carnotschen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen erhöhen, auch könnten sich verfahrenstechnische Vorteile eröffnen, z. B. längere Standzeiten von Keramik-Überzügen auf Turbinenschaufeln durch deren verzögertes Brüchigwerden.

6. Zusammenfassung

Technische Keramik, die Funktions- wie die Konstruktions-Keramik, erschließt viele Anwendungsfelder, wie sie auch für die Energiewende nutzbringend sein können und sein werden, z. B. bei den zu entwickelnden katalytischen Verfahren für hohe Temperaturen und große Stoffdurchsätze. Gegenüber der langjährig erprobten Verarbeitung duktiler metallischer Werkstoffe ist aber ein Umdenken und Umlernen zu keramikgerechtem Konstruieren gegenüber dem auf Basis von Metallen unumgänglich. Daneben ergeben allerdings

- die vergleichsweise hohen Preise für die meist synthetischen Einsatzstoffe,
- die diffizile Verarbeitung der nichtplastischen Keramik-Versätze,
- die notwendigen hohen Sintertemperaturen,
- die zum Teil auch erheblichen Drücke,

relativ geringe Spielräume für Energieeffizienz und Kostenreduzierung. Immerhin bringen oft schon relativ kleine Keramik-Bauteile bedeutende Verbesserungen für die jeweiligen Prozesse. Manche werden überhaupt erst durch einen Einsatz von Keramik möglich.

Als erfahrene Dienstleister bereitstehend, können Spezialisten für Hochleistungskeramik aufgrund des schon erreichten Entwicklungsstandes viele Erwartungen im Zusammenhang mit der Energie-wende erfüllen, sofern jeweils die keramspezifischen Besonderheiten bei Konstruktion und Einsatz beachtet werden.

Literatur

- Adler, J., Schulz, I. (1992): Auswahl, Herstellung und Anwendung von Mahlkörpern aus drucklos gesintertem Siliciumcarbid und Siliciumnitrid – Selection, manufacture and application of pressureless-sintered silicon carbide and silicon nitride grinding balls. In: cfi/Ber. DKG, Band 69, S. 90-96
- Baldus, H.-P., Jansen, M. (1997): Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern. In: Angewandte Chemie, Band 109, S. 338-354
- Baldus, H.-P., Jansen, M., Sporn, D. (1999): Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications. In: Science, pp. 699-703
- Brown, S. C. (1979): In: Benjamin Thompson, Count Rumford. MIT Press, Cambridge/London, pp. 183-203 (The nature of heat)
- Ciamician, G. L. (1912): The photochemistry of the future. In: Science, vol. 36, pp. 385-394
- DKG, VKI, DGM (2014): Expertenstudie Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken, Download/files/expertenstudie.hlk.pdf, 68 S.
- Fischer, P./Red., Löber, U./Hg. (1997): Die zündende Idee, Keramik in der Technik, Selbstverlag Landesmuseum Koblenz, Koblenz/Montabaur, 215 S.
- Fischer, P. (2003): Präzise und rationell: Der Gaskammerringofen - Zum 100. Todestag von Georg Mendheim. In: Keram. Zt., Band 55, S. 885-889.
- Gerlach, U., Hermel, W., Michaelis, A., Richter, C., Schönecker, A., Schubert, C., Voigtsberger, B. (Red.), (2012): 20 Jahre Fraunhofer IKTS, Fraunhofer-Inst. für keram. Technologien und Systeme. Elbtal Druck, Dresden
- Gmelin, L. (1817/1967): Handbuch der theoretischen Chemie, 1. Aufl. 1817, werkgetreuer Nachdruck, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., S. 58
- Haase, T. (1961): Keramik. Bergakademie Freiberg, Fernstudium, 416 S.
- Haußelt, J., Hennige, V. D., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J. (1999): Sintern ohne Schrumpfen. In: Spektrum d. Wissenschaft Heft 4, S. 95-97
- Herrmann, D. B. (2009): Der Zyklus, Die Kulturgeschichte des Fernrohrs, Verlag Westermann, Braunschweig
- Ioffe, A. I. (1932/1977): Teploenergetika, Problema novych istočnikov energii. In: O fizike i fizikach, Verl. Nauka, Leningradskoe otdelenie, Leningrad, S. 179-187 (Abdruck einer Arbeit von 1932)
- Jansen, M. (2010): Eine Keramik, die Hitze kaltlässt. – URL: https://www.mpg.de/778153/Hitzeresistente_Keramik (Abgerufen: 03.05.2017)
- Linke, D. (1995): Korrosionsbeständigkeit keramischer Schichten – Chemische Einsichten und Ausblicke. In: Fortschrittsberichte der Dt. Keram. Ges., Werkstoff, Verfahren, Anwendung, Band 10, Heft 4, ISSN 0177-6983, Keramische Schichten, DKG/DGM-Symposium, 8.-9.11. Koblenz; cfi-Beihefte, S. 127-136
- Linke, D. (2009): Hochleistungskeramik an der Akademie der Wissenschaften der DDR - ein Fallbeispiel für industrienaher Forschung am ZIAC Berlin in den 80er Jahren. In: Krug, K., Bode, H. (Hg.),

- Ges. Dt. Chemiker, Monographie Bd. 40, Zeitzeugenberichte IX – Chemische Industrie, Darmstadt, 10.-12.09. 2008, S. 134-161
- Linke, D. (2014): Industriennahe Forschung zu Nitridkeramik in den 1980er Jahren, ein Beispiel aus dem ZIAC Berlin an der Akademie der Wissenschaften der DDR. In: Banse, G., Grimmeiss, H. (Hg.), Wissenschaft - Innovation - Technologie, Abhandlungen der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften, Band 37, trafo Wiss.-verlag Berlin 2014, S. 159-171
- Mehrwald, K.-H. (1992): Entwicklung und wirtschaftliche Aspekte der technischen SiC-Herstellung – History and economic aspects of industrial SiC manufacture. In: cfi/Ber. DKG, Band 69, S. 72-80
- Meininger von, K. (1793/1978): Methode der chemischen Nomenklatur für das antiphlogistische System von Hrn. De Morveau, Lavoisier, Berthollet und De Fourcroy. Verlag Ch. F. Wappler, Wien (Nachdruck Georg Olms Verlag, Hildesheim/New York), Falttafel
- Mertzsch, N.; Thomas, B. (2017): Technologische Herausforderungen auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energieversorgung. In: Banse, G.; Reher, E.-O. (Hg.): Technologie und nachhaltige Entwicklung. Berlin, S. 131-145 (Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 130)
- Merzhanov, A. G. (2004): The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. In: J. of Materials Chemistry, vol. 14, pp. 1779-1786
- Merzhanov, A. G. (2012): 40 years of SHS: A lucky star of a scientific discovery: A presentation with elements of a scientific lecture. Bentham Books
- Michalowsky, L. /Hg. (1994): Neue keramische Werkstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig/Stuttgart, 460 S.
- Naslain, R. R. (2005): SiC-Matrix: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Applications. In: Int. J. of Applied Ceramic Technology 2, pp. 75-84
- Naslain, R. R. (2006): Processing of Non-Oxide Ceramic Matrix Composites: An Overview. In: Adv. in Sci. and Technology, vol. 50, pp. 64-74, Trans Tech Publication, Switzerland
- Öhlmann, G. (2017): Ausgewählte innovative Effizienztechnologien auf Basis von Methan und Kohlenstoffdioxid. In: Banse, G.; Reher, E.-O. (Hg.): Technologie und nachhaltige Entwicklung. Berlin, S. 147-163 (Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 130)
- Pauling, L. (1962): Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, S. 84-98
- Petzow, G., Aldinger, F. (1993): Hochleistungskeramiken – vielversprechende, aber schwierige Werkstoffe. In: Spektrum der Wissenschaft, Nr. 1, 102-107
- Petzow, G., Herrmann, M. (2002): Silicon Nitride Ceramics. In: Structure and Bonding, vol. 102, p. 47-166, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg
- Rabe, T., Märten, A., Linke, D. (1993). Crystallization of glassy phase in silicon nitride ceramics of SSN type. In: Ziegler, G., Hausner, H. (Ed.), Euro-Ceramics II, vol. II, Structural ceramics and composites, pp. 877-881, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln
- Rabe, T., Röhl, K., Linke, D., Kranz, G. (1990): Schwindung und Phasenumwandlung in Siliziumnitrid-Keramik vom SSN-Typ. In: Silikattechnik, Band 41, S. 86-89
- Rabe, T., Linke, D. (1992): Attrition Milling of Silicon Nitride Powder under Conditions for Minimal Impurity Pickup. In: Ceramics International, vol. 18, pp. 161-166
- Reh, H. (2011): Technische Keramik: Vom Lehmziegel bis zur Autobremsscheibe. In: cfi/Ber. DKG, Band 88, S. D25-D26.
- Schlögl, R.(2012): Die Energiewende: Eine Herausforderung für die Chemie. In: Nachrichten aus der Chemie, Band 60, S. 621
- Schlögl, R. (2015): Energiewende 2.0. In: Angewandte Chemie, Band 127, S. 4512-4516
- Schyia, L. (2009): Königlicher Regierungsbaumeister Friedrich Hoffmann (1818-1900) – 150 Jahre Hoffmann'sches Ringofenpatent. In: cfi/Ber. DKG, Band 86, S. D31-D32

- Simonyi, K. (1995): Kulturgeschichte der Physik von den Anfängen bis 1990. Verlag H. Deutsch, Thun/Frankfurt am Main, 2. Aufl.
- Soentgen, J. (2011): Das verrufene Gas, Lob des CO₂. In: Chem. in Unserer Zeit, Band 45, S. 48-55
- Stieber, E. (1998): 2.4.3 Keramik: In: Blachnik, R. (Hg.), D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 4. Aufl., Bd. 3, Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale, Springer-Verlag, Berlin, S. 982-1000
- UNO-Agenda (2015): Transformation unserer Welt: Die Agenda für nachhaltige Entwicklung. 38 S., – URL: www.un.org/depts/german/gv-70/a70-I1.pdf (Abruf 4.7.2017)
- VKI/Hg. (2003): Brevier Technische Keramik, 4. Aufl., Verl. Fahner, Lauf
- Vieth, S., Uhlmann, M., Linke, D., Klemm, U., Sobek, D., Börner, F.-D. (2003): Effect of surface silanisation on the dry pressing behaviour of silicon nitride powder. J. of the European Ceramic Society, vol. 23, pp. 1997-2004
- Zhou, L.-Y., Telle, R. (2012): Synthesemechanismen im Acheson-Prozess, Teil 1: Primäre SiC-Bildung. In: cfi/Ber. DKG, Bd. 89, S. D11-D19

Abkürzungsverzeichnis

AdW	Akademie der Wissenschaften der DDR
cfi	ceramic forum international
CVI	chemical vapour infiltration (Stoffeinlagerung aus der Gasphase)
DGM	Deutsche Gesellschaft für Materialkunde
DKG	Deutsche Keramische Gesellschaft
FhG	Fraunhofer-Gesellschaft
IKTS	Institut für Keramische Technologien und Systeme
ZFW	Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffkunde der AdW
ZIAC	Zentralinstitut für Anorganische Chemie der AdW

Adresse des Verfassers: ina.dili@t-online.de