



# Hochleistungskeramiken im Automobil-Bau und der Uhrenindustrie

Sebastian Herlitz, SS 14; Jan Wiedemann, WS 20/21

## Gliederung

1	Keramische Bauteile.....	2
1.1	Zündkerze .....	2
1.2	Porsche Ceramic Composite Brake System (PCCB) .....	2
1.3	Bremsen-Isolation.....	3
2	Eigenschaften von keramischen Bauteilen.....	3
2.1	Beständigkeit gegenüber Lösemitteln.....	3
2.2	Entscheidende Eigenschaften von Keramiken in der Uhrenindustrie .....	3
2.2.1	Demonstration 1: Veranschaulichung der Kratzfestigkeit von keramischen Uhrgläsern.....	3
2.2.2	Demonstration 2: Unterscheidung von Saphir“glas“ und Mineralglas mittels eines Diamanttesters.....	4
3	Herstellungsprozess von Sinterkeramiken .....	5
3.1	Grundprinzip der Herstellung von Sinterkeramiken .....	5
3.2	Herstellung von Zirkoniumoxid( $ZrO_2$ )-Keramik Uhrengehäusen, -zifferblättern oder Lünetten aus den Rohstoffen.....	5
3.3	Herstellung von transluzenter Aluminiumoxid-Keramik zum Einsatz als Uhrgläsern .....	7

**Einstieg 1:** 1982 gab es schlechte Nachrichten für Europas Auto-Industrie: Die Japaner haben den ersten Keramik-Motor zum Laufen gebracht. Das keramische Triebwerk aus dem Fernen Osten ließ sich damals gerade noch als sensationelle Spielerei herunterreden, mittlerweile spielen Keramiken im Autobau jedoch eine unersetzbare Rolle. Ein Keramik-Motor würde durch den sehr geringen Reibungswiderstand von Keramiken deutlich weniger Schmiermittel verbrauchen und außerdem ca. die 3-fache Lebensdauer normaler Motoren erreichen. Durch die hohe Hitze-Beständigkeit der keramischen Bauteile könnte der Wirkungsgrad um bis zu 20% gesteigert werden und würde gleichzeitig kaum Kühlung benötigen. Das damalige Ziel war der adiabatische, also ohne Wärme-Austausch, arbeitende Diesel-Motor. Trotz zahlreicher Vorteile ist der Keramik-Motor auch im Jahr 2014 noch nicht realisierbar. Es gibt jedoch zahlreiche andere Anwendungen technischer Keramiken im Automobil-Bau.

**Einstieg 2:** Sir Edmund Hillary, der die Erstbesteigung des Mount Everests vollzog, Neil Armstrong, welcher der erste Mensch auf dem Mond war, James Cameron, der in einem U-Boot zum Challenger-Tief im Marianen-Graben tauchte oder auch Reinhold Messner, sie und noch viele weitere Entdecker vertrauen seit jeher bei ihren außerordentlichen Leistungen auf Schweizer Handwerkskunst. Genauer gesagt: auf Schweizer Uhren, speziell der Marken Rolex und Omega. Um diese Menschen bei ihren Aufgaben bestmöglich zu unterstützen, setzen beide Hersteller auf den Einsatz von Hochleistungskeramiken. Die Ausgangs- und Rohstoffe für letztere sind allerdings alles andere als luxuriös oder besonders anmutend und würden den hohen Preis, welcher für Modelle dieser Firmen abgerufen wird, nicht rechtfertigen. Das Detail muss also in der jeweiligen Herstellung liegen.

## 1 Keramische Bauteile

### 1.1 Zündkerze

**Funktion:** Durch eine Zünd-Spule wird Spannung erzeugt die auf die Zündkerze übertragen wird. Der so entstehende Zündfunke springt von der isolierten Mittel-Elektrode auf die Masse-Elektrode über und entzündet so das Luft-Treibstoff-Gemisch.

Die Isolation einer herkömmlichen Zündkerze besteht aus Aluminiumoxid. Sie verhindert beim oben beschriebenen Prozess das Überspringen der angelegten Hochspannung auf die Fahrzeug-Masse und kann durch die hohe thermische Leitfähigkeit des Materials die entstehende Verbrennungswärme an den Zylinder-Kopf ableiten.

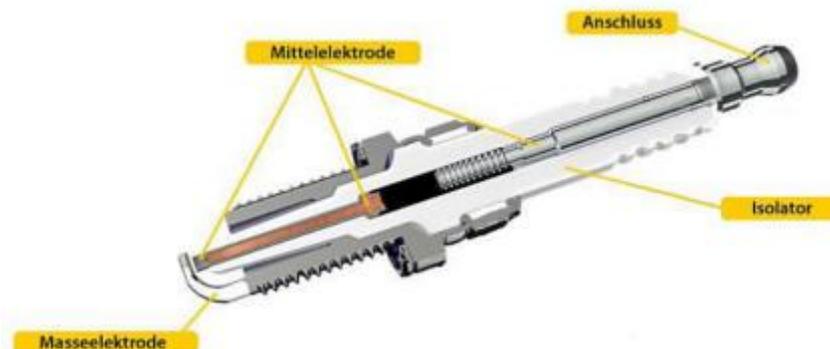


Abb. 1: Zündkerze [6]

Aluminiumoxid zeigt jedoch auch Eigenschaften wie Reibungs- und Verschleiß-Festigkeit und wird deshalb auch für die Panzerung von Fahrzeugen eingesetzt, wobei es die doppelte Schutzwirkung im Vergleich zu Panzerstahl erzielt. Aufgrund der hohen Sprödigkeit muss Aluminiumoxid jedoch kachelartig auf die Fahrzeug-Oberfläche aufgebracht werden.

### 1.2 Porsche Ceramic Composite Brake System (PCCB)

Die Brems-Scheiben ( $\text{SiC}$ ) und die Isolation der Bremsen ( $\text{ZrO}_2$ ) des PCCB bestehen aus technischen Keramiken. Durch beide Werkstoffe kann das Gewicht des Brems-Systems gegenüber vergleichbaren Systemen aus Guss-Eisen um mehr als 50% verringert werden, die Brems-Scheiben weisen zusätzlich wenig Abrieb (Fading-Effekt) und hohe Korrosionsbeständigkeit auf und sorgen so für eine Haltbarkeit des Brems-Systems von garantierten 300.000 km.



Abb. 2: PCCB [7]

### 1.3 Bremsen-Isolation

Gerade die Isolation des Bremsen-Systems muss korrosionsbeständig sein. Beim Brems-Vorgang können Temperaturen von bis zu 800°C entstehen, herkömmliche Brems-Flüssigkeiten sieden jedoch schon bei 210°C. Man braucht also einen guten thermischen Isolator. Hier bietet sich Zirkondioxid durch seine niedrige Wärme-Leitfähigkeit, Verschleiß- und Bruch-Festigkeit und seine Sauerstoffionen-Leitfähigkeit an. Aufgrund der letzten Eigenschaft kommt Zirkondioxid auch in der Lambda-Sonde zum Einsatz.

## 2 Eigenschaften von keramischen Bauteilen

### 2.1 Beständigkeit gegenüber Lösemitteln

Keramische Werkstoffe stehen vor allem in Konkurrenz zu Metallen und Kunststoffen. Ein klarer Vorteil der Keramiken ist die wesentlich höhere Beständigkeit in anorganischen und organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Salzsäure, Wasser oder Aceton.

### 2.2 Entscheidende Eigenschaften von Keramiken in der Uhrenindustrie

Keramiken werden in der Uhrenindustrie vor allem aufgrund ihrer Härte und Kratzfestigkeit eingesetzt. Je nach Zusammensetzung ist ein Gehäuse aus Keramik 3-10mal härter als ein Vertreter aus Edelstahl, sodass auch nach Jahren der Nutzung, im Gegensatz zu Metallgehäusen, keine Gebrauchsspuren sichtbar sind. Die hohe Kratzfestigkeit ist nicht nur für das Gehäuse, sondern auch insbesondere für das Uhrglas wichtig, welches deshalb bei manchen Uhren ebenfalls aus einem keramischen Werkstoff besteht. Ein Uhrglas aus transluzenter Keramik wird hierbei meist als Saphir“glas“ bezeichnet, ohne aus chemischer Sicht tatsächlich ein Glas zu sein. Ein weiterer Vorteil von keramischen Gehäusebauteilen ist deren chemische Stabilität, wodurch ihre Farbe durch äußere Einflüsse, wie z.B. Sonnenstrahlung, praktisch nicht ausbleicht. So zeigten die früher verwendeten Lünetteneinlagen aus eloxiertem Aluminium deutliche Farbausbleichungen im Lauf der Jahrzehnte (*„ghost bezel“*), wohingegen bei Einlagen aus Keramik keine solchen optischen Veränderungen sichtbar sind.

#### 2.2.1 Demonstration 1: Veranschaulichung der Kratzfestigkeit von keramischen Uhrgläsern

Zur Demonstration der Kratzfestigkeit wurde ein Videoausschnitt abgespielt, in welchem versucht wird sowohl herkömmliches Mineralglas, als auch keramisches Saphir“glas“ mit der Klinge eines Teppichmessers zu verkratzen. Es konnte beobachtet werden, dass die transluzente Keramik, im Gegensatz zum Mineralglas, mit dem Versuchsgegenstand nicht zerkratzt werden konnte (Abbildung 3.)



Abb. 3: Resultate des Kratzfestigkeitsversuches von Mineralglas (links,  $[\text{SiO}_2]$ ) und keramischem Saphir“glas“ (rechts,  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ )

### 2.2.2 Demonstration 2: Unterscheidung von Saphir“glas“ und Mineralglas mittels eines Diamanttesters

Mithilfe eines Diamanttesters, wie in Abbildung 4 dargestellt, lässt sich ein keramisches Uhr“glas“ einfach, jedoch trotzdem sicher von herkömmlichem Mineralglas unterscheiden. Hält man die Spitze des angeschalteten Diamanttesters an einen zu testenden Gegenstand, so soll dieser ausschlagen, wenn es sich dabei um einen Diamanten handelt. Die Kontrolle mit einem Diamanten ergab, dass das Gerät einen Diamanten erkennt und ausschlägt. Ebenfalls konnte ein Ausschlag des Gerätes beobachtet werden, als die Spitze auf ein keramisches Uhrglas gehalten wurde. Bei einem herkömmlichen Mineralglas hingegen blieb ein Ausschlag aus.

Häufig wird ein Ausschlag des Diamanttesters bei einem Diamanten auf dessen hohe Härte zurückgeführt, wodurch angenommen wird, dass das Saphir“glas“, aufgrund des Ausschlags des Testgerätes, ebenfalls sehr hart ist. Zwar ist diese Annahme richtig, denn Diamanten erzielen auf der Härteskala nach Mohs eine 10 und Saphir“glas“ eine 9, beide sind also sehr hart, allerdings testet das verwendete Messgerät eigentlich nicht die Härte. Der Diamanttester testet hingegen lediglich die thermische Leitfähigkeit, welche bei Diamanten und auch bei Saphir“glas“ relativ hoch ist und somit das Gerät zum Ausschlag bringt.



Abb. 4: Verwendetes Modell eines Diamanttesters

### 3 Herstellungprozess keramischen Bauteilen

#### 3.1 Grundprinzip der Herstellung von Sinterkeramiken



Abb. 5: Herstellungsprozess

Der Ausgangsstoff wird bei Silikat-Keramiken aus Natur-Produkten wie Kaolin oder Mullit gewonnen. Zur Synthese von oxidischen und nicht-oxidischen Keramiken werden meist synthetisierte, stöchiometrische Pulver verwendet. In der Masse-Aufbereitung werden die Komponenten durch Mahlen homogenisiert. Im nächsten Schritt der Formgebung wird das Bauteil in eine Form gepresst die der Endform möglichst nahe kommt, um teure Nach-Bearbeitungen zu vermeiden. Hier muss berücksichtigt werden, dass das Bauteil beim Sinter-Vorgang um ca. 20% schrumpft. Unter Sintern versteht man die Verdichtung eines pulverförmigen Materials unter Temperatur-Einwirkung mit Druck-Einwirkung. Die Temperatur muss hierbei unterhalb des Schmelzpunkts der Haupt-Komponente liegen. Hierbei kommt es nun zum Schrumpfen des Materials um den oben erwähnten Faktor. Erst nach diesem Schritt zeigt das Bauteil seine charakteristischen Eigenschaften. Die abschließende End-Bearbeitung ist sehr kostenintensiv was an der hohen Verschleiß-Festigkeit und Härte technischer Keramiken liegt. Hierfür werden teure Werkzeuge verwendet die wiederum aus keramischen Verbund-Werkstoffen bestehen.

#### 3.2 Herstellung von Zirkoniumoxid( $ZrO_2$ )-Keramik-Uhengehäusen, -zifferblättern oder Lünetten aus den Rohstoffen

Rohstoffe für die Herstellung von keramischen Uhengehäusen, -zifferblättern oder Lünetteneinlagen sind das Mineral Baddeleyit oder auch Zirkonsand ( $Zr[SiO_4]$ ), wobei letzterer durch seinen deutlich niedrigeren Preis häufiger Verwendung findet.

Um aus dem Zirkonsand später hochreines Zirkoniumoxid ( $ZrO_2$ ) zu erhalten, wird der Ausgangsstoff zunächst, in Gegenwart von Kohlenstoff, bei 800-1200 °C chloriert. Aus den dabei entstehenden flüchtigen Chloriden wird das bei 150 -180 °C sublimierende Zirkoniumchlorid ( $ZrCl_4$ ) während der Kondensation durch fraktionierte Sublimation abgetrennt. In Anwesenheit von Wasser wird das Zirkoniumchlorid anschließend zu  $ZrCl_4 \cdot 2 H_2O$  kristallisiert. Durch nachfolgende Umfällung und Reinigung kann das kristallisierte Zirkoniumchlorid schließlich zu hochreinem Zirkoniumoxid kontrolliert kalziniert werden (Abbildung 6).

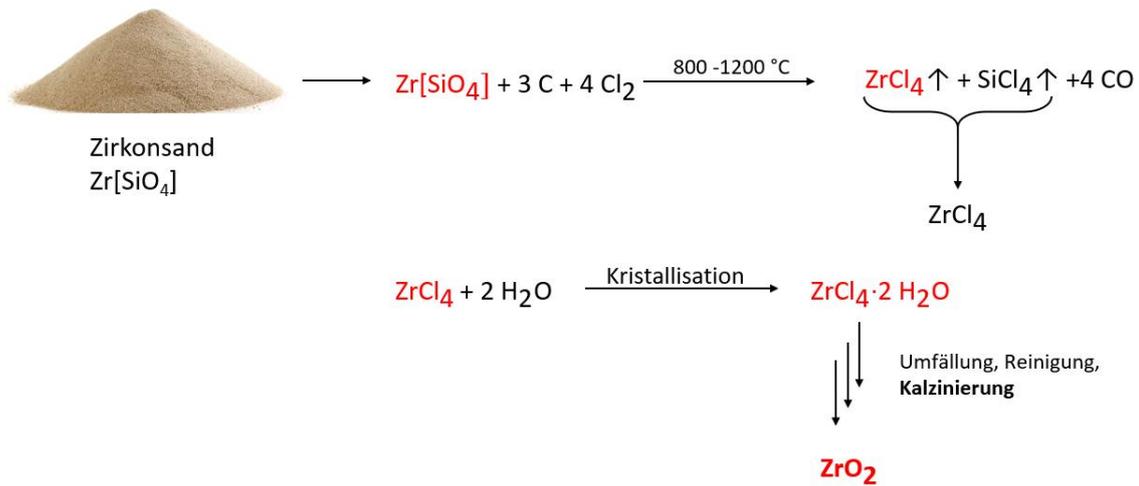


Abb. 6: Schritte des Herstellungsverfahrens von Zirkoniumoxid aus Zirkonsand [13]

Wie in 3.1 beschrieben, wird das reine  $\text{ZrO}_2$ -Pulver zunächst zu einem Grünling verpresst, welcher bei  $1400\text{-}2000^\circ\text{C}$  gesintert wird (Abbildung 7). Zu beachten bei der Formgebung des Grünlings ist der Bauteilschwund von bis zu 30 % nach der Sinterung.

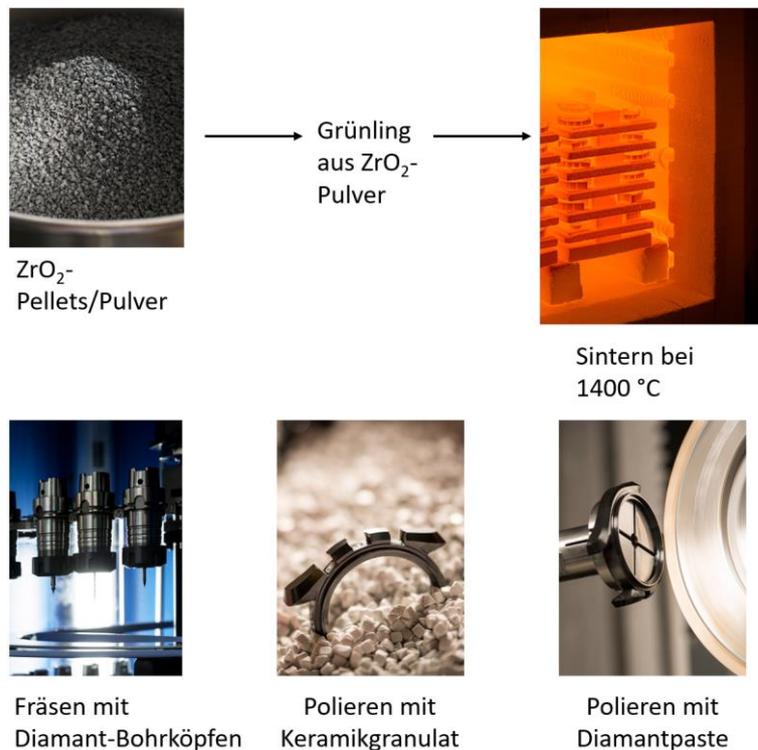


Abb. 7: Fertigungsschritte der Herstellung eines Keramikuhregehäuses [14]

Grund für den Volumenschwund des Bauteils nach dem Sinterprozess sind die unterschiedlichen Modifikationen des Zirkoniumoxids (Abbildung 8). Bei Raumtemperatur liegt Zirkoniumoxid in der monoklinen Modifikation vor. Durch den Sintervorgang findet eine reversible und displazive Umwandlung zur tetragonalen Modifikation statt, welche eine höhere Dichte aufweist und das Bauteil somit an Volumen abnimmt. Beim Abkühlen würde wieder eine Umwandlung zur weniger dichten monoklinen Modifikation stattfinden. Diese Umwandlung führt häufig, durch die damit verbundene Volumenzunahme, zu Rissen und Sprüngen im Werkstoff. Um dies zu vermeiden, wird Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) oder Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zugesetzt, sodass sich kubische Mischkristalle bilden, welche bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur beständig sind und die höhere Dichte, mit dem geringeren Volumen, beibehalten.

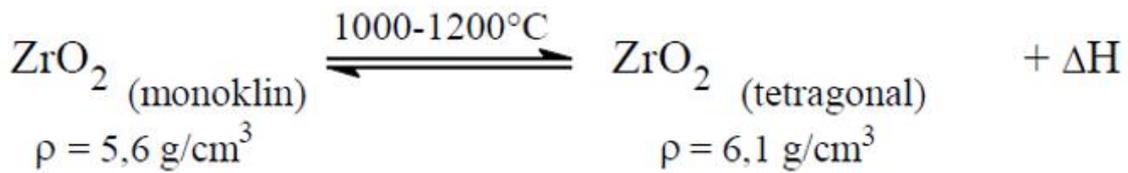
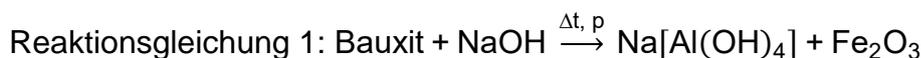


Abb. 8: Reversible und displazive Modifikationsumwandlung von Zirkoniumoxid während des Sinterprozesses

### 3.3 Herstellung von transluzenter Aluminiumoxid-Keramik zum Einsatz als Uhrglas

Ausgangsstoff für die Herstellung von kratzfesten, keramischen Uhr“gläsern“ ist der wenig wertvoll anmutende Bauxit (Abbildung 9, links oben), welcher meist im Tagebau und weltweit in einer Größenordnung von etwa 300 mio. Tonnen/Jahr gefördert wird. Die Synthese des für die Keramikherstellung benötigten Aluminiumoxids (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erfolgt dabei über zwei Prozesse. Den ersten Prozess stellt der Bayer-Prozess dar, bei welchem Aluminiumhydroxid Al(OH)<sub>3</sub> aus dem Bauxit gewonnen wird. Gefolgt wird dieser Prozess vom Kalzinations-Prozess, welcher dazu dient aus dem Aluminiumhydroxid Aluminiumoxid herzustellen [16].

Ausgangspunkt des Bayer-Prozesses ist der fein gemahlene Bauxit, welcher durch Zugabe von Natronlauge aufgeschlossen wird. Diese Suspension aus Bauxit und Natronlauge wird in einem Druckbehälter stufenweise auf ca. 270 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen lösen sich spezifisch die Aluminiumverbindungen aus dem Bauxit in der Lauge und es entsteht Natriumaluminat (Na[Al(OH)<sub>4</sub>])(Reaktionsgleichung 1). Bei diesem Prozess macht man sich zunutze, dass unterschiedliche Oxide sich unterschiedlich gut in Natronlauge lösen. So können die Beimengungen aus Eisen-, Titan-, und Siliziumoxid, welche im Bauxit enthalten sind, abgetrennt werden.

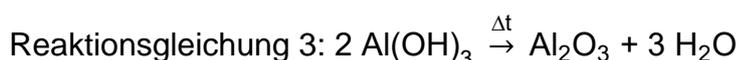


Durch diese spezifische Löslichkeit kann das Natriumaluminat von den verbleibenden, unlöslichen Bestandteilen, welche den Rotschlamm (namensgebend ist die intensive rote Farbe) bilden, getrennt werden. Nach dem Aufschluss ist die Natriumaluminatlauge allerdings hochübersättigt. Um diesen Zustand aufzuheben, werden Kristallisationskeime zugesetzt (Impfen), sowie abgekühlt und der Druck verringert. Während dieses Schrittes fängt reines Aluminiumhydroxid an auszufallen (Ausrührung). Dies stellt im Prinzip dieselbe Reaktion wie bei dem Aufschluss mit Natronlauge dar, allerdings in umgekehrter Richtung (Reaktionsgleichung 2) [16].



Der entscheidende Unterschied zum Ausgangsprodukt ist, dass nun keine Beimengungen aus anderen Oxiden mehr enthalten sind.

Um aus dem Aluminiumhydroxid nun das Aluminiumoxid zu erhalten, wird ersteres in Drehrohröfen bei 1200-1300 °C kalziniert (Reaktionsgleichung 3).



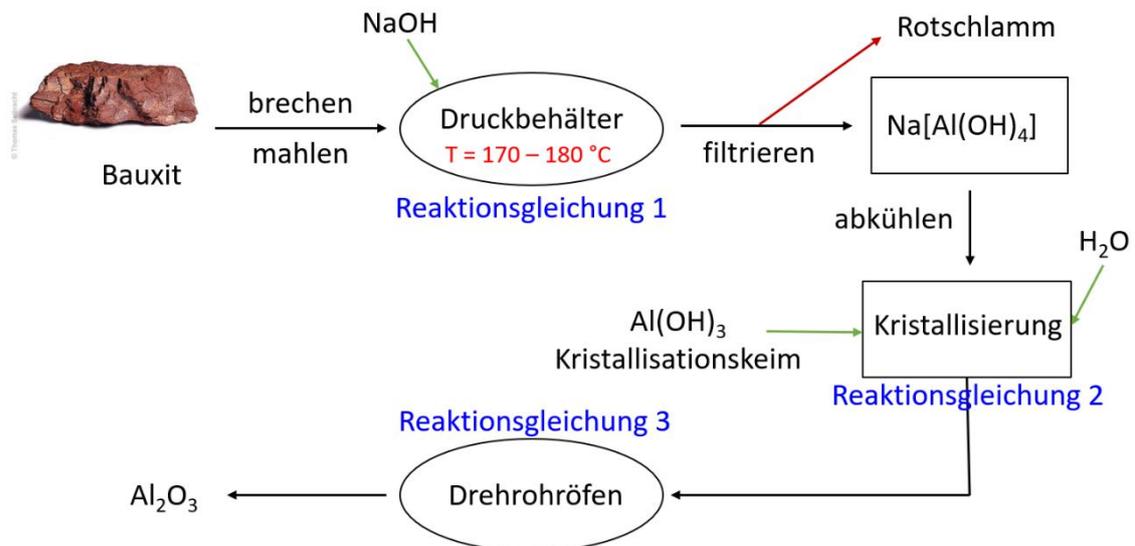


Abb. 9: Bayer-Prozess und anschließender Kalzinations-Prozess zur Gewinnung von Aluminiumoxid aus Bauxit. Modifiziert nach [16], Bildquelle [15].

Da das beim Bayer-Prozess und der Kalzination erzeugte Aluminiumoxid allerdings noch nicht die für die Herstellung der transluzenten Keramik erforderliche Reinheit von >99% aufweist, muss ein Umweg über reines Aluminium gemacht werden. Dies geschieht über den Hall-Héroult-Prozess, bei welchem aus Aluminiumoxid über Schmelzflusselektrolyse reines Aluminium erzeugt wird. Aus diesem reinen Aluminium kann nun wiederum reines Aluminiumoxid hergestellt werden, welches nun letztlich den Ausgangsstoff für das eigentliche Herstellungsverfahren, das Czochralski-Verfahren (Abbildung 10, links), der transluzenten Keramik darstellt. Beim Czochralski-Verfahren wird eine Schmelze des Aluminiumoxids erzeugt, in welche ein rotierender Einkristall desselben Materials eingetaucht wird. Die Schmelze kristallisiert infolgedessen am Einkristall, welcher gleichzeitig aus der Schmelze herausgezogen wird. Die Geschwindigkeit des Herausziehens des Einkristalls wird so eingestellt, dass die Kristallisation genau am Schmelzmeniskus stattfindet.

Bei diesem Prozess entsteht die zur Herstellung von kratzfesten Uhrgläsern notwendige transluzente Aluminiumoxidkeramik. Die einzelnen Uhrgläser können nun aus dem großen, beim Czochralski-Verfahren hergestellten, Saphir-Kristall herausgeschnitten werden (Abbildung 10, rechts).

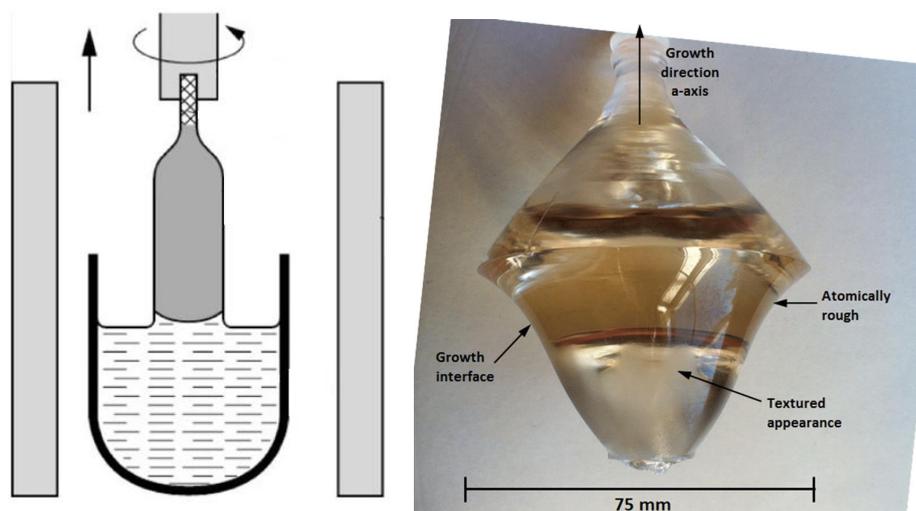


Abb. 10: Links: Czochralski-Kristallzuchtapparat [12]. Rechts: Ein mit dem Czochralski-Verfahren hergestellter Saphir(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Kristall [17].

**Zusammenfassung 1:** Hochleistungskeramiken sind im Allgemeinen nicht-metallische, anorganische Verbindungen die aus synthetischen Pulvern eng definierter Zusammensetzung hergestellt werden. Man unterscheidet drei Arten von Keramiken: Oxid-Keramiken, Silikat-Keramiken und Nichtoxid-Keramiken, deren wichtigste Eigenschaften hohe Härte, Korrosions-, Verschleiß- und Hochtemperatur-Beständigkeit, sowie thermische/elektrische Isolationsfähigkeit als auch thermische/elektrische Leitfähigkeit sind. Da keramische Werkstoffe jedoch sehr teuer sind, kommen sie meist nur dort zum Einsatz, wo Metalle und Kunststoffe an ihre Grenzen stoßen.

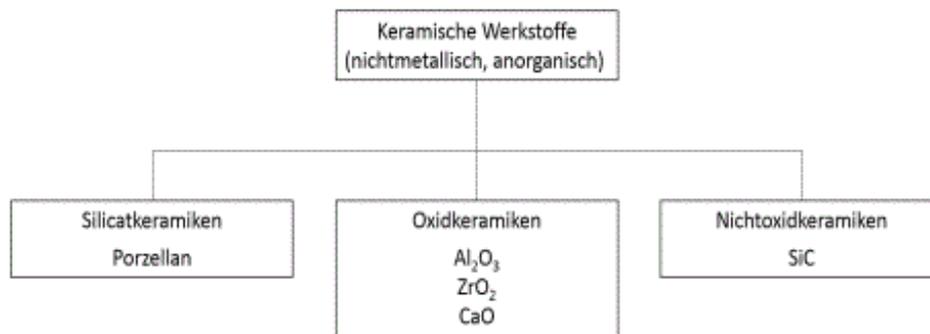


Abb. 11: Keramische Werkstoffe

**Zusammenfassung 2:** Durch ausgereifte Verfahrenstechniken ist es möglich, sowohl sehr reines Zirkoniumoxid-Pulver, zur Herstellung der Gehäusebauteile, als auch das Aluminiumoxid, für die Herstellung von kratzfestem Saphir“glas“, zu produzieren. Aufwendige Sinterungsprozesse, welche durch Bauteilschwund weiter erschwert werden, sind notwendig, um die für den Einsatz als Uhrmaterial hervorragenden Eigenschaften der Bauelemente zu erhalten.

**Abschluss 1:** fehlt.

**Abschluss 2:** Zwar ist die Fertigung von keramischen Bauteilen für eine Armbanduhr alles andere als einfach, sodass die Herausforderung vor allem in der Herstellung und nicht den teuren Rohstoffen liegt. Dies rechtfertigt allerdings immer noch nicht die sehr hohen Preise, die für etwaige Modelle von Rolex oder Omega und dergleichen abgerufen werden. Denn andere Hersteller schaffen dies auch deutlich preiswerter. Gerade mit einem noch genauer laufenden Quarzwerk wäre dies eine echte Geschenkalternative für einen Chemiker.

## Quellen:

1. Holleman, Arnold; Wiberg, Egon: (2007). Lehrbuch Anorganische Chemie. Berlin/New York: Walter de Gruyter.
2. Die Zeit. (26. November 2013). Von <http://www.zeit.de/1982/48/leicht-zu-heiss/seite-1>; abgerufen
3. Keramverband. (26. November 2013). Von [http://www.keramverband.de/keramik/pdf/05/sem05\\_14.pdf](http://www.keramverband.de/keramik/pdf/05/sem05_14.pdf); abgerufen
4. Keramverband. (2013. November 26). Von <http://www.keramverband.de/keramik/pdf/Foliensatz75dpi.pdf>; abgerufen
5. Mercedes-Benz. (26. November 2013). Von <http://mercedes-benz-nachrichten.de/wp-content/uploads/2010/06/AMG-V8-Motor.jpg> abgerufen
6. NGK. (26. November 2013). Von <http://www.ngk.de/technik-im-detail/zuendkerzen/grundlagen-zuendkerzen/aufbau-einer-zuendkerze/> abgerufen
7. PCA Cayman Register. (26. November 2013). Von [http://caymanregister.org/images/FAQimages/PCCB\\_1280w\\_1.jpg](http://caymanregister.org/images/FAQimages/PCCB_1280w_1.jpg) abgerufen
8. Porsche. (26. November 2013). Von <http://www.porsche.com/germany/models/cayenne/cayenne-s/safety/porsche-ceramic-composite-brake-pccb/> abgerufen
9. Telle, R.; Salmang, H.; Scholze, H.: Keramik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
10. Briehl, H.: Chemie der Werkstoffe, Springer Verlag, Vieweg, 2014.
11. Arnold, B.: Zirkon, Zirkonium, Zirkonia – ähnliche Namen, verschiedene Materialien, Springer Spektrum, Berlin, 2019
12. <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/czochralski-verfahren/2685>, 27.11.2020.
13. <https://www.kreutz-mahlwerke.de/de/produkte/zirkon-kreutzonit/>, 26.11.2020.
14. <https://watchesbysjx.com/2013/11/how-its-made-the-ceramic-case-of-the-omega-speedmaster-dark-side-of-the-moon.html>, 26.11.2020
15. <https://www.seilnacht.com/Minerale/2bauxit.html>, 27.11.2020
16. Arnold, B: Von Rubinen und Implantaten, Springer, Berlin, 2018.
17. Akselrod, M.S.; Bruni, F.J.: Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire. Journal of Crystal Growth, 360, 2012, 134-145.