

**Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen
für das Urformen von Mikroproben**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

bei der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von

Ing. Barbora Kasanická
aus Košice (Slowakei)

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2008

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. V. Schulze

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. Haußelt, Prof. Dr.-Ing. D. Löhe

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
1 Einleitung.....	5
2 Kenntnisstand.....	7
2.1 Pulvermetallurgischer Herstellungsprozess von technischen Keramiken	7
2.1.1 Heißgießen im Makrobereich	8
2.1.2 Rapid Prototyping im Makrobereich	11
2.1.3 Heißgießen im Mikrobereich	13
2.1.4 Rapid Prototyping im Mikrobereich	14
2.2 Gießen von Metallen.....	16
2.2.1 Grundlagen der Gießereitechnologie	16
2.2.2 Feingießen im Makrobereich	18
2.2.3 Gießverfahren im Mikrobereich	22
2.3 Mikrostruktur und Eigenschaften von Zirkoniumoxid	34
2.4 Mikrostruktur und Eigenschaften von AuAgCu-Legierungen	40
2.4.1 Allgemeine Grundlagen zu AuAgCu-Legierungen	40
2.4.2 Legierungselemente und deren Wirkung	48
2.4.3 Verfestigungsmechanismen	51
2.5 Röntgenographische Analysen mit hoher lateraler Auflösung	56
3 Versuchswerkstoffe.....	61
3.1 Zirkoniumoxid	61
3.2 Stabilor [®] G.....	62
4 Herstellungsverfahren	65
4.1 Druckloses Heißgießen	65
4.2 Mikroguss	67
4.2.1 Vakuumdruckguss	68
4.2.2 Schleuderguss	70

5	Versuchseinrichtungen, -durchführungen und –auswertungen	73
5.1	Röntgenographische Eigenspannungsanalyse (MAXIM-Verfahren)	73
5.2	Gefügeuntersuchungen.....	75
5.3	Mikrostrukturuntersuchungen	76
5.4	Oberflächentopographieuntersuchungen.....	77
6	Druckloses Heißgießen von Zirkoniumoxid	79
6.1	Eigenspannungsanalyse.....	81
6.2	Analyse des Gefüges	87
6.3	Analyse der geometrischen und mechanischen Eigenschaften	94
6.4	Diskussion	99
7	Mikroguss von Stabilor[®] G.....	111
7.1	Vakuumdruckgegossene Stabilor [®] G - Mikroproben.....	112
7.1.1	Analyse des Gefüges und der Mikrostruktur.....	112
7.1.2	Analyse der Oberflächentopographie und der mech. Eigenschaften	120
7.2	Schleudergegossene Stabilor [®] G - Mikroproben	122
7.2.1	Analyse des Gefüges und der Mikrostruktur.....	122
7.2.2	Analyse der Oberflächentopographie und der mech. Eigenschaften	131
7.3	Diskussion	133
8	Zusammenfassung.....	149
8.1	Zirkoniumoxid.....	149
8.2	Stabilor [®] G	152
	Literaturverzeichnis.....	155

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Mikrosystemtechnik für eine Vielzahl industrieller Anwendungen stark an Bedeutung gewonnen. Der Trend der ständigen Miniaturisierung bestehender, aber auch die Entwicklung neuer Produkte erweitern enorm die Anwendungsfelder der Mikrosystemtechnik als eine Querschnittstechnologie in allen Lebensbereichen: In der Informationstechnik und Sensorik werden z.B. mikrooptische Komponenten [Her97] zur Datenübertragung [z.B. Ehr02, Hes01] bzw. als Mikrospektrometer [z.B. Mor06] eingesetzt. In der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik werden Mikrowärmetauscher und Mikrovermischer verwendet, bei denen die Wärme- und Stoffübergänge in Mikrostrukturapparaten auf Grund der sehr kleinen Strömungskanäle effizienter erfolgen, als in konventionellen Anlagen [z.B. BraJ07]. Auch die Medizintechnik profitiert, besonders im Bereich der minimalinvasiven Chirurgie, von Entwicklungen in der Mikrotechnik [z.B. BraH03, SchA06].

Als Fertigungstechnologien werden derzeit hauptsächlich Verfahren eingesetzt, welche die Herstellung von nur zwei- bis zweieinhalbdimensionalen Mikrokomponenten ermöglichen (z.B. Stereolithographie) [Bec86, Geb07, Men05]. Somit wird jedoch das Einsatzgebiet der Mikrobauteile stark eingeschränkt, da nur wenige Werkstoffe (z.B. Silizium) mikrostrukturierbar sind. Um die aktuellen Bedürfnisse der Industrie zu erfüllen, werden aber mechanisch, thermisch und chemisch hochbelastbare dreidimensionale Mikrobauteile benötigt, die eine Variation der Werkstoffpalette ermöglichen und sich in unterschiedlichen Seriengrößen herstellen lassen.

Aufgrund des dargelegten Forschungs- und Entwicklungsbedarfs wurde der Sonderforschungsbereich 499 (SFB 499), in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit entstand, gegründet. Das Ziel des SFB 499 ist die Erarbeitung der wissenschaftlichen Grundlagen für die Entwicklung einer durchgehenden und stabilen Prozesskette zur Herstellung von urgeformten Mikrobauteilen aus metallischen und keramischen Werkstoffen. Die Prozesskette wird ganzheitlich betrachtet, beginnend mit der Konstruktion über die Produktionsvorbereitung und Fertigung bis hin zur präventiven und operativen Qualitätssicherung. Dieses Gesamtziel wird anhand der Verfahren Mikropulverspritz-

gießen und Mikroguss für die Herstellung miniaturisierter, dreidimensionaler Bauteile aus keramischen und metallischen Werkstoffen in mittleren bis großen Stückzahlen verfolgt. Entsprechend der Prozesskette ist der Sonderforschungsbereich in die vier Projektbereiche, „Entwicklung“, „Prozessvorbereitung“, „Produktion“ sowie „Werkstoff- und Bauteilverhalten“ gegliedert.

Im Folgenden werden Methoden und Ergebnisse vorgestellt, welche im Teilprojekt D1, das zum Projektbereich des Werkstoff- und Bauteilverhaltens zugeordnet ist, entstanden sind. Das Ziel dieses Teilprojektes und der vorliegenden Arbeit ist die Erstellung von Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen für das Urformen von hochbelasteten Mikrobauteilen. Es wurden Untersuchungen des Gefüges, der Oberflächentopographie und der Eigenspannungszustände von urgeformten Mikroproben aus Zirkoniumoxid bzw. einer Dentalgoldlegierung durchgeführt, die mittels drucklosen Heißgießens, bzw. durch Mikroguss in den parallel laufenden Teilprojekten A3 und C1 bzw. C2 des SFB 499 am Forschungszentrum Karlsruhe hergestellt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden für den jeweiligen Werkstoff mit den aus Teilprojekt D2 erhaltenen mikromechanischen Kennwerten in Form eines Gefüge-Eigenschafts-Modells zusammengefasst. Dieses Modell soll mittels Optimierung des durch den Herstellungsprozess eingestellten Gefüges das Erreichen der gewünschten Festigkeitswerte der Mikroproben ermöglichen.

2 Kenntnisstand

2.1 Pulvermetallurgischer Herstellungsprozess von technischen Keramiken

Der pulvermetallurgischer Herstellungsprozess der keramischen Werkstoffe setzt sich in der Regel aus der Präparation des keramischen Ausgangspulvers, der Formgebung über Trockenpressen, Spritzgießen / Extrudieren oder Schlickerguss und der Verdichtung (auch Brand bzw. Sintern genannt) zusammen. Anschließend findet eine Endbearbeitung des Produktes statt [Kri92, Mic94, Sal07]. Eine schematische Darstellung der Prozessschritte ist Abbildung 2.1 zu entnehmen.

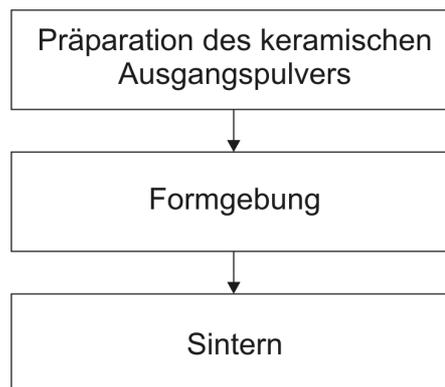


Abbildung 2.1: Prinzipielle Prozessschritte des pulvermetallurgischen Herstellungsverfahrens von keramischen Werkstoffen [nach Kri92]

Da in dieser Arbeit die Formgebung über Niederdruckspritzgießen (auch Heißgießen genannt) eine wesentliche Rolle spielt, wird dieses Verfahren im Makro- und Mikrobe-reich im Folgenden detailliert beschrieben.

2.1.1 Heißgießen im Makrobereich

Beim Spritzgießen im Makrobereich wird in der Literatur zwischen dem Hochdruck-spritzgießen (auch Spritzgießen genannt) [GerR97, GerR05] und dem Niederdruck-spritzgießen (auch Heißgießen genannt) [LenR95a] unterschieden. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Verfahren, die Tabelle 2.1 zu entnehmen sind, machen die sich einander ergänzenden Anwendungspotenziale von Hochdruck- und Niederdruckspritzgießen deutlich [BauW04, LenR95a, Mar99].

Tabelle 2.1: Wesentliche Unterschiede zwischen Hochdruck- und Niederdruckspritzgießen (Heißgießen) [nach BauW05, LenR95a, LenR02]

Merkmal	Hochdruckspritzgießen	Heißgießen
Bindemittel	Thermo- oder Duroplaste	Paraffine, Wachse
Viskosität	100 - 1000 Pa's (viskos schmelzender Feedstock)	1 - 20 Pa's (dünnflüssiger Feedstock)
Verarbeitungstemperatur	120 - 200°C	60 - 100°C
Spritzdruck	> 50 MPa	0,2 - 5 MPa
Grünfestigkeit	mittel	gering
Werkzeugverschleiß	hoch	gering
Werkzeugkosten	hoch	niedrig
Seriengröße	Großserien	Prototypen und Kleinserien

Das Heißgießen wurde von Gribowski in der ehemaligen Sowjetunion erfunden [GriP56]. Dieses thermoplastische Formgebungsverfahren basiert darauf, dass das verwendete keramische Pulver durch Zugabe von Paraffin bzw. Wachs in einen fließfähigen Zustand gebracht wird. Die Prozessschritte des Heißgießens sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt [LenR95a, LenR99].

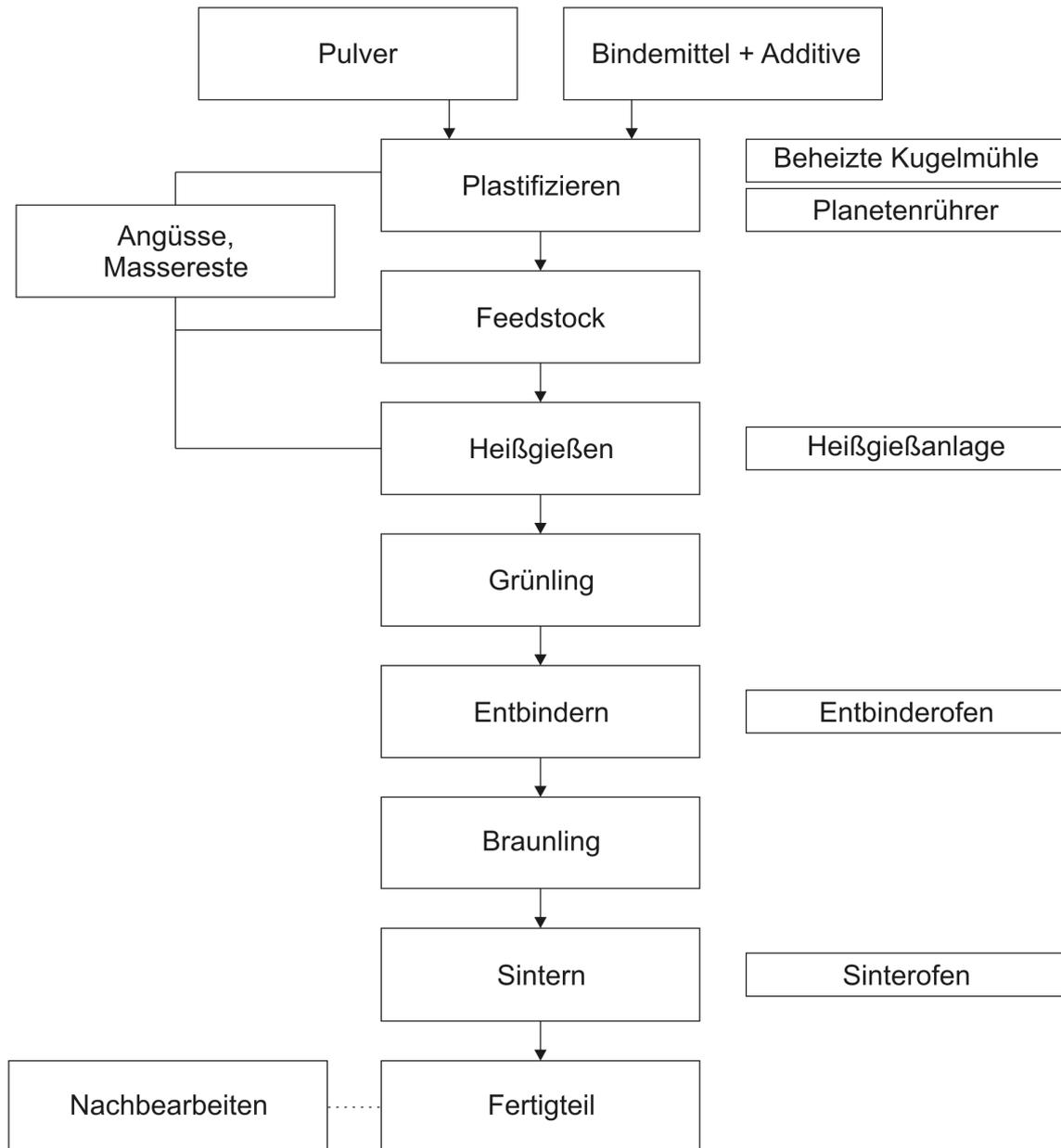


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Prozessschritte beim Heißgießen der keramischen Werkstoffe im Makrobereich [nach LenR95a]

Im Gegensatz zum Spritzgießen werden beim Heißgießen ausschließlich Parafine und flüssig schmelzende Wachse als Bindemittel eingesetzt. Der Binder darf nicht mit dem Pulverwerkstoff reagieren und dessen Anteil muss möglichst niedrig gehalten werden, da dieser nach der Formgebung durch thermische Prozesse wieder ausgetrieben werden muss [Hau93, LenR95a, Lin88, Mar99].

Die thermoplastischen Bindemittelkomponenten werden durch Heißmischen dem keramischen Pulver in beheizten und evakuierbaren Kugelmøhlen bzw. Intensivrøhrern zugeföhrt [Miy86]. Die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen (Benetzungsmittel) verbessert die Benetzbarkeit des keramischen Pulvers durch den Binder und ermöglicht somit höhere Feststoffgehalte [Sal07]. Zusätzlich werden weitere Zusatzstoffe wie z.B. Sinteradditive als Verdichtungshilfsmittel oder Dispergiermittel zur Deagglomeration hinzugefügt. In diesem Arbeitsschritt findet eine Plastifizierung des keramischen Pulvers statt und es entsteht ein sogenannter Heißgießschlicker (auch Formmasse oder Feedstock genannt) mit einer Viskosität von 1 - 20 Pa·s. Dieser muss homogen (ohne Entmischungen), porenfrei (ohne Luftpinschlüsse) und schlierenfrei (ohne Dichteunterschiede durch lokal erstarrte Massepartikel) sein [Dob77, LenR95a, Lin88].

Bei den Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Binders (60 - 100°C) erfolgt im nächsten Schritt direkt aus dem schmelzflüssigen Zustand das Heißgießen. Dabei wird der Feedstock in speziellen Formgebungsaggregaten durch relativ geringe Druckbeaufschlagung von 0,2 - 5 MPa in die kalte Metallform gefördert, wodurch der sogenannte Grünling entsteht [LenR95a, Pel81, Zhu91].

Im nächsten Arbeitsschritt erfolgt die Entbinderung des Grünlings. Der Binder wird überwiegend mit Hilfe einer saugfähigen Pulvereinbettung (z.B. gebrannte, poröse Tonerde) ausgetrieben. In der ersten Entbinderungsstufe bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes wird der flüssige Binder von der Pulvereinbettung aufgesogen. Während der zweiten Phase verdampfen das Bindemittel aus der Pulvereinbettung und ein Großteil der restlichen Binderbestandteile aus dem Grünling. Somit entsteht ein sogenannter Braunling. Dieser soll weiterhin kleine Mengen des Bindemittels von ca. 3 Masse-% enthalten. Die dadurch resultierende Festigkeit des Braunlings ermöglicht die weitere Handhabung. Bei flachen Bauteilen kann die Entbinderung statt in einer Pulvereinbettung auf porösen, saugfähigen Platten durchgeführt werden [LenR95a, Pel81].

Durch das Sintern im nächsten Schritt werden die Pulverpartikel fest miteinander verbunden. Die Vorgänge beim Sintern keramischer Körper sind sehr komplex und laufen je nach Reinheit, Korngröße, Packungsdichte und Brennatmosphäre unterschiedlich schnell ab. Durch die Vorgänge beim Sintern findet eine Verfestigung und Verdichtung

des Bauteils statt, die sich auch in einer Abnahme der Porosität äußert. Dieser Prozess bewirkt insgesamt eine Volumenabnahme, auch Schwindung genannt, die bei verschiedenen keramischen Werkstoffen sehr unterschiedlich sein kann. Das Sintern findet bei definierten Zeiten, Temperaturen und einer geeigneten Atmosphäre in Sinteröfen statt. Werden die Parameter nicht eingehalten, führt das zu erhöhten inneren Spannungen, zu Fehlern im Endprodukt bzw. zu unzureichenden mechanisch-technologischen Eigenschaften [BRE03].

Die durch Heißgießen hergestellten Bauteile weisen nach dem Sintern eine sehr gute Oberflächenqualität auf, so dass eine Nachbearbeitung wie Schleifen oder Polieren, oft selbst an den Funktionsflächen, nicht notwendig ist. Zusätzlich ermöglicht die niederviskose Konsistenz des Feedstocks Bauteile mit einer Wandstärke bis zu wenigen Zehnteln Millimeter herzustellen, was mit anderen Formgebungsverfahren nicht erreichbar ist [LenR95a, LenR02, Pel81].

Das Heißgießverfahren ist besonders für Klein- und Mittelserien kompliziert geformter Keramikbauteile, die sich nach den übrigen Formgebungsverfahren nicht oder nur mit Einschränkung herstellen lassen, geeignet [BauW05, LenR95b]. Das Verfahren wird bereits zur Herstellung von Bauteilen aus Stahl bzw. Hartmetall eingesetzt [LenR99, ReiM02].

2.1.2 Rapid Prototyping im Makrobereich

Da in dieser Arbeit das Heißgießen als ein Arbeitsschritt im Rahmen einer sogenannten indirekten Rapid Prototyping Prozesskette durchgeführt wird (siehe Kapitel 4.1), wird auf das Fertigungsverfahren Rapid Prototyping in folgenden Abschnitten kurz eingegangen.

Rapid Prototyping bezeichnet die Anwendung der Technologie der generativen Fertigungsverfahren zur Herstellung von Modellen und Prototypen, also von physischen Bauteilen ohne Produktcharakter. Ziel ist es, sehr schnell möglichst einfache, aber bezüglich einzelner Produkteigenschaften aussagekräftige Modelle herzustellen und damit möglichst frühzeitig einzelne Produkteigenschaften abzusichern. Rapid Prototyping erlangt überall dort zunehmende Bedeutung, wo Bauteile in Systemlösungen integriert sind, die sich in einer schnellen Entwicklung befinden. Wenn die Herstellung

eines Prototypen nicht im generativen Prozess abgeschlossen wird, sondern auf einen generativ gefertigten Modell aufbaut, wird der Gesamtprozess als „Indirektes Rapid Prototyping“ bezeichnet [Geb07, LenR97].

Die Fertigung von physischen Bauteilen erfolgt bei generativen Fertigungsverfahren unmittelbar aus Computerdaten, die in der Regel aus 3D-CAD-Konstruktionen stammen. Zur Generierung eines Bauteils wird das CAD-Modell mit mathematischen Methoden in Schichten gleicher Stärke geschnitten. Diese virtuelle Schichtinformation wird in einer generativen Fertigungsanlage in physische Schichten umgewandelt und die Einzelschichten werden zum vollständigen Bauteil aufeinander gefügt. Die Formgebung jeder Schicht erfolgt in der x-y-Ebene. Die dritte Dimension entsteht nicht als kontinuierliche z-Koordinate sondern durch das Aufeinanderfügen der Einzelschichten. Generative Verfahren sind deshalb streng genommen 2 ½ D-Verfahren. Eine kontinuierliche z-Konturierung (Formgebung) wird heute nur mit Schichtfräsverfahren erreicht. Abhängig vom Verfahren geschieht die Verbindung zwischen den Schichten während der Generierung der neuen Schicht oder nach deren Fertigstellung [Geb07, Pha01].

Zur Herstellung eines Modells sind für das Rapid Prototyping folgende Verfahren relevant:

- Polymerisation - Stereolithographie,
- Sintern/Selektives Sintern - Schmelzen im Pulverbett,
- Schicht-Laminatverfahren,
- Extrusionsverfahren - Fused Layer Modeling,
- Three Dimensional Printing [Geb07].

Die Stereolithographie, die auch in dieser Arbeit zur Herstellung von Ausgangsmodellen eingesetzt wurde (siehe Kapitel 2.1.4) stellt das erste kommerzialisierte Verfahren dar und lässt sich bezüglich vieler Aspekte auf andere Verfahren übertragen. Die Stereolithographiemaschinen bestehen aus einem Behälter mit flüssigem Monomer, der Bauraum und meist auch Vorratsbehälter ist, einer in z-Richtung in diesem Behälter verschiebbaren Bauplatzform und einer Laser-Scanner- oder Projektionseinheit, welche die aktuellen Schichtinformationen auf die Oberfläche des Harzbades „schreibt“ oder

projiziert. Die Plattform trägt das Bauteil und senkt es nach Verfestigung einer Schicht um eine Schichtstärke ab. Danach wird eine neue Schicht aufgetragen, diese erneut belichtet und somit verfestigt. Auf diese Weise „wächst“ das Bauteil schichtweise von unten nach oben [Geb07, Pha01].

2.1.3 Heißgießen im Mikrobereich

Das Heißgießen im Mikrobereich stellt ein im Teilprojekt A3 des SFB 499 entwickeltes Verfahren dar und basiert auf den Verfahrensschritten des Keramikspritzgießens bzw. des Heißgießens im Makrobereich. Ähnlich wie im Makrobereich wird auch im Mikrobereich beim Heißgießen im ersten Prozessschritt eine spritzfähige Formmasse, der Feedstock, hergestellt. Dazu wird dem jeweiligen Keramikpulver eine bestimmte Menge der niedrighschmelzenden Parafine und Wachse zugegeben [BauW05, Mül05b]. Während die Auswahl der Pulver beim Keramikspritzgießen im Makrobereich überwiegend nach Kostengesichtspunkten erfolgt, spielt im Mikrobereich die Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Um eine ausreichende Präzision bei der Abformung von feinen Details zu erreichen, werden hierfür Submikrometerpulver eingesetzt [BauW04, Mül05a].

Anschließend erfolgt im zweiten Arbeitsschritt die eigentliche Formgebung mittels Heißgießen. Hier sind einige Besonderheiten gegenüber der makroskopischen Technik zu beachten. Aufgrund der geringen Größe der Details können die Formeinsätze häufig nicht mehr durch feinwerktechnische Verfahren hergestellt werden. Bei den Strukturgrößen von wenigen Mikrometern bzw. Submikrometern muss auf lithographische oder ätztechnische Verfahren zurückgegriffen [Kni01, Kni03a] oder eine Laserbearbeitung [Pfl00] durchgeführt werden (siehe Kapitel 2.1.4). Aufgrund der hohen Bruchempfindlichkeit mikrostrukturierter Grünlinge ist eine stoß- und erschütterungsfreie Handhabung zu gewährleisten [BauW04].

Die durch Heißgießen hergestellten Grünlinge müssen wie auch im Makrobereich entbindert werden, was durch Ausschmelzen von Wachsen erfolgt. Die nahezu binderfreien Braunlinge werden anschließend zum Fertigteil gesintert [BauW05]. Generell können beide Verfahrensschritte, Entbindern und Sintern, aufgrund der bei Mikrobau- teilen im Verhältnis zum Volumen größeren Oberfläche schneller und unproblematischer als bei Makrobau- teilen durchgeführt werden [BauW04].

Im Gegensatz zur Literatur, wo Niederdruckspritzgießen häufig auch als Heißgießen bezeichnet wird (siehe Kapitel 2.1.1 und Tabelle 2.1), wird im Rahmen dieser Arbeit bei der Herstellung der Mikrozahnräder zwischen dem drucklosen Heißgießen und dem Niederdruckspritzgießen, das unter einem Druck von 1 bis 2 bar stattfindet, unterschieden. Die Details können Tabelle 6.3 entnommen werden.

2.1.4 Rapid Prototyping im Mikrobereich

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wird für die Herstellung von Modellen und Prototypen im makroskopischen Bereich in großem Umfang das direkte Rapid Prototyping (RP) herangezogen. Im Mikrobereich existiert das direkte RP dagegen bisher ausschließlich für Kunststoffe, da hier das bevorzugte Verfahren der Stereolithographie eine ausreichende Auflösung bietet, um Details im Mikrobereich präzise darstellen zu können. Das direkte RP Verfahren von keramischen Werkstoffen, z.B. das Lasersintern, weist in diesem Größenbereich dagegen Einschränkungen in den erreichbaren Details, in den Bauteileigenschaften oder in der Werkstoffvielfalt auf [HanT06]. Aus diesem Grund werden für die Herstellung keramischer Prototypen derzeit in der Mikrotechnik nur indirekte RP Verfahren angewandt.

Die Herstellung der Funktionsmodelle aus hochbelastbaren, keramischen Werkstoffen basiert auf der im Teilprojekt A3 des SFB 499 optimierten indirekten Rapid Prototyping Prozesskette, wobei zuerst ein dreidimensionales CAD Design des Bauteils generiert wird. Anhand des CAD Designs wird ein Ausgangsmodell des Bauteils aus Metall oder Kunststoff mittels der RP Verfahren (überwiegend Stereolithographie) gefertigt, in Silikonkautschuk eingegossen und mittels des Heißgießens repliziert. Die vereinfachte Darstellung der Rapid Prototyping Prozesskette ist Abbildung 2.3 zu entnehmen.

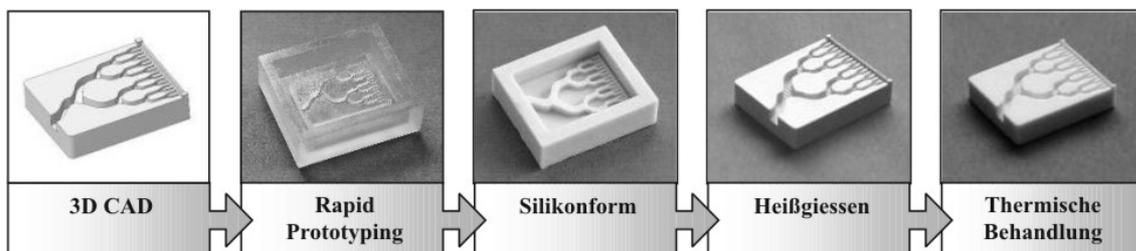


Abbildung 2.3: Rapid Prototyping Prozesskette [BauW02]

Die negative Silikonform, die durch das Eingießen des Modells entsteht, kann bei Entbinderung aufgrund ihrer Nachgiebigkeit auch von empfindlichen Strukturen abgezogen werden. Selbst Hinterschnitte stellen kein prinzipielles Entformungshindernis dar, so dass auf eine komplizierte Werkzeuggestaltung verzichtet werden kann [BauW04, Kni01, Kni03a, Kni03b]. Eine Übersicht der weiteren Verfahren zur Herstellung von keramischen Bauteilen im Mikrobereich (von 1 mm bis μm) ist in [Heu03] dargelegt.

2.2 Gießen von Metallen

2.2.1 Grundlagen der Gießereitechnologie

Die Norm DIN 8580 definiert Gießen als ein Urformverfahren, in dem aus einem flüssigen, breiigen oder pastenförmigen Zustand ein fester Körper hergestellt wird. Die Form- bzw. Gießverfahren können im Allgemeinen in zwei Gruppen unterteilt werden, in Dauerformverfahren und in Formverfahren mit verlorenen Formen.

Die bei den **Dauerformverfahren** eingesetzten Formen, sogenannte Kokillen, sind durch ihre mehrmalige Verwendbarkeit gekennzeichnet und werden nur aus metallischen Werkstoffen gefertigt. Dafür werden sowohl verschleißfeste, hitze- und zunderbeständige Stähle, als auch niedrig- oder hochlegiertes Gusseisen oder Kupfer und Kupferlegierungen eingesetzt. Die Dauerformen enthalten bereits den auf enge Maßtoleranzen hin bearbeiteten Hohlraum zur direkten Aufnahme der Schmelze und ermöglichen somit eine Gussfertigung ohne Modelle. Die mit Hilfe von Dauerformen gefertigten Gussstücke weisen ein durch rasche Abkühlung bestimmtes Gussgefüge auf. Wegen des meist sehr hohen Kostenaufwands für die Dauerformen und die maschinellen Einrichtungen ist der Guss in Dauerformen im Allgemeinen nur bei größeren Serien wirtschaftlich. Zu den Dauerformverfahren zählen das Kokillen-, Druck-, Schleuder-, Strang- und Verbundgießen [Fri06, Has97, Spu81].

Bei den **Formverfahren mit verlorenen Formen**, die durch nur einmalige Verwendbarkeit der angefertigten Gießformen gekennzeichnet sind, können entweder Dauermodelle oder sogenannte verlorene Modelle für die Herstellung der eigentlichen Form eingesetzt werden. Die Dauermodelle werden nach dem Einfüllen aus der geteilten Form herausgezogen und sind daher wiederholt verwendbar. Sie bestehen je nach Stückzahl der herzustellenden Formen meist aus Metall, Holz, Kunststoff oder Gips. Die verlorenen Formen mit einem Dauermodell werden bei Hand-, Maschinen-, Masken- und Keramikformen eingesetzt.

Die verlorenen Modelle werden aus synthetischen Wachsen, thermoplastischen Kunststoffen oder Polystyrolschaumblöcken hergestellt. Beim sogenannten Fein- oder

Präzisionsguss werden die verlorenen Modelle aus Wachs bzw. Kunststoff nach Einformen durch das Erwärmen (Brennen) der Form ausgeschmolzen. Dadurch entsteht ein Hohlraum, der mit Schmelze gefüllt wird. Die somit hergestellten Gussteile weisen gegenüber anderen Gießverfahren eine höhere Maßgenauigkeit und eine geringere Oberflächenrauheit aus [EDE01, Fac03]. Beim Vollformgießen vergasen die verlorenen Polystyrolschaummodelle beim direkten Eingießen der Schmelze in die Form. Sowohl beim Feingießen als auch beim Vollformgießen wird mit einer ungeteilten Form gearbeitet [Fri06, Has97, Spu81].

In beiden Fällen, sowohl bei der Anwendung eines Dauermodells als auch eines verlorenen Modells, spielt beim Verfahren mit verlorenen Formen der verfestigte Formstoff eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Gusstückqualität. Aus diesem Grund muss der Formstoff eine gute Verarbeitbarkeit und eine ausreichende Festigkeit und Maßhaltigkeit nach der Formgebung sowie beim Abgießen und Erstarren aufweisen. Zu den weiteren Eigenschaften des Formstoffs gehören sowohl eine hohe Abbildungsgenauigkeit, ausreichende Feuerbeständigkeit und Gasdurchlässigkeit als auch keine oder eine nur unwesentlich nachteilige Wechselwirkung zwischen Formstoff und Gießmetall. Der Formstoff dient als sogenannter Kreislaufsand nach einer Aufbereitung zur Herstellung neuer verllorener Formen und soll deshalb problemlos wieder verwendbar sein. Die verlorenen Formen (auch Kerne genannt) bestehen meist aus drei Zusätzen:

- einem mineralischen, feuerfesten, körnigen Grundstoff (Gießereisand), bestehend aus Quarz-, Silica-, Chromit- oder Zirkonsand,
- einem natürlichen oder chemischen Bindemittel wie z.B. Ton (Bentonit), Gips oder Kunstharze auf unterschiedlicher Basis,
- Zusätzen wie Wasser oder Kohlenstaub zur Optimierung der Eigenschaften [Fri06, Has97, Spu81].

Eine zusammenfassende Übersicht aller gebräuchlichen Formverfahren ist Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Da für diese Arbeit das Feingießen von großer Bedeutung ist, wird auf dieses Verfahren in der Makro- und Mikrodimension in den nächsten Kapiteln detailliert eingegangen.

Tabelle 2.2: Übersicht der Formverfahren mit verlorenen Formen und Dauerformen [Fri06]

Formverfahren mit verlorenen Formen		Formverfahren mit Dauerformen (Kokillen)
Mit Dauermodellen	Mit verlorenen Modellen	
Handformen	Feingießen	Kokillengießen
Maschinenformen	Vollformgießen	Druckgießen
Maskenformen		Schleudergießen
Keramikformen		Stranggießen
		Verbundgießen

2.2.2 Feingießen im Makrobereich

Das Feingießverfahren, auch Präzisionsgießen genannt, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der erste Gießprozess in der Geschichte und wurde schon vor etwa 6000 Jahren bei der Herstellung von Schmuckstücken angewendet [Fac03, Hun80]. Allgemein wird das Verfahren, wie bereits erwähnt, zur Produktion von Gussteilen mit hoher Oberflächenqualität und hoher Maßgenauigkeit eingesetzt die nach der Herstellung nicht mehr bearbeitet werden. Je komplizierter das Gussstück, desto vorteilhafter ist es, dieses mittels Feingießverfahren herzustellen, da dies eine hohe Gestaltungsfreiheit durch den einteiligen Formenaufbau ermöglicht. Das Feingießverfahren ist ein für alle Gusswerkstoffe geeignetes Seriengießverfahren mit Stückmassen zwischen etwa 2 g und 9 kg.

Der erste Verfahrensschritt beginnt mit dem Fertigen des kostenaufwendigen Urmodells (auch Muttermodell genannt) aus Stahl, Messing oder Aluminium mit möglichst hoher Genauigkeit und Oberflächengüte durch z.B. Spanen. Das Urmodell ist geteilt und muss bereits die beim Formen und Gießen auftretenden Volumenänderungen, die werkstoff- und geometrieabhängig sind, berücksichtigen [Fri06, Has97, Spu81]. Das Urmodell ist für die Qualität des Endproduktes von fundamentaler Bedeutung und soll deshalb

möglichst fehlerfrei sein, da sonst die vorhandenen Defekte entlang der ganzen Prozesskette weiter bis zum Produkt getragen werden. Das Urmodell wird aus Legierungen mit einer hohen Festigkeit, guter Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit und einem hohen Verschleißwiderstand hergestellt [Fac03], da dieses zur wiederholten Herstellung einer zwei- oder mehrteiligen Spritzmatrize (Kokille) aus einer schwundfreien niedrigschmelzenden Legierung (z.B. Pb-Sn-Bi - Legierungen) dient. Die Matrize wird durch Spritzgießen in einer Spezialpresse mit dem Modellwerkstoff gefüllt. Die Modellwerkstoffe (synthetische Wachse bzw. thermoplastische Kunststoffe) müssen bei Raumtemperatur eine ausreichende Festigkeit ohne erhöhte Sprödigkeit aufweisen, um eine fehlerfreie Entformung aus der Spritzmatrize zu ermöglichen. Zusätzlich muss eine manuelle Montage der Modelle mit dem Trichter, den Verteilerstangen und den Läufen zu den sogenannten Modelltrauben (Modellbäumen) möglich sein.

Die Modelltraube wird mit einem feinkörnigen, hochoberflächenbeständigen Keramiküberzug (Feinschicht), der durch Tauchen aufgebracht wird, versehen. Dieser bestimmt die Oberflächenqualität des Gussstücks. Nach dem Abtropfen und Vortrocknen wird die Modelltraube mit einem hochwertigen feinen Sand bestäubt und dadurch stabilisiert. Diese Vorgehensweise wird auch als **Schalenformverfahren** bezeichnet. Durch sechs- bis zehnmaliges Tauchen und Besanden werden die Schichten aufgebacken, bis bei einer Schalendicke von 5 bis 8 mm eine nach Erfahrung ausreichende Festigkeit der Formschale erreicht wird.

Neben dem Schalenformverfahren kann der auf die Modelltraube durch Tauchen aufgebraute Keramiküberzug nach dem sogenannten **Kompaktformverfahren** [Spu81] (auch Formblockverfahren [Has97]) stabilisiert werden. Hierbei wird die getauchte und besandete Modelltraube in eine Formhülse gestellt und die Hohlräume zwischen Hülse und Traube mit Formstoff ausgefüllt. Dieses Verfahren wird nur noch in kleinem Umfang angewendet und wird in neueren Literaturquellen wie [Fri06] nicht mehr erwähnt. Die Zusammensetzung des Formstoffs wurde bereits im Kapitel 2.2.1 für Formverfahren mit verlorenen Formen beschrieben.

Die Form wird getrocknet und das Wachs bzw. Kunststoff ausgeschmolzen bzw. verbrannt. Das Ausschmelzen kann auch mittels Wasserdampf erfolgen. Anschließend wird die Form bei einer Temperatur von 650°C bis 1100°C gebrannt (gesintert), um die

zurückgebliebenen Reste des Modellwerkstoffs zu entfernen und eine höhere Festigkeit zu erreichen. Die Schmelze wird aus einem Behälter in die noch heiße, freistehende Form eingegossen. Die erhöhte Temperatur der Form verhindert ein zu schnelles Erstarren des Gussstücks und begünstigt damit das gute Auslaufen auch von sehr dünnen Querschnitten. Zusätzlich lässt sich in der warmen Form die Bildung von Lunkern besser beherrschen. Nach dem Abkühlen der Gussteile wird die Formmasse ausgeklopft, die einzelnen Gussstücke werden von der Traube abgetrennt und die Angusstellen nachgearbeitet. Je nach Werkstoff und Anwendung kann noch eine entsprechende Wärmebehandlung der Gussteile durchgeführt werden.

Hauptanwendung findet der Feinguss bei der Herstellung von maßgenauen Serienteilen mit glatten Oberflächen sowie mit einbaufertigen Funktionsflächen bei geringstem Bearbeitungsaufwand. Es handelt sich meist um Sonderwerkstoffe [Fri06, Has97, Spu81].

Gussgefüge und Gussfehler im Makrobereich

Das typische Gefüge eines Gussstücks (Abbildung 2.4) besteht aus drei Zonen, der sehr feinkörnigen, regellos orientierten globular-dendritischen Randzone, der stengelig dendritischen Transkristallisationszone (Stengelkornzone) mit starker Vorzugsrichtung und der grobkörnig globular-dendritischen Kernzone mit regelloser Orientierung.

Die heterogene Keimbildung, bei der viele regellose Körner mit dendritischem Aufbau entstehen, startet zunächst am Rand der Gießform. In Verbindung mit einer weiteren Abkühlung, einer durch die freiwerdende latente Erstarrungswärme bedingten thermischen und im Allgemeinen zusätzlichen konstitutionellen Unterkühlung, ergeben sich danach Bedingungen für ein dendritisches Wachstum. Dabei findet eine Wachstumsauslese statt, bei der nur diejenigen Körner weiter wachsen, die in Erstarrungsrichtung (Richtung Gießformmitte) die größte Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen. Da die Wachstumsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung abhängt, weisen die Stengelkristalle eine Vorzugsrichtung auf, die als Gusstextur bezeichnet wird. Jedes stengelige Korn besteht aus einem Dendrit, der besonders bei hoher Abkühlgeschwindigkeit viele primäre Dendritenarme enthalten kann.

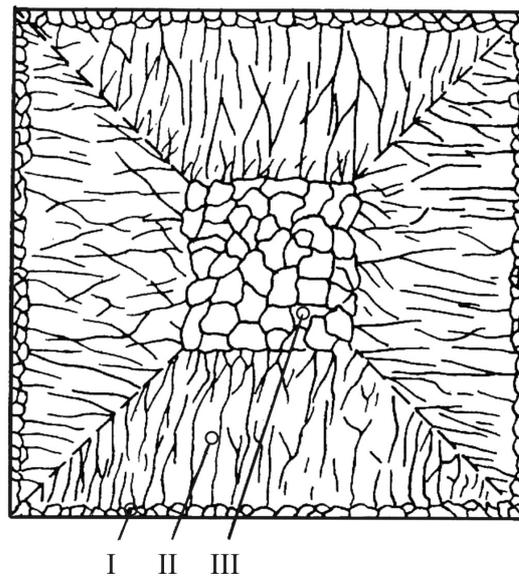


Abbildung 2.4: Gefügeausbildung in einem Gussstück (Randzone I, Transkristallisationszone II, Kernzone III) [SchH05]

Die innere globulitische Kernzone wird zumeist von Verunreinigungen verursacht, die einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und sich deshalb in der am längsten flüssigen Zone anreichern. An ihnen findet schließlich Keimbildung statt, die zu einem feinkörnigen globulitischen Gefüge aus Körnern mit dendritischem Aufbau führt. Das Ausmaß der einzelnen Zonen hängt entscheidend von den Temperaturverhältnissen ab. Bei hohen Gieß- und Gießformtemperaturen lösen sich die Verunreinigungen auf und die langsame Abkühlung führt zur Bildung ganz ausgeprägter Stengelkristalle. Sind Gieß- und Gießformtemperatur klein, wird eine hohe Keimbildungsrate erzeugt und es bildet sich dementsprechend eine große globulitische Zone [Ber79, Got98, SchH05].

Die meisten Metalle und Oxide haben im flüssigen Zustand ein größeres spezifisches Volumen als im festen Zustand. Entsprechend tritt bei der Erstarrung eine Volumenkontraktion auf. Die Folge ist die Ausbildung eines makroskopischen Hohlraums in der Mitte des Gussstücks, der als **Lunker** bezeichnet wird. Zusätzlich können außer den Makrolunkern zwischen den einzelnen Körnern kleine Hohlräume, sogenannte Mikrolunker entstehen. Zu weiteren möglichen Gussfehlern gehören **Poren**, deren Existenz sich dadurch, dass Schmelzen eine erheblich größere Gasmenge als der kristalline Festkörper aufnehmen können, erklären lässt. Bei der Erstarrung vereinigen

sich die Gasmoleküle zu Gasblasen, die entweder im flüssigen Material aufsteigen und dadurch eine starke Bewegung der Schmelze hervorrufen, oder die Gasblasen werden im Gussstück eingeschlossen, wodurch ebenfalls Poren erzeugt werden.

Bei der Erstarrung von Legierungen können Entmischungserscheinungen auftreten, die als **Seigerungen** bezeichnet werden. Diese können durch große Dichteunterschiede der beteiligten Komponenten, durch Ansammlung von Verunreinigungen an bestimmten Stellen des Gussstückes und durch Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Mischkristalls entstehen. Seigerungen, die auf Konzentrationsunterschieden basieren, können durch eine nachträgliche Homogenisierungsglühung behoben werden. Die Beseitigung der anderen Seigerungstypen ist praktisch ausgeschlossen [Got98, SchH05].

2.2.3 Gießverfahren im Mikrobereich

Zurzeit existieren lediglich zwei Verfahren für die gießtechnische Herstellung von Mikrobauteilen und Bauteilen mit Strukturen im Mikrobereich, der **Mikroguss** und das **Metall-Kapillardruckgießen**. Der Mikroguss wurde innerhalb des Teilprojekts C2 des SFB 499 entwickelt und basiert auf den Verfahrensschritten des Feingießens für die Herstellung von Schmuck bzw. Dentallegierungen in kleinen Dimensionen. Der Mikroguss ermöglicht die Herstellung von dreidimensionalen metallischen Mikrobauteilen, die auch mit starken Hinterschneidungen gegossen werden können [BauG05, Wöl00]. Beim Metall-Kapillardruckgießen werden die Kapillarkräfte zum Füllen feiner Strukturen mit metallischen Werkstoffen genutzt, wobei dieses Verfahren auf die Geometrien eingeschränkt ist, bei denen die Kapillarkräfte greifen [Bac00, Bac01].

Feingießen in kleinen Dimensionen und Mikroguss

Das Feingießverfahren wird, wie bereits erwähnt, für die Herstellung von Schmuck und im Kunstgewerbe seit mehreren Jahrtausenden eingesetzt. Anfang des letzten Jahrhunderts wurde das Verfahren von den Zahntechnikern für den Guss von Zahnprothesen, Plomben und Kronen aus Edelmetallen und deren Legierungen übernommen [Hol62, Spu81]. Die Ansprüche an die Reinheit der Edelmetalle, an die Eigenschaften der Gussstücke und eine im Regelfall eher geringe Produktionsmenge führen dazu, dass die am Markt verfügbaren Fertigungseinrichtungen mit hohem Automatisierungsgrad ohne Modifizierung nicht übernommen werden können. Die weit auseinander liegenden

Schmelzpunkte der einzelnen Edelmetalle sowie deren unterschiedliche Reaktivität gegenüber der Umgebungsatmosphäre und den Tiegel- und Formstoffen erfordern bei der Verarbeitung entsprechend ausgestattete Schmelz- und Gießanlagen [EDE01]. Bei der Schmuckherstellung und in der Zahntechnik werden Gussstücke in den Abmessungen von wenigen Millimetern bis zu Zentimetern mit feinen Strukturen im Millimeter- bis Mikrometerbereich produziert. Der Mikroguss wird zur Herstellung von Mikrobautteilen und Bauteilen im Millimeterbereich mit Strukturen in Mikrodimensionen eingesetzt [BauG05].

Analog zum Feingießen im Makrobereich wird beim Feingießen in kleinen Dimensionen im ersten Schritt das positive, einteilige bzw. geteilte Urmodell hergestellt. Das Urmodell wird im Bereich der Schmuckindustrie zur wiederholten Herstellung einer Gummiform eingesetzt [Fac03]. Dieses stellt ein negatives Modell des Endproduktes dar und wird aus Kautschuk oder auch aus synthetischen, bzw. aus auf Silikon basierenden Gummis hergestellt. Eine ähnliche Technik wird auch im Dentalbereich angewendet. Hier wird zuerst mit selbstaushärtender, plastischer Abformmasse ein Negativ des mit einer Prothese zu versorgenden Zahnbereiches angefertigt, das zur Herstellung eines positiven „Meistermodells“ dient [EDE01].

Diese Herstellungsschritte entfallen sowohl beim Feingießen im Makrobereich als auch beim Mikroguss. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, wird beim Feingießen im Makrobereich das positive Urmodell zur direkten Herstellung einer negativen Spritzmatrize aus niedrigschmelzenden Legierungen genutzt, die zur Erzeugung des Wachstmodells verwendet wird. Beim Mikroguss werden statt Urmodellen sogenannte Urformen (mikrostrukturierte Spritzgießformeinsätze) eingesetzt. Diese können mittels Mikrozerspanung [SchJ01, SchJ02, SchJ04], Mikroerodieren [SchJ01, Uhl01], Laserstrukturierung [Pfl00] oder lithographischen Verfahren [BadK99] aus Stahl bzw. Messing hergestellt werden. In der Produktion der Formeinsätze ist eine sehr hohe Präzision gefordert, da das spätere Gussstück deren Abbild darstellt. Zusätzlich ist bei den Mikrobautteilen das Oberflächen / Volumen - Verhältnis deutlich größer als bei Makrogussstücken. Somit werden die Eigenschaften der Mikrobautteile durch deren Oberflächenqualität stärker als im Makrobereich beeinflusst.

Mittels Mikrospritzgießen von Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat (PMMA) werden in den Gummiformen bei der Schmuckherstellung bzw. in den Formeinsätzen beim Mikroguss positive Modelle hergestellt. Die Kunststoffe weisen eine höhere Festigkeit als Wachs auf, das im Makrobereich und parallel zu den Kunststoffen sowohl in der Schmuckherstellung als auch in der Dentaltechnik angewendet wird, und ermöglichen somit eine einfachere Handhabung, die für den Mikroguss von elementarer Bedeutung ist. Als nächstes wird das Kunststoffmodell auf einen aus Wachs gefertigten Anguss- und Verteilersystem, auch Gussbäumchen genannt, montiert.

Danach wird ein Schlicker, die sogenannte Einbettmasse, vorbereitet, welche aus einem feuerfestem Anteil aus Quarz und α -Cristobalit und aus einem Bindungsmaterial besteht. Das Bindungsmaterial kann auf Calciumsulfat (Gips) basieren oder aus einem bzw. mehreren vermischten phosphathaltigen Materialien hergestellt werden [Fac03, Wag80]. Die Einbettmasse wird sorgfältig verrührt und somit ausreichend homogenisiert um eine blasenfreie Masse zu erzeugen. Ein Stahlzylinder bzw. eine Küvette, in den das Gussbäumchen eingebracht wird, wird danach mit der Einbettmasse gefüllt. Sowohl das Rühren als auch der Einbettprozess erfolgen unter Vakuum und werden zusätzlich durch leichte Vibrationen unterstützt um eine optimale Abformung der Modelle zu erreichen. Die restlichen Luftbläschen, die an der Kunststoffoberfläche haften können, werden somit entfernt wodurch eine gute Oberflächenqualität des Abdrucks erreicht wird [BauG05, Fac03]. Das beim Guss im Makrobereich überwiegend eingesetzte Schalenformverfahren findet beim Feingießen in kleinen Dimensionen und im Mikrobereich keine Anwendung. Auf die Einbettmassen, die zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mikroproben eingesetzt wurden, wird in Kapitel 4.2 detailliert eingegangen.

Nachdem die Einbettmasse getrocknet ist, werden die Kunststoff- bzw. Wachsmodelle ausgeschmolzen (pyrolisiert), um eine negative Keramikform für den Gießprozess zu erzeugen. Das Ausschmelzen kann bei der Schmuckherstellung durch das Brennen vor dem eigentlichen Sintern der Keramikform oder direkt während des Sinterprozesses stattfinden („dry dewaxing“). Um die Kunststoff- bzw. Wachsmodelle zu entfernen, kann sowohl beim Feinguss im Makrobereich als auch in der Schmuckindustrie auch Wasserdampf eingesetzt werden, wobei die Keramikform anschließend gesintert wird („steam dewaxing“) [Fac01, Fac03]. Die für den Sinterprozess ausgewählte Aufheizrate

und Temperatur entscheiden über die finalen Eigenschaften der Keramikform. Im Mikroguss werden die Kunststoffmodelle direkt während des Sinterns der Keramikform pyrolisiert [BauG04a, BauG05].

Die Keramikform wird im nächsten Schritt sowohl in der Schmuck- und Dentalindustrie als auch beim Mikroguss vorgewärmt und anschließend mit der Schmelze gefüllt [BauG05, EDE01]. Das Einstellen der Temperatur der flüssigen Legierung und der Keramikform ist überwiegend vom sogenannten Formfaktor abhängig, der das Verhältnis zwischen der Oberfläche und dem Volumen des herzustellenden Gussstücks beschreibt. Allgemein soll die Temperatur der Legierung und der Keramikform so niedrig wie möglich gehalten werden, um die Entstehung von Gussfehlern, insbesondere von Poren, zu unterdrücken [Fac03, SchH05].

Für das Schmelzen von Gold und Silber sowie deren Legierungen in der Schmuckindustrie werden überwiegend Tiegel-Schmelzöfen eingesetzt. Dabei kann die benötigte Wärmemenge dem Schmelzgut nach verschiedenen Verfahren zugeführt werden. Grundsätzlich wird das Schmelzen der Edelmetalle entweder in einem Lichtbogenofen, in einem Widerstandsofen oder in einem Induktionsofen durchgeführt. Der Ofen ist in den modernen Gussanlagen üblicherweise bereits eingebaut. Die Qualität des im Tiegelofen erschmolzenen Metalls hängt wesentlich von der Auswahl eines geeigneten Schmelztiegels ab. Gold, Silber und deren Legierungen werden in Graphit- oder Tongraphit-Tiegeln, seltener in Siliciumcarbid-Tiegeln erschmolzen [EDE01, Fac03]. Bei der Schmuckherstellung, in der Zahntechnik und im Mikroguss wird die Keramikform mit der Schmelze mit Hilfe einer Vakuumdruckguss- bzw. einer Schleudergussanlage gefüllt. Bei den modernen Vakuumdruck- und Schleudergussanlagen ist das Erschmelzen des Werkstoffs und dessen Gießen in die Form automatisiert [Fac03].

Beim Vakuumdruckguss (VDG) fließt die Schmelze mit Hilfe der Schwerkraft und des erzeugten Vakuums in die Keramikform. Aus diesem Grund werden beim VDG hohe Anforderungen an das Verteilersystem gestellt. Häufig besteht die Möglichkeit, eine inerte (Stickstoff, Argon) oder eine reduzierende (Wasserstoff / Stickstoff) Atmosphäre zu erzeugen. Die VDG-Anlagen können zusätzlich mit einem Drucksystem ausgestattet werden. Der Druck wird üblicherweise nur auf die Keramikform ausgeübt, um eine

bessere Füllung zu erzielen. Durch das langsame Fließen der Schmelze wird eine mögliche Erosion der Keramikform beim VDG unterdrückt [Fac03].

Beim Schleuderguss (SG) wird durch die Fliehkraft ein Fülldruck erzeugt, der zu einer gegenüber dem Vakuumdruckguss verbesserten Füllung der Keramikform führt. Dies ermöglicht eine vollständige Abbildung auch sehr feiner Strukturen. Der erzeugte Fülldruck ist von der Länge des Schleuderarms und der Umdrehungsgeschwindigkeit der SG-Anlage abhängig. Allerdings verursacht ein hoher Fülldruck starke Turbulenzen innerhalb der Schmelze, was beim Schleuderguss zu erhöhter Porosität des Gussstücks und zu Erosion der Keramikform führen kann [Fin75, Kro98]. Zusätzlich können diese Turbulenzen eine erhöhte Rauheit der Gussstücksoberfläche verursachen [Ott97b]. Auch bei SG-Anlagen wird häufig mit einer inerten Atmosphäre gearbeitet [Fac03].

Die Vorgehensweise bei der Abkühlung der Keramikform ist abhängig von den gewünschten Eigenschaften des Gussstücks. In der Schmuckindustrie und für die Herstellung der Einlagefüllungen in der Dentaltechnik wird die Keramikform häufig in Wasser abgeschreckt, um das Gussstück (üblicherweise AuAgCu-Legierungen) im nächsten Arbeitsschritt kalt verformen zu können [Fac03]. Der Abschreckprozess muss an die chemische Zusammensetzung der vergossenen Legierung angepasst werden, da die Rissbildung im Gussstück vermieden werden muss. Zusätzlich kann eine rasche Abkühlung zu Formveränderungen des Gussstückes führen und somit die Passgenauigkeit beeinträchtigen [Wag80]. Beim Mikroguss wird die Keramikform immer an Luft abgekühlt. Eine langsame Abkühlung der AuAgCu-Legierungen unterstützt deren Verfestigung durch Ausscheidungsbildung, die in Kapitel 2.4.3 im Detail beschrieben wird. Dieser Effekt wird hauptsächlich in der Dentaltechnik genutzt, um Zahnersatz bzw. Brücken mit hoher Festigkeit und damit hoher Lebensdauer herzustellen, die den im Mund auftretenden Kaukräften widerstehen [EDE01]. Eine vergleichbare Verfestigung dieser Legierungen ist auch durch das nachträgliche Anlassen im Temperaturbereich der Ausscheidungsentstehung erreichbar [Fac03, Wag80].

Während des Abschreckens zerbröckelt die Keramikform selbstständig bzw. muss nach der langsamen Abkühlung vorsichtig gebrochen werden. Danach folgt eine Ausbettung des Gussstücks und dessen Säuberung von der Einbettmasse. Das Reinigen des Gussstücks ist abhängig von der verwendeten Einbettmasse. Bei einer gipsgebundenen Kera-

mikform werden sowohl in der Schmuckindustrie als auch in der Dentaltechnik die Reste der Einbettmasse mittels Nasssand- oder Hochdruckwasserstrahlen entfernt. Die Reste einer phosphatgebundenen Einbettmasse können mittels Flusssäure entfernt werden [Fac03]. Im Fall des Mikrogusses kann kein Nasssand- bzw. Hochdruckwasserstrahl verwendet werden, da sonst die feinen Mikrostrukturen beim Ausbetten und Reinigen beschädigt werden können. Aus diesem Grund werden die Reste der gipsgebundenen Einbettmasse mit Wasser bzw. einem Gipslöser im Ultraschall und der phosphatgebundenen Einbettmasse mit Flusssäure entfernt [BauG05, Rat06].

Nach der Reinigung wird vom Gussstück das Verteilersystem mit einer Schere von Hand oder mit einem Präzisionstrenner entfernt. Im letzten Arbeitsschritt erfolgt sowohl in der Schmuck- als auch in der Dentalindustrie das Polieren und Glanzstrahlen der gegossenen Teile [Fac99, LenU02]. Bei den im Mikroguss angestrebten feinen Strukturen sind diese Nachbearbeitungsprozesse wegen der notwendigen Detailtreue und Maßhaltigkeit nicht möglich.

Sowohl beim Feingießen in der Schmuck- und Dentalindustrie als auch beim Mikroguss ist es möglich, die Anguss- und Verteilersysteme aus der vorherigen Serie neu zu verschmelzen, was besonders aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil ist. Da die Prozesse des Feingießens in kleinen Dimensionen und des Mikrogießens nicht völlig automatisiert ablaufen können, sind diese entsprechend nur für kleine bzw. mittelgroße Serien geeignet. Prinzipiell können sowohl für Feingießen in kleinen Dimensionen als auch für den Mikroguss alle schmelz- und gießbaren Legierungen eingesetzt werden, wobei, bedingt durch die Anwendungsgebiete, Edelmetalllegierungen auf Goldbasis bevorzugt werden. Die durch den Mikroguss hergestellten Mikrobauteile können in der minimalinvasiven Chirurgie, in der Dentaltechnik, in den Bereichen der Biotechnologie und für die Herstellung miniaturisierter Funktionsgruppen und Systeme im Maschinenbau angewendet werden [BauG05, Fac03].

Metall-Kapillardruckgießen

Das Metall-Kapillardruckgießen (MKDG) wurde am Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover von Fachgruppe „Simulation, Diagnostik, Mikrosysteme“ entwickelt [Bac00, Bac01]. Die Formfüllung beim MKDG basiert auf dem aus der Löttechnik bekannten Effekt, dass metallische Schmelzen aufgrund des Kapillardrucks in

enge, tiefe Spalte einfließen können. Als Gießform wird beim MKDG eine durch Präzisionstrennschleifen bzw. mit Hilfe von hochenergetischer, gepulster Excimer-Laserstrahlung hergestellte Form aus Keramik ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiC}$ -Dispersionskeramik oder Si_3N_4) eingesetzt. Die Schmelze muss die Keramikform erst benetzen, um diese zu füllen und anschließend entnetzen, damit das Gussstück entnommen werden kann. Das Benetzen der Keramikform wird durch die Beschichtung mit einem metallischen PVD-Überzug (Physical Vapour Deposition) ermöglicht, der den erforderlichen Fülldruck erzeugt. Das Metall für den Überzug wird abhängig von der vorgesehenen Gusslegierung ausgewählt. Bei der Füllung der Keramikform können hier zwei unterschiedliche Vorgehensweisen genutzt werden.

Beim sogenannten „**Ansaug-Prinzip**“ weist der metallische Überzug ein spezielles Rautiefenprofil auf. Dieser kann durch die Einlagerung von sogenannten „Droplets“ (Massenanhäufungen durch Tröpfcheneinlagerungen) mit Hilfe von Arc-PVD-Verfahren hergestellt werden. Hier werden mittels eines Vakuum-Lichtbogenverdampfers erzeugte Metallionen auf die innere Oberfläche der Keramikform schichtbildend appliziert. Zusätzlich produziert der Vakuum-Lichtbogenverdampfer mikroskopisch kleine Droplets, die in die aufwachsende Schicht eingelagert werden und somit ein Schichtrelief mit einem einstellbaren Rauheitsprofil bilden. Im Laufe des Gießprozesses wird die Schmelze durch den Kapillardruck in die Keramikform eingesaugt, die Benetzungsschichten lösen sich in der Schmelze auf und hinterlassen nur die Droplets, die eine Kapillarkraftumkehr und somit ein Herausfließen der Schmelze aus der Keramikform verhindern.

Beim „**Verdränger-Prinzip**“ kann auf das speziell strukturierte Relief des Metallüberzugs verzichtet werden, so dass der PVD-Überzug vergleichsweise einfach mittels Dioden- oder Magnetronsputterverfahren aufgebracht werden kann. Die Gusslegierung wird in Form einer Folie in die Keramikform eingebracht, aufgeschmolzen und danach durch die Kapillarkräfte in die feinen Strukturen der Form gezogen. Nach dem Verflüssigen der Gusslegierung wird die obere Hälfte der Keramikform durch das Beaufschlagen mit einer Gewichtskraft auf die untere Hälfte gepresst und damit die überschüssige Schmelze aus dem Trennspace der Form verdrängt. Der metallische PVD-Überzug ist bei diesem Prinzip nur im Stadium des Füllens der Form hinsichtlich des Erzielens einer hohen Konturtreue und Oberflächenqualität des Gussstücks von

Bedeutung. Danach löst sich der Überzug in der Schmelze vollständig auf und ermöglicht somit eine Entnahme des Gussstücks aus der Keramikform.

Der Gießprozess wird in einem Hochvakuum-Ganzmetallofen durchgeführt. Die mit dem MKDG Verfahren hergestellten Abgüsse aus Ag₂₇Cu₂₈ bzw. ferromagnetische Fe₄₇Sb₅₃-Kerne können potentiell in der minimalinvasiven Chirurgie bzw. der Magnetoaktorik und der mikro-elektromechanischen Systemtechnik (MEMS-Technik) angewendet werden [Bac00, Bac01].

Gussgefüge und Gussfehler im Mikrobereich

Das typische, in Kapitel 2.2.2 beschriebene Gefüge eines Makrogussstückes, das aus drei Zonen besteht (siehe Abbildung 2.4), wird bei den durch Feingießen bzw. durch Mikroguss hergestellten Gussstücken in Millimeter- und Mikrodimensionen nicht beobachtet.

Die Größe der Gussstücke ist sowohl bei der Herstellung des Schmucks bzw. in der Zahntechnik als auch im Mikrobereich im Vergleich zum Makrobereich deutlich geringer. Darüber hinaus ist die Form des Gussstückes oft deutlich komplexer, wodurch eine Erstarrung der Schmelze vom Rand der Keramikform zu deren Mitte unter Entwicklung des typischen, 3-zonigen Makrogussgefüges verhindert wird.

Bei der Erstarrung im Mikrobereich bilden sich die ersten Keime bevorzugt an der Wand der Keramikform bzw. des Schmelztiegels und wachsen in Abhängigkeit von deren bevorzugten kristallographischen Orientierung. Die Erstarrung ist abgeschlossen, wenn entstandene Dendriten aufeinander stoßen [Ott97b].

Da die Entwicklung eines feinkörnigen Gefüges beim Mikroguss hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften des Gussstückes von großer Bedeutung ist, muss ein Überhitzen der Schmelze vermieden werden. Der Einfluss der Überhitzungsdauer auf die Kornzahl der in dieser Arbeit untersuchten AuAgCu-Dentallegierung (Herstellerbezeichnung: Stabilor[®] G, siehe Kapitel 3.2) wurde von [Wag80] detailliert untersucht und mit einer weiteren Dentallegierung Degulor M[®] und einer 20 karätigen Goldlegierung verglichen. Wie der Abbildung 2.5 zu entnehmen ist, wird die Kornzahl mit steigender Überhitzungsdauer der Schmelze reduziert, was zur Entwicklung eines grobkörnigen Gefüges führt.

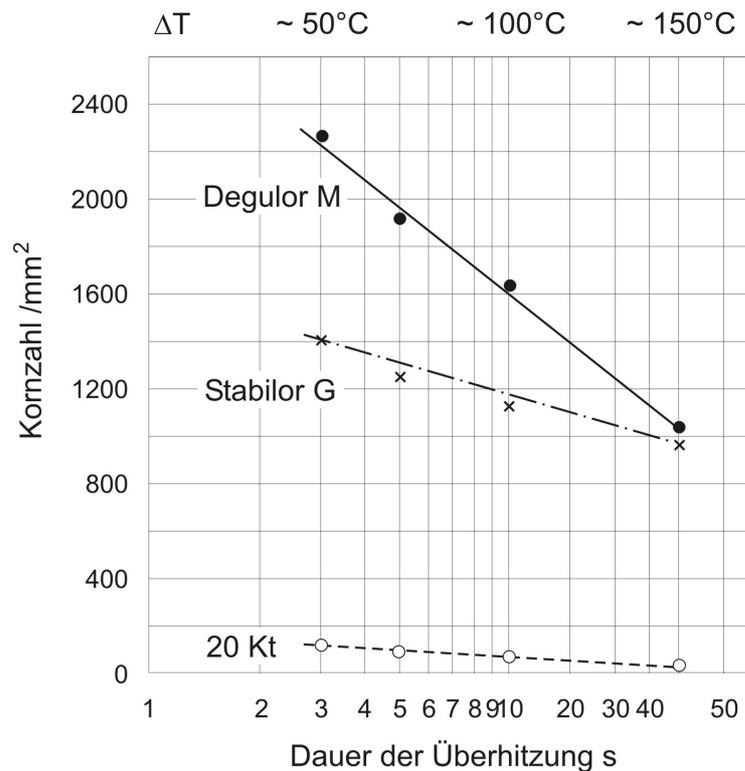


Abbildung 2.5: Einfluss der Überhitzungsdauer auf die Kornzahl des Stabilor[®] G - Gefüges, Vorwärmtemperatur der gipsgebundenen Keramikform $T_v = 750^\circ\text{C}$, ΔT ist die Differenz zwischen der Temperatur der Schmelze und der Liquidustemperatur) [nach Wag80]

Ein weiterer wichtiger Parameter stellt die Vorwärmtemperatur der Keramikform dar. Wie in Abbildung 2.6 anhand der Untersuchungen an Stabilor[®] G gezeigt wird, führt eine niedrigere Vorwärmtemperatur der Keramikform zu einer höheren Kornzahl und somit zur Erzeugung eines feinkörnigen Gefüges [Wag80]. Um die Entwicklung eines feinkörnigen Gefüges zu unterstützen, wird die Keimbildung während der Erstarrung der Schmelze oft durch sogenannte Keimbildner wie Iridium unterstützt. Zusätzlich wird durch Zulegieren von Iridium und Platin eine dendritische Erstarrung und eine damit verbundene Konzentrationsverschiebung, die zur Entstehung der Seigerungen im Gefüge führt, eingeschränkt [EDE01]. Die Keimbildner und deren Eigenschaften werden in Kapitel 2.4.2 detailliert beschrieben.

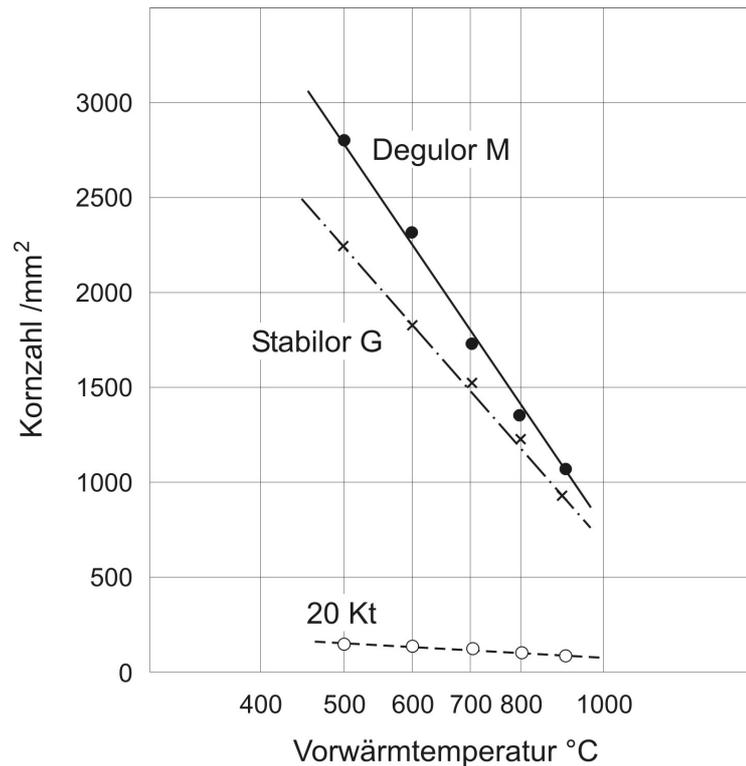


Abbildung 2.6: Einfluss der Vorwärmtemperatur T_v auf die Kornzahl des Stablor[®] G - Gefüges, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ [nach Wag80]

Die Problematik der Gussfehler ist sowohl für die Dentaltechnik als auch bei der Herstellung von Schmuck von großer Bedeutung. Wie im Makrobereich gehören auch hier Lunker, auch Schrumpfungsporositäten genannt, und Gasporositäten zu den häufigsten Gussfehlern. Die **Lunker** können entweder mikroskopisch und gleichmäßig im Gefüge verteilt, oder makroskopisch und im Gefüge lokal gehäuft vorhanden sein. Die Mikrolunker können durch das Gießen in kleinen Dimensionen oder durch eine auf zu niedrige Temperatur vorgewärmte Keramikform hervorgerufen werden, wobei die Erstarrung in beiden Fällen gleichmäßig und rasch erfolgt [Ott92b]. Ähnlich wie beim Gießen im Makrobereich entstehen die Mikrolunker dann, wenn zu den zwischen den wachsenden Dendritenarmen vorhandenen Mikrokavitäten keine ausreichende Menge an Schmelze zugeführt werden kann [Ott93]. Deutlich größere Schwierigkeiten als durch Mikrolunker können durch die Makrolunker verursacht werden, da diese zur Produktion von Ausschuss führen können. Die Makrolunker entstehen in langen Keramikformen, in denen ein freier Fluss der Schmelze zu den erstarrenden Gussstück-

bereichen behindert ist. Um die Entstehung der Lunker zu vermeiden, muss während der Erstarrung ein kontinuierlicher Zufluss von Schmelze aus dem Verteilersystem gewährleistet sein [Ott92b, Ott97b, Vai81]. Zu den Faktoren, welche die Entstehung der Lunker beeinflussen, gehören sowohl die Form des herzustellenden Gussstückes und die Zusammensetzung der Legierung, als auch die Temperatur der Schmelze und der Keramikform [Ott93, Ott94, Ott95].

Gasporosität wird durch gashaltige, zumeist runde Hohlräume (Poren) die sich oft direkt unter der Oberfläche des Gussstückes befinden, hervorgerufen. Diese können in der Schmelze vor deren Erstarrung auf unterschiedliche Weise entstehen, z. B. beim Freiwerden der Gase aus der abkühlenden Schmelze oder bei nicht ausreichend durchlässigen Keramikformen durch den sich aufbauenden Gegendruck des Gases. Zusätzlich kann sowohl eine turbulente Strömung der Schmelze beim Gießen in die Keramikform als auch eine Neubildung der Gase als Ergebnis chemischer Reaktionen zwischen der Schmelze und dem Material der Keramikform zur Entstehung von Gasporositäten führen [Ott92b, Ott95]. Mit steigender Temperatur der Schmelze erhöht sich die Löslichkeit der Gase in der Schmelze. Eine unnötige Überhitzung der Schmelze soll vermieden werden, um die Entstehung von Gasporositäten bei der Erstarrung zu minimieren [Brä95, Fac03, SchH05]. In weiteren Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass eine erhöhte Gasporosität durch Beimischung eines zu hohen Anteils von bereits verwendetem Material (Anguss, Verteilersystem) hervorgerufen werden kann [Ott92b, Ott95]. Bei der Schmuckherstellung kann es bei Keramikformen aus gipsgebundenen Einbettmassen zum Zerfall des als Binder verwendeten Gipses (Calciumsulfat) kommen, was wiederum zur Entstehung von Schwefeldioxyden führen kann. Diese Reaktion wird durch eine reduzierende Atmosphäre bzw. durch ein mittleres bis hohes Vakuum deutlich verstärkt. Die entstandenen Schwefeldioxyde stellen die häufigste Quelle der Gasporosität in der Schmuckindustrie dar. Zu den Faktoren, welche die Entstehung der Gasporosität beeinflussen, gehören die Form des herzustellenden Gussstückes, die Zusammensetzung der Legierung, die Temperatur von Schmelze und Keramikform, die Atmosphäre [Fac03, Ott93] sowie die Größe des Angusses bzw. der Typ der verwendeten Einbettmasse [Kel70].

Zusätzlich zu den Lunkern und der Gasporosität spielt sowohl in der Schmuck- und Dentalindustrie als auch bei der Herstellung von Mikrobauteilen durch Mikroguss die

Qualität der Oberfläche eine wesentliche Rolle. Zu den Hauptfaktoren, die eine erhöhte Rauheit beim Gießen von Dentallegierungen auf Goldbasis hervorrufen, gehören die Reaktion der Schmelze mit dem Material der Gießform und die Penetration der Schmelze in die Wand der Gießform. Wie stark die Schmelze in das Material der Gießform eindringen kann, ist von der Porosität des Formmaterials, dem beim Gießen angewendeten Druck, der Grenzflächenenergie zwischen der Schmelze und der Gießform und dem sich eventuell aufbauenden Gegendruck des Gases bei nicht ausreichend durchlässigen Keramikformen [Ott92c] abhängig. Wie von [Fus73] beobachtet wurde, weisen Gussstücke, die in einer horizontalen Gießform mittels Schleuderguss hergestellt wurden, eine höhere Rauheit auf als solche, die in einer vertikal befestigten Gießform hergestellt wurden. Eine erhöhte Rauheit wird besonders bei großen und schweren Schmuckgussstücken in Form einer sogenannten „sandigen Oberfläche“ beobachtet. Dieser Gussfehler wird oft durch feine „Schwimmbildung“ an den Rändern des Gussstückes begleitet. Zu den wichtigsten Ursachen dieses Gussdefektes gehört das fehlerhafte Einbetten des Modells, eine mangelhafte Qualität der Einbettmasse und ein zu rapides Sintern der Gießform. Einen wesentlichen Einfluss zeigt auch das Gießverfahren. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit einem hohen, von der Rotationsgeschwindigkeit abhängigen Druck beim Schleuderguss das Risiko der Entwicklung von Oberflächendefekten erheblich steigt. Eine erhöhte Neigung zu diesen Fehlern kann bei Gussstücken aus hochkarätigen Goldlegierungen nachgewiesen werden, da aufgrund der höheren Dichte größere Kräfte auf die Gießform ausgeübt werden [Ott95, Ott97b].

2.3 Mikrostruktur und Eigenschaften von Zirkoniumoxid

Zirkoniumoxid (ZrO_2) wird schon seit Ende des 19. Jahrhunderts im Feuerfestbereich eingesetzt. Seit etwa 1975 wird ZrO_2 zunehmend sowohl als Konstruktions- als auch als Funktionswerkstoff eingesetzt [HanR00, SteR86].

Reines ZrO_2 tritt in drei Strukturmodifikationen auf. Bei Raumtemperatur liegt dieses monoklin (m) vor und wandelt bei $T = 1170^\circ\text{C}$ in die tetragonale (t) und bei $T = 2370^\circ\text{C}$ in die kubische (c) Modifikation um. Die Hochtemperaturmodifikationen sind dabei auf thermisch bedingte Leerstellen auf Sauerstoffgitterplätzen zurückzuführen. Alle Umwandlungen sind reversibel und displaziv, d.h. es sind keine Diffusionsvorgänge erforderlich (martensitische Umwandlung). Die Gitterstrukturen und -parameter der drei kristallographischen Modifikationen von reinem ZrO_2 können Abbildung 2.7 entnommen werden [Sal07, SteR86].

Der Schmelzpunkt von ZrO_2 wird in der Literatur oft von 2680°C bis 2710°C angegeben. Thermodynamischen Berechnungen zufolge liegt er bei $2706 - 2710^\circ\text{C}$ [Sal07]. Unterhalb des Schmelzpunktes liegt reines ZrO_2 in kubischer Modifikation mit einer flächenzentrierten CaF_2 Struktur vor, wobei die O-Ionen auf den Tetraederlücken des Zr-Gitters angeordnet sind. Der Übergang vom kubischen CaF_2 Gitter zur tetragonalen Modifikation bei $T = 2370^\circ\text{C}$ ist mit einer Streckung der Elementarzelle in c-Richtung um 0,3 % verbunden. Beim weiteren Abkühlen findet bei Temperaturen zwischen 680°C und 1050°C eine Umwandlung in die monokline Phase statt, die zusätzlich mit einer Scherung von etwa 9° und einer Volumenzunahme von 3 bis 5 % verbunden ist [Sal07, SteR86, WolG64]. Die Temperatur der Umwandlung in die monokline Struktur sinkt, wenn die Korngröße des ZrO_2 abnimmt [Mai72]. Da die beim Abkühlen auftretende Volumenänderung während dieser Umwandlung zur spontanen Rissbildung führt, können aus reinem ZrO_2 keine großen Bauteile hergestellt werden [SteR86].

Um die Umwandlung in die monokline Phase und die damit verbundene Volumenänderung zu umgehen, werden dem Zirkoniumoxid Fremdoxide zugeführt. Die Zugabe von CaO , MgO , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , etc. bewirkt die Stabilität der tetragonalen und kubischen Modifikation des ZrO_2 von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt [BRE03, Sal07, SteR86]. Elemente wie Ca, Mg oder Y werden aufgrund der dem Zr ähnlichen Ionen-

sprung findet beim FSZ nicht statt. Das teilstabilisierte Zirkoniumoxid (**PSZ** – partly stabilized zirconia) hat große technische Bedeutung. Hier liegt bei Raumtemperatur eine grobe kubische Phase mit feinen tetragonalen Ausscheidungen vor, die durch geeignete Prozessführung oder Anlassprozesse in ihrem Zustand metastabil erhalten wird. Dadurch wird eine Umwandlung in die monokline Phase verhindert und das Gefüge „vorgespannt“, was mit einer Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung verbunden ist [BRE03, Sal07].

Beim polykristallinen tetragonalen Zirkoniumoxid (**TZP** – tetragonal zirconia polycrystal) wird durch die Verwendung von extrem feinen Ausgangspulvern und Anwendung von niedrigen Sinteremperaturen ein sehr feinkörniges Gefüge (Korngröße < 100 nm) erreicht. Die TZP Keramiken weisen eine hohe Festigkeit (bis 1600 MPa) auf [BRE03, Sal07].

Große Bedeutung haben insbesondere mit Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 Werkstoffe (**Y-TZP**), wobei nur der Bereich bis 8 Mol-% Y_2O_3 technisch genutzt wird. Das ZrO_2 - Y_2O_3 Phasendiagramm (bis 10 Mol-% Y_2O_3) ist in Abbildung 2.8 dargestellt [Sco75].

Das wichtigste Merkmal des ZrO_2 - Y_2O_3 Phasendiagramms ist die Temperaturabnahme bei der Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die monokline mit steigendem Y_2O_3 -Gehalt. Dieses Phänomen existiert nicht bei einer MgO oder CaO Zugabe. Bei Anstieg der Temperatur oberhalb des monoklinen Phasenfeldes, wird ein schmales monoklin + tetragonales Phasenfeld durchschritten, bevor das tetragonale Feld erreicht wird. Der transformierbare tetragonale Mischkristall aus diesem Bereich wandelt bei Abkühlung in die monokline Phase um und existiert für Y_2O_3 -Gehalte zwischen 0 und 2,5 Mol-%. Oberhalb 2,5 Mol-% Y_2O_3 liegt ein Mischkristall, bestehend aus einer nicht-transformierbaren tetragonalen und der kubischen Phase vor.

Die Steigung der Linie, die das tetragonale Phasenfeld und das tetragonal + kubische Feld voneinander trennt, spielt eine wesentliche Rolle. Beim Sintern eines Materials mit festgelegter Zusammensetzung bei steigenden Temperaturen (prozesstechnisch im Bereich von 1300°C bis 1650°C) erhöht sich nach dem Hebelgesetz der Anteil der kubischen Phase. Somit ändert sich während der Temperaturführung des Sinterprozesses die Phasenzusammensetzung des Materials, wobei eine zu 100 % tetragonale Struktur ohne kubischen Anteil angestrebt wird. Generell können Y-TZP Keramiken als

überstabilisiert bezeichnet werden, wobei die bestmöglichen Eigenschaften aufgrund des nicht zu vermeidenden kubischen Phasenanteils nicht erreicht werden können [SteR86].

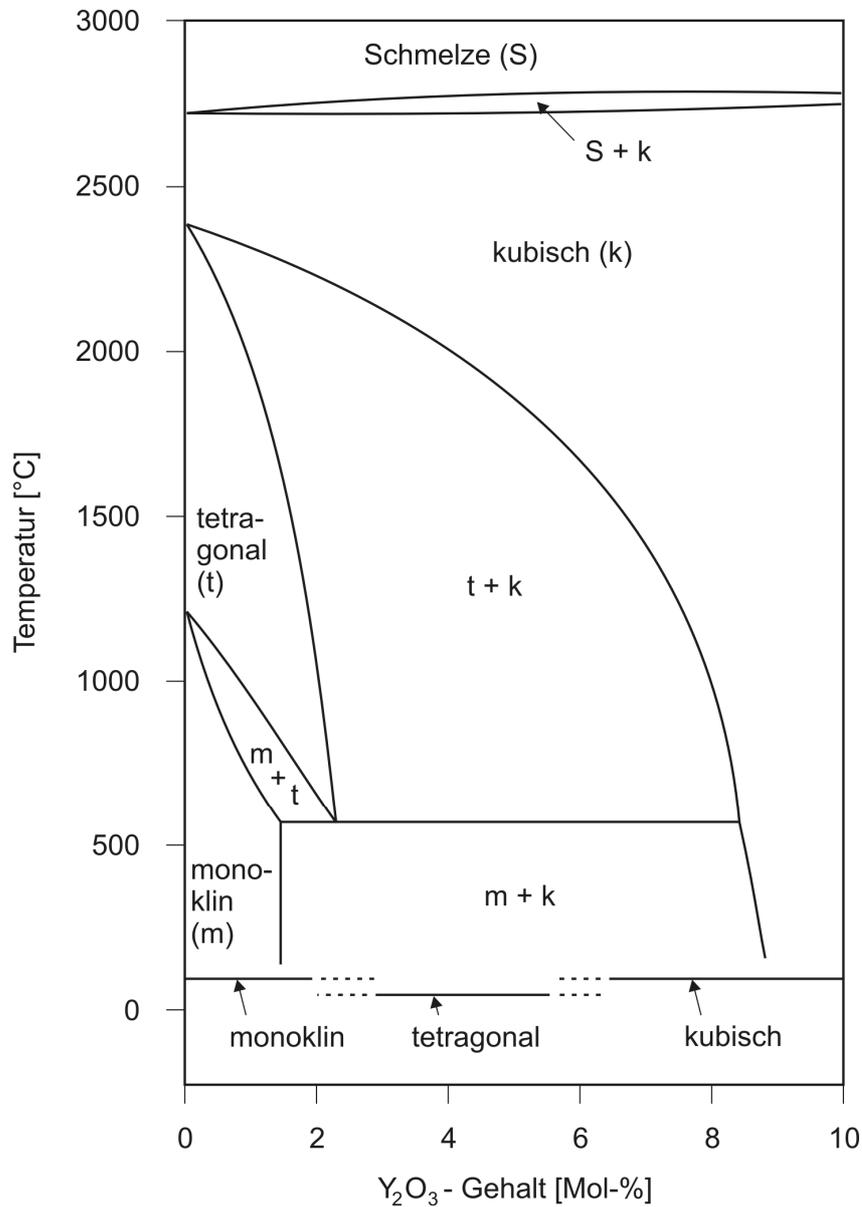


Abbildung 2.8: Phasendiagramm ZrO_2 - Y_2O_3 bis 10 Mol-% Y_2O_3 [nach Sco75]

Der kubische Anteil weist üblicherweise eine Korngröße von 4 - 8 μm auf, während die Korngröße der tetragonalen Phase mit weniger als 0,75 μm deutlich kleiner ist. Die Morphologie der kubischen Phase variiert, erhält aber oft feine tetragonale Aus-

scheidungen (10 nm). Zusätzlich kann an den Korngrenzen des Werkstoffs fast immer eine SiO₂ reiche Glasphase variierender Dicke nachgewiesen werden, welche auf die auch bei hochreinen Rohstoffen unvermeidlichen SiO₂ Anteile zurückzuführen ist [Caw94, Sal07, SteR86].

Y-TZP Keramiken werden in der Regel aus hochreinen und feinen Pulvern mit einer Partikelgröße von < 100 nm durch druckloses Sintern im tetragonalen Phasenfeld hergestellt. Die typischen Sintertemperaturen liegen im Bereich von 1400°C bis 1500°C. Durch die gezielte Abstimmung von Korngröße und Stabilisatorgehalt wird dabei das System so eingestellt, dass die nach dem Sintern in der tetragonalen Modifikation vorliegenden Körner bei mechanischer Belastung in die monokline Modifikation umwandeln können. Typische Stabilisatorgehalte und Korngrößen für Y-TZP sind 2,5 -3,5 Mol-% und 0,3 -0,5 µm. Das Sintern bei höheren Temperaturen bewirkt eine Abnahme der Bruchfestigkeit durch die Entwicklung einer umgewandelten Schicht an der Oberfläche, die Mikrorisse enthält. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass oberhalb einer kritischen Korngröße eine Neigung des Werkstoffs zur spontanen Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die monokline besteht [Sal07, SteR86]. Die Abhängigkeit der kritischen Korngröße vom Anteil des Stabilisators Y₂O₃ ist in Abbildung 2.9 dargestellt [Wat84].

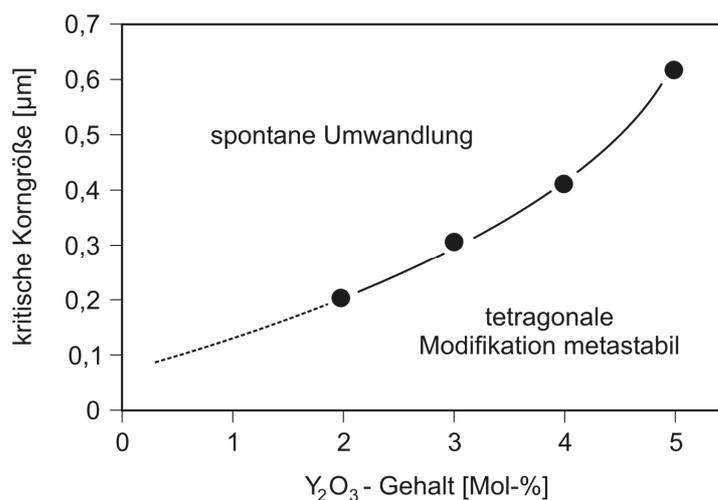


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der $t \rightarrow m$ Umwandlung von Korngrößen und Y₂O₃ Anteil nach 300 h Auslagerung bei 1000°C [nach Wat84]

Bei den ZrO_2 Keramiken werden im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen außergewöhnlich hohe Biegefestigkeiten (bis zu 1600 MPa) und Risszähigkeiten (bis zu $17 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) beobachtet. Diese basieren auf der beim Risswachstum auftretenden Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die monokline. Die Umwandlung wird durch hohe Spannungen in der Nähe der Risspitze induziert und ist mit einer Volumenzunahme von ca. 5 - 8 % verbunden [Sal07]. Um den Riss herum bildet sich eine Umwandlungszone aus, welche unter Druckspannung steht und den Riss schließt, verlangsamt oder verzweigt [BRE03, Sal07]. Die spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung erhöht somit den Rissausbreitungswiderstand der ZrO_2 Keramiken, womit die gestiegene Biegefestigkeit und Risszähigkeit erklärt werden kann [HanR00].

Zu den weiteren Eigenschaften der ZrO_2 Keramiken gehört eine hohe Korrosionsbeständigkeit, die in der Kombination mit dem hohen Schmelzpunkt eine Nutzung des Zirkoniumoxids als Tiegelmateriale zum Erschmelzen bestimmter Sondermetalle ermöglicht [BRE03, Mun01, Sal07]. Des Weiteren wird ZrO_2 wegen seiner hohen Verschleißbeständigkeit z.B. für die Herstellung von Lager- und Dichtungssystemen und für Drahtziehwerkzeuge eingesetzt [Mun01, Sal07]. Die Ionenleitfähigkeit von Zirkoniumoxid wird in technischen Systemen zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken (Lambda-Sonden) genutzt [Sal07]. ZrO_2 weist eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf, die überwiegend bei der Produktion von Wärmedämmschichten genutzt wird [BRE03, Mun01]. Die mengenmäßig bedeutendste Anwendung des Zirkoniumoxids liegt im Feuerfestbereich zur Auskleidung von Glasschmelzwannen bzw. für Funktionsteile beim Strangguss von Stahl und Eisen [Sal07].

2.4 Mikrostruktur und Eigenschaften von AuAgCu-Legierungen

Legierungen auf der Basis AuAgCu werden überwiegend für die Herstellung von Schmuck und in der Dentaltechnik verwendet. Bei Schmucklegierungen wird der Gehalt des betreffenden Edelmetalls und damit auch der Edelmetallwert durch den sogenannten Feingehalt bestimmt, der in Gewichtsanteilen pro Tausend (Promille) angegeben wird. Des Weiteren ist bei den Gold-Schmucklegierungen die alte Bezeichnung „Karat“ gebräuchlich. Der Feingehalt wird dabei in 1/24-Gewichtsteilen ausgedrückt.

Um die Mikrostruktur und die Eigenschaften von AuAgCu-Legierungen beschreiben zu können, werden in den folgenden Absätzen die jeweiligen binären Systeme (Ag-Au, Ag-Cu und Au-Cu) vorgestellt, die den Bereich des ternären Systems AuAgCu eingrenzen.

2.4.1 Allgemeine Grundlagen zu AuAgCu-Legierungen

Zustandsdiagramm des Systems Ag-Au

In Abbildung 2.10 ist das Zustandsdiagramm des binären Systems Ag-Au dargestellt. Aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten der beiden Komponenten sind diese im flüssigen und festen Zustand vollständig mischbar. Nach dem Erreichen der Soliduslinie entsteht somit ein kubisch flächenzentrierter Substitutionsmischkristall α (Ag, Au), der Ag- bzw. Au-Atome in beliebigen Anteilen erhalten kann. Alle Ag-Au Legierungen weisen ein Schmelzintervall auf, dessen untere Grenze (Schmelzbeginn) durch den Soliduspunkt und dessen obere Grenze (Abschluss des Schmelzvorganges) durch den Liquiduspunkt gekennzeichnet wird [GriM00a, PetG88, Wag80, WolJ81].

Zustandsdiagramm des Systems Ag-Cu

Das Zustandsdiagramm Ag-Cu ist in Abbildung 2.11 dargestellt und zeigt ein eutektisches System mit einer Mischungslücke. Somit sind Ag und Cu nur in flüssigem Zustand in beliebigen Mengenverhältnissen ineinander löslich. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Ag ($a_0 = 0,40853$ nm) und Cu ($a_0 = 0,36148$ nm) [PetG88] liegt dagegen im festen Zustand ein Gefüge aus Mischkristallen nur innerhalb eng begrenzter Konzentrationsbereiche vor. Mit Ausnahme der eutektischen Legierung

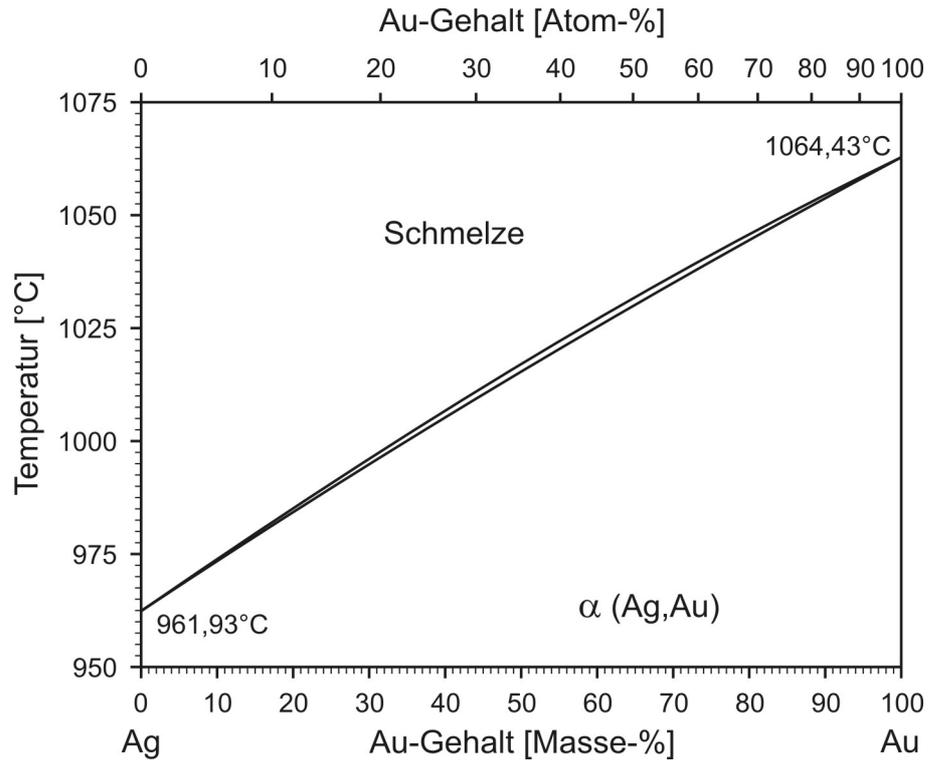


Abbildung 2.10: Zustandsdiagramm des Systems Ag-Au [nach EDE01]

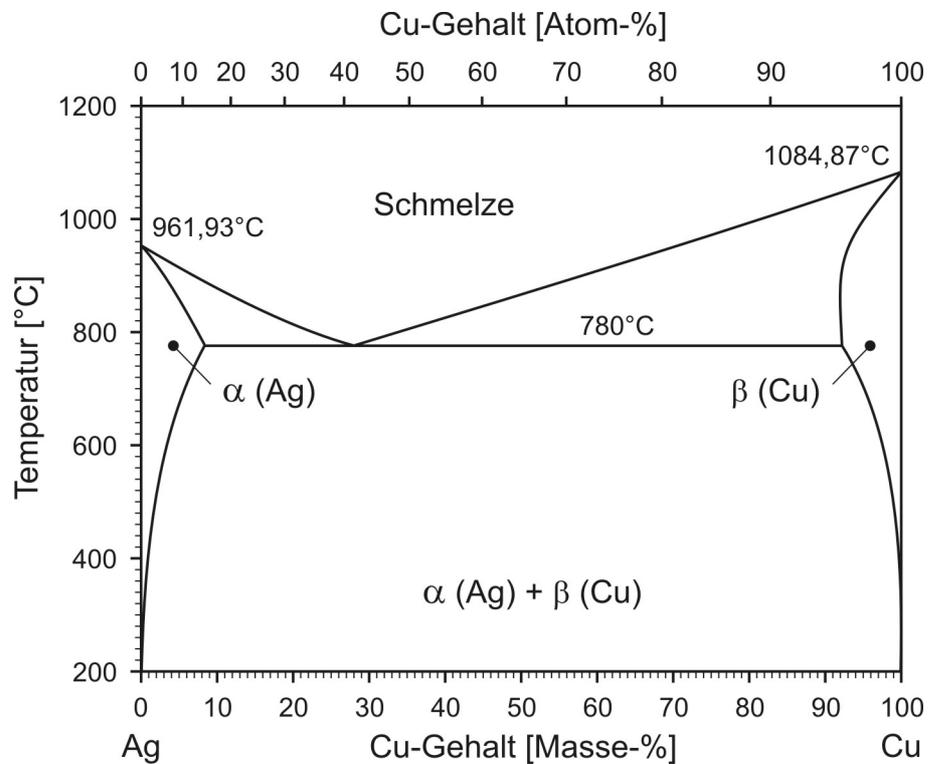


Abbildung 2.11: Zustandsdiagramm des Systems Ag-Cu [nach EDE01]

Ag 719 (Cu 281), die ebenso wie die reinen Metalle Ag und Cu einen Schmelzpunkt aufweist, haben alle Legierungen des Ag-Cu Systems ein Schmelzintervall, das von der Liquidus- und Soliduslinie eingegrenzt wird. Die eutektische Legierung Ag 719 besteht aus einem feinkörnigen Gemisch von kubisch flächenzentrierten α - und β -Mischkristallen. Die untereutektischen Legierungen (Ag 720 bis Ag 912) weisen ein Gefüge auf, in dem primär gebildete, silberreiche α -Mischkristalle im Eutektikum eingebettet sind. Entsprechend ist das Gefüge der übereutektischen Legierungen (Ag 80 bis Ag 718) durch primär gebildete kupferreiche β -Mischkristalle gekennzeichnet, die von Eutektikum umgeben sind [GriM00a, PetG88, SteL30b, Wag80, WolJ81].

Zustandsdiagramm des Systems Au-Cu

Das Au-Cu System ist das komplexeste aller hier beschriebenen binären Systeme. Abbildung 2.12 zeigt im Temperaturbereich zwischen der Soliduslinie und 410°C eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Besonderheit dieses Systems besteht einerseits darin, dass alle Legierungen Schmelztemperaturen aufweisen, die unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Metalle liegen (Gold: $T_S = 1063^\circ\text{C}$, Kupfer: $T_S = 1083^\circ\text{C}$).

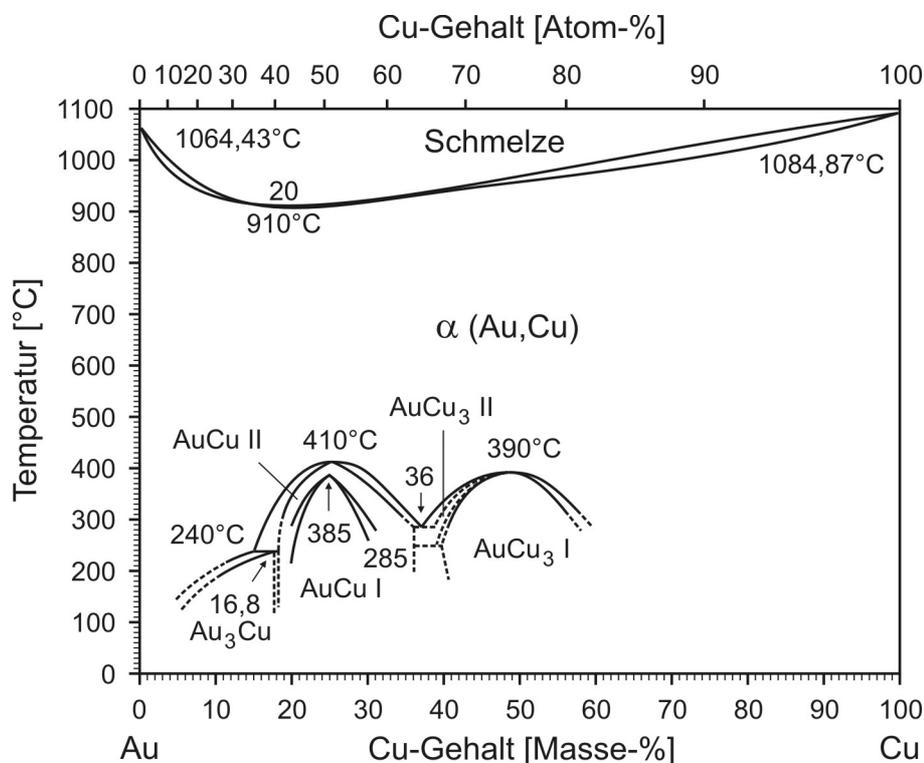


Abbildung 2.12: Zustandsdiagramm des Systems Au-Cu [nach EDE01]

Andererseits weist das Au-Cu System ein Schmelzpunktminimum von 910°C (azeotroper Punkt) auf, der einer Legierung mit dem Feingehalt Au 800 (Cu 200) entspricht. Die Au-Cu Legierungen erfahren bei langsamer Abkühlung in Abhängigkeit von Temperatur und Kupferkonzentration eine Gitterumwandlung im festen Zustand. Bei dieser Umwandlung (spinodale Entmischung [Got98, Haa96]), die unterhalb 410°C bei einem Cu-Gehalt von 24,4 Masse-% stattfindet, entstehen aus dem kubisch flächenzentrierten α -Mischkristall mit zufälliger Verteilung der Au- und Cu-Atome geordnete Mischkristalle, deren Flächenmitten, die (002) Ebenen, jeweils von den Atomen des gleichen Metalls (entweder komplett durch Ag- oder komplett durch Cu-Atome) besetzt sind (siehe Abbildung 2.13).

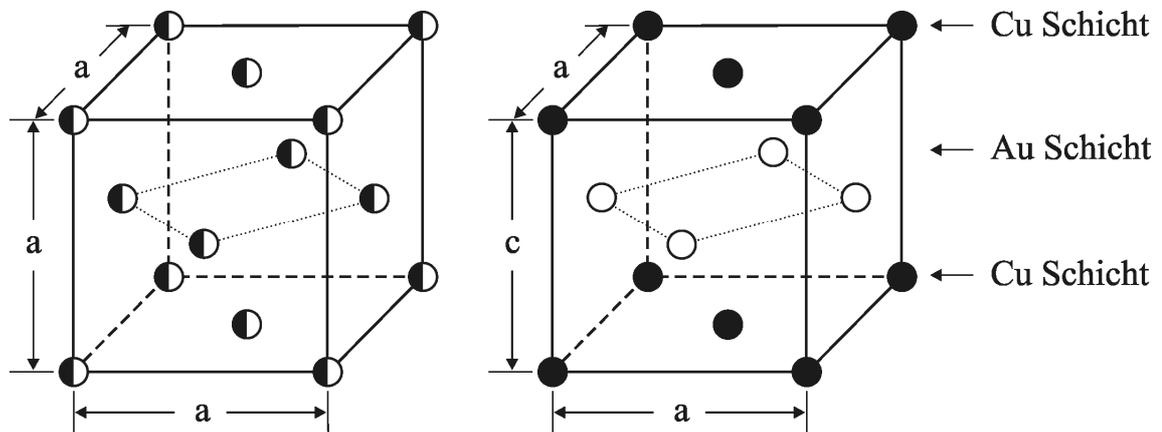


Abbildung 2.13: Links: Schematische Darstellung einer ungeordneten Elementarzelle mit kubisch flächenzentriertem Gitter. Rechts: Geordnete Elementarzelle der tetragonalen AuCu I Überstruktur (Offene Kreise stellen die Gold-, geschlossene Kreise Kupferatome dar [nach Yas87])

Die Umwandlung des kubisch flächenzentrierten ins tetragonale Gitter führt aufgrund der unterschiedlichen Atomradien beider Metalle (Au: 0,1442 nm, Cu: 0,1278 nm) [EDE01, Flu07] zu Verzerrungen. Das hierdurch entstehende Gitter wird als Überstruktur AuCu I (tetragonal primitiv) bzw. AuCu II (orthorhombisch primitiv) bezeichnet. Der Aufbau der AuCu II Überstruktur ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Diese ist als eine Phase dargestellt, die aus 10 tetragonalen AuCu I Elementarzellen besteht, welche nebeneinander entlang der Achse b geordnet sind und innerhalb der (001) Ebene

vollständig von Gold- zu den Kupferatomen wechseln. Somit ist die Überstruktur in Domänen unterteilt, die jeweils aus fünf AuCu I Elementarzellen bestehen. Da die benachbarten Domänen gegenphasig verlaufen (vollständiger Wechsel von Goldatomen zu den Kupferatomen), wird deren Grenze als Antiphasengrenze (APG) bezeichnet.

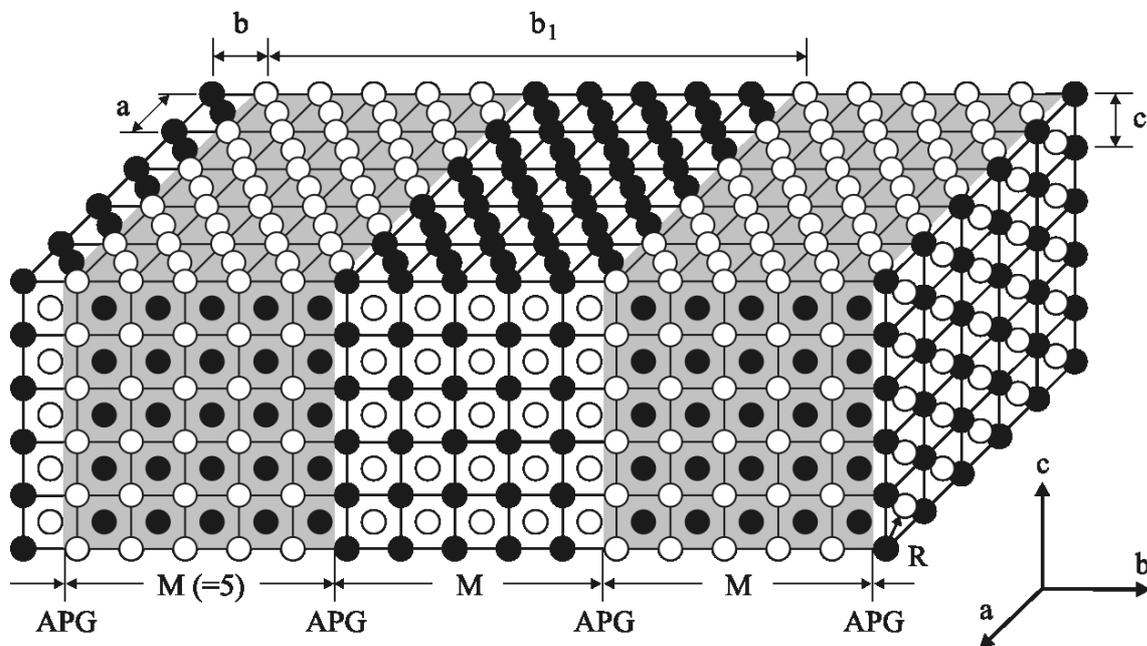


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer Elementarzelle der AuCu II Überstruktur [nach Yas87]

Die AuCu II Überstruktur wurde zum ersten Mal durch Johansson und Linde mit Hilfe von röntgenographischer Pulverdiffraktion abgeleitet [Joh36] und wurde überwiegend von japanischen Wissenschaftlern aus dem Bereich der Zahnheilkunde untersucht [His90, Nak88, Oht90, Yas87]. Unterhalb 240°C (Cu 16,8 Masse-%) bzw. 390°C (Cu 49,2 Masse-%) entstehen bei der Umwandlung im festen Zustand intermetallische Verbindungen Au_3Cu bzw. AuCu_3 (beide kubisch primitiv) [EDE01, GriM00a, HirP77, PetG88, SteL30b, Wag80, WolJ81, Yas87].

Eine Übersicht der kristallographischen Daten der Elemente Gold, Silber und Kupfer und aller im binären Au-Cu System vorhandenen geordneten Phasen und intermetallischen Verbindungen ist Tabelle 2.3 zu entnehmen.

Tabelle 2.3: Allgemeine kristallographische Daten der Elemente Gold, Silber und Kupfer und der im binären Au-Cu System vorhandenen geordneten Phasen und intermetallischen Verbindungen [EDE01, PetG88]

Element / Phase / Verbindung	Gittertyp	Gitterparameter [nm]
Au	kubisch flächenzentriert	$a_0 = 0,40789$
Ag	kubisch flächenzentriert	$a_0 = 0,40853$
Cu	kubisch flächenzentriert	$a_0 = 0,36148$
AuCu I	tetragonal primitiv	$a_0 = 0,3966$ $c_0 = 0,3673$
AuCu II	orthorhombisch primitiv	$a_0 = 0,456$ $b_0 = 0,892$ $c_0 = 0,283$
AuCu₃	kubisch primitiv	$a_0 = 0,37484$
Au₃Cu	kubisch primitiv	$a_0 = 0,39853$

Das ternäre System AuAgCu

Die bereits beschriebenen drei binären Systeme grenzen den Bereich des ternären Systems AuAgCu ein. Die in Abbildung 2.15 dargestellte Liquidusfläche des ternären Systems AuAgCu wurde im Rahmen der Untersuchungen von Jänecke und später Sterner-Rainer, der als erster systematisch die thermischen und mechanischen Eigenschaften von mehr als 200 Legierungen untersuchte und in vollständigen AuAgCu-Dreiecksdiagrammen darstellte, ermittelt [Jän11, SteL25, SteL26, SteL30a].

Die eutektische Rinne beginnt bei der kritischen Liquiduszusammensetzung von 33,2 Atom-% Ag und 23,4 Atom-% Au und erreicht das Minimum bei einer Temperatur von 767°C und einem Goldgehalt von 14,0 Atom-%. Danach steigt die eutektische Linie in Richtung des binären eutektischen Systems Ag-Cu bis zu einer Temperatur von 779°C [PetG88].

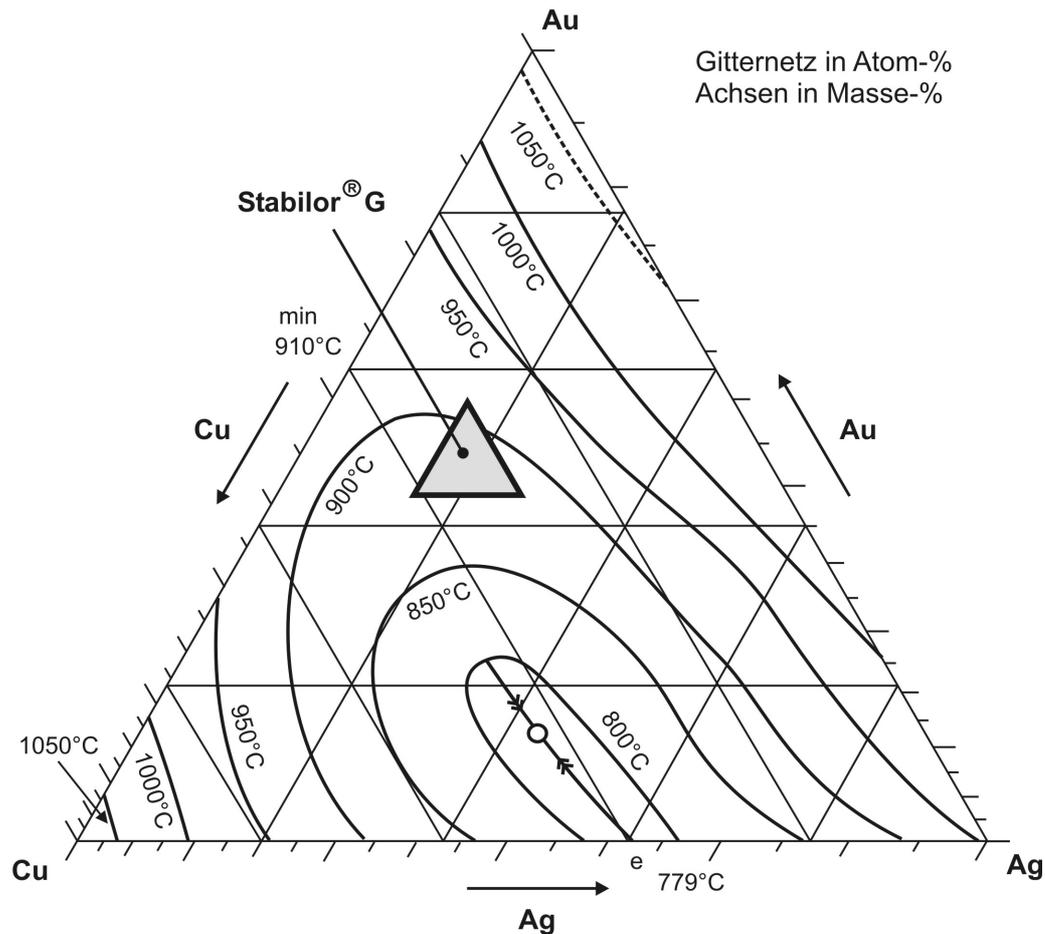


Abbildung 2.15: Zustandsdiagramm des ternären Systems AuAgCu, Liquidusfläche [nach PetG88]

Wie in Abbildung 2.16 dargestellt, geht die von der Ag-Cu Seite stammende Mischungslücke sehr weit ins Innere des ternären Systems und verbreitert sich mit abnehmender Temperatur in Richtung auf die Goldecke des Diagramms. In der Mischungslücke wandelt sich der α -Mischkristall (AuAgCu-Mischkristall) bei der Solidustemperatur in den Legierungen mit einem Goldgehalt von 42,0 Masse-% in den silberreichen α (Ag-Au) bzw. α_1 -Mischkristall und den kupferreichen α (Cu-Au) bzw. α_2 -Mischkristall um [GriM00b, PetG88, Pri90]. Bei langsamer Abkühlung weitet sich der Bereich der Mischungslücke aus und erreicht bei 400°C die Legierungen mit einem Goldgehalt von 75,0 Masse-%.

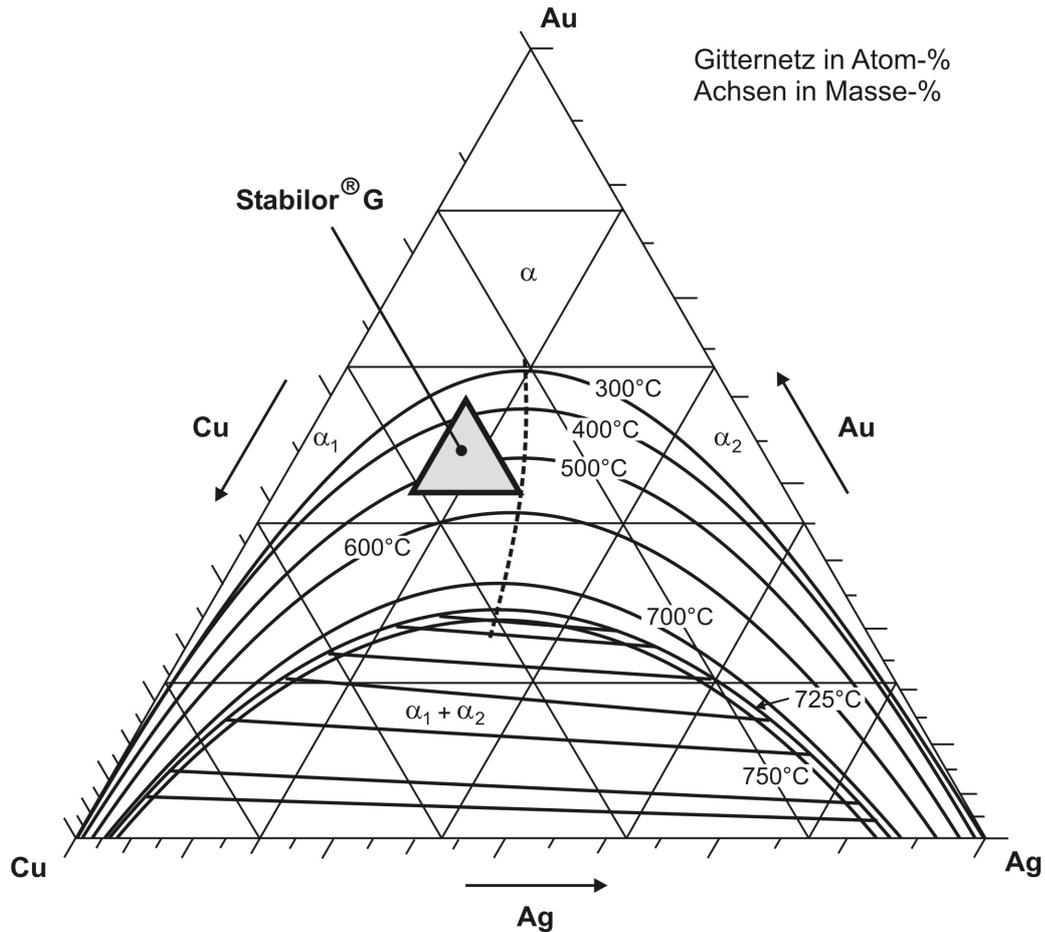


Abbildung 2.16: Isothermen der Mischungslücke des ternären Systems AuAgCu [nach PetG88]

Wie der isotherme Schnitt durch das ternäre System AuAgCu bei 350°C (siehe Abbildung 2.17) zeigt, kann der kupferreiche α_2 -Mischkristall je nach Legierungszusammensetzung in die geordneten Phasen AuCu I, AuCu II und AuCu₃ umwandeln [Rap90, Wis64, WolJ81]. Der Silberanteil reduziert erheblich die kritische Temperatur der AuCu-Umwandlung. Der Abfall der kritischen Temperatur hält jedoch nur bis zur Sättigungsgrenze des ternären α -Mischkristalls an. Übersättigte α -Mischkristalle unterliegen zuerst einer Entmischung. Die Umwandlung findet somit erst beim Anlassen statt. Bei sehr langsamer Entmischung kann die Umwandlung des kupferreichen α_2 -Mischkristalls in die geordneten AuCu-Phasen starten bevor die Entmischung vollkommen abgeschlossen ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist von der Zusammensetzung und vom Zustand der Legierung sowie von der Anlasstemperatur abhängig.

Silber erweitert zusätzlich den Existenzbereich der AuCu II Phase [McD78, RauE49, Sis90, Spa35].

Im ternären System AuAgCu ist in den oben beschriebenen Abbildungen zusätzlich die Lage der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dentallegierung Au58Ag23Cu12Pd5 (Herstellerbezeichnung: Stabilor[®] G) eingezeichnet. Auf die Legierung wird in Kapitel 3.2 detailliert eingegangen.

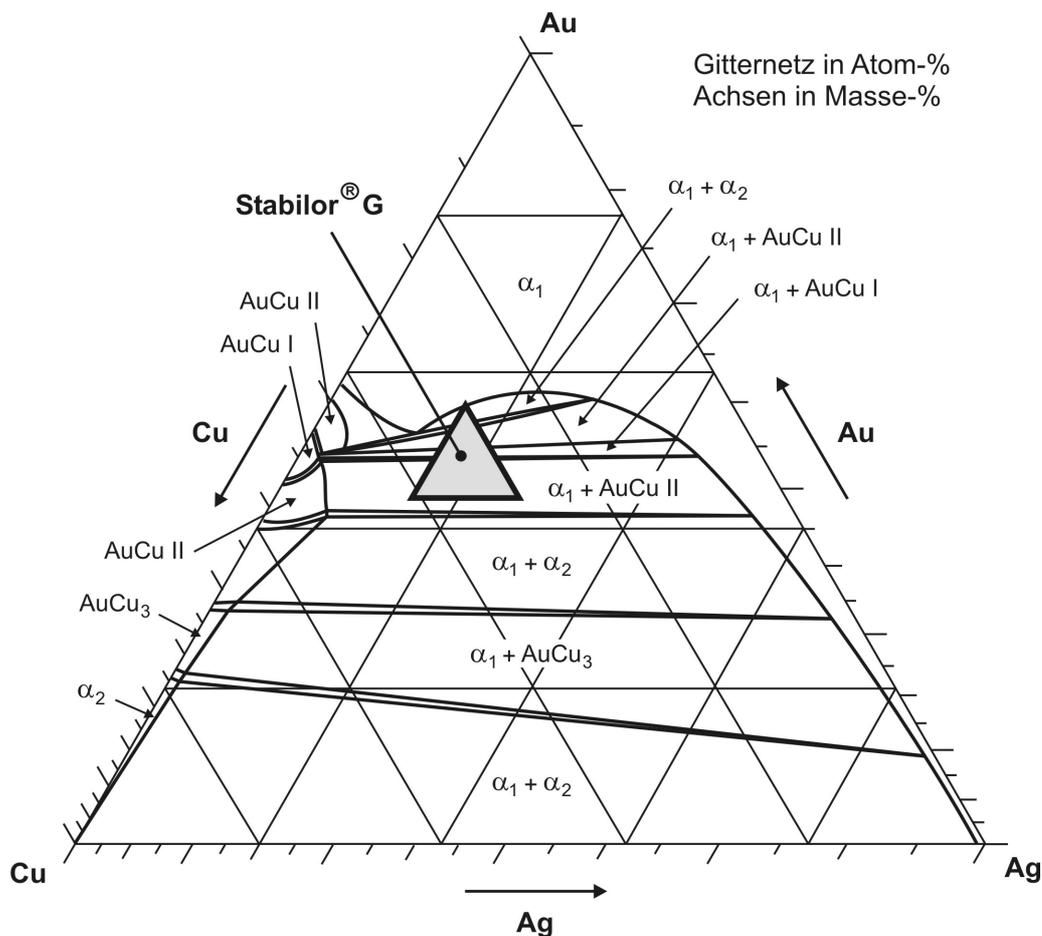


Abbildung 2.17: Isothermer Schnitt durch das ternäre System AuAgCu bei 350°C [nach PetG88]

2.4.2 Legierungselemente und deren Wirkung

Der ternären AuAgCu Basis müssen, um die gewünschten Eigenschaften der Legierung zu erreichen, zusätzlich weitere Metalle zugesetzt werden. **Palladium** wird zur Auf-

weitung des Schmelzintervalls eingesetzt. Zusätzlich wird aus Kostengründen durch Palladium die Goldkonzentration reduziert, was zu einer Entfärbung der AuAgCu-Legierungen führt.

Durch die kornfeinende Wirkung von **Platin** und **Iridium** wird eine dendritische Erstarrung und damit eine Konzentrationsverschiebung innerhalb des Kornes (Seigerung) vermieden. Somit wird die Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit der Legierung verbessert, Duktilität und Festigkeit werden ebenfalls erhöht. Wie Palladium erhöht auch Platin das Schmelzintervall und erlaubt zusätzlich eine Ausscheidungsverfestigung, sofern der Gehalt ca. 6 Masse-% übersteigt [EDE01]. Um die Funktion als Keimbildner bei der Erstarrung der Schmelze und somit die eines Kornfeiners zu erfüllen, muss das Iridium in den Legierungen sehr fein verteilt sein. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes ($T_{S, Ir} = 2454^{\circ}\text{C}$) wird Iridium in Form einer Vorlegierung mit Kupfer (bzw. Palladium) eingebracht. Durch wiederholtes Aufschmelzen der Legierung (z.B. beim Einschmelzen des Angusses) bzw. durch eine erhöhte Konzentration des zulegierten Iridiums entstehen im Gefüge Segregationsbereiche (Cluster) aus Iridiumpartikeln. Diese Cluster können bei der Verformung des Materials zur Entstehung von Rissen führen. Bezüglich der bei den AuAgCu-Legierungen erforderlichen Iridiumzugabe sind in der Literatur unterschiedliche Angaben zu finden. Manche Autoren wie z.B. Ott [Ott81, Ott97a, Ott02] empfehlen Iridium in sehr geringen Mengen im Bereich von 0,005 % (max. 0,01 %) hinzu zu legieren, wobei bei Untersuchungen von Santala [San91] die kornfeinende Wirkung umso ausgeprägter war, desto größere Iridiummengen zulegiert wurden. Die unterschiedlichen Ergebnisse sind sowohl auf die diversen Legierungs- und Schmelzverfahren als auch auf die unterschiedlichen Basiszusammensetzungen der Legierungen zurückzuführen [Car88, EDE01, Fac03, Gal87].

Zink ruft in AuAgCu-Legierungen mehrere positive Effekte hervor. Durch die Zugabe von Zink wird die Oberflächenspannung an den Trennungsflächen zwischen der Schmelze und der Gießform reduziert. Somit wird die Formfüllung deutlich optimiert und die Oberflächenrauheit des Gusstücks reduziert. Zusätzlich weist Zink eine höhere Affinität zu Sauerstoff als Gold, Silber und Kupfer auf. Dadurch entsteht beim Abkühlen der Schmelze an der Oberfläche des Gusstücks statt einer starken schwarzen Schicht aus Kupferoxiden eine dünne farblose Schicht aus Zinkoxiden, die durch das anschließende Beizen ohne Verfärbung der Gussoberfläche restlos entfernt werden

kann. Zusätzlich reduzieren kleine Zinkmengen die Reaktion der Schmelze mit der Einbettmasse und somit die Gasporosität im Gussstück. Die maximal empfohlene Zinkzugabe liegt bei 3 Masse-%. Eine höhere Zinkmenge kann die Bildung von Einschlüssen aus stabilen Zinkoxiden hervorrufen und die Reaktivität zwischen der Einbettmasse und der Schmelze erhöhen. Dies führt wiederum zu einer verstärkten Gasporosität und zur Entstehung von Defekten an der Gussoberfläche. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts ($T_S = 907^\circ\text{C}$) muss Zink mit Hilfe einer Vorlegierung (üblicherweise Messing) eingebracht werden, da es sonst, besonders beim Aufschmelzen unter reduziertem Druck, zum Abdampfen des Zinks kommen kann [Fac03, Ott92a, Ott97a, Ott02, RauC83].

Silizium führt in kleinen Mengen (z.B. 0,04 bis 0,08 % bei 14-karatigen Goldlegierungen) zu den gleichen, bereits bei Zink beschriebenen positiven Effekten, wie Optimierung der Formfüllung, Reduktion der Reaktivität zwischen der Einbettmasse und der Schmelze, Schutz vor der Bildung einer Kupferoxidschicht an der Oberfläche des Gussstücks sowie Reduktion der Oberflächenrauheit des Gussstücks. Silizium ist im festen Zustand in Gold und Silber nicht löslich, weist aber eine Löslichkeit von etwa 5 Masse-% in Kupfer auf. Bei erhöhtem Silizium- und ausreichendem Kupfergehalt können somit bei niedrigen Temperaturen schmelzende, spröde Siliziumphasen entstehen, die sich als Seigerungen an den Korngrenzen konzentrieren und zu einer Versprödung des Gussstücks führen [Car88, Fac03, McC00, Ott97a, Ott02]. Zusätzlich kann der Zusatz von Silizium starke Kornvergrößerungen verursachen bzw. die kornfeinende Wirkung des Iridiums unterdrücken [Lic95, San91].

Kobalt wird wegen seiner guten kornfeinenden Wirkung beim Weichglühen (Rekristallisation) der kaltverformten Legierung eingesetzt. Für den Gießprozess ist der Einsatz von Kobalt als Kornfeiner ungeeignet, da es besonders bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten zur Bildung von segregierenden, groben Ausscheidungen führen kann. Die Löslichkeit des Kobalts während der Erstarrung der Legierung wird durch Silber stark reduziert. In Abhängigkeit von der Silbermenge und dem Goldfeingehalt wird in der Literatur empfohlen, Kobalt im Konzentrationsbereich von 0,15 bis 0,5 Masse-% hinzu zu legieren [Car88, Fac03, Gal87, Ott97a, Ott02, San91].

In solch komplex aufgebauten Systemen können die Eigenschaften aus Phasendiagrammen kaum noch theoretisch abgeleitet werden. Die Werkstoffe wurden daher üblicherweise an Versuchslegierungen optimiert [EDE01].

2.4.3 Verfestigungsmechanismen

Die mechanischen Eigenschaften der metallischen vielkristallinen Werkstoffe können mittels unterschiedlicher Maßnahmen optimiert werden. Durch das Legieren der Schmelze bei der Herstellung des Werkstoffes, durch dessen plastische Deformation oder durch gezielte Herstellbedingungen können verschiedene Verfestigungsmechanismen aktiviert werden, die zur Festigkeitssteigerung des Werkstoffes führen [Arg69, Haa96, Hon84]. Die Verfestigungsmechanismen werden bei der Wechselwirkung von Gleitversetzungen mit Versetzungen [SchW03], Korngrenzen [Hal51, PetN53], gelösten Fremdatomen [SchW03] sowie Teilchen bzw. Ausscheidungen oder Phasen [Wil11, Mer19] wirksam. Im Folgenden werden die einzelnen Verfestigungsmechanismen erläutert.

Der Werkstoffwiderstandsanteil R_{VERS} repräsentiert den Mechanismus der **Versetzungsverfestigung** und wird durch Gleichung 2.1 beschrieben:

$$R_{VERS} = \alpha_1 \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho} . \quad (2.1)$$

Dieser Mechanismus beruht darauf, dass Gleitversetzungen bei ihrer Bewegung die Eigenspannungsfelder anderer Versetzungen überwinden müssen. Dabei ist α_1 eine Konstante, G der Schubmodul, b der Betrag des Burgervektors und ρ die Versetzungsdichte [SchW03].

Die **Korngrenzenverfestigung** R_{KG} hat ihre Ursache darin, dass Korngrenzen unüberwindbare Hindernisse für die Gleitversetzungen eines Kornes darstellen. Die Korngrenzenverfestigung wird nach der Hall-Petch Beziehung berechnet, welche in Gleichung 2.2 angegeben ist.

$$R_{KG} = k_d \cdot d^{-1/2} \quad (2.2)$$

Dabei ist k_d eine werkstoffabhängige Konstante und d der mittlere Korndurchmesser [Hal51, PetN53].

Die **Mischkristallverfestigung** R_{MK} ist eine Folge der elastischen Wechselwirkung der Gleitversetzungen mit den Legierungsatomen (Fremdatomen), die zur Behinderung der Versetzungsbewegung führt. Die Mischkristallverfestigung wird durch Gleichung 2.3 definiert:

$$R_{MK} = \alpha_2 \cdot G \cdot c^n \quad (2.3)$$

Dabei ist α_2 eine Konstante, c der Fremdatomanteil in Atom-% und $0,5 \leq n \leq 1$ [SchW03].

Die Aushärtung der nichtmetallischen Legierungen wurde zum ersten Mal von Wilm in allgemeiner Form an einer Aluminiumlegierung mit 2 % Kupfergehalt beschrieben [Wil11]. Zu diesem Zeitpunkt war die Ursache der Aushärtung dieser Legierung noch nicht bekannt. Erst 1919 konnten Merica, Waltenberg und Scott die Aushärtung den Ausscheidungseffekten zuordnen [Mer19]. Die **Ausscheidungsverfestigung** (auch Teilchenverfestigung genannt) besteht darin, dass Ausscheidungen bzw. Dispersionen als Hindernisse für die Gleitversetzungen wirksam werden. Trifft eine Gleitversetzung auf eine in der Gleitebene liegende Ausscheidung, so kann diese entweder geschnitten oder umgegangen werden. In beiden Fällen ist ein zusätzlicher Schubspannungsbetrag $\Delta\tau_S$ (Schneidspannung) bzw. $\Delta\tau_U$ (Umgehungsspannung) aufzubringen. Das Schneiden erfolgt bei Ausscheidungen, die kohärent mit der Matrix sind. Für kleine kohärente, kugelförmige Ausscheidungen gilt:

$$R_{AUS,S} = \alpha_3 \cdot \gamma_{eff}^m \cdot \frac{r^m}{l + 2r} \quad (2.4)$$

γ_{eff} ist dabei die beim Schneiden maßgebliche Grenzflächenenergie und α_3 stellt eine Konstante dar. Der Exponent m kann, je nach Anteil und Größe der Ausscheidungen, die Werte 1,5 oder 1,0 annehmen. Der Radius der Ausscheidungen wird als r und der Abstand von zwei Ausscheidungen als l bezeichnet [Mac92].

Die Schneidspannung $\Delta\tau_S$ kann nach Gleichung 2.5, die aus den Arbeiten von Gerold / Haberkorn [GerV66], Brown / Ham [Bro71] und Janson / Melander [Jan78] abgeleitet wurde, ermittelt werden

$$\Delta\tau_S = 4 \cdot G \cdot h^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{f \cdot r}{b} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.5)$$

dabei ist G der Schubmodul, h der Verfestigungsparameter, f der Volumenanteil der Teilchen, r der Teilchenradius und b der Burgersvektor [Rep93]. Der Verfestigungsparameter h ist von der Art der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Ausscheidungen abhängig. Die folgenden Mechanismen werden dabei erörtert:

- Kohärenzspannungsverfestigung:

$$h \sim \varepsilon = \frac{|a_M - a_T|}{a_M}, \text{ basierend auf der relativen Gitterkonstantendifferenz (Fehlpassung der Ausscheidungen),}$$

- Modulverfestigung:

$$h \sim \frac{|G_M - G_T|}{G_M}, \text{ basierend auf der relativen Schubmoduldifferenz,}$$

- Stapelfehlerverfestigung:

$$h \sim |\gamma_{SF,M} - \gamma_{SF,T}|, \text{ basierend auf der Stapelfehlerenergiedifferenz,}$$

- Ordnungsverfestigung:

$$h \sim \gamma_{APG}, \text{ basierend auf der Antiphasengrenzenergie,}$$

- Chemische Verfestigung:

Basierend auf der Schaffung neuer Grenzflächen beim Abscheren mit $F_G = 2 \cdot \gamma \cdot b$ [Rep93, Vöh02].

Der Umgehungsprozess erfolgt bei inkohärenten bzw. teilkohärenten Ausscheidungen, in die Versetzungen nicht eindringen können, da keine Gleitebene vom Matrixgitter her durch sie hindurchgeht. Auch die hinreichend großen kohärenten Ausscheidungen, für

die $\Delta\tau_S > \Delta\tau_U$ gilt, werden umgegangen. Der Mechanismus zur Umgehung von Teilchen wird als Orowan-Mechanismus [Oro47, Oro48] bezeichnet. Dabei ist der Widerstand

$$R_{AUS,U} = \alpha_4 \cdot \frac{G \cdot b}{l} \cdot \ln \frac{r}{b} \quad (2.6)$$

zu überwinden. Für die Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$ gilt nach Gleichung 2.7:

$$\Delta\tau_U = 0,8 \cdot \frac{G \cdot b}{r} \sqrt{f} \quad [\text{Hul01}]. \quad (2.7)$$

Die Beschreibung der einzelnen Parameter kann der Gleichung 2.5 entnommen werden.

Ist $\Delta\tau_S > \Delta\tau_U$, so werden die Gleitversetzungen die Ausscheidungen umgehen. Wie Abbildung 2.18 entnommen werden kann, wird für $\Delta\tau_U > \Delta\tau_S$ jedoch der Schneidmechanismus wirksam.

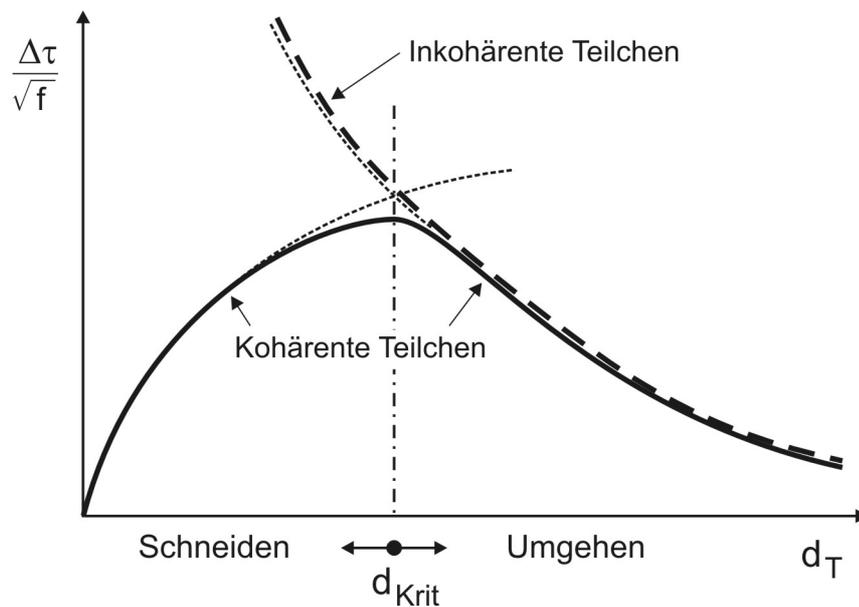


Abbildung 2.18: Einfluss des Teilchendurchmessers auf die Schneid- und Umgehungsspannung von Teilchen; $\Delta\tau$ = Schubspannung, f = Volumenanteil der Teilchen [nach Vöh02]

Ein Übergang zwischen den beiden Mechanismen findet beim Erreichen des sogenannten kritischen Teilchendurchmessers $d_{T,krit}$ statt. Dieser wird mit Hilfe der Gleichungen 2.5 und 2.7 für $\Delta\tau_S = \Delta\tau_U$ wie folgt ermittelt:

$$d_{T,krit} \sim \frac{G \cdot b^2}{h}. \quad (2.8)$$

Ob ein Teilchen umgegangen oder geschnitten wird ist demnach vom Verfestigungsparameter h abhängig. Mit wachsendem h wird der Übergang vom Schneidprozess zum Umgehungsprozess zu kleineren Teilchendurchmessern verschoben.

Bei gleichzeitigem Auftreten verschiedenartiger Verfestigungsmechanismen kann in den meisten Fällen die sich einstellende Fließspannung aufgrund des Prinzips der Additivität der Grundfestigkeit des Werkstoffs mit den jeweiligen Werkstoffwiderstandsanteilen abgeschätzt werden [Got98, Mac92, Vöh02].

Der Mechanismus der Ausscheidungsverfestigung spielt beim Einstellen der geeigneten mechanischen Eigenschaften der AuAgCu-Legierungen die grundlegende Rolle. Durch die Ausscheidungsvorgänge ist es möglich, die Legierungen zusätzlich zur Härtung, die durch die Legierungsbildung und die Kaltverformung erzielbar ist, durch eine Wärmebehandlung auszuhärten. Außer den mechanischen müssen Dentallegierungen weitere Eigenschaften wie Korrosions- und Anlaufbeständigkeit in der Mundhöhle und Biokompatibilität aufweisen und zusätzlich den ästhetischen Anforderungen entsprechen. Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit dentaler Legierungen und an das gesamte Spektrum mechanischer Eigenschaften sind in nationalen und internationalen Normen festgelegt, z.B. DIN 13 906, ISO 1562. Verfahren für die biologische Prüfung von Legierungen sind z.B. in ISO 7405 beschrieben. Bei den auf dem ternären System AuAgCu basierenden Schmucklegierungen spielt außer den mechanischen und chemischen Eigenschaften auch die Möglichkeit der Farbeinstellung der Legierungen eine Rolle. Die unterschiedlichen Farben werden durch die unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen erreicht. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben, spielen für alle AuAgCu-Legierungen sowohl eine gute Schmelz- und Gießbarkeit als auch Verarbeitbarkeit und die Möglichkeit einer Nachbearbeitung eine wesentliche Rolle [EDE01].

2.5 Röntgenographische Analysen mit hoher lateraler Auflösung

Übliche Messverfahren zur Erfassung von Eigenspannungszuständen, wie z.B. das $\sin^2\psi$ -Verfahren [Mac61], stoßen bei Erhöhung der Ortsauflösung auf der Probenoberfläche rasch an ihre Grenzen, wenn die Anzahl der reflektierender Kristallite in dem bestrahlten Bereich für eine statistische Auswertung nicht mehr ausreicht. Daher muss bei Messungen mit höherer Ortsauflösung die Analyse einzelner Kristallite erfolgen. Die für die Einkristallanalyse entwickelten Methoden sind in [ReiW97] zusammengefasst und ermöglichen in grobkristallinen Werkstoffen eine Ortsauflösung von bis zu 40 μm . Im Folgenden wird auf die einzelnen Techniken, die das Erreichen der hohen lateralen Auflösung sowohl bei Einkristallanalyse als auch bei Messungen an vielkristallinen Werkstoffen ermöglichen, detailliert eingegangen.

Hohe laterale Ortsauflösung kann durch den Einsatz der **Glasmonokapillaren** erreicht werden, die Röntgenstrahlung durch Totalreflexion bündeln. Durch die Entwicklung des kegelförmigen, sich verjüngenden Innenprofils wurden Intensitätsgewinne des Primärstrahls im Vergleich zu herkömmlichen Blendensystemen erreicht [SteE88]. Bei der Verwendung von Glasmonokapillaren ist eine exakte Justierung des Messaufbaus für die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von entscheidender Bedeutung. Der durch den Einsatz der Glasmonokapillare erreichte Intensitätsgewinn ist zwangsläufig mit einer Erhöhung der Strahldivergenz verbunden. Daher müssen beim Messaufbau enge Justiertoleranzen eingehalten werden, die mit dem Durchmesser des Primärstrahls und der Strahldivergenz in Verbindung mit einem notwendigerweise kleinen Abstand zwischen der Probe und der Austrittsöffnung der Glasmonokapillare zusammenhängen [Möl99]. Eine Übersicht über den Einsatz der Glasmonokapillare zur Eigenspannungsanalyse im Mikrobereich an diversen Werkstoffen (z. B. hochreines Eisen, 42CrMo4 oder Al-Si Legierung), ist in [Möl99] dargestellt. Auch für die Eigenspannungsanalysen an einzelnen Körnern (Korngröße von 20 μm) eines Stents (metallisches Gefäßimplantat aus X2CrNiMo 18 5 3) wurden zur Fokussierung des herkömmlichen Röntgenstrahls Glasmonokapillare verwendet [Möl00].

Synchrotronstrahlung bietet aufgrund ihrer hohen Brillanz gegenüber der Strahlung aus Röntgenröhren eine Reihe von Vorteilen, wie insbesondere eine hohe Intensität, die freie Wahl der Wellenlänge durch Monochromatoren sowie eine quasiparallele Strahlgeometrie, welche sich unter Verwendung diverser optischer Elemente (z.B. Linsen oder gebogene Kristalle) auch fokussieren lässt. Dem stehen der große apparative Aufwand und die begrenzte Verfügbarkeit dieser Technik gegenüber.

Orts- und tiefenaufgelöste Eigenspannungsanalysen wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung an PHOTON FACTORY (KEK) in Tsukuba (Japan) am Messplatz 3A von [Yos00] durchgeführt. Dafür wurde ein **Optiksystem**, das aus einem Spiegel als Kollimator, einem doppelten Kristall als Monochromator und einem weiteren, fokussierenden Spiegel besteht, eingesetzt. Die dadurch erreichte vertikale Ortsauflösung beträgt $550\ \mu\text{m}$, die horizontale $1,5\ \text{mm}$. Die Messungen wurden unter konstantem Bragg-Winkel θ_{hkl} durch Variation der Wellenlänge λ durchgeführt.

Eine Weiterentwicklung der einfachen Glasmonokapillare stellen die **Kumakhov Linsen** dar. Solche Linsen werden mit rotationselliptischer oder -paraboloider Innenform als Glasmonokapillare, oder als Bündel gekrümmter Glasmonokapillare mit gleichbleibendem Innendurchmesser hergestellt. Diese Optik ermöglicht es, die quasiparallele Synchrotronstrahlung aus einem zentimeterbreiten Bereich mittels Totalreflexion zu einem konvergenten Strahl fokussiert und somit eine Auflösung von $100\ \mu\text{m}$ erreichen [Kum90a, Kum90b, Kum92].

Eine weitere Entwicklung stellen die **Röntgenlinsen** (compound refractive lenses, **CRL**) dar, die auf der Brechung basieren und zur Fokussierung der Synchrotronstrahlung aus einem bis zu einem Millimeter großen Bereich dienen. Das Problem der Strahlungsabsorption kann durch Einsatz der Werkstoffe mit niedriger Kernladungszahl Z (z.B. Aluminium oder Polymere) behoben werden. Deshalb wurden von [Sni96] die Sammel-Röntgenlinsen in Form quadratischer Aluminiumblöcke entwickelt, in die 30 zylindrische Löcher (Radius jeweils $0,3\ \text{mm}$) in geringen regelmäßigen Abständen in einer Reihe entlang der optischen Achse gebohrt wurden. Jedes Loch stellt eine Einzellinse dar. Da $(1 - \delta)$ kleiner eins ist, muss die Sammel-Röntgenlinse konkav sein (δ - Dekrement des Brechungsindex von Röntgenstrahlung). Eine Sammel-Röntgenlinse besteht somit aus N zylindrischen Einzellinsen, die die Röntgenstrahlung auf eine

Brennweite fokussieren, die im Vergleich zu einer Einzellinse N mal kleiner ist. Die CRL werden im Energiespektrum von 5 keV bis 40 keV eingesetzt und liefern eine Auflösung im Mikrometer- bzw. Submikrometerbereich.

Bragg-Fresnel Optiken wurden von [Sni95] entwickelt und werden am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble eingesetzt. Mit Hilfe dieser Optik wird Synchrotronstrahlung auf einen Brennfleck fokussiert, wodurch eine laterale Auflösung bis zu $0,7 \mu\text{m}$ erreicht werden kann. An einer sogenannten linearen Bragg-Fresnel Linse, die in die Oberfläche eines Kristalls (z.B. Siliziumeinkristall) eingeätzt ist, wird der weiße Synchrotronstrahl gebeugt. Die Bragg-Fresnel Linse basiert auf der Überlagerung einer Bragg-Diffraktion vom Kristall und einer Dispersion durch eine Fresnel-Struktur, die in den Kristall eingeätzt ist. Dadurch wird ein monochromatischer Strahl erzeugt, der auf Grund der Wirkung der Linse zugleich auf einen Linienfokus fokussiert ist. Die gebeugte Intensität wird mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert. Diese Optik ermöglicht Beugungsexperimente mit hoher lateraler Auflösung und wurde von [Bie97, Bie99] zur Untersuchungen von Turbinenschaufeln aus einkristallinen Nickelbasissuperlegierungen eingesetzt.

Des Weiteren kann hohe laterale Auflösung mit Hilfe der sogenannten **Synchrotron-Kossel-Technik**, die ein spezielles röntgenographisches Mikrobeugungsverfahren darstellt, erreicht werden. Für Analysen von einkristallinen Probenbereichen wird hier ein ausgeblendeter Synchrotronstrahl (Durchmesser $< 100 \mu\text{m}$) genutzt. Nur ein geringer Anteil der durch die Synchrotronstrahlung erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung wird an den interferenzfähigen Netzebenen der Einkristalle gemäß der Braggschen Bedingung gebeugt. Diese liegen auf geraden Kreis Kegeln mit dem halben Öffnungswinkel $90^\circ - \theta_{\text{hkl}}$ (θ_{hkl} -Braggwinkel der beugenden Netzebenen) und erzeugen auf einem in Rückstrahlrichtung angeordneten Röntgenfilm bzw. „Imaging Plate“ die sogenannten Kossel-Linien [Kos35]. Die Auswertung der Kossel-Linien ermöglicht z.B. die Präzisionsbestimmung kristallographischer Orientierungen und Gitterkonstanten, Versetzungsdichtebestimmung, Phasenidentifizierung oder Eigenspannungsanalyse im Mikrobereich. Die Synchrotron-Kossel-Technik wurde an HASYLAB/ DESY in Hamburg am Messplatz L optimiert [Ull98].

Von [Chu99] wurde am MHATT-Cat Messplatz 7 des APC (Advanced Photon Source, USA) die **Microbeam Laue-Technik** entwickelt, welche ebenfalls Analysen mit hoher Ortsauflösung ermöglicht. Die Laue-Methode stellt eine Standardtechnik zur Ermittlung der kristallographischen Orientierung von Einkristallen dar. Dabei wird ein feststehender (orientierter) Einkristall mit weißem Röntgenlicht durchstrahlt. Bei größeren oder stark absorbierenden Proben wird eine Rückstrahltechnik bevorzugt. Im kontinuierlichen Spektrum des Primärstrahls gibt es für jede Netzebenenschar mit einem bestimmten Netzebenenabstand d_{hkl} eine passende Wellenlänge λ , die die Bragg'sche Bedingung erfüllt. Die Netzebenenschar reflektiert nur die Wellen der betreffenden Wellenlänge. Die abgebeugte Strahlung erzeugt einen Interferenzreflex (Laue-Reflex), der mit einem Detektor (CCD-Kamera) aufgenommen wird. Auf diese Weise erhält man eine Projektion der Netzebenen eines Kristalls (Laue-Diagramm) aus dem sich die θ_{hkl} Winkel der einzelnen Reflexe bestimmen lassen [Kle90]. Die neue Microbeam Laue-Technik ermöglicht es, mit Hilfe eines speziell für diese Zwecke entwickelten Monochromators für polychromatische Synchrotronstrahlung [Ice00], präzise Messungen der lokalen Dehnungen, Spannungen und Orientierungen in polykristallinen Werkstoffen durchzuführen. Wesentlicher Vorteil des neuen Verfahrens ist die Möglichkeit, die sich überlappenden Laue-Reflexe von mehreren Körnern in einem iterativen automatisierten Prozess zu indizieren. Wird einmal der Laue-Reflex indiziert, kann die Orientierung und die Form der Elementarzelle, bzw. mit Hilfe von Messungen mit einer Energie auch das Volumen der Elementarzelle ermittelt werden. Die somit erhaltenen Parameter der Elementarzelle ermöglichen die Bestimmung des kompletten Dehnungstensors [Chu99, Ice00].

Für die Mikrostruktur- und Eigenspannungsanalyse mit hoher lateraler Auflösung kann das bildgebende Verfahren **MAXIM** (**MA**terials **X**-ray **IM**aging) eingesetzt werden, das am HASYLAB/DESY in Hamburg am Messplatz G3 von Wroblewski entwickelt wurde [Wro98, Wro99, Wro02]. Im Gegensatz zu den Microbeam-Techniken, bei denen die einfallende Strahlung nur auf einen einzigen Probenort fällt, wird bei der MAXIM-Methode eine große Probenfläche ($\sim 1 \text{ cm}^2$) mit einem quasiparallelen Synchrotronstrahl beleuchtet. Der gebeugte Strahl wird durch eine sogenannte Microchannelplate (MCP) geleitet. Die MCP hat eine aktive Fläche eines Hexagons mit 19 mm Abstand zwischen den gegenüber liegenden Seiten und besteht aus einer

zweidimensionalen Anordnung von parallelen röhrenförmigen Kapillaren mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ und einer Länge von 4 mm. Durch diese Anordnung wird die Überlagerung von an verschiedenen Probenorten gebeugten Strahlen verhindert. Dahinter erfasst eine CCD-Kamera die gebeugte Strahlung und liefert so ein Bild, welches das orts aufgelöste Beugungsvermögen der Probe in die durch die Ausrichtung der Röhren vorgegebene Richtung wiedergibt. Dieses Verfahren erlaubt Messungen mit hoher lateraler Auflösung sowohl an Vielkristallen als auch an einzelnen Kristallen. Beispielsweise wurden unter Verwendung der MCP die Oberflächen von Schienen untersucht, an denen durch Analyse der Reflexprofile ein sehr feinkörniger nanokristalliner Martensit nachgewiesen werden konnte [Pyz99, Pyz00]. Des Weiteren wurde die MCP zur Untersuchung von reibrührgeschweißten Blechen eingesetzt und lieferte den Nachweis von feinen Körnern in der Schweißnaht und groben Körnern in der Wärmeeinflusszone [Pyz01]. Mit dem MAXIM Verfahren wurde an zerspanend hergestellten Oberflächen mit einer lateralen Auflösung von $24\ \mu\text{m}$ die Verteilung der lokalen Eigenspannungen bestimmt [Gib01]. Weiterhin wurde das Verfahren zur Eigenspannungsanalyse an den Randzonen von mittels Hochgeschwindigkeitsdrehen hergestellten Bauteilen eingesetzt [Plö02].

3 Versuchswerkstoffe

3.1 Zirkoniumoxid

Für die Untersuchungen standen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumoxid mit 3 Mol-% Y_2O_3 zur Verfügung. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des keramischen Versuchswerkstoffes wurden drei verschiedene Pulver verwendet:

- **Standardpulver**

Das ZrO_2 -Pulver TZ-3YS-E der Firma Tosoh, Japan [TOS06], mit einer Primärpartikelgröße zwischen 0,2 – 0,4 μm ,

- **Nanopulver**

Das Pulver VPH YSZ3 mit einer Primärpartikelgröße von 12 nm,

- **Laserpulver**

Ein laserverdampftes Nanopulver mit einer Primärpartikelgröße zwischen 10 -100 nm (Herstellerangaben) [Mül05a].

Das Nanopulver wurde durch Flammenpyrolyse und das Laserpulver durch Verdampfen des Pulvers in einem CO_2 -Laserstrahl mit anschließender Kondensation und Erstarrung hergestellt. Das Nanopulver wies eine relativ große spezifische Oberfläche von 64,0 m^2/g auf. Dagegen zeigt das Standardpulver einen Wert von 6,3 m^2/g , das Laserpulver lag mit 17,7 m^2/g [Mül05a] dazwischen. Dem Standardpulver wurden 0,25 Masse-% Aluminiumoxid zur Steigerung der Sinteraktivität beigesetzt. Zusätzlich wurde durch Zugabe von Al_2O_3 die Alterungsbeständigkeit des Zirkoniumpulvers verbessert [HirM92]. Ausgewählte Eigenschaften des Standardpulvers TZ-3YS-E aus dem Datenblatt der Fa. Tosoh [TOS06] sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Eigenschaften des Standardpulvers TZ-3YS-E [TOS06]

ZrO₂ – Pulver TZ-3YS-E (Standardpulver)					
Charakteristika des Pulvers			Typische Eigenschaften des gesinterten Körpers		
Y₂O₃ [Mol-%]	Spezifische Oberfläche [m²/g]	Form	Dichte [g/cm³]	Biegefestigkeit bei Raumtemperatur [MPa]⁽¹⁾	Härte [HV10]⁽²⁾
3	7 ± 2	Granulat	6,05	1200	1250
Legende: (¹) JIS R1601 (3-Punkt-Biegeversuch) (²) JIS R1610 (Kraft: 98,07 N)					

3.2 Stablor[®] G

Die in dieser Arbeit untersuchte kommerziell erhältliche Dentallegierung Au58Ag23Cu12Pd5 (Herstellerbezeichnung: Stablor[®] G) weist einen Feingehalt von 585 ‰ aus und gehört somit zu der Gruppe der 14-karatigen goldgelben Legierungen. Diese werden in der Literatur auch als Legierungen mit reduziertem Gold- bzw. Edelmetallgehalt bezeichnet. Dieser Legierungstyp wurde in den Jahren 1930 bis 1935 entwickelt und in den Nachkriegsjahren, ab etwa 1950, durch kornverfeinernde Zusätze verbessert. Im Zuge des Kostendämpfungsgesetzes im Jahr 1982 wurden diese bereits bekannten Legierungen als Regelversorgung eingeführt und an die gestiegenen Anforderungen angepasst [EDE01, Wag80].

Für die Untersuchungen standen Mikrobiegebalken und Mikrozugproben aus der Legierung Stablor[®] G zur Verfügung. Die exakte chemische Zusammensetzung der Legierung ist Tabelle 3.2 zu entnehmen. Ausgewählte Eigenschaften dieser Legierung aus dem Datenblatt der Fa. Degussa Dental GmbH sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung von Stabilor[®] G in Masse- und Atom-%
(Datenblatt – Degussa Dental GmbH)

Element	Au	Ag	Cu	Pd	Zn	Pt	Ir
Masse-%	58,0	23,3	12,0	5,5	1,0	0,1	0,1
Atom-%	38,4	28,2	24,6	6,7	2,0	0,1	0,1

Tabelle 3.3: Eigenschaften von Stabilor[®] G (Datenblatt – Degussa Dental GmbH)

Stabilor [®] G, goldreduzierte Legierung								
Schmelzintervall [°C]	Vorwärmtemp. der Gießformen [°C]	Gießtemp. [°C]	Zustand	Vickershärte HV5	0,2 %-Dehngrenze [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Dichte [g/cm ³]
860-940	700	1000-1100	w	170	400	510	33	13,9
			a	275	830	890	6	
			g	275	-	-	-	

Legende: Messungen an Proben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Messstreckenlänge von 15 mm:
w – weich (15 min/ 750°C)
a – ausgehärtet (w + 15 min/ 400°C)
g – erreichbare Härte durch Abkühlen in der Gießform

4 Herstellungsverfahren

4.1 Druckloses Heißgießen

Die Mikrobiegebalken und Mikrozahnräder mit unterschiedlichen Pulvermischungen und Pulverfüllgraden wurden im Rahmen einer indirekten Rapid Prototyping Prozesskette [BauW02, BauW05, Kni03a, Kni03b] im Teilprojekt A3 des SFB 499 am Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellt. Die einzelnen Schritte werden anhand der Herstellung von Mikrobiegebalken im Folgenden detailliert beschrieben.

Für die Präparation des Feedstocks wurde ein kommerziell erhältliches Bindersystem auf Paraffinbasis verwendet, in dem bereits ein nicht näher spezifizierter Dispergator enthalten ist (Siliplast LP65, Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, Deutschland). Nach dem Trocknen (300°C/ 2 h) wurde das ZrO₂-Pulver bis zu einem Füllgrad von 45 bzw. 52 Vol.-% bei einer Temperatur von 95°C zum flüssigen Binder hinzugefügt und anschließend für eine Stunde in einem DissolVERRührer (VMA Getzmann, Reichshof, Deutschland) unter Vakuum homogenisiert. Um die Fließfähigkeit des Feedstocks aufrecht zu halten, wurde dieser zwischen den Abformungen bei ca. 90°C aufbewahrt.

Für die Untersuchungen standen drei unterschiedliche Feedstocks zur Verfügung. Der erste Feedstock bestand aus dem Standardpulver (TZ-3YS-E) mit einem Feststoffgehalt von 52 Vol.-%. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche des Nanopulvers VPH YSZ3 (siehe Kapitel 3.1, [Mül05a]) war es nicht möglich, einen Feedstock mit ausreichend hohem Feststoffgehalt ausschließlich aus diesem Pulver herzustellen. Deshalb wurden bei dem zweiten Feedstock 43,3 Vol.-% des Standardpulvers mit 8,7 Vol.-% des Nanopulvers vermischt. Der dritte Feedstock besaß einen Feststoffgehalt von 45 Vol.-%, der in Form des Laserpulvers eingebracht wurde [Mül05a, Mül05b]. Auf die mit dem Feststoffgehalt verbundene Scherviskositäts- und Fließgrenzenproblematik wird im Kapitel 6.4 eingegangen.

Im nächsten Schritt erfolgte die Abformung. Der aufgeheizte Feedstock wurde in eine auf 90°C erwärmte Silikonform drucklos manuell heißgegossen und unter Vakuum gerüttelt, um mögliche Luftbläschen auszutreiben. Nach dem Abkühlen der Masse wurde der entstandene Grünling manuell aus der Silikonform entfernt. Der Grünling entsprach einem sogenannten Mikrobiegebalken-Array, in dem sich im Idealfall 15 x 15 Mikrobiegebalken mit einer Abmessung von 250 x 250 x 1500 μm^3 befanden.

Anschließend wurde der Grünling auf einem saugfähigen keramischen Vlies in einem Ofen unter Luftatmosphäre stufenweise entbindert. Bei der sogenannten Standardentbinderung wurde der Grünling mit einer Aufheizrate von 1 K/ min auf 150°C aufgeheizt. Im Folgenden wurde die Temperatur mit 0,25 K/min auf 240°C und danach mit 0,5 K/ min um weitere 160°C auf 400°C erhöht. Nach einer Haltezeit von 10 min bei dieser Temperatur wurde der so entstandene Braunling mit einer Abkühlrate von ca. 20 K/ min an Luft abgekühlt. Zusätzlich wurden zwei Entbinderungsvariationen durchgeführt, um den Einfluss dieses Prozesses auf die Eigenschaften der Mikrobiegebalken zu untersuchen. Bei Variante 1 wurde eine zusätzliche Haltezeit von 300 min bei 180°C und bei Variante 2 wurden zusätzliche Haltezeiten von 150 min bei 180°C und bei 250°C eingefügt.

Nach der Entbinderung wurde der Braunling in einem Kammerofen in Luftatmosphäre bei unterschiedlichen Bedingungen gesintert. Beim Sinterprozess wurde der Braunling mit einer Aufheizrate von 3 K/ min auf die entsprechende Sintertemperatur aufgeheizt, die 60 bzw. 120 min gehalten wurde. Die Abkühlung erfolgte im Kammerofen mit einer Abkühlrate von 10 K/ min. Die lineare Schwindung beim Sinterprozess betrug ca. 20 % und die Mikrobiegebalken hatten eine Abmessung von 200 x 200 x 1200 μm^2 (siehe Abbildung 4.1). Abschließend folgte eine manuelle Vereinzelung der Mikrobiegebalken von der Substratplatte.

Alle untersuchten Chargen sind mit den zugehörigen Herstellparametern in Tabelle 6.1 des Kapitels 6 detailliert aufgelistet.

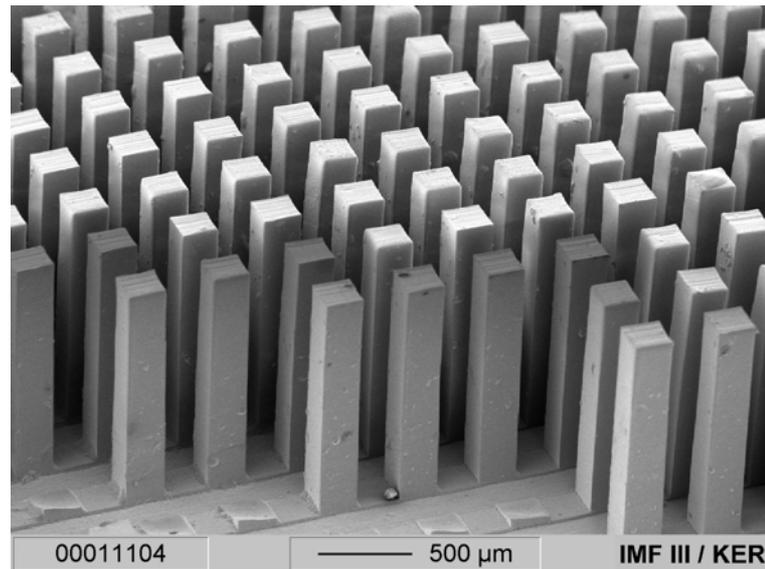


Abbildung 4.1: Gesintertes Mikrobiegebalken-Array [Kas06]

4.2 Mikroguss

Die Mikrogussproben wurden im Rahmen des SFB 499 im Teilprojekt C2 am Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellt. Für das Mikrogussverfahren wurden durch Mikrofräsen Formeinsätze aus Messing hergestellt [SchJ01, SchJ02]. Aus diesen wurden durch Spritzgießen Modelle aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gefertigt, die in Handarbeit zu Gussbäumchen montiert und mit einem Angussystem aus Wachs versehen wurden. Somit gefertigte Modelle wurden danach in eine keramische Einbettmasse unter Vakuum gegeben. Der Einbettprozess wurde durch leichte Vibrationen unterstützt um eine optimale Abformung der Modelle zu erreichen. Als Einbettmasse wurde die kommerziell erhältliche phosphatgebundene Einbettmasse Deguvest[®] CF von Fa. Degussa verwendet. Innerhalb des SFB 499 wurde im Teilprojekt B1 am Institut für Materialforschung III am Forschungszentrum Karlsruhe zusätzlich eine optimierte gipsgebundene Einbettmasse entwickelt. Diese besteht aus einem Füllstoffanteil von 60 - 80 Masse-% feinkörnigem Quarz (SF 800 und SF 795, Fa. Quarzwerke) und einem entsprechenden Binderanteil aus Hartgips (Fa. Finostone). Diese Einbettmasse lässt sich in einer gut fließenden Konsistenz herstellen, ohne später Trocknungsrisse aufzuweisen [Rat06]. Die Einbettmassen wurden

jeweils mit destilliertem Wasser erst von Hand angemischt und anschließend mit einem kommerziellen Rührgerät (Multivac, Fa. Degussa) unter Vakuum zu einer homogenen Masse verarbeitet.

Während des Ausbrennens der Einbettmasse in Kammeröfen (Fa. Mihm) wurden die Modelle pyrolisiert und eine negative gesinterte Keramikform erzeugt, die anschließend in einem Muffelofen unterschiedlich vorgewärmt wurde. Die weitere Vorgehensweise wurde vom jeweils eingesetzten Verfahren (Vakuumpdruckguss bzw. Schleuderguss) bestimmt [BauG02, BauG04b, BauG05].

4.2.1 Vakuumpdruckguss

Beim Vakuumpdruckguss-Verfahren (VDG) wurde die vorgewärmte Keramikform in die Gussanlage PRESTOMAT compact der Fa. Degussa (Abbildung 4.2) eingesetzt. Danach wurde diese evakuiert und um 180° gedreht, so dass die mittels einer Widerstandsheizung in der Luftatmosphäre erhitzte Schmelze durch die Schwerkraft in die Keramikform floss. Für das Erschmelzen des Stabilor® G wurde ein Graphittiegel verwendet. Der gesamte Vorbereitungsprozess bis zum eigentlichen Gussvorgang nimmt etwa 30 s in Anspruch. Um die Keramikform vollständig füllen zu können, wurde ein Druck von 3 bis 4 bar aufgebracht.



Abbildung 4.2: Vakuumpdruckgussanlage [BauG05]

Nach einem einminütigen Abkühlen, während dessen die Schmelze in den festen Zustand übergang, wurde die Anlage um 180° in die ursprüngliche Position gedreht, die Keramikform herausgenommen und an Luft abgekühlt. Eine schematische Darstellung des Vakuumdruckgussprozesses ist Abbildung 4.3 zu entnehmen.

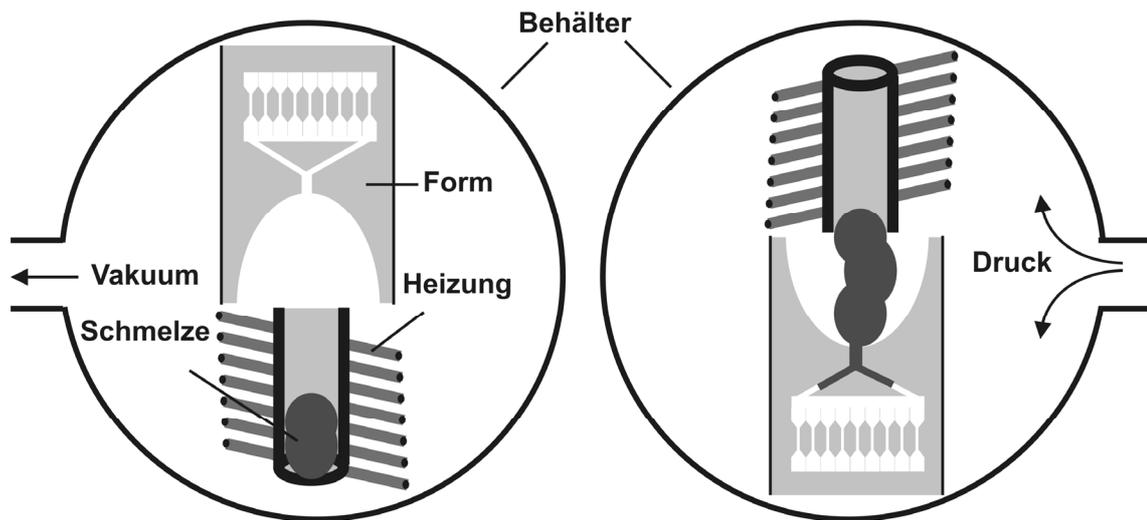


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Vakuumdruckgussprozesses, nach [BauG05]

Nach der Abkühlung wurde das entstandene Gussbäumchen, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, zunächst von Hand durch vorsichtiges Brechen der aus Deguvest[®] C hergestellten Keramikform ausgebettet und mit Flusssäure gereinigt. Im Fall der gipsgebundenen Keramikform wurden die Reste der Einbettmasse mit Wasser und Gipslöser (GO 2011, Fa. Renfert) unter Verwendung von Ultraschall entfernt. Anschließend wurden die Mikroproben manuell mittels einer Schlagschere vereinzelt. Für das Entfernen der Verteilerreste stand eine Präzisionsfräsmaschine zur Verfügung [BauG02, BauG04b, BauG05]. Der Anguss wurde wieder eingeschmolzen und für die Herstellung weiterer Mikroproben verwendet.

Die so entstandenen Mikrobiegebalken hatten einen Querschnitt von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, die Länge betrug $1500\text{-}2000 \mu\text{m}$. Die Mikrozugproben wiesen einen Querschnitt von $130 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$ und eine Länge von $780 \mu\text{m}$ auf.

Alle untersuchten Chargen der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrobiegebalken bzw. Mikrozugproben und deren jeweils eingestellte Vorwärmtemperaturen sind in Tabelle 7.1 bzw. Tabelle 7.2 des Kapitels 7.1 detailliert aufgelistet.

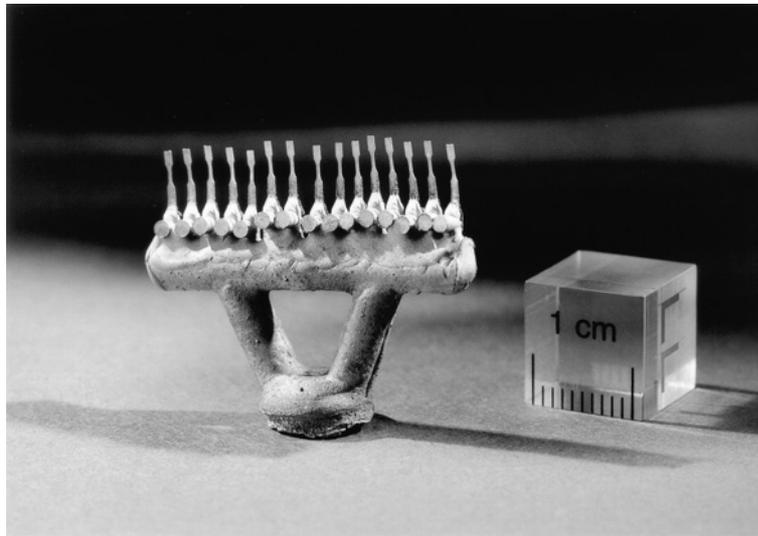


Abbildung 4.4: Gussbäumchen aus Stabilor[®] G [BauG05]

4.2.2 Schleuderguss

Beim Schleuderguss-Verfahren (SG) wurde die vorgewärmte Keramikform in die Gussanlage TICAST SUPER R von Fa. Selec Ltd. (siehe Abbildung 4.5) eingesetzt, die Anlage wurde danach ausgewuchtet und evakuiert. Nachfolgend wurde die gesamte Apparatur mit Argon gespült, um die Schmelze mittels Lichtbogen zwischen einer Wolframkathode und dem Graphittiegel erhitzen zu können. Die Schmelze floss dann durch einen Graphitkanal in die vorgewärmte, mit 3000 U/ min rotierende Keramikform, wobei ein Druck von 20 bis 25 bar erzeugt wurde. Dieser gesamte Vorbereitungsprozess bis zum eigentlichen Gussvorgang dauerte etwa 5 min. Danach wurde die Keramikform herausgenommen und an Luft abgekühlt [BauG02, BauG04b, BauG05].

Die weiteren Schritte waren mit den in Kapitel 4.2.1 für den Vakuumdruckguss beschriebenen identisch.

Analog zu Abbildung 4.3 wird in Abbildung 4.6 eine schematische Darstellung des Schleudergussprozesses gezeigt.

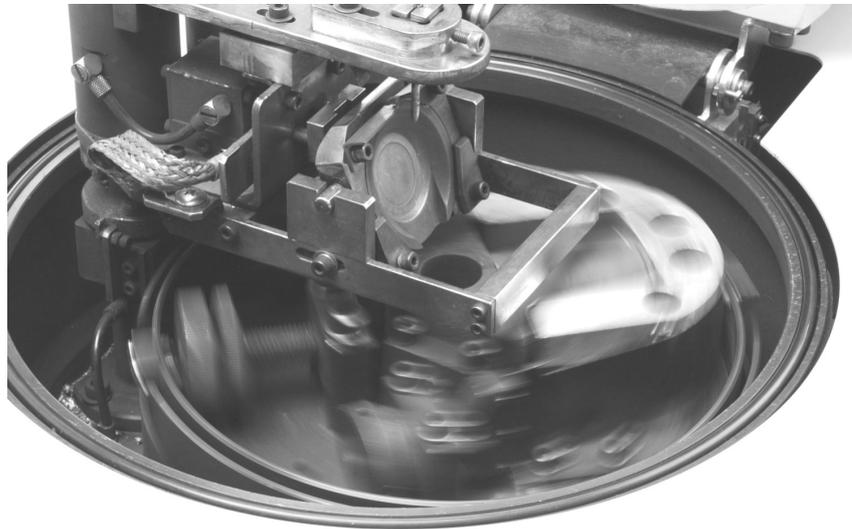


Abbildung 4.5: Schleudergussanlage [BauG05]

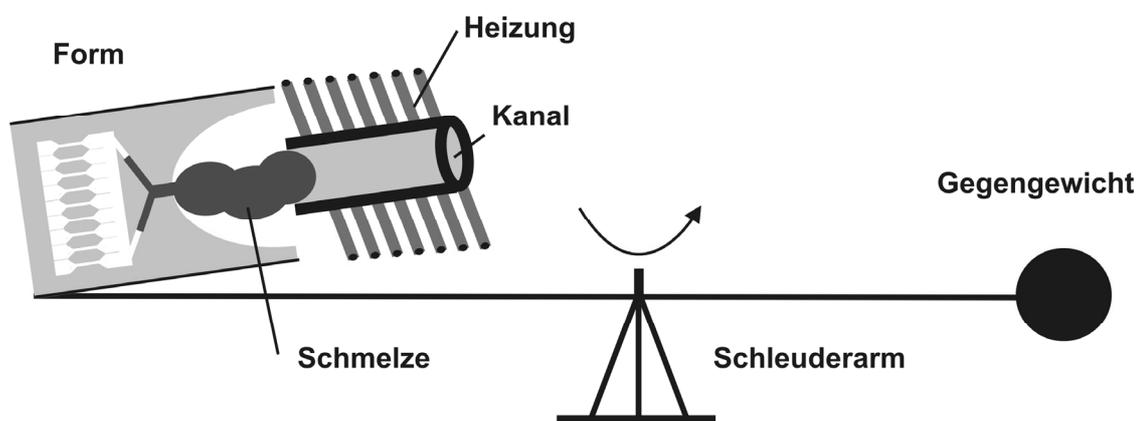


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Schleudergussprozesses, nach [BauG05]

Um die Bildung der Überstruktur, die eine wesentliche Einflussgröße für die Festigkeit dieses Werkstoffes darstellt, detaillierter untersuchen zu können, wurden Mikrozugproben, die durch Schleuderguss bei einer Vorwärmtemperatur $T_v = 1000^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, weiter wärmebehandelt. Um die Mikrozugproben für die Wärmebehandlung handhabbar zu machen, wurden diese in ein evakuiertes Quarzröhrchen eingebracht.

Um das Material zu homogenisieren, wurden die Mikrozugproben bei einer nahe am Schmelzbereich liegenden Temperatur von 800°C fünf Stunden im Vakuumofen geglüht und danach langsam binnen zwei Stunden im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Alle untersuchten Chargen der durch Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben und deren jeweils eingestellten Vorwärmtemperaturen sind in Tabelle 7.4 im Kapitel 7.2.1 detailliert aufgelistet.

5 Versuchseinrichtungen, -durchführungen und – auswertungen

5.1 Röntgenographische Eigenspannungsanalyse (MAXIM-Verfahren)

Die röntgenographischen Eigenspannungsanalysen an den Mikroproben aus ZrO_2 erfolgten am HASYLAB/DESY in Hamburg am Messplatz G3 unter Nutzung von Synchrotronstrahlung. Am Messplatz G3 steht ein 4-Kreisdiffraktometer (siehe Abbildung 5.1 A) zur Verfügung, dessen Probentisch mit einer xyz-Positionierung ausgestattet ist, die in allen Raumrichtungen einen Verfahrweg von 200 mm ermöglicht. Als Detektoren stehen ein CCD-Kamerasystem mit einer sogenannten Microchannel-plate (MCP) und ein Szintillationszähler kombiniert mit einem Sollerkollimator zur Verfügung. Der Szintillationszähler mit dem Sollerkollimator ist ausschließlich für Vorjustagearbeiten notwendig.

Für die Eigenspannungsmessungen wurde das **MAXIM** Verfahren (**MA**terials **X**-ray **IM**aging) eingesetzt [Wro98, Wro99, Wro02, siehe Kapitel 2.5]. Da bei der MAXIM Methode eine große Probenfläche ($\sim 1 \text{ cm}^2$) mit einem quasiparallelen Synchrotronstrahl beleuchtet wird, können wegen der kleinen Probenabmessungen einer Messung gleichzeitig 12 Mikroproben erfasst werden. Der von den Proben gebeugte Strahl wird durch die MCP geleitet und mit einer CCD-Kamera registriert. Eine Messanordnung unter Verwendung von CCD-Kamera und MCP ist in Abbildung 5.1 B dargestellt. Mit dieser Anordnung lassen sich Messungen in der gleichen Art wie mit konventionellen Eigenspannungs- und Texturgoniometern mit Sollerkollimator und Szintillationsdetektor durchführen, mit dem Unterschied, dass man für jeden Raumpunkt des Goniometers nicht nur eine Intensität, sondern eine durch MCP und CCD-Kamera definierte zweidimensionale Matrix aus bis zu einer Million Intensitätswerten erhält. Diese Matrix kann mit Hilfe des MAXIM-Verfahrens als zweidimensionales Beugungsbild, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, wiedergegeben werden.

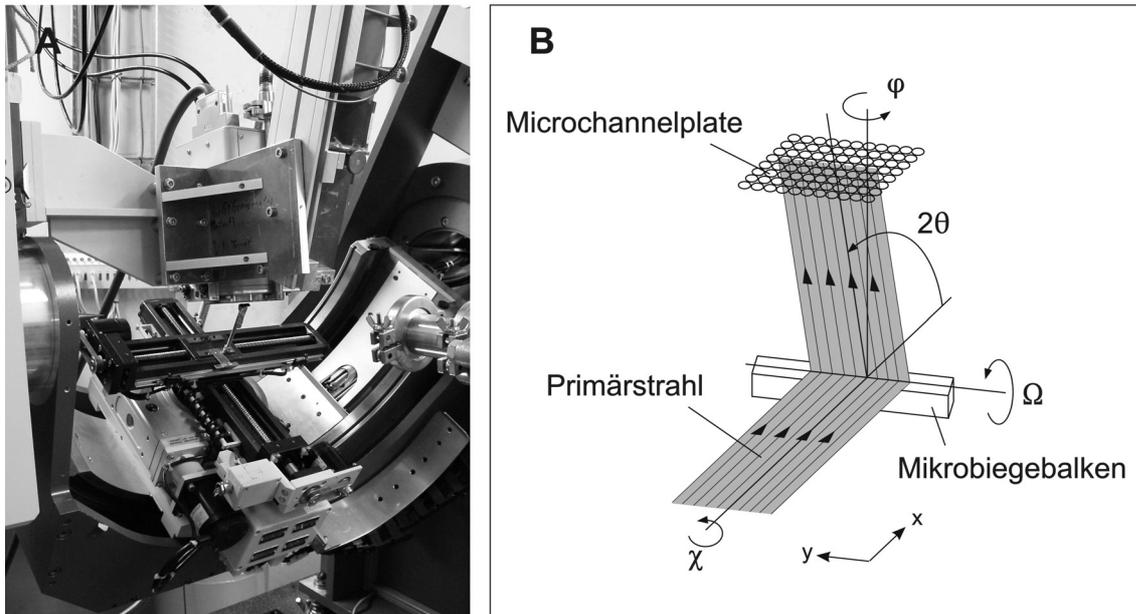


Abbildung 5.1: Messplatz G3 am HASYLAB/DESY in Hamburg (A) und die Messanordnung dieses Messplatzes (B nach [Gib01])

Die maximale laterale Auflösung, die theoretisch mit Hilfe des MAXIM-Verfahrens erreicht werden kann, ist $13 \mu\text{m}$ und entspricht der Größe eines Pixels der CCD-Kamera.

Die Bearbeitung der Messdaten für die Eigenspannungsanalysen wurde mit Hilfe der Software IDL (Interactive Data Language - Fa. Creaso) durchgeführt. Diese Software ermöglicht es, aus den aufgenommenen Bildern die Bestimmung von Intensitäts- 2θ -Verläufen an jedem ausgewählten Probenort für die unterschiedlichen ψ -Kippungen durchzuführen. Damit können die vermessenen $\{313\}$ -Interferenzlinien des ZrO_2 nach dem $\sin^2\psi$ -Verfahren ausgewertet werden [Mac61]. Hierfür wurden der Elastizitätsmodul $E^{\{313\}} = 191.000 \text{ MPa}$ und die Querkontraktionszahl $\nu^{\{313\}} = 0,36$ verwendet. Die Messungen wurden in Ω -Mode bei einer Wellenlänge $\lambda = 0,1544 \text{ nm}$ durchgeführt. Zur hinreichend genauen Auswertung der Interferenzlinien müssen jeweils mindestens zwei Pixel zusammengefasst werden. Zudem ergeben sich durch das Messverfahren Verkippungen der Oberflächennormale gegenüber dem Primärstrahl, die letztlich die erreichbare Ortsauflösung auf $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ beschränken.

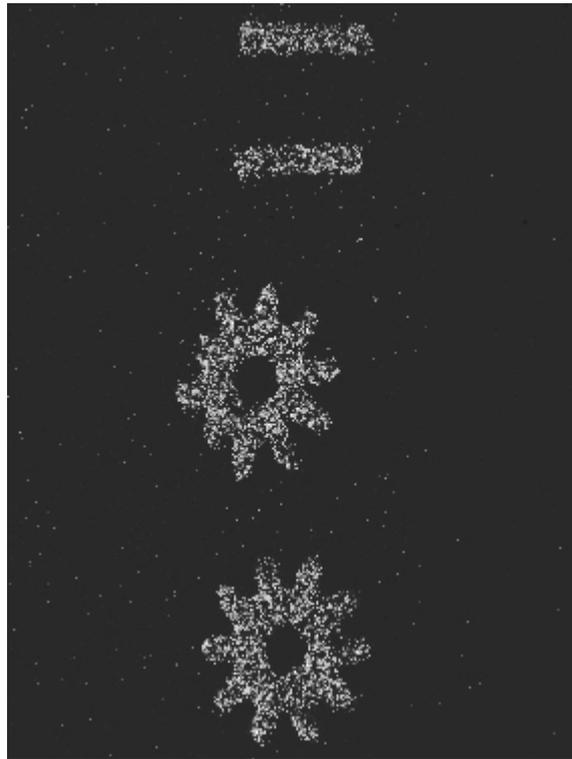


Abbildung 5.2: Mit der MAXIM-Methode aufgenommenes zweidimensionales Beugungsbild von zwei Mikrobiegebalken und zwei Zahnrädern aus ZrO_2 für eine $\Omega/2\theta$ bzw. ψ -Lage

5.2 Gefügeuntersuchungen

Die **lichtmikroskopischen Untersuchungen** erfolgten mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Bauart Leica Aristomet). Hierzu wurden die Mikroproben in Kunstharz eingebettet, geschliffen, poliert und anschließend angeätzt. Die chemische Ätzung erfolgte bei der Dentallegierung Stabilor[®] G durch eine Mischung aus 100 ml H_2O , 100 ml H_2O_2 und 32 g $FeCl_3$.

Für die **rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen** wurde eine Anlage der Bauart Leo Gemini eingesetzt. Die Mikroproben aus ZrO_2 wurden für die Gefügeuntersuchungen thermisch geätzt, wobei ausgehend von Literaturangaben [PetG94] eine optimale Ätztemperatur, die $150^\circ C$ unter der Sintertemperatur liegt, und eine optimale

Ätzdauer von 1h ermittelt wurden. Die ZrO_2 -Mikroproben wurden auf einen Objektträger geklebt, durch Leitsilber kontaktiert und mit einer dünnen Platinschicht besputtert. Die Mikroproben aus Stabilor[®] G wurden für die Gefügeuntersuchungen mit einer dünnen Kohleschicht bedampft.

Die **Bildanalyse** erfolgte mit dem Bildverarbeitungsprogramm a4i Analysis (Fa. Aquinto). Die Korngrößen wurden dabei nach dem Linienschnittverfahren [SchH05] ermittelt. Zur statistischen Absicherung wurden von jeder Mikroprobe mindestens fünf Messfelder ausgewertet. Die Bestimmung der Porosität wurde nach dem Prinzip der Schwellenbinarisierung durchgeführt, wobei ebenfalls mindestens fünf Messfelder herangezogen wurden.

5.3 Mikrostrukturuntersuchungen

Für die **transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen** der Mikroproben aus Stabilor[®] G wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) der Bauart Zeiss EM 912 Omega (mit EDX-Analyse) eingesetzt. Für die Präparation wurde im Rahmen des Teilprojekts in Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) eigens eine spezielle Vorgehensweise entwickelt [Kas05a]. Hierbei wurden die Mikroproben in eine geschlitzte Metallscheibe eingelegt und mit Klebstoff fixiert (Abbildung 5.3 A). Nach dem Aushärten der Klebstoffmasse wurde dieser Verbund auf beiden Seiten bis zu einer Dicke von 120 μm abgeschliffen, mit Diamantpaste bis zu einer Dicke von 10 – 15 μm mechanisch gedimpelt, poliert und abschließend mit Ar^+ Ionen bis zur Elektronentransparenz gedünnt (Abbildung 5.3 B).

Die **Quantifizierung der Ausscheidungsverfestigung** erfolgte mit dem oben erwähnten Bildverarbeitungsprogramm a4i Analysis (Fa. Aquinto). Die transmissionselektronenmikroskopisch aufgenommenen Dunkelfeldbilder wurden nach dem Prinzip der Schwellenbinarisierung ausgewertet. Somit konnten der Volumenanteil und die Abmessungen der Ausscheidungen bestimmt werden.

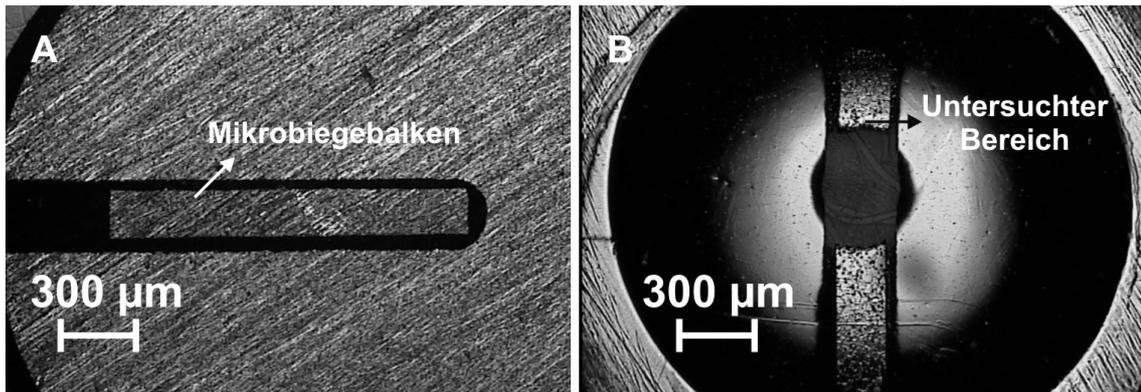


Abbildung 5.3: In einer geschlitzten Metallkreisscheibe fixierter Mikrobiegebalken (A) und für die TEM-Untersuchungen vollständig präparierter Mikrobiegebalken (B) [Kas05a]

5.4 Oberflächentopographieuntersuchungen

Die Messungen der Oberflächentopographie erfolgten optisch mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop (Bauart Nanofocus µSurf). Aus den dreidimensionalen Oberflächenaufnahmen wurden mit Hilfe der Software Mountains Map (Fa. Digital Surf) jeweils x-Profillinien in Probenlängsrichtung entnommen. Aus diesen wurden die Rauheitsparameter R_a , R_z und R_t berechnet und für jede Probe das arithmetische Mittel gebildet.

6 Druckloses Heißgießen von Zirkoniumoxid

Die Herstellparameter und die daraus resultierenden Eigenschaften aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chargen der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken sind Tabelle 6.1 bzw. Tabelle 6.2 zu entnehmen.

Tabelle 6.1: Übersicht über die durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken

Charge	ZrO ₂ -Pulver	Feststoffgehalt [Vol.- %]	Scher-viskosität [Pa·s]	Fließgrenze [Pa]	Entbinderung	Sinterbedingungen [°C/ h]
A	TZ-3YS-E	52	26	226	Standard	1450/ 1
B	TZ-3YS-E	52	26	226	Standard	1450/ 2
C	TZ-3YS-E	52	26	226	Standard	1500/ 1
D	TZ-3YS-E	52	26	226	Variante 1	1500/ 1
E	TZ-3YS-E	52	21	174	Standard	1500/ 1
F	TZ-3YS-E	52	21	174	Standard	1500/ 1
G	TZ-3YS-E	52	21	174	Standard	1500/ 1
H	TZ-3YSE + VPH YSZ3	52 (43,3+8,7)	15	140	Standard	1500/ 1
I	TZ-3YSE + VPH YSZ3	52 (43,3+8,7)	15	140	Standard	1500/ 1
J	nanoskaliges Laserpulver	45	16	72	Variante 2	1400/ 1
K	nanoskaliges Laserpulver	45	16	72	Variante 2	1300/ 2

Legende zur Entbinderung:

Standard:

1K/ min auf 150°C; 0,25K/ min auf 240°C; 0,5K/ min auf 400°C – Haltezeit 10 min

Variante 1:

1K/ min auf 150°C; 0,25K/ min auf 180°C – Haltezeit 300 min; 0,25K/ min auf 240°C; 0,5K/ min auf 400°C – Haltezeit 10 min

Variante 2:

0,5K/ min auf 180°C – Haltezeit 150 min; 0,5K/ min auf 250°C – Haltezeit 150 min; 0,75K/ min auf 400°C – Haltezeit 10 min

Tabelle 6.2: Ermittelte Eigenspannungen (ES) σ_{11} , Korngrößen, Porositäten, Rauheiten Ra, Rz, Kantenradien und charakteristischen Festigkeiten σ_0 der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Charge	ES σ_{11} [MPa]	Korn- größe [μm]	Porosität: Spannbreite/ Mittelwert [%]	Rauheit [μm]		Kanten- radius [μm]	Charakter. Festigkeit σ_0 [MPa]/ m_{korr}
				Ra	Rz		
A	-83 ± 58	0,36	0,4-2,9/ 1,3	0,21 \pm 0,07	1,40 \pm 0,44	5,01 \pm 1,40	1805/ 12,0
B	87 ± 76	0,38	0,5-2,8/ 1,6	0,24 \pm 0,09	1,65 \pm 0,53	4,93 \pm 1,17	1576/ 16,0
C	118 ± 39	0,44	1,3-3,8/ 2,9	0,24 \pm 0,10	1,65 \pm 0,56	6,16 \pm 2,36	1568/ 9,6
D	137 ± 90	0,46	0,2-1,3/ 0,6	0,19 \pm 0,07	1,21 \pm 0,40	9,43 \pm 0,75	2279/ 11,3
E	-98 ± 102	0,46	0,0-2,7/ 0,8	0,17 \pm 0,08	1,25 \pm 0,54	6,32 \pm 1,50	1967/ 9,8
F	-24 ± 55	0,47	0,1-2,8/ 1,6	0,35 \pm 0,08	2,56 \pm 0,48	3,74 \pm 0,84	1417/ 12,3
G	-58 ± 92	0,47	0,0-0,2/ 0,1	0,14 \pm 0,04	0,92 \pm 0,28	12,43 \pm 2,67	2690/ 9,2
H	-46 ± 106	0,44	0,1-0,7/ 0,4	0,21 \pm 0,05	1,40 \pm 0,34	4,65 \pm 0,92	1749/ 16,0
I	-27 ± 77	0,46	0,7-1,8/ 1,1	0,26 \pm 0,09	1,80 \pm 0,62	2,87 \pm 0,35	1588/ 12,1
J	-100 ± 103	0,28*	0,0-0,3/ 0,1	0,19 \pm 0,10	1,33 \pm 0,63	5,31 \pm 1,89	1776/ 6,6
K	-44 ± 91	0,22*	0,0-0,1/ 0,0	0,21 \pm 0,08	1,43 \pm 0,44	9,72 \pm 1,05	1766/ 4,5

Legende: * einzelne große Körner

Die in Tabelle 6.1 dargestellten Herstellparameter wurden im Teilprojekt A3 des SFB 499 ermittelt und in [Kas06], [Mül05a] sowie [Mül05b] publiziert. Die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Angaben zu Kantenradien und mechanischen Eigenschaften (charakteristische Festigkeit σ_0 , korrigierter Weibull-Modul $m_{\text{kor}})$ wurden im Teilprojekt D2 des SFB 499 bestimmt und in [Auh04], [Auh05a], [Auh05b], [Kas04a] sowie [Kas06] veröffentlicht.

6.1 Eigenspannungsanalyse

Für die Eigenspannungsanalyse an heißgegossenen **Mikrobiegebalken** mit Hilfe des MAXIM-Verfahrens (siehe Kapitel 2.5 bzw. 5.1) wurden Interferenzlinien im Bereich $81,24^\circ \leq 2\theta \leq 82,68^\circ$ mit $\Delta 2\theta = 0,016^\circ$ unter neun verschiedenen Distanzwinkeln $8,44^\circ \leq \Omega \leq 40,44^\circ$ ($-32^\circ \leq \psi \leq 0^\circ$) mit $\Delta\Omega = 4^\circ$ aufgenommen. Die Probe, bestehend aus einer Siliziumeinkristallplatte mit aufgeklebten Mikrobiegebalken, wurde anschließend um 180° gedreht. Die Messreihe ($0^\circ \leq \psi \leq 32^\circ$) wurde dann wiederholt, um den zweiten ψ -Ast mit entgegengesetztem Vorzeichen darstellen zu können. Die Interferenzlinien wurden entlang der langen Seite des Mikrobiegebalkens registriert und so gemessene Normalspannungskomponenten als σ_{11} definiert. Für die Auswertung der Eigenspannungen nach $\sin^2\psi$ -Verfahren [Mac61] mit einer lateralen Auflösung von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ wurde der mittlere Bereich des Mikrobiegebalkens herangezogen.

Die gemessenen Eigenspannungswerte liegen im Bereich zwischen $\sigma_{11} = -100 \text{ MPa}$ (Charge J) und $\sigma_{11} = 137 \text{ MPa}$ (Charge D) mit einer maximalen Standardabweichung der Einzelmessungen von $\Delta\sigma_{11} = \pm 106 \text{ MPa}$ (Tabelle 6.2). Die gemessenen Eigenspannungen sind im Vergleich zu den ermittelten charakteristischen Festigkeiten (siehe Tabelle 6.2) vernachlässigbar. Die relativ große Standardabweichung ist methodisch bedingt, da mit der hier gestellten Messaufgabe die Grenzen des MAXIM-Verfahrens erreicht wurden. Durch die hier nötigen Messungen im Ω -Modus wird der zur Eigenspannungsanalyse verfügbare ψ -Bereich auf Werte von $-32 \leq \psi \leq 32^\circ$ reduziert. Verfahrensbedingt wird die Genauigkeit der linearen Regression bei der Auswertung nach dem $\sin^2\psi$ -Methode beeinträchtigt und es kommt zu relativ hohen Standardabweichungen der Eigenspannungsanalysen.

Eigenstressanalysen wurden zusätzlich an im Teilprojekt A3 des SFB 499 heißgegossenen bzw. niederdruckspritzgegossenen **Zahnradern** durchgeführt. Die zugehörigen Herstellbedingungen und Eigenschaften sind Tabelle 6.3 am Ende dieses Abschnitts zu entnehmen. Die Substratplatte wurde im grünen bzw. im gesinterten Zustand durch manuelles Schleifen mit einer Diamantscheibe (Diamantpartikelgröße $100\ \mu\text{m}$) unter Wasserkühlung abgetrennt. Dabei wurde die Probe nach jeder Beseitigung der vorausgegangenen Schleifspuren um 90° gedreht, um einen regelmäßigen Abtrag zu erreichen. Anschließend wurde die abgeschliffene Seite der Zahnradern mit Diamantpaste (Diamantpartikelgröße 1 bis $3\ \mu\text{m}$) in einem ebenfalls ungerichteten Prozess poliert.

Die Parameter der Eigenstressmessung waren bis auf die laterale Auflösung, die bei den Zahnradern $200 \times 150\ \mu\text{m}^2$ entspricht, identisch mit den Messparametern der oben erwähnten Mikrobiegebalkenchargen. Das bei der Eigenstressanalyse verwendete Koordinatensystem ist in Abbildung 6.1 definiert.

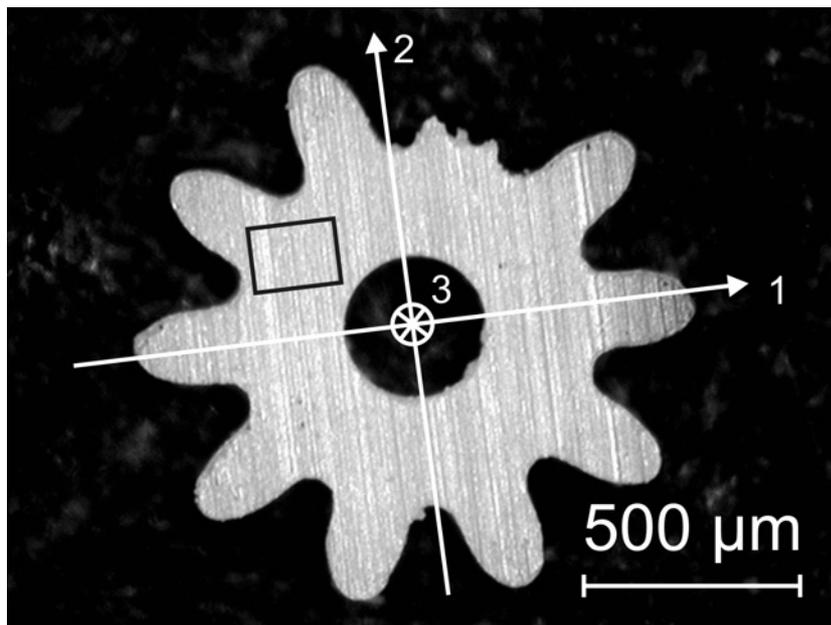


Abbildung 6.1: Heißgegossenes Zahnrad A, nach dem Sintern von der Substratplatte abgeschliffen. Das Rechteck stellt den in der Eigenstressanalyse ausgewerteten Bereich dar.

Die so ermittelten Eigenspannungswerte sind Tabelle 6.4 am Ende dieses Abschnitts zu entnehmen. Für die Auswertung aller Zahnräder wurde jeweils ein Bereich herangezogen, der am Beispiel des Zahnrads A in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Bei diesem Zahnrad wurde die Messung an der geschliffenen Seite in einer Richtung quer zu den letzten sichtbaren Schleifspuren aus zeitlichen Gründen nur unter acht verschiedenen Distanzwinkeln $0^\circ \leq \psi \leq 32^\circ$ durchgeführt, wobei sich ein Eigenspannungswert von $\sigma_{11} = 222 \pm 44$ MPa ergab.

In einer späteren Messkampagne am Synchrotron wurde das Zahnrad wiederholt unter 15 verschiedenen Distanzwinkeln $-32^\circ \leq \psi \leq 32^\circ$ vermessen, was Rückschlüsse auf die Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens zulässt. Die analoge Auswertung des positiven ψ -Astes ($0^\circ \leq \psi \leq 32^\circ$) ergab einen nahezu identischen Eigenspannungswert von $\sigma_{11} = 239 \pm 60$ MPa. In Abbildung 6.2 sind die Positionen der gemessenen Linienlagen 2θ über $\sin^2\psi$ zusammen mit der Ausgleichsgeraden zur Berechnung des Eigenspannungswert σ_{11} aufgetragen.

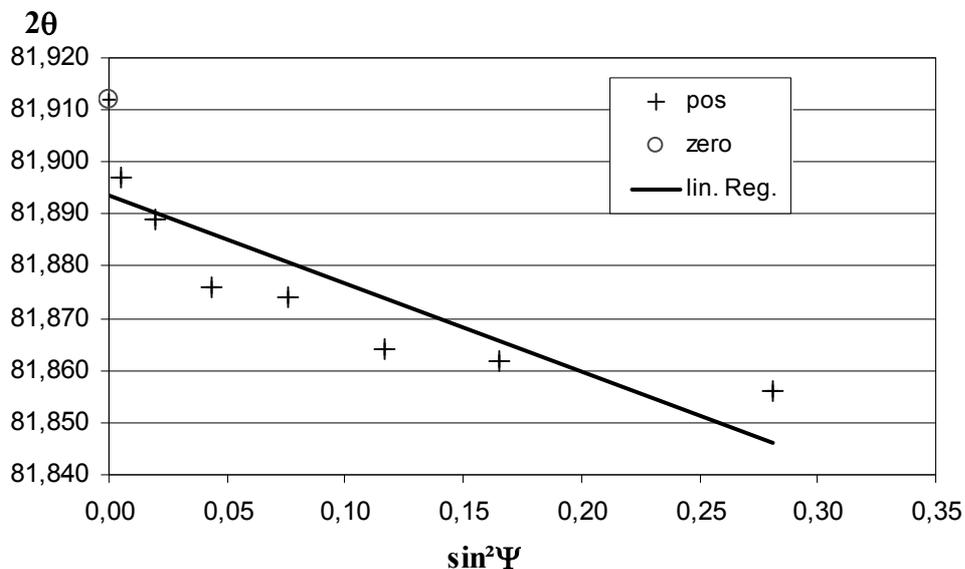


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der unter den positiven ψ -Winkel gemessenen 2θ -Lagen von $\sin^2\psi$ bei der quer zu den letzten sichtbaren Schleifspuren ausgewählten Messstelle der geschliffenen Seite des Zahnrads A

Bei Betrachtung aller sowohl unter negativen als auch positiven ψ -Winkeln gemessenen 2θ -Lagen in Abhängigkeit von $\sin^2\psi$ kann die Existenz der Schubeigenspannungen, die durch das Schleifen hervorgerufen wurden, gezeigt werden (Abbildung 6.3). Die ermittelten Eigenspannungen weisen einen Wert von $\sigma_{11} = 152 \pm 30$ MPa und die Schubeigenspannungen einem Wert von $\sigma_{13} = 35 \pm 7$ MPa auf. Die Einschränkung des ψ -Bereichs auf Werte $|\psi| \leq 32^\circ$ führte dazu, dass die für Schubeigenspannungen typische elliptische Aufspaltung der unter $+\psi$ und $-\psi$ gemessenen 2θ -Linienlagen hier nur unvollständig vorliegt.

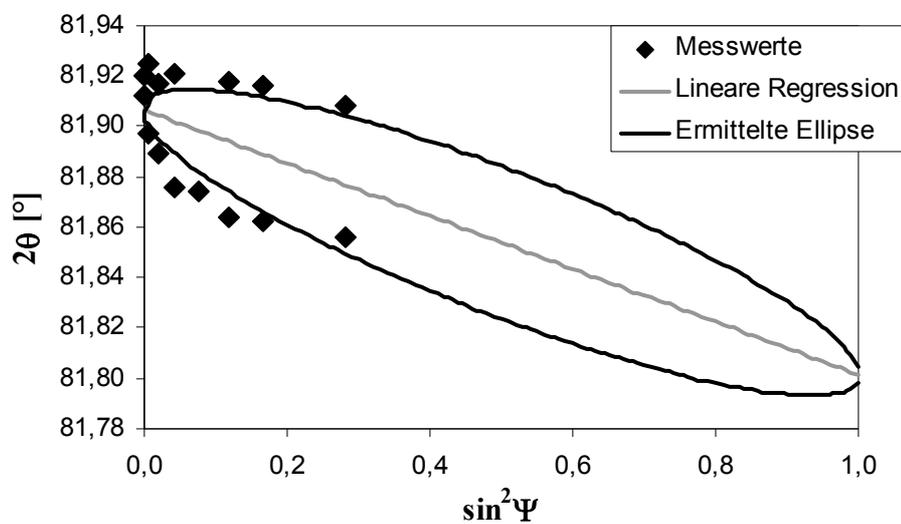


Abbildung 6.3: Durch die Existenz der Schubeigenspannungen hervorgerufene elliptische Aufspaltung der Messwerte bei der quer zu den letzten sichtbaren Schleifspuren ausgewählten Messstelle der geschliffenen Seite des Zahnrads A

Eine solche elliptische Aufspaltung der Messwerte konnte bei Messungen in einer Richtung parallel zu den letzten sichtbaren Schleifspuren nicht festgestellt werden und die Normalspannungskomponente weist einen im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu bei Null liegenden Wert von $\sigma_{22} = 47 \pm 36$ MPa auf (Abbildung 6.4). Schubeigenspannungen wurden nicht nachgewiesen ($\sigma_{23} = 6 \pm 8$ MPa).

Die auf der nicht geschliffenen Seite des Zahnrads B gemessenen Eigenspannungen in einer frei gewählten Richtung zeigen erwartungsgemäß vernachlässigbare Werte von

$\sigma_{ii} = 14 \pm 44$ MPa. Bei den Zahnrädern C und D wurde die Substratplatte im grünen Zustand abgeschliffen. Eventuell vorliegende Schleifeigenspannungen wurden durch den Sinterprozess abgebaut, so dass diese Zahnräder in einer ebenfalls frei gewählten Richtung vernachlässigbare Eigenspannungen von $\sigma_{ii} = 14 \pm 44$ MPa bzw. $\sigma_{ii} = -37 \pm 38$ MPa aufweisen. Die bei den Zahnrädern B, C und D gemessenen Spannungswerte σ_{ii} stellen einen allgemeinen Spannungszustand, bei dem die Normalspannungskomponenten σ_{11} und σ_{22} identisch sind, dar.

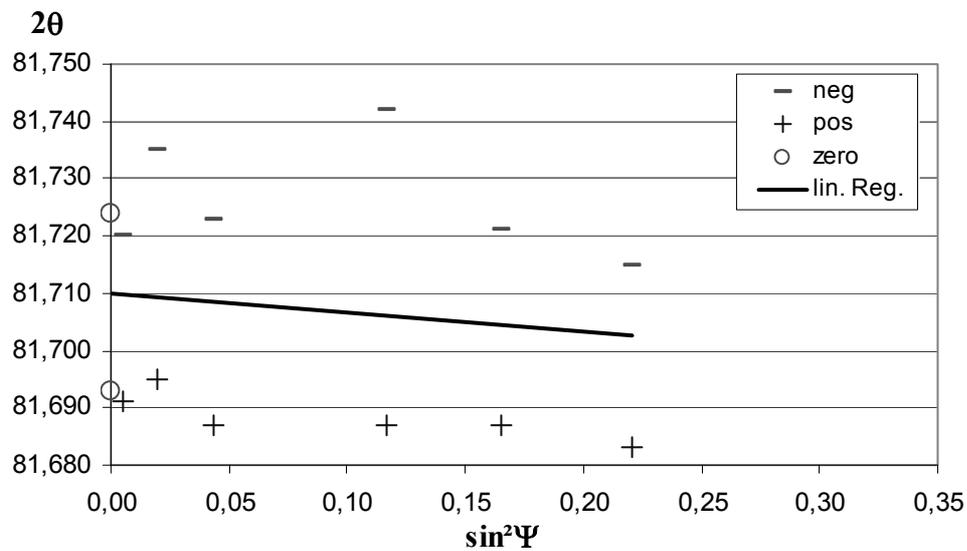


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der 2θ -Lagen von $\sin^2 \psi$ bei der parallel zu den letzten sichtbaren Schleifspuren ausgewählten Messstelle der geschliffenen Seite des Zahnrads A

Tabelle 6.3: Übersicht über die durch druckloses Heißgießen (H) bzw. Niederdruck-spritzgießen (ND) hergestellten Zahnräder

Zahnrad	Prozess/ Einspritzdruck [bar]	ZrO ₂ - Pulver	Feststoff- gehalt [Vol.- %]	Scher- viskosität [Pa's]	Fließ- grenze [Pa]	Entbin- derung	Sintern [°C/ h]
A	H/0	TZ-3YS- E	52	18 - 21	150	Standard	1500/ 1
B							
C	ND/1-2		50	12	240	Variante 1	
D							

Legende zum Entbinderungsprozess:
Standard:
 1K/ min auf 150°C; 0,25K/ min auf 240°C; 0,5K/ min auf 400°C – Haltezeit 10 min
Variante 1:
 1K/ min auf 150°C; 0,25K/ min auf 180°C – Haltezeit 300 min; 0,25K/ min auf 240°C;
 0,5K/ min auf 400°C – Haltezeit 10 min

Tabelle 6.4: Schleifbearbeitung und die ermittelten Eigenspannungswerte ES der heiß-gegossenen bzw. niederdruckspritzgegossenen Zahnradern

Zahnrad	Geschliffen	Gemessen	ES σ_{ii} [MPa]	ES $\sigma_{i,3}$ [MPa]
A	im gesinterten Zustand	geschliffene Seite, quer zu den letzten sichtbaren Schleifspuren	$\sigma_{11} = 152 \pm 30$	$\sigma_{13} = 35 \pm 7$
		geschliffene Seite, parallel zu den letzten sichtbaren Schleifspuren	$\sigma_{22} = 47 \pm 36$	$\sigma_{23} = 6 \pm 8$
B		nicht geschliffene Seite	$14 \pm 44^*$	-
C	im grünen Zustand	geschliffene Seite	$14 \pm 47^*$	-
D		nicht geschliffene Seite	$-37 \pm 38^*$	-

* Allgemeiner Spannungszustand $\sigma_{11} = \sigma_{22}$

6.2 Analyse des Gefüges

Die Chargen A und B (siehe Abbildung 6.5 A und B) weisen wegen der gleichen Sinter-temperatur (1450°C) erwartungsgemäß eine vergleichbare **Korngröße** von 0,36 bzw. 0,38 µm auf. Die Sinterdauer spielt in diesem Fall nur eine sekundäre Rolle und zeigt keinen Einfluss auf die Korngröße. Die bei gleichen Sinterparametern (1500°C/ 1h) hergestellten Chargen C bis G (siehe Abbildung 6.5 C bis G) haben untereinander eine vergleichbare Korngröße im Bereich von 0,44 bis 0,47 µm. In den rasterelektronen-mikroskopisch aufgenommenen Gefügebildern sind vereinzelt dunkle Körner erkennbar (Abbildung 6.5 G). Diese bestehen überwiegend aus Al₂O₃, das als Hilfe zur Steigerung der Sinteraktivität beigesetzt wurde (siehe Kapitel 3.1).

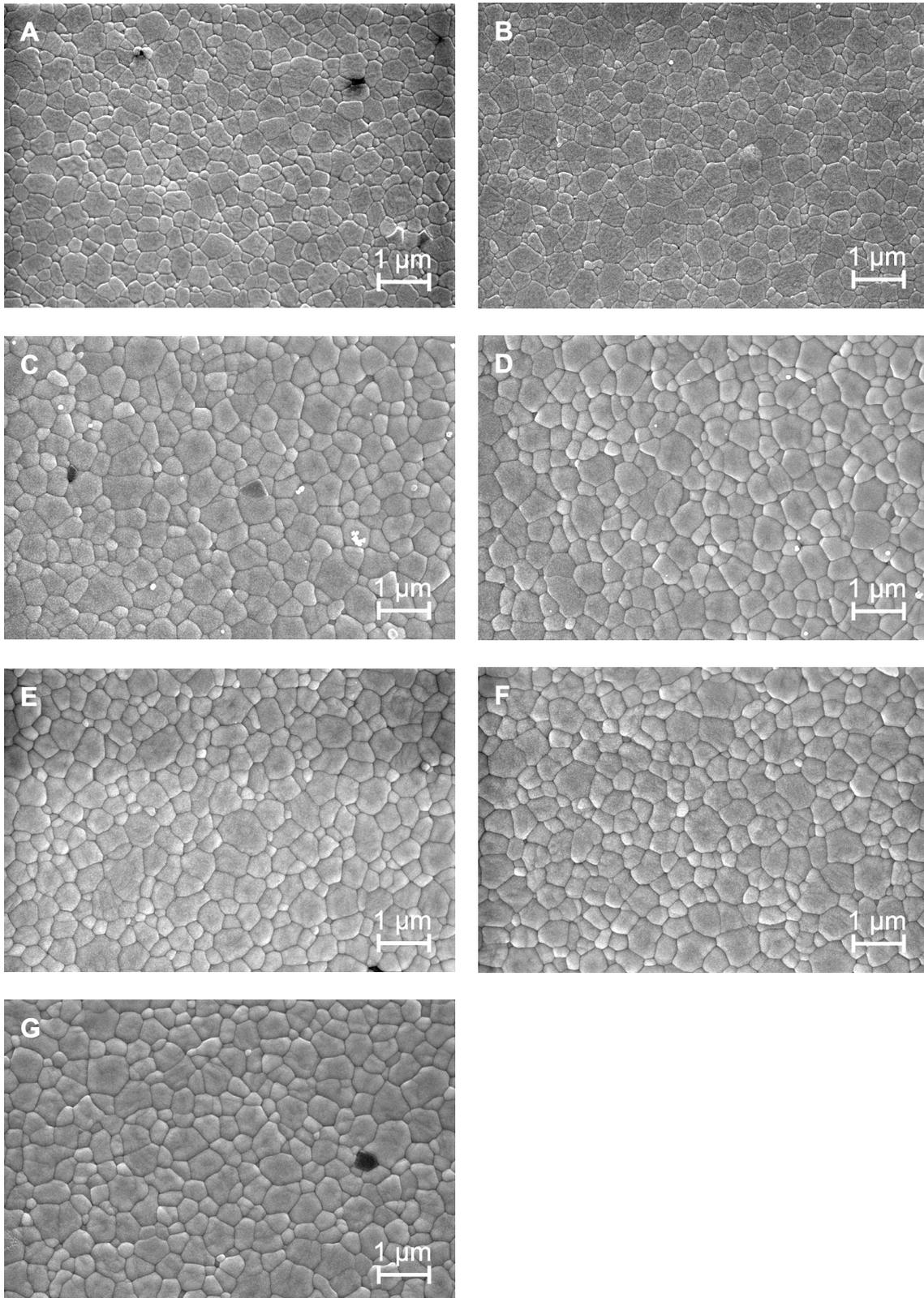


Abbildung 6.5: Gefügebilder der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus Standardpulver (Chargen A bis G)

Bei den Chargen H und I (siehe Abbildung 6.6 H und I), deren Feedstock als zusätzlichen Bestandteil Nanopulver enthielt (siehe Tabelle 6.1), wurde eine Korngröße von 0,44 bzw. 0,46 μm ermittelt. Da diese Chargen bei der gleichen Sintertemperatur wie die Chargen C bis G hergestellt wurden, konnte erwartungsgemäß eine ähnliche Korngröße festgestellt werden. Alle aus dem Standardpulver und aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver hergestellten Chargen (A bis I) zeigen ein sehr homogenes Gefüge.

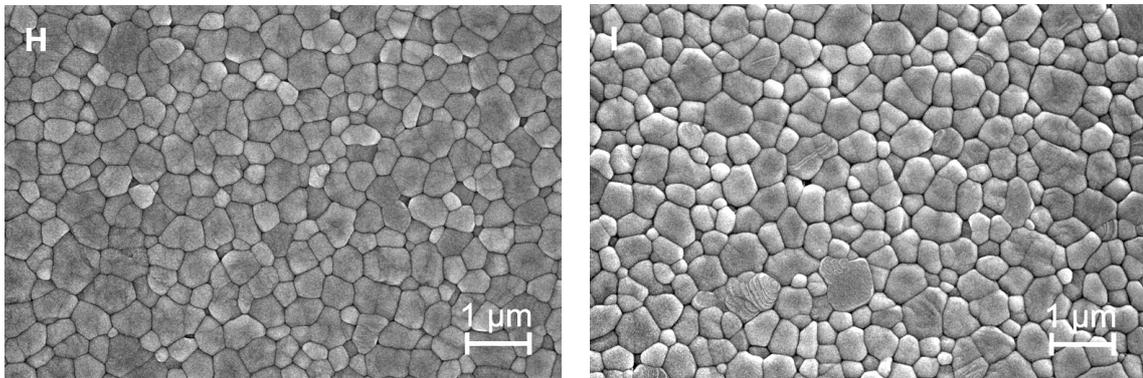


Abbildung 6.6: Gefügebilder der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver (Chargen H und I)

Die Mikrobiegebalken der Charge J wurden aus Laserpulver gefertigt und weisen eine geringe Korngröße von 0,28 μm auf (siehe Abbildung 6.7 J). Zusätzlich wurden im Gefüge einzelne, stark vergrößerte Körner beobachtet, deren mittlerer Durchmesser bei 0,67 μm liegt. Trotz der erhöhten Sinteraktivität des nanoskaligen Laserpulvers, die eine Reduktion der Sintertemperatur auf 1400°C ermöglichte, scheint diese noch zu hoch zu sein, um das erwähnte lokale Kornwachstum zu verhindern. Dieses ist in geringem Maße auch bei Charge K (siehe Abbildung 6.7 K) zu beobachten, die eine Korngröße von 0,22 μm aufweist, wobei hier das Kornwachstum auf die Sinterdauer von zwei Stunden zurückzuführen ist.

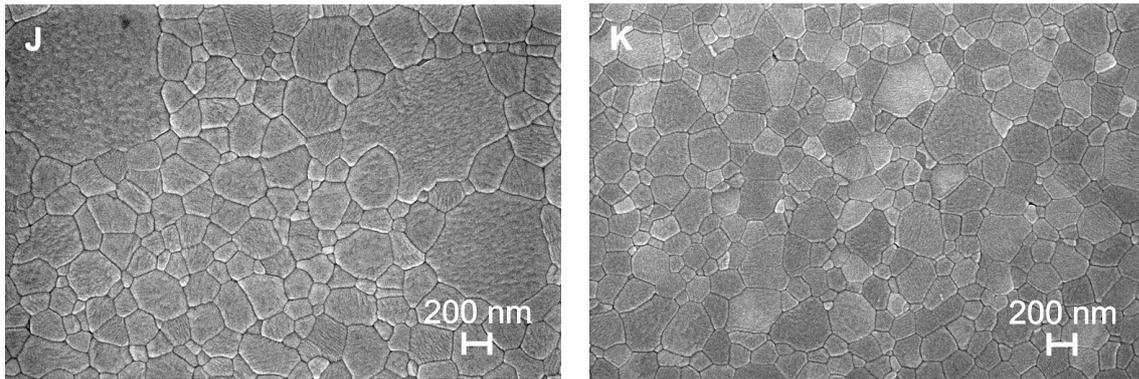


Abbildung 6.7: Gefügebilder der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus Laserpulver (Chargen J und K)

Die Chargen A und B, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, weisen eine **Porosität** von 1,3 bzw. 1,6 % auf. Bei Charge C verursachte die nicht ausreichende Entgasung bei der Evakuierung der mit flüssigem Feedstock gefüllten Silikonform die höchste Porosität (2,9 %) aller hier untersuchten Chargen (siehe Abbildung 6.8 C)

Die bei Charge D eingefügte Haltezeit von 300 min bei einer Temperatur von 180°C (siehe Tabelle 6.1) und die höhere Sintertemperatur im Vergleich zu den Chargen A und B verursachen eine Abnahme der Porosität auf 0,6 %. Während der Entbinderung eingefügte Haltezeiten begünstigen die Entwicklung von Oberflächenspannungen, was zu einer Nivellierung der Porosität führt. Die Reduzierung der Scherviskosität und der Fließgrenze des Feedstocks rufen bei Charge E eine mit der Charge D vergleichbare Porosität von 0,8 % hervor.

Charge F weist im Vergleich zur Charge E eine deutlich höhere Porosität von 1,6 % auf. Die Zunahme der Porosität kann durch die bei dieser Charge zusätzlich eingefügte Lagerung des Feedstocks erklärt werden. Der Feedstock wurde nach seiner Aufbereitung sechs Tage im Wärmeschrank bei einer Temperatur von 85°C, die oberhalb des Binderschmelzpunktes liegt, aufbewahrt. Die relativ niedrige Lagerstabilität des Feedstocks führte zu einer partiellen Segregation des Pulvers und Binders und damit zu einer Heterogenität des Feedstocks, die die oben erwähnte Zunahme der Porosität verursachte.

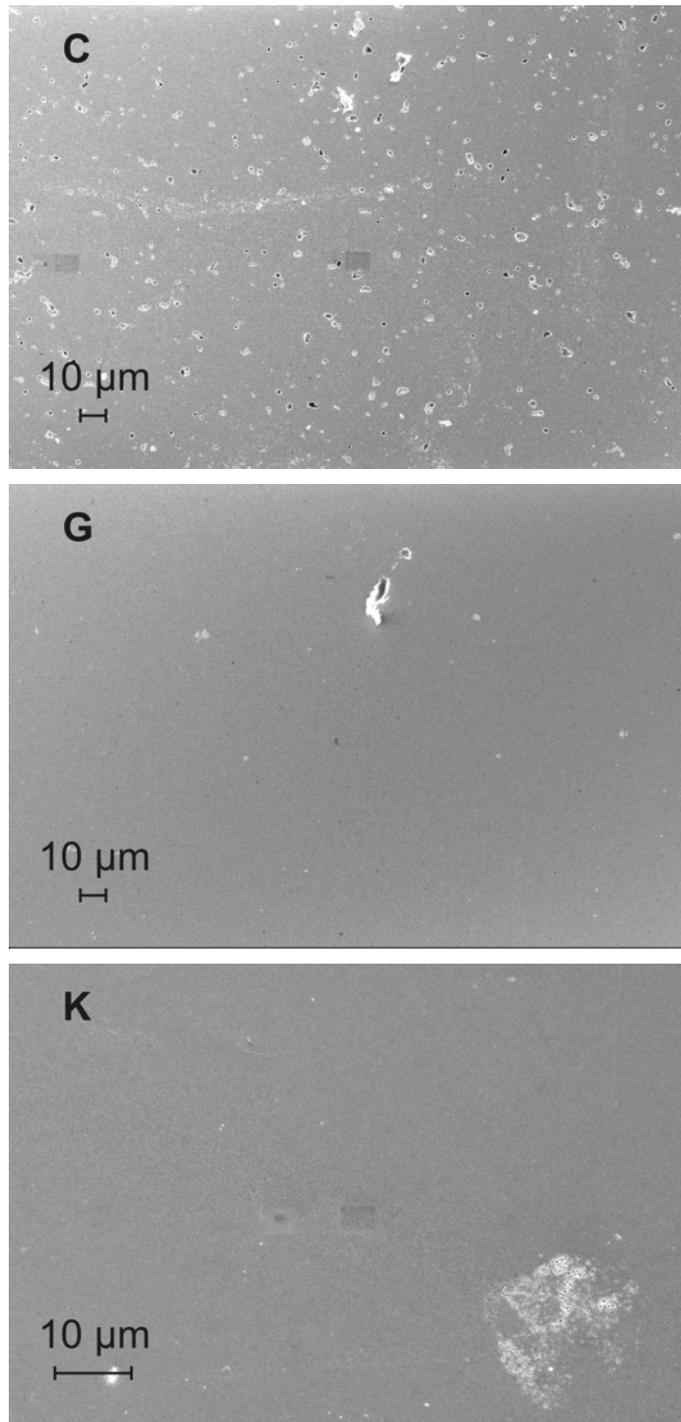


Abbildung 6.8: REM - Übersichtsaufnahmen der Mikrobiegebalken der Chargen C, G und K

Die Mikrobiegebalken der Charge G weisen die niedrigste Porosität (0,1 %) von allen aus Standardpulver hergestellten Chargen auf (siehe Abbildung 6.8 G).

Bei der Charge H, deren Feedstock als zusätzlichen Bestandteil Nanopulver enthielt (siehe Tabelle 6.1), konnte eine vergleichsweise niedrige Porosität von 0,4 % festgestellt werden. Die unter gleichen Bedingungen hergestellte Charge I weist eine deutlich höhere Porosität von 1,1 % auf. Da für die Untersuchungen des Feedstocks, der aus einer Mischung von Standard- und Nanopulver besteht, zu diesem Zeitpunkt noch keine weiteren Vergleichschargen produziert werden konnten, ist der Unterschied in der Porosität der Chargen H und I noch nicht vollständig geklärt.

Bei den Chargen J und K wurde eine deutliche Abnahme der Porosität, die nahezu Null ist, durch die Anwendung des nanokristallinen Laserpulvers mit einer Dichte in Höhe von 100 % der theoretischen Dichte erreicht (siehe Abbildung 6.8 K). Zusätzlich konnte bei diesen Chargen die Anwesenheit der Agglomerate (Abbildung 6.8 K, rechts), die sich schon im Pulver befinden, nachgewiesen werden. Diese können während des Herstellungsprozesses nicht aufgelöst werden und bleiben im Probeninneren eingeschlossen. Wie auch bei den Chargen H und I besteht auch bei den Chargen J und K noch weiterer Forschungsbedarf.

Um den Entbinderungsprozess detaillierter analysieren zu können, wurden zudem einzelne Substratplatten der Mikrobiegebalken-Arrays im Querschliff untersucht. Tendenziell wird beobachtet, dass die Porosität der Substratplatte aus dem Standardpulver erwartungsgemäß von der Oberfläche in Richtung Mitte der Substratplatte steigt (siehe Abbildung 6.9), da dies auch der Richtung, in der die Entbinderung stattfindet, entspricht.

Bei der Substratplatte aus dem Laserpulver wird oberflächennah eine erhöhte Porosität beobachtet. Dieser Effekt ist auf die Problematik des Dispergators zurückzuführen. Der Dispergator im Binder dient zur Benetzung der Pulverpartikel durch den Binder und verhindert zusätzlich deren Agglomeration [Sal07]. Durch die große Oberfläche des nanoskaligen Laserpulvers sind die hier im Binder verwendeten Mengen des Dispergators nicht ausreichend und die Binderschicht trennt sich vom Pulver. Rund um die einzelnen Mikrobiegebalken bildet sich dadurch ein Film aus dem Binder, der sich im Übergang zwischen den einzelnen Mikrobiegebalken und der Substratplatte nach dem Sintern als ein zurückbleibender Porensaum bemerkbar macht (Abbildung 6.10).

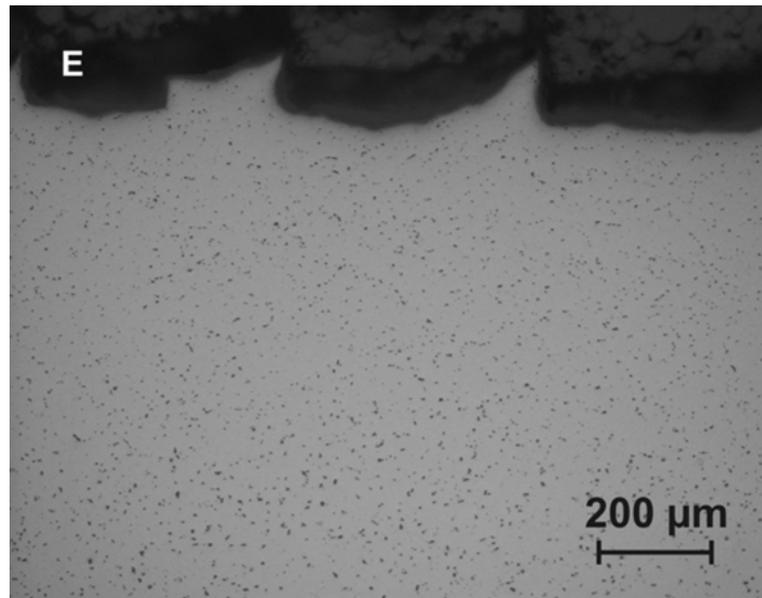


Abbildung 6.9: LIM – Übersichtsaufnahme der Substratplatte aus ZrO_2 -Standardpulver von Charge E im Querschliff

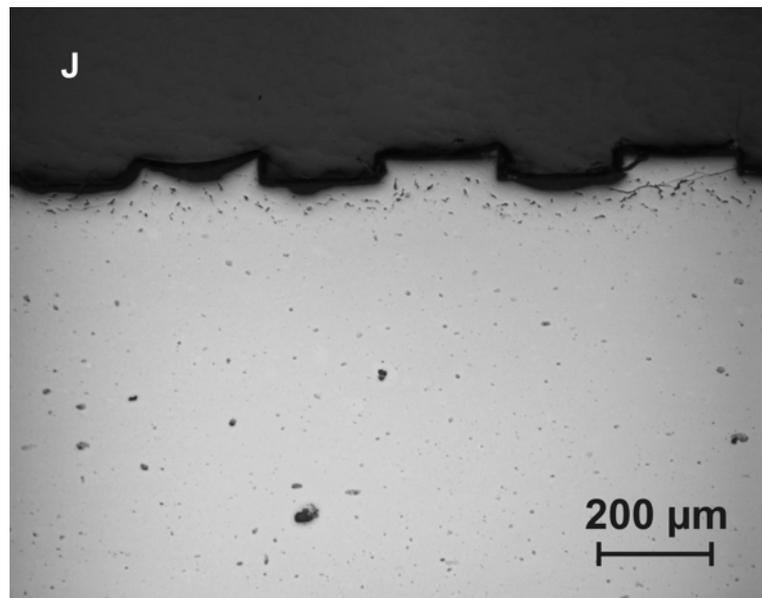


Abbildung 6.10: LIM – Übersichtsaufnahme der Substratplatte aus ZrO_2 -Laserpulver von Charge J im Querschliff

6.3 Analyse der geometrischen und mechanischen Eigenschaften

Die in dieser Arbeit für die Darstellung der Zusammenhänge verwendeten Kantenradien und mechanischen Eigenschaften (charakteristische Festigkeit σ_0 , korrigierter Weibull-Modul $m_{\text{kor}})$ stammen aus den Arbeiten des im SFB 499 parallel laufenden Teilprojekts D2 und wurden in [Auh06] zusammengefasst.

Im Folgenden wird auf die **Rauheit** der untersuchten Mikrobiegebalken eingegangen, wobei nur die R_z -Werte in die Diskussion einbezogen werden. Die R_a -Werte sind Tabelle 6.2 zu entnehmen. Die Chargen A, B und C zeigen trotz der Variation der Sinterbedingungen keine wesentlichen Unterschiede in der ermittelten Rauheit R_z (siehe Abbildung 6.11 A bis C), die sich im Bereich von 1,40 bis 1,65 μm bewegt. Wie bereits diskutiert, führt die Variation der Entbinderungsbedingungen (siehe Tabelle 6.1) bei der Charge D zur Reduktion der Porosität, wobei zusätzlich eine Abnahme der Rauheit R_z auf 1,21 μm beobachtet wird (siehe Abbildung 6.11 D). Charge E weist eine vergleichbare Rauheit R_z von 1,25 μm auf (siehe Abbildung 6.11 E). Wie in Abbildung 6.11 F dargestellt, weisen Mikrobiegebalken der Charge F eine sehr raue Oberfläche mit der höchsten hier gemessenen Rauheit R_z von 2,56 μm auf. Durch die Zwischenlagerung des Feedstocks der Charge F und seine dadurch verursachte Heterogenität wurde, wie bereits diskutiert, sowohl eine erhöhte Porosität (1,6 %) als auch eine sehr hohe Rauheit hervorgerufen. Im Vergleich zur Charge F weist die Charge G eine sehr glatte Oberfläche (siehe Abbildung 6.11 G) mit der niedrigsten Rauheit R_z von 0,92 μm auf.

Die Chargen H und I weisen trotz der identischen Herstellbedingungen unterschiedliche Rauheitswerte R_z von 1,40 bzw. 1,80 μm auf (siehe Abbildung 6.12 H und I). Zu diesen, aus einer Mischung aus Standard- und Nanopulver hergestellten Mikrobiegebalken existieren bis jetzt noch keine weiteren Vergleichschargen. Dadurch kann der Unterschied in der Rauheit und der Porosität der Chargen H und I noch nicht vollständig geklärt werden.

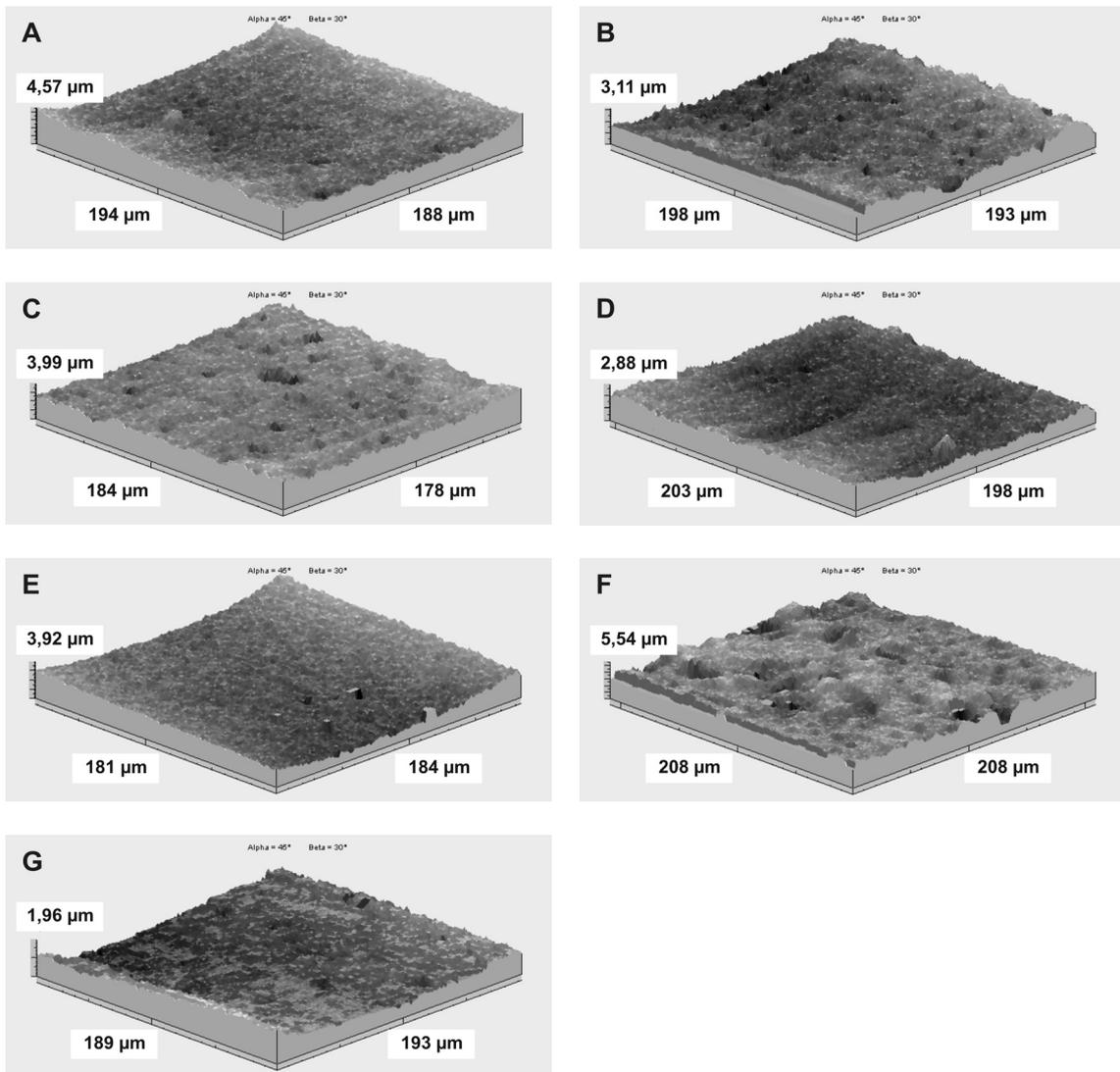


Abbildung 6.11: Oberflächentopographie der Mikrobiegebalken aus Standardpulver (Chargen A bis G)

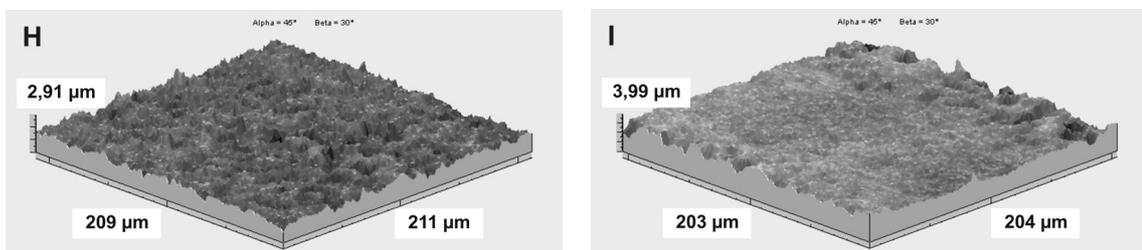


Abbildung 6.12: Oberflächentopographie der Mikrobiegebalken aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver (Chargen H und I)

Die Chargen J und K, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, zeigen eine vergleichbare Rauheit R_z von 1,33 bzw. 1,43 μm (siehe Abbildung 6.13 J und K).

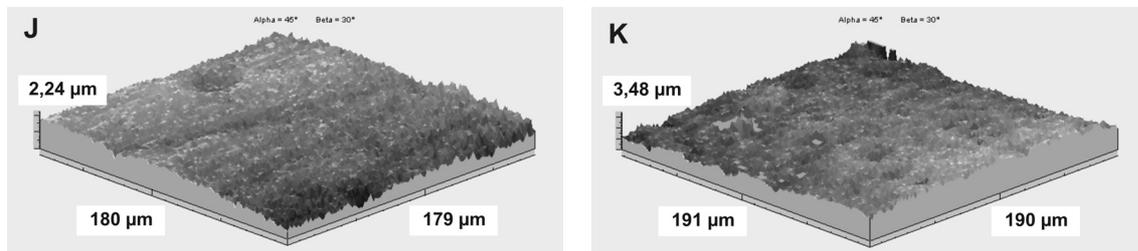


Abbildung 6.13: Oberflächentopographie der Mikrobiegebalken aus Laserpulver (Chargen J und K)

Die Chargen A und B, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, weisen einen ähnlichen **Kantenradius** von 5,01 bzw. 4,93 μm auf. Im Vergleich dazu zeigt Charge C einen geringfügig erhöhten Kantenradius von 6,16 μm . Wie schon erwähnt, führt bei Charge D die während der in die Entbinderung eingefügten Haltezeiten auftretende Oberflächenspannung zur Nivellierung der Porosität (0,6 %) und zusätzlich zu einer Verrundung der Kantenradien auf 9,43 μm . Bei Charge E wurde ein mit Charge C vergleichbarer Kantenradius von 6,32 μm ermittelt. Bei Charge F, die durch die eingefügte Zwischenlagerung des Feedstocks eine erhöhte Porosität (1,6 %) und die höchste gemessene Rauheit (2,56 μm) aufweist, wurde der zweitniedrigste Kantenradius von 3,74 μm gemessen. Im Vergleich dazu wurde bei Charge G, bei der eine sehr niedrige Porosität von 0,1 % und die niedrigste hier gemessene Rauheit von 0,92 μm ermittelt wurden, der größte Kantenradius von 12,43 μm gemessen. Charge H, die aus einer Mischung aus Standard- und Nanopulver hergestellt wurde, zeigt einen mit den Chargen A und B vergleichbaren Kantenradius von 4,65 μm . Bei Charge I, die im Vergleich zur Charge H eine deutlich erhöhte Porosität (1,1 %) und eine höhere Rauheit (1,8 %) aufweist, wurde der kleinste hier gemessene Kantenradius von 2,87 μm ermittelt. Die aus Laserpulver hergestellte Charge J weist einen mit den Chargen A, B und H vergleichbaren Kantenradius von 5,31 μm auf. Die ebenfalls aus Laserpulver hergestellte Charge K weist neben der niedrigsten hier ermittelten Porosität (0 %) einen hohen Kantenradius von 9,72 μm auf.

Charge A weist eine **charakteristische Festigkeit** von $\sigma_0 = 1805$ MPa mit einem korrigierten Weibull-Modul von $m_{\text{korrr}} = 12,0$ auf. Die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellte Charge B zeigt eine geringfügige Erhöhung der Porosität und der Rauheit und ebenfalls eine geringfügige Senkung des Kantenradius (siehe Tabelle 6.1). Dies führt zu einer Reduktion der charakteristischen Festigkeit auf $\sigma_0 = 1576$ MPa ($m_{\text{korrr}} = 16,0$). Bei Charge C kann der negative Einfluss der hohen Porosität (2,9 %) auf die charakteristische Festigkeit σ_0 durch den zweitgeringsten Wert von $\sigma_0 = 1568$ MPa ($m_{\text{korrr}} = 9,6$) nachgewiesen werden. Die Variation der Entbinderungsbedingungen (siehe Tabelle 6.1) führt bei Charge D zur Reduktion der Porosität und zur Verrundung der Probenkanten. Zusätzlich wird eine Abnahme der Rauheit Rz beobachtet, was insgesamt zu einer hohen charakteristischen Festigkeit von $\sigma_0 = 2279$ MPa ($m_{\text{korrr}} = 11,3$) führt. Unter Standardentbinderungs- und Sinterbedingungen hergestellte Charge E weist eine relativ hohe charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 1967$ MPa ($m_{\text{korrr}} = 9,8$) auf. Im Vergleich dazu wurde bei Charge F die niedrigste charakteristische Festigkeit bei den hier untersuchten Chargen von $\sigma_0 = 1417$ MPa ermittelt, womit der negative Einfluss von hoher durch die Zwischenlagerung des Feedstocks hervorgerufenen Rauheit (2,56 μm) im Mikrobereich eindeutig bewiesen werden kann. Bei Charge G ruft der von allen hier untersuchten Chargen größte Kantenradius (12,43 μm) in der Kombination mit sehr geringer Porosität (0,1 %) die höchste ermittelte charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 2690$ MPa mit einem korrigierten Weibull-Modul von $m_{\text{korrr}} = 9,2$ hervor. Dieser wie auch schon bei den Chargen B und D beobachtete Effekt deutet auf eine unbekannte Einflussgröße im Herstellungsprozess hin, die gleichzeitig eine Abnahme der Porosität und Rauheit und eine Erhöhung des Kantenradius hervorruft, welche einen direkten Einfluss auf die Steigerung der charakteristischen Festigkeit σ_0 haben. Charge H, die aus einer Mischung aus Standard- und Nanopulver hergestellt wurde, weist eine charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 1749$ MPa mit einem hohen korrigierten Weibull-Modul von $m_{\text{korrr}} = 16,0$ auf. Im Vergleich dazu zeigt die identisch hergestellte Charge I eine niedrige charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 1588$ MPa ($m_{\text{korrr}} = 12,1$), die durch den Einfluss des kleinsten hier gemessenen Kantenradius (2,87 μm) und der im Vergleich zur Charge H deutlich erhöhten Porosität hervorgerufen wurde. Die aus dem Laserpulver hergestellte Charge J zeigt eine mit Charge H vergleichbare charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 1776$ MPa mit einem niedrigen korrigierten Weibull-Modul

von $m_{\text{kor}} = 6,6$. Trotz der niedrigsten ermittelten Porosität und einem hohen Kantenradius von $9,72 \mu\text{m}$ wurde bei der identisch hergestellten Charge K eine relativ niedrige charakteristische Festigkeit von $\sigma_0 = 1766 \text{ MPa}$ mit einem sehr niedrigen korrigierten Weibull-Modul von $m_{\text{kor}} = 4,5$ ermittelt. Diese Streuung der Festigkeitswerte, die bei den beiden aus dem Laserpulver hergestellten Chargen beobachtet wurde, wird durch die Anwesenheit von Agglomeraten, die sich schon im Ausgangspulver befinden, hervorgerufen. Diese stellen die Hauptversagensursache bei den beiden aus Laserpulver hergestellten Chargen dar.

6.4 Diskussion

Eigenspannungsanalysen

Die durch Heißgießen hergestellten *Mikrobiegebalken* weisen im Vergleich zu deren gemessenen charakteristischen Festigkeiten keine nennenswerten Eigenspannungen auf, womit eine sehr gute Prozessführung bewiesen wurde.

Das durch Heißgießen hergestellte und nach dem Sintern geschliffene *Zahnrad* weist erwartungsgemäß Schubeigenspannungen und dadurch eine elliptische Aufspaltung der 2θ -Werte in Abhängigkeit von $\sin^2\psi$ auf. Die erhaltenen Eigenspannungswerte zeigten allgemein die Tendenz, dass parallel zur letzten sichtbaren Schleifrichtung niedrigere Zugeigenspannungen bestimmt wurden als quer dazu. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei vergleichbaren Arbeiten [Wob94]. Schubeigenspannungen wurden ausschließlich quer zu den letzten sichtbaren Schleifspuren nachgewiesen. Dies steht im Widerspruch zur allgemeinen Auffassung, dass Schubeigenspannungen bei einsinnig gerichteten Schleifprozessen ausschließlich parallel zur Schleifrichtung zu erwarten sind. Die Ursache hierfür kann in der wiederholten Drehung der Probe um 90° beim manuellen Schleifen zusammen mit der zum finalen Schritt immer kleiner werdenden Tiefenwirkung des Schleifprozesses gesehen werden, so dass hier Schubeigenspannungen aus vorangegangenen Schleifschritten beobachtet werden.

Für die Ermittlung der Schubeigenspannungen erwies sich das MAXIM-Verfahren als begrenzt geeignet, da hier die Messungen nur im Ω -Modus durchgeführt werden können und es damit zu einer Einschränkung im ψ -Bereich kommt. Im ψ -Modus kann mit dem MAXIM-Verfahren aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Zuordnung der Kamerapixel zu den jeweiligen Stellen an der Probe nach der zusätzlichen seitlichen ψ -Kippung auftreten würden, nicht gemessen werden.

Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen

Die Analyse der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen zeigt, dass sich bei Mikrobiegebalken mit einem großen Kantenradius, einer niedrigen Porosität und einer niedrigen Rauheit eine hohe charakteristische Festigkeit einstellt.

Die untersuchten Chargen können nach dem Typ bzw. nach der entsprechenden **Scherviskosität** des verwendeten Feedstocks betrachtet werden. Bei der Präparation des Feedstocks wird ein hoher Feststoffgehalt angestrebt, um die Schrumpfung beim Sinterprozess auf ein Minimum zu reduzieren. Zusätzlich muss aber die Scherviskosität des Feedstocks niedrig gehalten werden, um eine ausreichende Fließbarkeit zu erzielen. Die Scherviskosität steigt mit Annäherung an den maximalen Feststoffgehalt nicht mehr linear sondern exponentiell [Sal07]. Dadurch können schon geringe unbeabsichtigte Änderungen des Pulveranteils im Feedstock deutliche Abweichungen in der Scherviskosität verursachen, womit die Unterschiede in der Scherviskosität und der Fließgrenze zwischen den Chargen A bis D und den Chargen E bis G erklärt werden können. Der Feedstock aus der Mischung aus Standard- und Nanopulver (Chargen H und I) ermöglicht eine Reduzierung der Scherviskosität auf einen Wert von 15 Pa's, der deutlich unter dem mit den TZ-3YS-E Feedstocks erreichbaren Wert liegt. Dies wird durch den Anteil des submikro- und nanoskaligen Pulvers hervorgerufen, dessen Partikel die Räume zwischen den größeren Partikeln des Standardpulvers füllen [Mül05a]. Bei den Chargen J und K würde eine weitere Erhöhung des Feststoffgehalts über 45 Vol.-% zu einer Verschiebung der Scherviskosität zu Werten über 30 Pa's führen, mit denen der Heißgießprozess nicht mehr realisierbar ist.

Im Allgemeinen verursacht eine Erhöhung der Scherviskosität und der Fließgrenze eine Steigerung der Porosität. Eine niedrige Porosität und Rauheit kann durch den **Entbinderungsprozess** erreicht werden. Die während der in die Entbinderung eingefügten Haltezeiten auftretende Oberflächenspannung führt zu einer Verrundung der Kantenradien und zusätzlich zur Nivellierung der Porosität, womit eine Steigerung der charakteristischen Festigkeit erreicht wird. Ein weiterer Parameter, mit Hilfe dessen eine niedrigere Porosität der Mikrobiegebalken erzielt wird, ist die ausreichende Entgasung bei der Evakuierung der mit flüssigem Feedstock gefüllten Silikonform. Wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen zeigten, spielt die Lage und Größe der Poren eine signifikante Rolle bei der Betrachtung der Versagensursache von Mikrobiegebalken [Auh06].

Ein Zusammenhang zwischen der **Sintertemperatur** und der ermittelten **Korngröße** ist Abbildung 6.14 zu entnehmen. Erwartungsgemäß führt eine Steigerung der Sintertemperatur zu einer Erhöhung des mittleren Korndurchmessers. Trotz der vergleich-

baren Korngröße der Chargen C bis I weisen diese große Unterschiede in der ermittelten charakteristischen Festigkeit σ_0 auf (siehe Tabelle 6.2). Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss der Korngröße auf die Festigkeit gegenüber anderen Charakteristika vernachlässigbar ist.

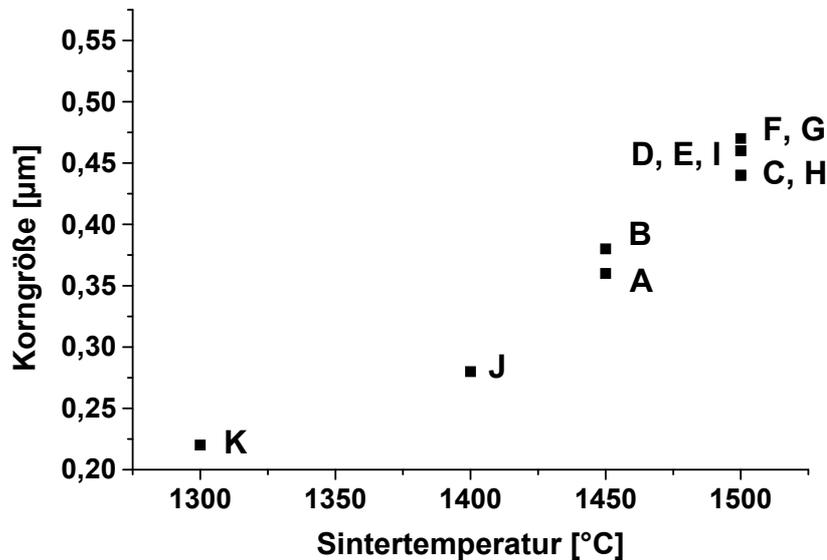


Abbildung 6.14: Zusammenhang zwischen der Sintertemperatur und der Korngröße der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Bei den Chargen A, B und D bis G aus dem Standardpulver ist generell eine Erhöhung des **Kantenradius** mit einer Reduzierung der **Porosität** verbunden (Abbildung 6.15). Bei Charge C kann dieser Zusammenhang aufgrund einer sehr hohen Porosität (2,9 %) nicht festgestellt werden. Diese wurde durch die nicht ausreichende Entgasung bei der Evakuierung der Silikonform verursacht. Die Schwierigkeiten bei der Entgasung sind auf eine höhere Scherviskosität und Fließgrenze des Standardpulvers zurückzuführen (siehe Tabelle 6.1). Die Chargen H und I aus einer Mischung aus Standard- und Nanopulver bzw. die Chargen J und K aus dem nanoskaligen Laserpulver weisen eine niedrigere Porosität auf als die Chargen, die ausschließlich aus Standardpulver hergestellt wurden. Auch bei diesen Chargen kann im Zusammenhang mit einer Erhöhung des Kantenradius eine Reduzierung der Porosität festgestellt werden. Da zu diesen

Untersuchungen bis jetzt noch keine weiteren Vergleichschargen existieren, kann damit nur eine Tendenz dargestellt werden.

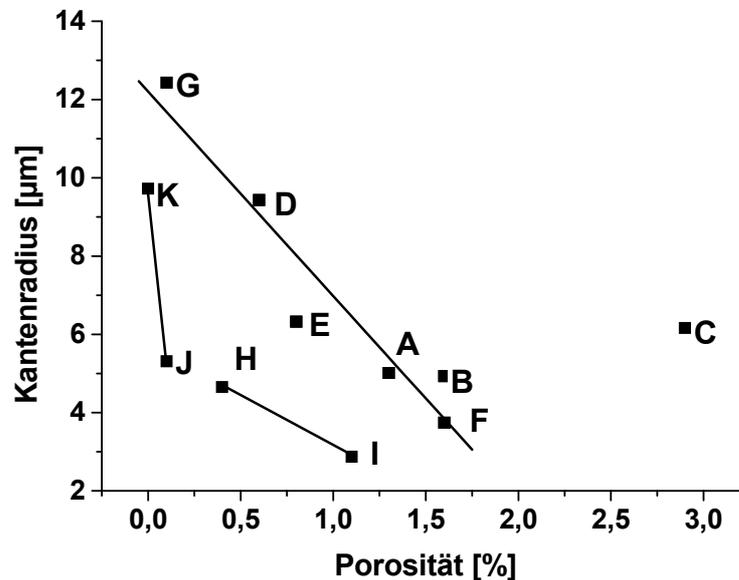


Abbildung 6.15: Zusammenhang zwischen dem Kantenradius und der Porosität der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Bei den Chargen A bis E und G bis K ist generell eine Reduktion der **Rauheit** R_z mit einer Erhöhung des **Kantenradius** verbunden (Abbildung 6.16). Eine Ausnahme stellt Charge F dar. Sowohl eine sehr hohe Rauheit als auch die Zunahme der Porosität können, wie schon in Kapitel 6.2 erwähnt wurde, durch die bei dieser Charge zusätzlich vorgenommene Lagerung des Feedstocks oberhalb des Binderschmelzpunktes erklärt werden. Die relativ niedrige Lagerstabilität des Feedstocks führte zu einer partiellen Segregation des Pulvers und Binders und damit zu einer Heterogenität des Feedstocks, die die oben erwähnte Zunahme der Rauheit und Porosität verursachte.

Der Zusammenhang zwischen der **Porosität** und der **Rauheit** R_z ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Sowohl bei den Chargen A bis G aus Standardpulver als auch bei den Chargen H und I, die aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver hergestellt wurden, ist eine Reduktion der Porosität mit einer Reduktion der Rauheit verbunden. Bei den Chargen J und K aus Laserpulver wird eine geringe Abweichung von

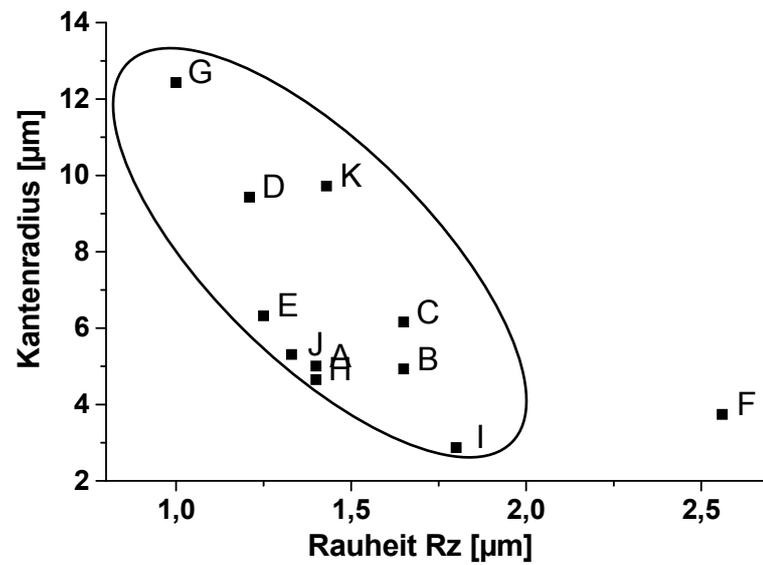


Abbildung 6.16: Zusammenhang zwischen dem Kantenradius und der Rauheit Rz der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

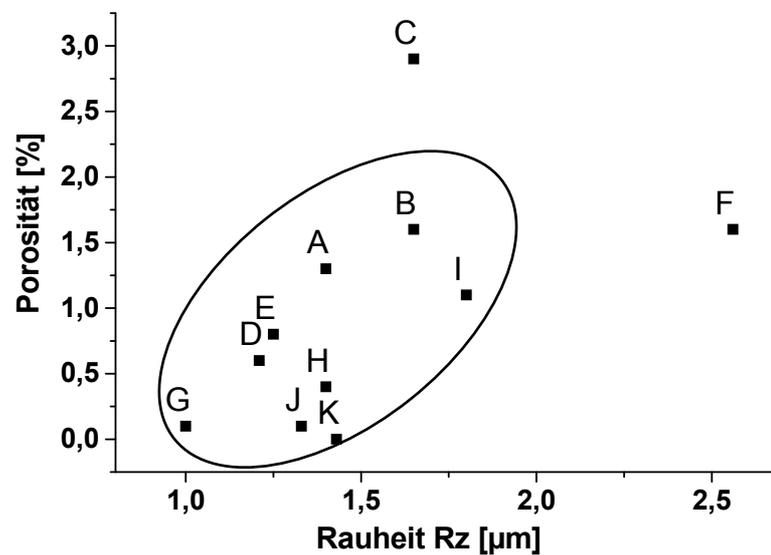


Abbildung 6.17: Zusammenhang zwischen der Porosität und der Rauheit Rz der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

dieser Tendenz beobachtet. Da bis jetzt noch keine weiteren Vergleichschargen existieren, kann dieser Effekt nicht vollständig erklärt werden. Aufgrund der bei der Charge C aufgetretenen Schwierigkeiten mit der Entgasung und bei der Charge F mit der Zwischenlagerung des Feedstocks, wurden diese Chargen aus der Korrelation herausgenommen.

Die durch Abbildungen 6.14 bis 6.17 präsentierten Ergebnisse stellen die Beziehungen zwischen dem Herstellprozess, dem Gefüge (Korngröße und Porosität) und den geometrischen Eigenschaften (Rauheit und Kantenradius) der Mikrobiegebalken dar. Wie Tabelle 6.1 zu entnehmen ist, weisen Mikrobiegebalken der Chargen, die mit den gleichen Herstellbedingungen produziert wurden (z.B. Chargen E bis G), unterschiedliche Eigenschaften auf. Dies deutet auf die Existenz eines noch unbekanntes Parameters bzw. einer Kombination von mehreren Parametern im Herstellungsprozess, die eine Reduktion der Rauheit und der Porosität und eine Erhöhung des Kantenradius verursachen, hin.

Exemplarische Bewertung der diskutierten Beziehungen

Der Einfluss des **Kantenradius** auf die charakteristische Festigkeit ist Abbildung 6.18 zu entnehmen. Für alle untersuchten Chargen gilt, dass die charakteristische Festigkeit σ_0 mit steigendem Kantenradius zunimmt. Charge D zeigt im Vergleich zu Charge K, die einen sehr ähnlichen Kantenradius aufweist, eine deutlich höhere charakteristische Festigkeit σ_0 . Die niedrige charakteristische Festigkeit σ_0 der Charge K wird durch die Anwesenheit der Agglomerate mit Abmessungen von 2 μm bis 15 μm , die sich schon im Pulver befinden, hervorgerufen. Diese bleiben im Probeninneren eingeschlossen und stellen die Hauptversagensursache bei den beiden aus Laserpulver hergestellten Chargen dar. Der Einfluss der Agglomerate macht sich zusätzlich besonders bei Charge K in der Streuung der Festigkeit von 719 MPa bis 2361 MPa bemerkbar, was auch durch den sehr niedrigen Weibull-Modul $m_{\text{kor}} = 4,5$ demonstriert wird. Trotz des vergleichbaren Kantenradius weist Charge C eine deutlich niedrigere charakteristische Festigkeit σ_0 als Charge E auf. Dies deutet darauf hin, dass bei Charge C der Kantenradius nur eine sekundäre Rolle spielt und die Reduzierung der charakteristischen Festigkeit σ_0 auf die nicht ausreichende Entgasung und dadurch hervorgerufene hohe Porosität zurückzuführen ist.

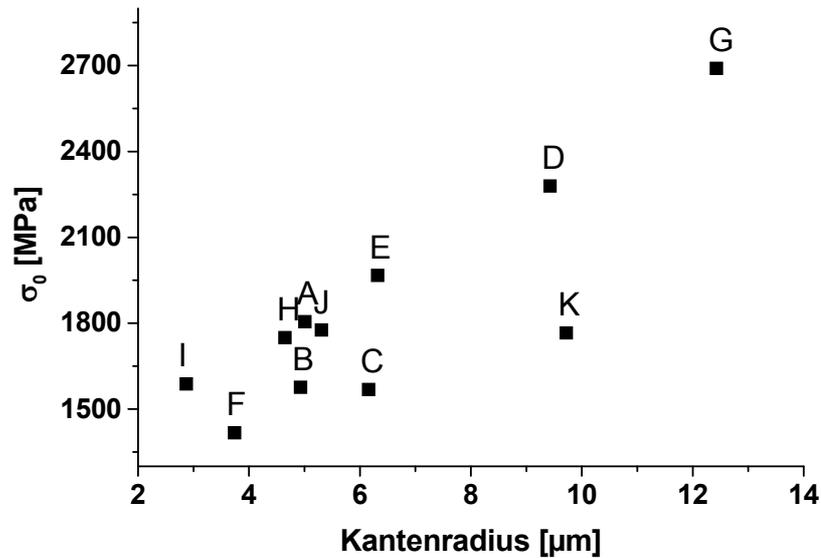


Abbildung 6.18: Zusammenhang zwischen der charakteristischen Festigkeit σ_0 und dem Kantenradius der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Der Zusammenhang zwischen der **Porosität** und der charakteristischen Festigkeit σ_0 ist Abbildung 6.19 zu entnehmen. Bei den Chargen A, B und D bis G kann eine Steigerung der charakteristischen Festigkeit σ_0 mit einer Reduzierung der Porosität festgestellt werden. Die Chargen H und I und insbesondere J und K zeigen eine sehr niedrige Porosität, was mit der niedrigen Scherviskosität des verwendeten Feedstocks zusammenhängt. Allerdings wurden bei den Chargen H bis K im Zusammenhang mit den niedrigen vorliegenden Porositäten deutlich höhere Festigkeitswerte erwartet. Wie schon erwähnt, zeigt Charge C aufgrund der unzureichenden Entgasung der Silikonform die höchste hier ermittelte Porosität, die einen direkten negativen Einfluss auf die charakteristische Festigkeit σ_0 aufweist.

Die Abhängigkeit der charakteristischen Festigkeit σ_0 von der **Rauheit** Rz ist Abbildung 6.20 zu entnehmen. Alle Chargen weisen eine Steigerung der charakteristischen Festigkeit σ_0 mit der Reduzierung der Rauheit Rz auf. Wie erwähnt zeigt Charge F einen relativ hohen Rauheitswert, der einen ausschlaggebenden Parameter für die niedrige charakteristische Festigkeit dieser Charge darstellt.

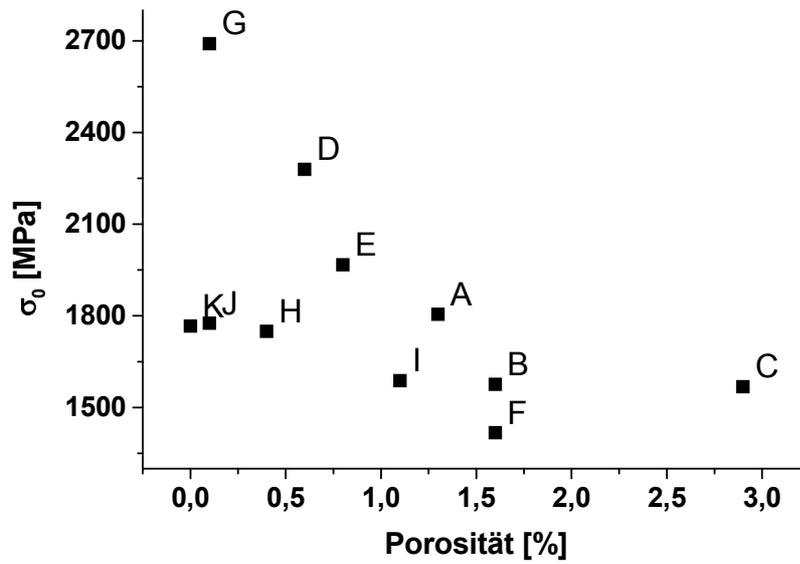


Abbildung 6.19: Zusammenhang zwischen der charakteristischen Festigkeit σ_0 und der Porosität der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

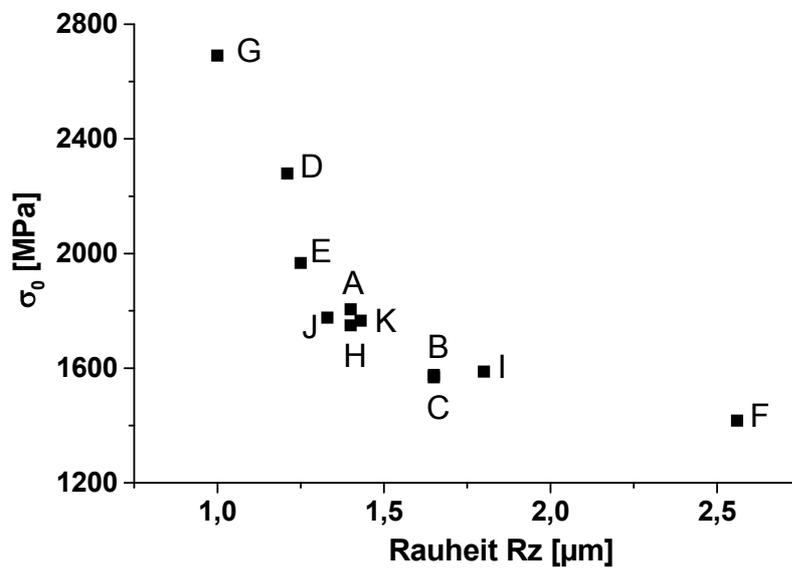


Abbildung 6.20: Zusammenhang zwischen der charakteristischen Festigkeit σ_0 und der Rauheit R_z der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Um das Gefüge der Mikrobiegebalken hinsichtlich der gewünschten charakteristischen Festigkeit optimieren zu können, wurde im Folgenden ein Gefüge-Eigenschafts-Modell entwickelt. Dieses Modell ist Gleichung 6.1 zu entnehmen und basiert auf einer multiplen Regression mit einer linearen Abhängigkeit der charakteristischen Festigkeit σ_0 von der Porosität, dem Kantenradius und der Rauheit Rz . Das Modell soll anhand des durch den Herstellprozess gezielt eingestellten Gefüges eine Vorausberechnung der charakteristischen Festigkeit ermöglichen.

$$\sigma_0 = a + b \cdot \text{Porosität} + c \cdot \text{Kantenradius} + d \cdot \text{Rauheit} \quad (6.1)$$

Für die Chargen A bis G wurde ein kompletter Datensatz (σ_0 , Porosität, Kantenradius, Rauheit Rz) gemäß Tabelle 6.2 in Gleichung 6.1 eingesetzt und einer linearen Regression zur Bestimmung der Parameter a bis d unterzogen. Das so entstandene Parameterfeld wurde wiederum selbst statistisch ausgewertet. Das Ergebnis dieser multiplen Regression bezüglich der Parameter a bis d ist Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Tabelle 6.5: Aus der multiplen Regression der Chargen A bis G bestimmten Parameter a bis d

a [MPa]	b [MPa/ %]	c [MPa/ μm]	d [MPa/ μm]
1711	-160	92	-154

Um den gewählten Modellansatz überprüfen zu können, wurden die durch multiple Regression bestimmten Parameter a bis d mit den zu den jeweiligen Chargen A bis K ermittelten Eigenschaften (Porosität, Kantenradius, Rauheit Rz) in Gleichung 6.1 eingesetzt, um die charakteristischen Festigkeiten $\sigma_{0, \text{berechnet}}$ aller hier betrachteten Chargen berechnen zu können.

Wie in Abbildung 6.21 gezeigt wird, liegt die Abweichung zwischen der experimentell gemessenen charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{exp}}$ und der berechneten charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{berechnet}}$ im Bereich von $\pm 5\%$. Damit wird eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und aufgrund der Berechnung erwarteten charakteristischen Festigkeit erreicht und das Modell kann als sinnvoll gewählt betrachtet werden. Insbesondere weisen die aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver

hergestellten Chargen H und I eine Abweichung der experimentell gemessenen von den berechneten charakteristischen Festigkeiten von ebenfalls nur $\pm 5\%$ auf. Damit kann eine gute Übertragung der berechneten Parameter a bis d auf die abweichende Zusammensetzung des Feedstocks bewiesen werden. Die Chargen J und K zeigen eine höhere berechnete als experimentell ermittelte charakteristische Festigkeit. Dies deutet, wie bei der Abhängigkeit der charakteristischen Festigkeit σ_0 von der Porosität bereits angesprochen (siehe Abbildung 6.19), auf ein durch die Variation der Prozessparameter vorhandenes Potential der Erhöhung der charakteristischen Festigkeit σ_0 bei den aus Laserpulver hergestellten Mikrobiegebalken hin.

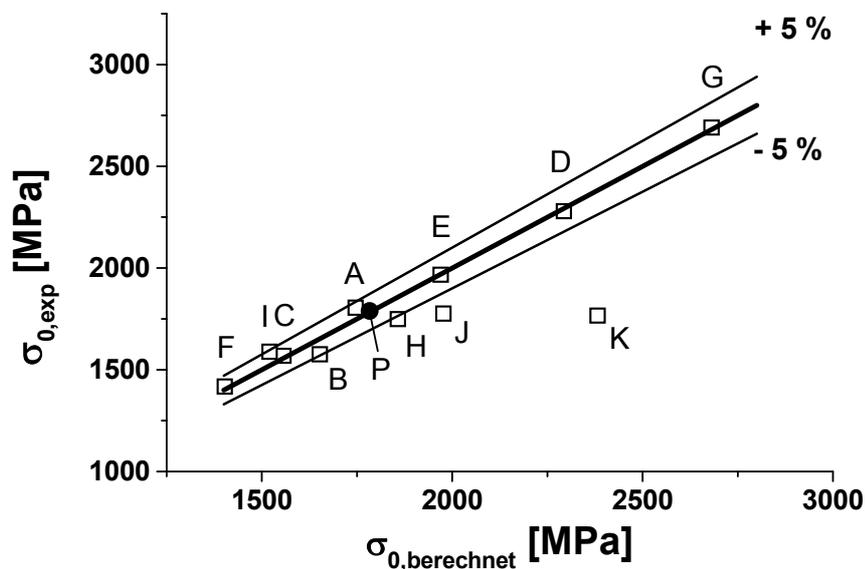


Abbildung 6.21: Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten und berechneten charakteristischen Festigkeiten $\sigma_{0,exp}$ und $\sigma_{0,berechnet}$ der durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken aus ZrO_2

Um die Übertragbarkeit der für den Heißgießprozess ermittelten Parameter a bis d weiter zu prüfen, wurde die Gleichung 6.1 zur Berechnung der charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0,berechnet}$ der mittels Mikropulverspritzguss (μ PIM, Hochdruckspritzguss im Mikrobereich) hergestellten Charge P herangezogen. Diese Charge wurde im Rahmen des SFB 499 im Teilprojekt C1 am Institut für Materialforschung III des Forschungs-

zentrums Karlsruhe produziert. Die Herstellparameter und ermittelten Eigenschaften der Mikrobiegebalken von Charge P sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Wie Abbildung 6.21 zu entnehmen ist, kann bei dieser durch μ PIM hergestellten Charge eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und der berechneten charakteristischen Festigkeit σ_0 festgestellt werden. Somit kann eine gute Übertragbarkeit der berechneten Parameter a bis d auf den deutlich unterschiedlichen Herstellprozess des Pulverspritzgießens nachgewiesen werden.

Tabelle 6.6: Herstellbedingungen und ermittelte Kantenradien, Korngrößen, Porositäten, Eigenspannungen (ES) σ_{11} , Rauheiten Ra, Rz und charakteristische Festigkeiten σ_0 der durch Mikropulverspritzgießen hergestellten Mikrobiegebalken der Charge P [Auh04, Kas05b]

Mikropulverspritzgegossene Charge P						
Herstellbedingungen						
ZrO ₂ -Pulver mit 3 Mol-% Y ₂ O ₃	Feststoffgehalt [Vol.-%]	Scher-viskosität [Pa·s]	Katalytische Entbinderung in N ₂ + HNO ₃	Sinterbedingungen [°C/ h]		
Catamold TZP-A (Fa. BASF)	50	500 bei 190°C	4 K/ min auf 110°C, Haltezeit 20 min	1500/ 1		
Gefüge und Eigenschaften						
Korngröße [µm]	Porosität: Spannbreite/ Mittelwert [%]	Rauheit [µm]		ES σ_{11} [MPa]	Kantenradius [µm]	Charakter. Festigkeit σ_0 [MPa]/ m_{korr}
		Ra	Rz			
0,42	0,1-0,9/ 0,4	0,11 ± 0,05	0,73 ± 0,32	77 ± 68	2,63	1789/ 7,9

7 Mikroguss von Stabilor[®] G

Die im Rahmen dieser Arbeit an vakuumdruckgegossenen Mikrobiegebalken ermittelten Eigenschaften stellen jeweils einen Mittelwert von mehreren, unter identischen Bedingungen hergestellten Proben eines Abgusses dar und werden in den nächsten Kapiteln abhängig von der Vorwärmtemperatur T_v der Keramikform als Abgüsse A bis D bezeichnet.

Bei den durch Vakuumdruckguss bzw. Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben wurden zweierlei Bezeichnungen eingeführt. Analog zu den vakuumdruckgegossenen Mikrobiegebalken wird auch bei den vakuumdruck- und schleudergegossenen Mikrozugproben eines Abgusses abhängig von der Vorwärmtemperatur T_v der Keramikform die Bezeichnung E bis L* verwendet. Handelt es sich um Eigenschaften, die einem Mittelwert von mehreren unter identischen Bedingungen hergestellten Abgüssen entsprechen, werden diese in den nächsten Kapiteln als Chargen bezeichnet (z.B. V700).

Bei der ermittelten Streckgrenze R_{eS} handelt es sich um eine Feindehngrenze. Die in dieser Arbeit für die Darstellung der Zusammenhänge verwendeten mechanischen Eigenschaften (Streckgrenze R_{eS} und Zugfestigkeit R_m) stammen aus den Arbeiten des im SFB 499 parallel laufenden Teilprojekts D2 und wurden in [Auh06, Kas05a] zusammengefasst. Auf die Ergebnisse wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen.

7.1 Vakuumdruckgegossene Stabilor® G - Mikroproben

Die ermittelten Eigenschaften der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrobiegebalken und Mikrozugproben sind Tabelle 7.1 bzw. Tabelle 7.2 zu entnehmen. Die in diesen Tabellen aufgelisteten Herstellparameter (Schmelzmenge, Vorwärmtemperatur der Form T_v und Formmaterial) wurden im Rahmen des Teilprojektes C2 des SFB 499 festgelegt.

Tabelle 7.1: Übersicht über die durch Vakuumdruckguss (VDG) hergestellten Mikrobiegebalken [Kas05a]

MIKROBIEGEBALKEN VDG - Abguss	A ¹⁾	B	C	D
Schmelzmenge [g]	9	9	12	10
Vorwärmtemperatur der Form T_v [°C]	100	400	700	1000
Formmaterial	Deguvest® CF			
Dendritenarmabstand [μm]	2,6	3,1	-	-
Korngröße [μm]	-	-	17,4	42,8
Porosität [%]	0,5	0,1	0,2	0,3
¹⁾ Da bei dieser Vorwärmtemperatur kein vollständiger Mikrobiegebalken hergestellt werden konnte, wurde hier der Abguss untersucht.				

7.1.1 Analyse des Gefüges und der Mikrostruktur

Mikrobiegebalken

Lichtmikroskopische (LIM) Gefügeuntersuchungen erfolgten an vier unterschiedlichen, durch Vakuumdruckguss hergestellten Zuständen der Angüsse bzw. der Mikrobiegebalken, bei denen die Keramikform aus Deguvest® CF auf die Temperaturen $T_v = 100$ °C, 400 °C, 700 °C und 1000 °C vorgewärmt wurde (siehe Tabelle 7.1).

Da bei der Vorwärmtemperatur von $T_v = 100$ °C (Abguss A) keine vollständigen Mikrobiegebalken hergestellt werden konnten, wurde hier der Abguss untersucht, dessen

Gefüge in Abbildung 7.1 A dargestellt ist. Die Schmelzmenge von 9 g wurde bei 1100 °C in die auf $T_v = 100$ °C vorgewärmte Keramikform eingegossen. Das Material wurde daher schroff abgekühlt und der Anguss weist ein typisches feindendritisches Gussgefüge mit einem mittleren **Dendritenarmabstand** von 2,6 µm auf.

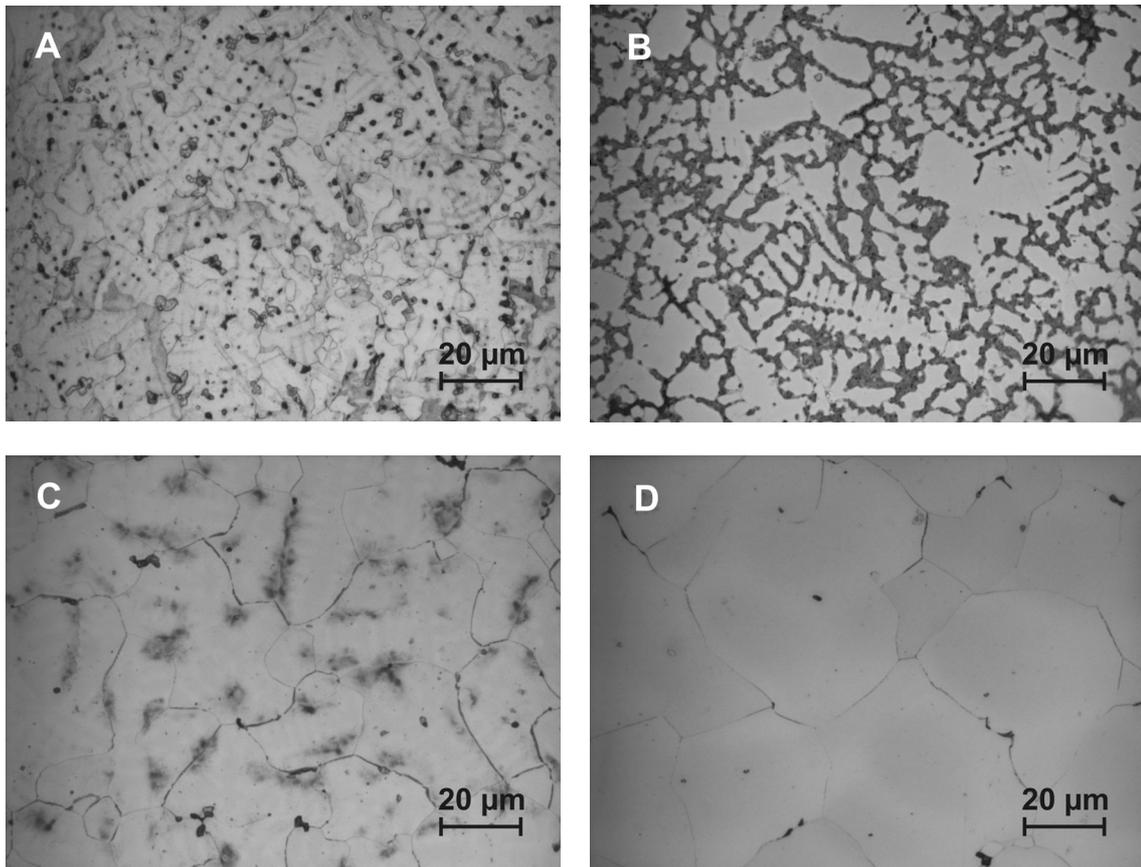


Abbildung 7.1: LIM-Gefügebildungen des durch Vakuumdruckguss hergestellten Angusses A bzw. der Mikrobiegebalken B bis D [Kas05a]

Das Gefüge eines Mikrobiegebalkens aus Abguss B, bei dem die Keramikform auf $T_v = 400$ °C vorgewärmt wurde, ist Abbildung 7.1 B zu entnehmen. Im Schliffbild ist im Vergleich zum Gefüge des Abgusses A ($T_v = 100$ °C) eine Vergrößerung der Dendriten zu erkennen, der gemessene mittlere Dendritenarmabstand bei Abguss B beträgt 3,1 µm. Aufgrund der im Vergleich zu Abguss A höheren Vorwärmtemperatur der Keramikform lösen sich die schwächeren sekundären bzw. tertiären Dendritenarme

zugunsten der primären in der Restschmelze wieder auf und die nachträgliche Vergrößerung der Dendritenstruktur schreitet fort. Bei den in Abbildung 7.1 B deutlich erkennbaren dunkleren Bereichen handelt es sich um Seigerungen [Ber79]. Infolge des dendritischen Gefüges konnte bei den Abgüssen A und B keine Korngröße bestimmt werden. Die bei Abguss B verwendete Schmelzmenge ist mit der bei Abguss A identisch und beträgt ebenfalls 9 g.

In Abbildung 7.1 C ist das Gefüge eines Mikrobiegebalkens aus Abguss C wiedergegeben, der in einer auf $T_v = 700\text{ °C}$ vorgewärmten Keramikform abgegossen wurde. Seigerungen sind im Gefüge kaum vorhanden, weil die erhöhte Formwandtemperatur die konstitutionelle Unterkühlung vermindert. Zusätzlich wurde die Schmelzmenge auf 12 g erhöht. Das überwiegend homogene Gefüge weist eine mittlere **Korngröße** von $17,4\text{ }\mu\text{m}$ auf. Im Gefüge sind freie Korngrenzen, die sich lediglich durch unterschiedliche Orientierungen der benachbarten Körner auszeichnen, sowie mit einer Phase belegte Korngrenzen erkennbar. Diese Korngrenzenphase wurde transmissionselektronenmikroskopisch (TEM) untersucht und ist reich an Subkörnern, Zwillingen und Versetzungen. Die TEM - Aufnahmen der Korngrenzenbelegung werden repräsentativ in Kapitel 7.2.1 dargestellt.

Im Vergleich zum Abguss C weist das Gefüge eines Mikrobiegebalkens aus Abguss D (siehe Abbildung 7.1 D), der bei einer Vorwärmtemperatur der Keramikform von $T_v = 1000\text{ °C}$ hergestellt wurde, deutlich weniger belegte Korngrenzen, keine Seigerungen und eine signifikante Vergrößerung der Körner auf $42,8\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Schmelzmenge des Abgusses D betrug 10 g.

Alle hier untersuchten Mikrobiegebalken weisen jeweils im gesamten Querschnitt ein gleichartiges Gefüge auf. Nach [Ber79, Got98, SchH05] sind im Vergleich dazu im Querschnitt einer gegossenen Makroprobe drei Bereiche zu erwarten: eine schmale feinkörnig globular-dendritische Randzone, eine mittlere stengelig dendritische Transkristallisationszone und eine grobkörnig globular-dendritische Kernzone. In Übereinstimmung mit [Ott97b] wurde dieses für einen makroskopischen Gussblock typische Gefüge aufgrund des viel geringeren thermischen Gradienten im Querschnitt der Mikroproben ($200 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$) nicht nachgewiesen.

Alle hier untersuchten Mikrobiegebalken der vier Abgüsse weisen eine niedrige **Porosität** im Bereich von 0,1 % (Abguss B) bis 0,5 % (Abguss A) auf (Tabelle 7.1).

Mikrozugproben

Die ermittelten Eigenschaften der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben sind Tabelle 7.2 zu entnehmen.

Tabelle 7.2: Übersicht über die durch Vakuumdruckguss (VDG) hergestellten Mikrozugproben [Kas05a]

MIKROZUGPROBEN VDG - Charge	V700	V900	V1000
Anzahl der insgesamt untersuchten Abgüsse	1	2	3
Durchschnittliche Schmelzmenge pro Abguss [g]	18	9	15
Vorwärmtemperatur der Form T _v [°C]	700	900	1000
Formmaterial	Gips	Deguvest® CF	Deguvest® CF
Korngröße [µm]	36,0	38,1	65,0
Porosität [%]: Spannbreite/ Mittelwert	0,2 ^{*)}	0,2 ^{*)}	0,2 – 0,5/ 0,3
Rauheit Rt [µm]	1,7	2,8	4,1
Rauheit Rz [µm]	1,3 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,7 ± 0,4
Streckgrenze R _{eS} [MPa] [Auh06, Kas05a]	536 ± 43	420 ± 40	402 ± 60
Zugfestigkeit R _m [MPa] [Auh06, Kas05a]	806 ± 46	806 ± 92	635 ± 75
Legende:			
*) Aufgrund der geringen Probenanzahl kann keine Spannbreite der Porositätswerte angegeben werden.			

In Abbildung 7.2 links ist das im Lichtmikroskop beobachtete Gefüge einer durch Vakuumdruckguss in einer auf $T_v = 700\text{ °C}$ vorgewärmten Gipsform hergestellten Mikrozugprobe der Charge V700 wiedergegeben. Es liegt eine homogene Kornverteilung bei einer mittleren **Korngröße** von $36,0\text{ }\mu\text{m}$ vor, die aufgrund der größeren insgesamt vergossenen Schmelzmenge ($m = 18\text{ g}$) gegenüber den identisch hergestellten Mikrobiegebalken (siehe Tabelle 7.1 und Abbildung 7.1 C) des Abgusses C ($m = 12\text{ g}$) vergrößert ist. In Kapitel 7.1.2 werden die Vorteile der innerhalb des SFB 499 entwickelten Gipsform erläutert.

Durch eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Keramikform auf $T_v = 900\text{ °C}$ wird bei Charge V900 nur eine leichte Zunahme der Korngröße auf im Mittel $38,1\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet (siehe Abbildung 7.2 rechts), da zusätzlich die Schmelzmenge von 18 g (V700) auf 9 g reduziert wurde.

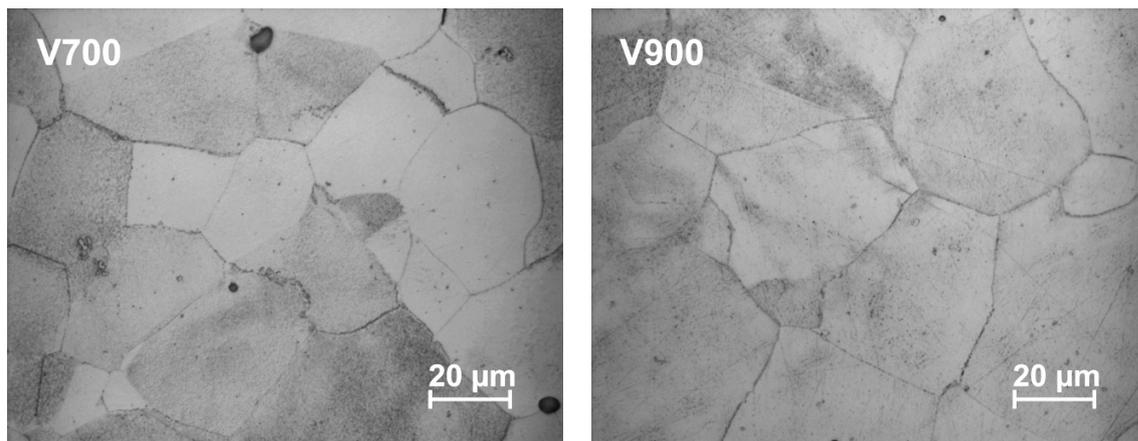


Abbildung 7.2: LIM-Gefügebildungen der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben der Chargen V700 [Kas05a] und V900

Eine weitere Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Keramikform über das Schmelzintervall ($860\text{ °C} - 940\text{ °C}$) auf $T_v = 1000\text{ °C}$ ruft bei den Mikrozugproben der Charge V1000 ein deutliches Kornwachstum auf eine mittlere Korngröße von $65,0\text{ }\mu\text{m}$ hervor (siehe Abbildung 7.3 links). Wie bei Charge V700 führt auch hier eine größere Schmelzmenge ($m = 15\text{ g}$) zur Vergrößerung des mittleren Korndurchmessers im Ver-

gleich zur Mikrobiegebalkencharge D, die mit einer Schmelzmenge von $m = 10$ g unter sonst identischen Bedingungen hergestellt wurde.

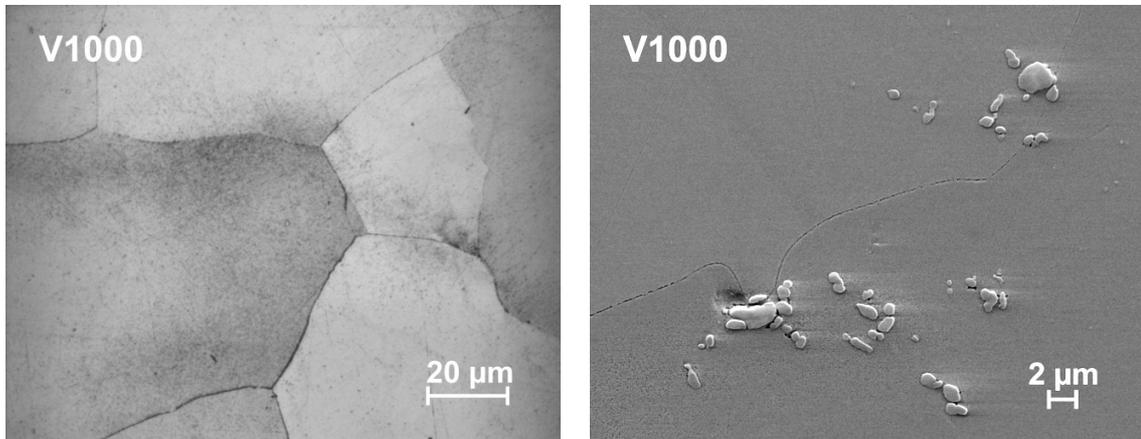


Abbildung 7.3: LIM- (links) und REM-Gefügebraufnahmen (rechts) der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben der Charge V1000; rechts Iridiumpartikel im Gefüge [Kas04b]

Bei einer zusätzlichen Untersuchung der Charge V1000 im Rasterelektronenmikroskop (REM) konnten mit Hilfe der EDX-Analyse Iridiumpartikel im Gefüge identifiziert werden (siehe Abbildung 7.3 rechts). Das Iridium, welches überwiegend zur Kornfeinung eingesetzt wird [Fac03], kann schon im kaltgewalzten Lieferzustand des Ausgangsmaterials in Partikelform beobachtet werden (siehe Abbildung 7.4). Wegen der kleinen Abmessungen der Mikroproben bleibt nach jedem Abguss ein relativ großer Anguss übrig, der aus Kostengründen nochmals aufgeschmolzen wird. Das erneute Aufschmelzen des Materials führt zu Anhäufungen der Ir-Partikel, wie sie auf der rechten Seite von Abbildung 7.3 zu erkennen sind. Diese können Schwierigkeiten bei der Porositätsbestimmung verursachen, da sie nur schwer von den Poren zu unterscheiden sind. Alle hier untersuchten Mikrozugproben weisen eine niedrige **Porosität** von 0,2 % (Chargen V700 und V900) bzw. 0,3 % (Charge V1000) auf.

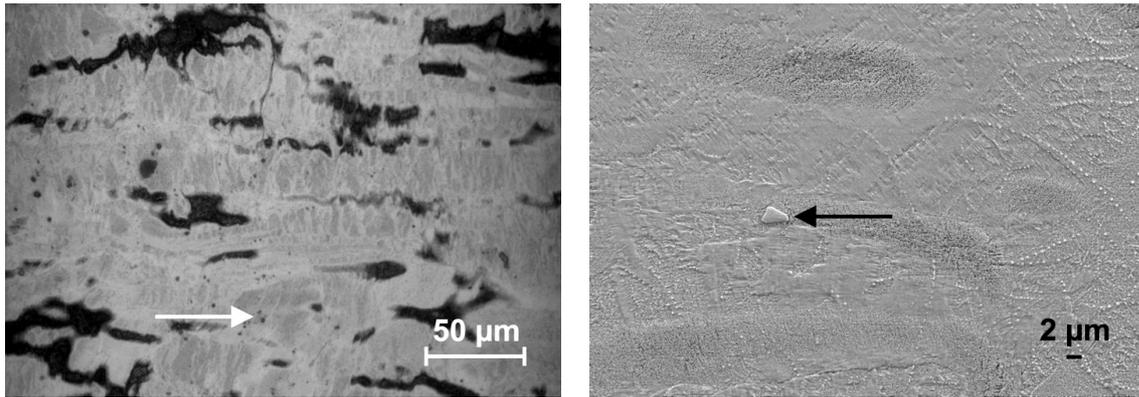


Abbildung 7.4: Im kaltgewalzten Ausgangsmaterial vorliegende Iridiumpartikel (LIM-Aufnahme links, REM-Aufnahme rechts)

Die **Mikrostruktur** der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben wurde transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Am Ende dieses Abschnitts, in Abbildung 7.5 oben, sind Beugungsbilder der Mikrozugproben aus Abguss E (Charge V700) bzw. Abguss F (Charge V1000) dargestellt. Mit Hilfe der von den jeweiligen Überstrukturzwischenreflexen aufgenommenen Dunkelfeldbilder (Abbildung 7.5 unten) wurden kohärente elliptische Ausscheidungen AuCu I nachgewiesen. Transmissionselektronenmikroskopisch konnten im Gefüge aller hier untersuchten und durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben belegte Korngrenzen nachgewiesen werden. Die Dicke der Korngrenzenphase nimmt mit der Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Keramikform ab.

Um die Auswirkung der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften genauer analysieren zu können, wurden aus einzelnen Abgüssen die in Tabelle 7.3 dargestellten Mikrostrukturparameter (Halbachsen a und b und Volumenanteil f der Ausscheidungen) bestimmt. Diese wurden nach dem Prinzip der Schwellenbinarisierung (siehe Kapitel 5.3) aus den aufgenommenen Dunkelfeldbildern ausgewertet.

Die große Halbachse a der Ausscheidungen weist bei Abguss E (aus Charge V700), der bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 700 \text{ °C}$ hergestellt wurde, einen Wert von $a = 4,98 \text{ nm}$ auf. Abguss F (aus Charge V1000) mit einer höheren Vorwärmtemperatur von $T_v = 1000 \text{ °C}$ zeigt einen höheren Wert von $a = 5,58 \text{ nm}$. Auch für die kleine Halbachse b der Ausscheidungen wurde bei den Abgüssen E und F eine ähnliche Tendenz

beobachtet. Abguss E weist einen niedrigeren Wert von $b = 1,64$ nm im Vergleich zu Abguss F mit $b = 1,91$ nm auf. Der Äquivalenzradius r der Ausscheidungen, der als Mittelwert aus der großen und kleinen Halbachse berechnet wird, liegt für Abguss E bei $r = 3,31$ nm, für Abguss F ergibt sich ein Wert von $r = 3,75$ nm. Deutliche Unterschiede zeigt der ermittelte Volumenanteil f der Ausscheidungen, der bei Abguss E einen Wert von 3,99 % und bei Abguss F einen deutlich höheren Wert von 15,31 % aufweist.

Tabelle 7.3: Mikrostrukturparameter der durch Vakuumdruckguss hergestellten Abgüsse E und F

Abguss	Charge	T_v [°C]	a [nm]	b [nm]	r [nm]	f [%]
E	V700	700	4,98	1,64	3,31	3,99
F	V1000	1000	5,58	1,91	3,75	15,31

Legende:
 T_v - Vorwärmtemperatur
a – große Halbachse der Ausscheidungen
b – kleine Halbachse der Ausscheidungen
r – Äquivalenzradius der Ausscheidungen $r = (a + b) / 2$
f – Volumenanteil der Ausscheidungen

Um die Schwankungen des Volumenanteils f und der ermittelten großen und kleinen Halbachse der Ausscheidungen (a bzw. b) zu bestimmen, wurden bei Abguss E mehrere TEM-Dunkelfeldbilder aufgenommen und ausgewertet. Die große Halbachse weist einen Wert von $a = 4,98$ nm mit einer Standardabweichung von $\Delta a = \pm 1,55$ nm auf. Bei der kleinen Halbachse wurde eine Standardabweichung von $\Delta b = \pm 0,17$ nm bei einem Mittelwert von $b = 1,64$ nm bestimmt (Tabelle 7.3). Die größte Standardabweichung wurde beim Volumenanteil $f = 3,99$ % ermittelt und beträgt 2,38 %.

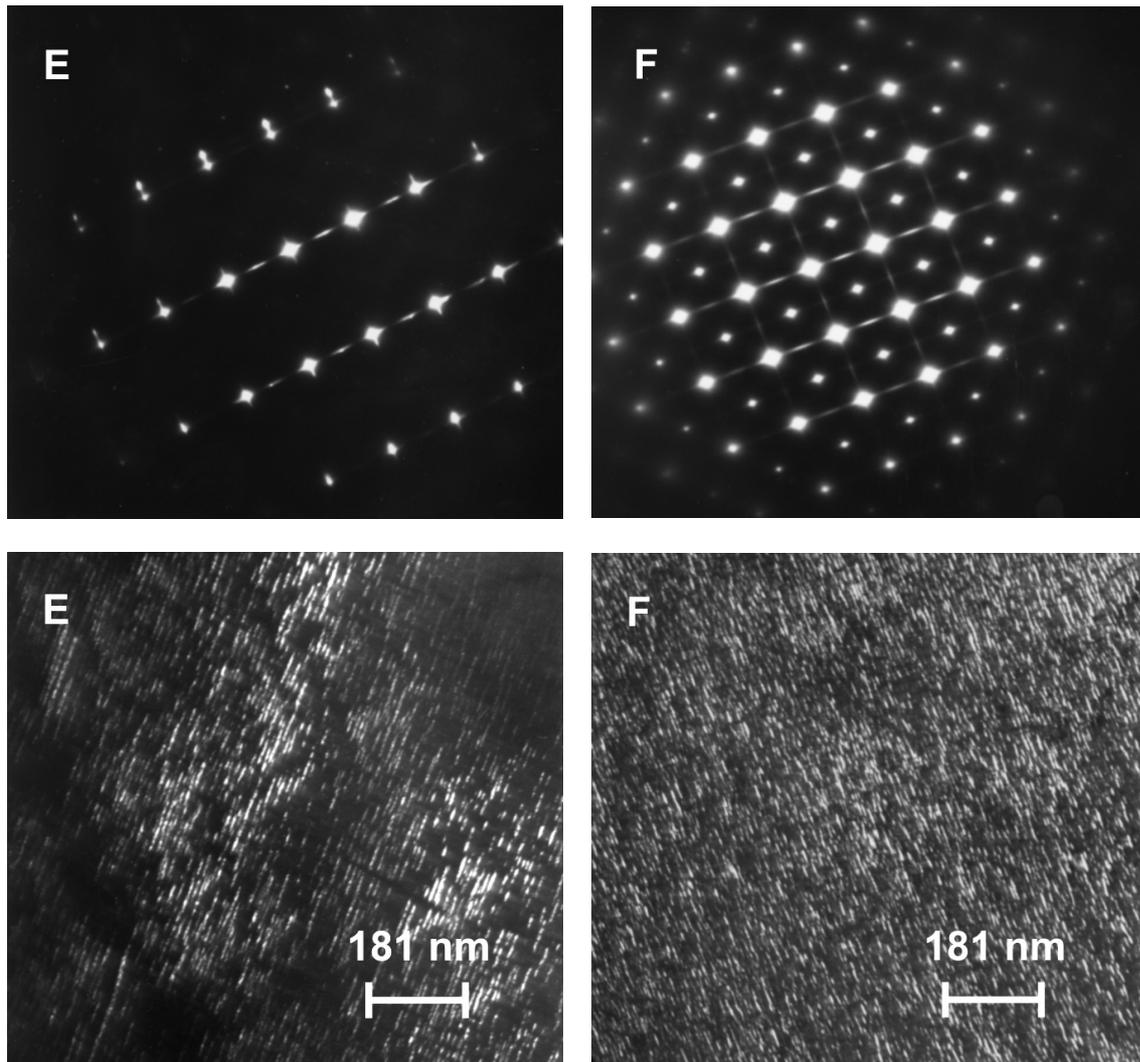


Abbildung 7.5: Beugungs- (oben) und Dunkelfeldbilder (unten) der durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben (Abguss E aus Charge V700 und Abguss F aus Charge V1000)

7.1.2 Analyse der Oberflächentopographie und der mechanischen Eigenschaften

In Abbildung 7.6 ist die mit dem Weißlichtmikroskop aufgenommene Oberflächentopographie der durch Vakuumdruckguss in einer auf $T_v = 700\text{ °C}$ vorgewärmten Gipsform hergestellten Mikrozugproben der Charge V700 wiedergegeben. Die verwendete gipsgebundene Einbettmasse, die innerhalb des SFB 499 entwickelt wurde, zeichnet sich durch eine hervorragende Oberflächenqualität aus, die sich auf die Mikrozug-

proben überträgt. Diese weisen eine sehr niedrige **Rauheit** R_z von $1,3 \mu\text{m}$ auf (siehe Tabelle 7.2).

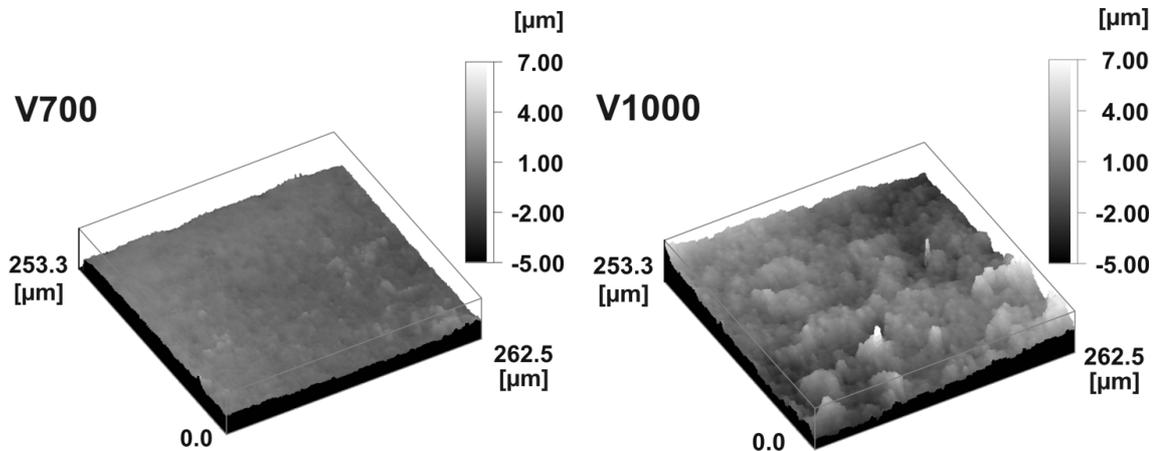


Abbildung 7.6: Oberflächentopographie der durch Vakuumdruckguss in Gipsform (Charge V700) bzw. in Keramikform (Charge V1000) hergestellten Mikrozugproben [Kas05a]

Die bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 900 \text{ °C}$ in einer Deguvest® CF-Keramikform (im Folgenden Keramikform genannt) hergestellten Mikrozugproben der Charge V900 zeigen eine erhöhte Rauheit R_z von $1,9 \mu\text{m}$. Die Mikrozugproben der Charge V1000, die bei der Vorwärmtemperatur der Keramikform $T_v = 1000 \text{ °C}$ hergestellt wurden, weisen eine der höchsten bei den durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben gemessene Rauheit R_z von $2,7 \mu\text{m}$ auf. Die Oberflächentopographie der in der Keramikform hergestellten Mikrozugproben ist exemplarisch anhand einer Mikrozugprobe der Charge V1000 in Abbildung 7.6 dargestellt.

Bei der mit einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 700 \text{ °C}$ hergestellten Charge V700 ergab sich eine **Streckgrenze** von $R_{eS} = 536 \text{ MPa}$ und eine **Zugfestigkeit** von $R_m = 806 \text{ MPa}$ (siehe Tabelle 7.2). Charge V900 ($T_v = 900 \text{ °C}$) mit vergleichbarer Korngröße von $38,1 \mu\text{m}$ zeigt eine identische Zugfestigkeit von $R_m = 806 \text{ MPa}$, wobei eine höhere Streuung von $\Delta R_m = 92 \text{ MPa}$ vorliegt. Die Streckgrenze beträgt hier $R_{eS} = 420 \text{ MPa}$. Charge V1000 weist mit einer Streckgrenze von $R_{eS} = 402 \text{ MPa}$ und einer Zugfestigkeit von $R_m = 635 \text{ MPa}$ die niedrigsten Festigkeitswerte aller hier untersuchten, durch Vakuumdruckguss hergestellten Chargen auf. Die bei dieser Charge auf $T_v = 1000 \text{ °C}$ erhöhte Vorwärmtemperatur verursacht eine Erhöhung des mittleren Korndurchmessers

auf 65,0 μm . Dadurch befindet sich in der Messstrecke der Mikrozugproben eine deutlich reduzierte Anzahl an Körnern (etwa 8 Körner im Querschnitt), was zu Anisotropieeffekten führt, die größere Streuungen der Streckgrenze R_{eS} hervorrufen. Die Zugfestigkeit R_m wird durch die Anisotropie nur geringfügig beeinflusst, da eine hohe Duktilität vorliegt, dadurch ein Verdrehen der Körner möglich ist und sich somit eine Verformungstextur bilden kann.

Aufgrund des vergleichsweise hohen Volumenanteils f der Ausscheidungen von 15,31 % (siehe Tabelle 7.3) wäre bei Abguss F eine deutlich höhere Festigkeit (Ausscheidungsverfestigung) zu erwarten. Allerdings wurde bei diesem Abguss mit 65,0 μm auch das Maximum der Korngröße bestimmt. Die durch die hohe Vorwärmtemperatur verursachte Grobkornbildung hat offensichtlich bei Abguss F einen deutlich größeren (negativen) Einfluss auf die Festigkeit als die Ausscheidungsverfestigung.

7.2 Schleudergegossene Stabilor® G - Mikroproben

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Eigenschaften der durch Schleuderguss (SG) hergestellten Mikrozugproben sind Tabelle 7.4 zu entnehmen. Die ermittelten Eigenschaften stellen jeweils einen Mittelwert von mehreren unter identischen Bedingungen hergestellten Abgüssen dar. Die in Tabelle 7.4 aufgelisteten Herstellparameter (durchschnittliche Schmelzmenge pro Abguss, Vorwärmtemperatur der Form T_v und Formmaterial) wurden im Rahmen des Teilprojektes C2 des SFB 499 festgelegt.

7.2.1 Analyse des Gefüges und der Mikrostruktur

In Abbildung 7.7 oben links ist das im Lichtmikroskop beobachtete Gefüge der durch Schleuderguss in einer auf $T_v = 400\text{ °C}$ vorgewärmten Keramikform hergestellten *Mikrozugproben* der Charge S400 wiedergegeben. Da mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop im vorliegenden feindendritischen Gefüge keine **Korngröße** bestimmt werden konnte, wurde für diese Zwecke ein Focused Ion Beam Mikroskop (FIB) am Institut für Materialprüfung II (IMF II) am Forschungszentrum Karlsruhe verwendet. Die ermittelte Korngröße beträgt 3,3 μm . Die für Charge S400 durchschnittlich benötigte Schmelzmenge beträgt 27 g. Bedingt durch den Herstellungsprozess ist die

Schmelzmenge beim Schleuderguss deutlich größer als beim Vakuumdruckguss (vgl. Tabelle 7.2).

Tabelle 7.4: Übersicht über die durch Schleuderguss (SG) hergestellten Mikrozugproben [Kas05a]. Bei Charge S1000WB wurde aufgrund der geringen Probenanzahl auf die Bestimmung einer Standardabweichung verzichtet.

MIKROZUGPROBEN SG - Charge	S400	S700	S700K	S1000	S1000 WB
Anzahl der insgesamt untersuchten Abgüsse pro Charge	3	6	1	8	4
Durchschnittliche Schmelzmenge pro Abguss [g]	27	27	30	31	32
Vorwärmtemperatur der Form T_v [°C]	400	700	700 +700 ¹⁾	1000	1000 +WB
Formmaterial	Deguvest® CF				
Korngröße [μm]	3,3 (FIB)	10,5	9,8	14,6	35,9
Porosität [%]: Spannbreite/ Mittelwert	0,2 – 0,3/ 0,3	0,1 – 1,1/ 0,9	0,1 – 0,7/ 0,4	0,0 – 0,9/ 0,3	0,0 ²⁾
Rauheit R_t [μm]	9,0	8,7	12,4	7,9	6,4
Rauheit R_z [μm]	4,7 ± 1,6	5,7 ± 1,9	6,6 ± 3,0	4,3 ± 2,1	4,2
Streckgrenze R_{eS} [MPa] [Auh06, Kas05a]	396 ± 92	517 ± 76	404 ± 116	522 ± 38	716
Zugfestigkeit R_m [MPa] [Auh06, Kas05a]	612 ± 124	753 ± 121	743 ± 183	774 ± 70	1005
Legende:					
¹⁾ Zusätzlich wurde der Graphitkanal auf $T_k = 700$ °C vorgewärmt.					
²⁾ Aufgrund der geringen Probenanzahl kann keine Spannbreite der Porositätswerte angegeben werden.					
WB: Wärmebehandlung: 800 °C/ 5 h Auslagerung im Vakuumofen, langsame Abkühlung von 800 °C auf RT binnen 2 h im Ofen					
FIB: mit Hilfe eines Focused Ion Beam Mikroskops ermittelte Korngröße (IMF II, FZK)					

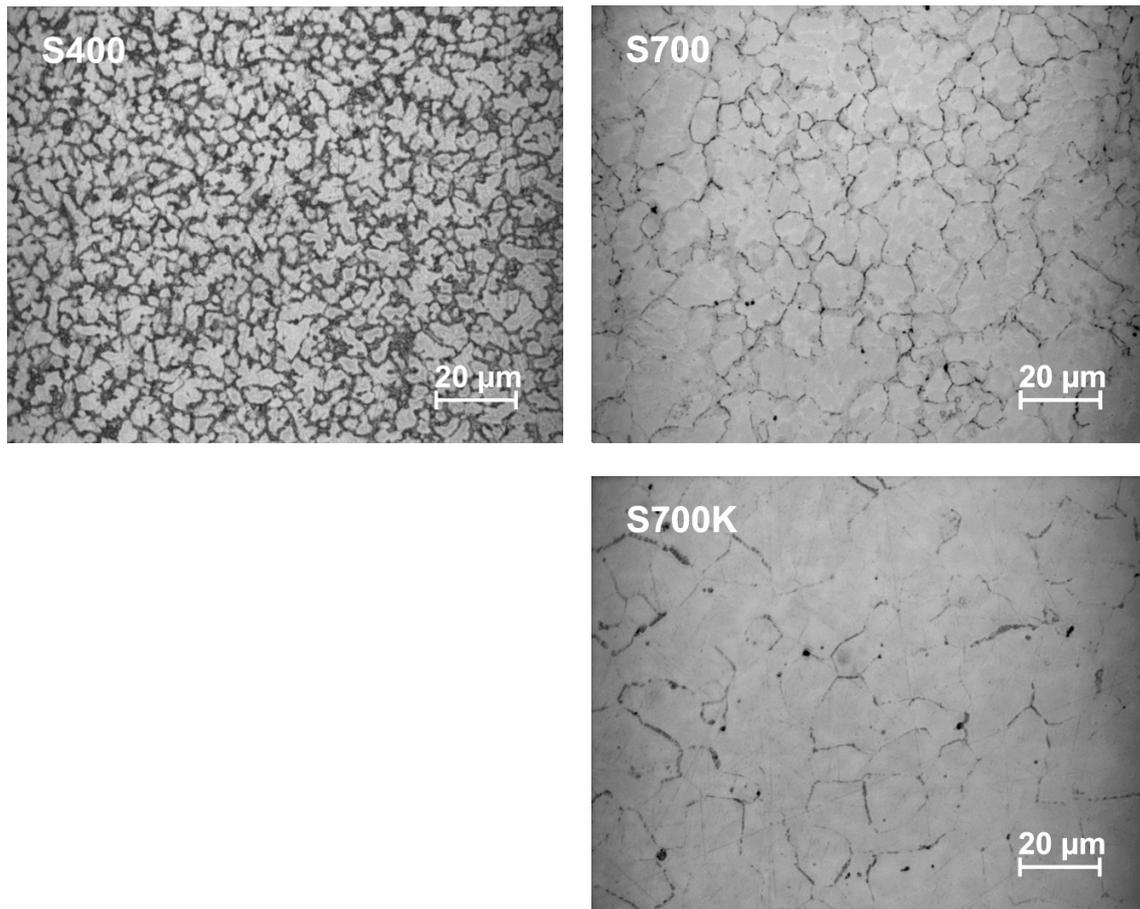


Abbildung 7.7: LIM-Gefügebildungen der durch Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben der Chargen S400, S700 und S700K [Kas05a]

Eine Steigerung der Vorwärmtemperatur auf $T_v = 700\text{ °C}$ bei identischer Schmelzmenge von 27 g ruft bei Charge S700 eine Erhöhung des mittleren Korndurchmessers auf $10,5\text{ µm}$ hervor (siehe Abbildung 7.7 oben rechts). Um den eventuellen Einfluss des beim Schleudergussverfahren vorhandenen Graphitkanals auf das sich einstellende Gefüge zu ermitteln, wurde dieser bei Charge S700K zusammen mit der Keramikform auf $T_k = 700\text{ °C}$ vorgewärmt. Die verwendete Schmelzmenge betrug 30 g. Die ermittelte und mit Charge S700 vergleichbare Korngröße von $9,8\text{ µm}$ zeigt, dass der Einfluss des Graphitkanals vernachlässigt werden kann und dieser nicht vorgewärmt werden muss (siehe Abbildung 7.7 unten). Dies wurde zusätzlich durch die vergleichbaren mechanischen Kennwerte der beiden Chargen, die in Tabelle 7.4 aufgelistet sind, bestätigt [Auh06].

Eine weitere Steigung der Vorwärmtemperatur der Keramikform auf $T_v = 1000\text{ °C}$ bei einer vergleichbaren Schmelzmenge von 31 g verursachte bei Charge S1000 nur eine geringe Erhöhung des mittleren Korndurchmessers auf $14,6\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 7.8 links).

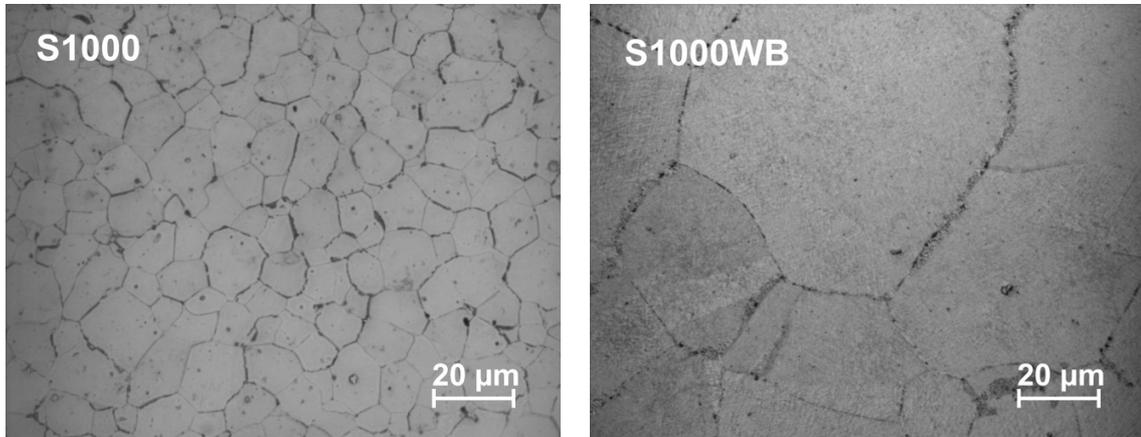


Abbildung 7.8: LIM-Gefügeaufnahmen der durch Schleuderguss hergestellten (S1000) und zusätzlich ausgelagerten (S1000WB) Mikrozugproben [Kas05a]

Da der gesamte Vorbereitungsprozess beim Schleuderguss etwa 5 min in Anspruch nimmt (siehe Kapitel 4.2.2), ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Temperatur der Keramikform beim eigentlichen Gussvorgang deutlich unter 1000 °C liegt. Messungen des Temperatur-Zeit-Verlaufs mit Hilfe von drei Thermoelementen, die nach Abbildung 7.9 in die Keramikform eingebettet wurden, bestätigen dies. Die tatsächliche Temperatur der Keramikform befand sich nach dem simulierten Vorbereitungsprozess in einem Intervall von 680 °C bis 720 °C (Abbildung 7.10). Dadurch wird das Material beim Schleuderguss in der Keramikform deutlich unterkühlt, was zur Entwicklung eines sehr feinen Gefüges führt. Alle Chargen weisen eine relativ niedrige **Porosität** von $0,0\%$ (S1000WB) bis $0,9\%$ (S700) auf. Charge S700 zeigt die höchste Porosität von $0,9\%$ und weist zusätzlich die größte Spannbreite von $0,1\%$ bis $1,1\%$ auf.

Um die Bildung der Überstruktur, die eine wesentliche Rolle für die Festigkeit dieses Werkstoffes spielt, detaillierter untersuchen zu können, wurden Mikrozugproben der Charge S1000, die durch Schleuderguss bei einer Vorwärmtemperatur $T_v = 1000\text{ °C}$ mit

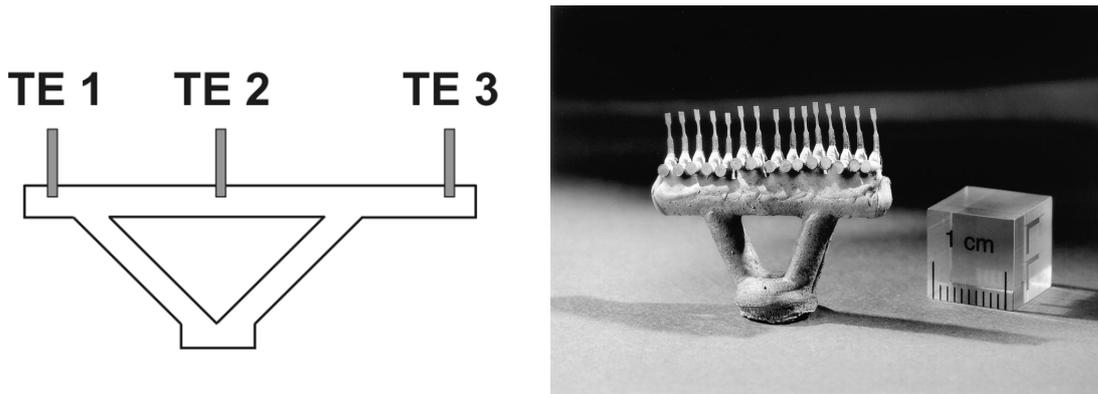


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Anordnung von Thermoelementen (TE) am Gussbäumchen in der Keramikform (links) verglichen mit einem realen Gussbäumchen aus Stabilor® G (rechts, [BauG05])

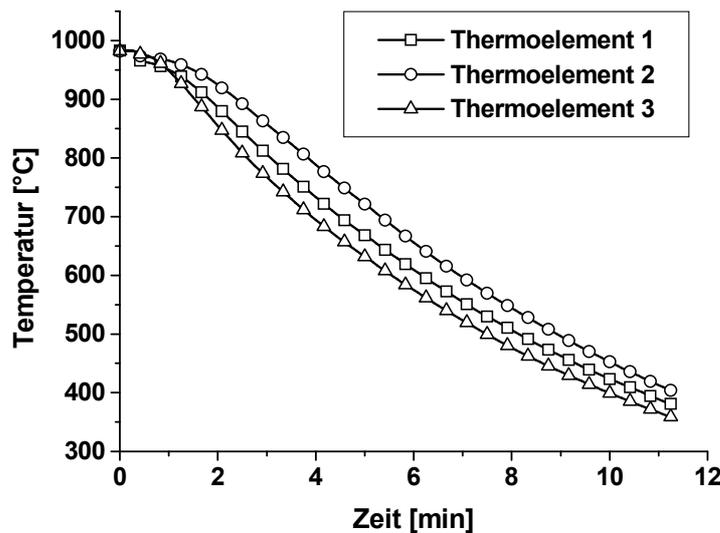


Abbildung 7.10: Temperatur-Zeit-Verlauf in der Keramikform während des Spülens mit Argon in der Schleudergussanlage

einer Schmelzmenge von 32 g hergestellt wurden, weiter wärmebehandelt (Charge S1000WB). Um die Mikrozugproben für die Wärmebehandlung handhabbar zu machen, wurden diese in ein evakuiertes Quarzröhrchen eingebracht. Um das Material zu homogenisieren, wurden die Mikrozugproben bei einer nahe am Schmelzbereich liegenden Temperatur von 800 °C fünf Stunden im Vakuumofen geblüht und danach langsam (in

starke Ausbildung der Überstruktur AuCu I erzeugt. Dieses Ergebnis wird durch die in Abbildung 7.11 (oben) dargestellten Beugungsbilder vor allem im Vergleich mit dem nicht wärmebehandelten Abguss I (Charge S1000) deutlich. Das von einem Überstrukturzwischenreflex aufgenommene Dunkelfeldbild des Abgusses L* zeigt im Vergleich zum Abguss I deutlich ausgeprägtere, parallel ausgerichtete, kohärente Partikel (Abbildung 7.11 unten). Diese stellen eine nicht periodische Abwechslung der Domänen mehrerer Gitterzellen dar [HirP77, PetG88, Yas87, siehe auch Kapitel 2.4.1].

Alle im Schleudergussverfahren hergestellten Mikrozugproben weisen neben freien Korngrenzen auch Korngrenzen mit einer lokal ausgeprägten Belegung auf. Abbildung 7.12 zeigt exemplarisch dafür die Mikrostruktur des Abgusses J (aus Charge S1000). Ähnlich wie schon bei den transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an den vakuumdruckgegossenen Mikrobiegebalken und -zugproben beschrieben, sind auch hier die belegten Korngrenzen reich an Subkörnern, Zwillingen und Versetzungen. Die Dicke der Korngrenzenphase nimmt mit der Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Keramikform ab.

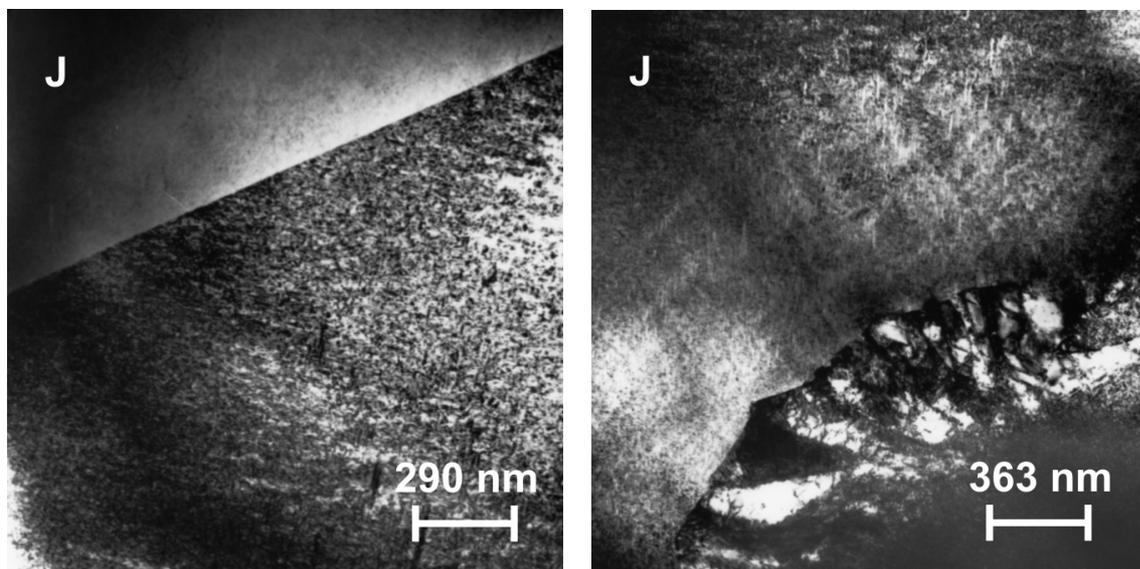


Abbildung 7.12: Freie (links) und besetzte (rechts) Korngrenze einer Mikrozugprobe aus Abguss J

Um die Auswirkung der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften genauer analysieren zu können, wurden aus einzelnen Abgüssen die in Tabelle 7.5 aufgelisteten Mikrostrukturparameter (Halbachsen a und b und Volumenanteil f der Ausscheidungen) bestimmt. Diese wurden nach dem Prinzip der Schwellenbinarisierung (siehe Kapitel 5.3) aus den aufgenommenen Dunkelfeldbildern ausgewertet.

Tabelle 7.5: Mikrostrukturparameter der durch Schleuderguss hergestellten Abgüsse G bis L*

Abguss	Charge	T_v [°C]	a [nm]	b [nm]	r [nm]	f [%]
G	S400	400	3,62	2,18	2,90	4,30
H	S700	700	3,59	1,87	2,73	4,18
I	S1000	1000	3,76	1,31	2,53	2,91
J			4,82	1,12	2,97	4,90
K			7,79	2,62	5,21	3,08
L*	S1000WB	1000+WB	17,30	4,05	10,67	11,38

Legende:
 T_v - Vorwärmtemperatur
 a – große Halbachse der Teilchen
 b – kleine Halbachse der Teilchen
 r – Äquivalenzradius der Teilchen $r = (a + b) / 2$
 f – Volumenanteil der Teilchen
* Wärmebehandelter Abguss, Wärmebehandlung (WB): 800 °C/ 5 h Auslagerung im Vakuumofen, langsame Abkühlung von 800 °C auf RT binnen 2 h im Ofen

Die große Halbachse a der Ausscheidungen weist bei Abguss G (aus Charge S400), der bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 400$ °C hergestellt wurde, einen Wert von $a = 3,62$ nm auf. Bei Abguss H (aus Charge S700) mit einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 700$ °C wurde ein vergleichbarer Wert von $a = 3,59$ nm ermittelt. Ähnlich weist die kleine Halbachse b der Ausscheidungen bei Abguss G einen Wert von $b = 2,18$ nm auf, der mit dem bei Abguss H ermittelten Wert von $b = 1,87$ nm vergleichbar ist. Dem-

entsprechend zeigen Abgüsse G und H einen ähnlichen Äquivalenzradius von $r = 2,90$ nm (Abguss G) bzw. $r = 2,73$ nm (Abguss H). Der ermittelte Volumenanteil f der Ausscheidungen der einzelnen Abgüsse ist ebenfalls ähnlich und beträgt 4,30 % bei Abguss G und 4,18 % bei Abguss H.

Die Abgüsse I, J und K (aus Charge S1000), die unter identischen Bedingungen bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 1000$ °C hergestellt wurden, weisen deutliche Unterschiede bezüglich der ermittelten Mikrostrukturparameter auf. Die bei Abguss I ermittelte große Halbachse der Ausscheidungen weist einen Wert von $a = 3,76$ nm auf, der mit den bei Abgüssen G und H ermittelten Werten sehr gut übereinstimmt (siehe Tabelle 7.5). Auch die kleine Halbachse b der Ausscheidungen ist mit einem Wert von $b = 1,31$ nm mit den bei Abgüssen G und H ermittelten Werten vergleichbar. Der Äquivalenzradius beträgt $r = 2,53$ nm. Der identisch hergestellte Abguss J weist einen erhöhten Wert der großen Halbachse von $a = 4,82$ nm auf, wobei die kleine Halbachse $b = 1,12$ nm mit dem bei Abguss I ermittelten Wert gut übereinstimmt. Der Äquivalenzradius ist mit einem Wert von $r = 2,97$ nm mit dem Äquivalenzradius des Abgusses I ($r = 2,53$ nm) vergleichbar. Ein erheblicher Unterschied wurde bei Abguss K festgestellt. Die große Halbachse a der Ausscheidungen weist einen deutlich größeren Wert von $a = 7,79$ nm auf. Ähnlich wird auch bei der kleinen Halbachse b der Ausscheidungen eine Erhöhung des Werts auf $b = 2,62$ nm beobachtet. Entsprechend weist Abguss K im Vergleich zu Abgüssen I und J einen größeren Äquivalenzradius von $r = 5,21$ nm auf. Auch beim Volumenanteil f der Ausscheidungen werden innerhalb der Charge S1000 Unterschiede beobachtet. Somit liegt der Volumenanteil f im Bereich von $f = 2,91$ % (Abguss I) bis $f = 4,90$ % (Abguss J).

Die maximalen Werte der Mikrostrukturparameter wurden bei Abguss L* (aus Charge S1000WB), der mittels Schleuderguss mit einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 1000$ °C hergestellt wurde und weiter wärmebehandelt wurde, beobachtet (siehe Tabelle 7.5). Die große Halbachse a der Ausscheidungen beträgt 17,30 nm, was dem größten Wert aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abgüsse entspricht. Der gleiche Effekt konnte bei der kleinen Halbachse mit einem Wert von $b = 4,05$ nm und dementsprechend auch beim Äquivalenzradius von $r = 10,67$ nm beobachtet werden, die ebenfalls die größten ermittelten Werte aller untersuchten Abgüsse darstellt. Zusätzlich weist der Volumenanteil f der Ausscheidungen mit $f = 11,38$ % den zweitgrößten Wert aller

Untersuchungen auf. Das Maximum wurde hier mit $f = 15,31\%$ für Abguss F aus Charge V1000 (siehe Tabelle 7.3) ermittelt.

7.2.2 Analyse der Oberflächentopographie und der mechanischen Eigenschaften

In Abbildung 7.13 sind die im Weißlichtmikroskop beobachteten Oberflächentopographien der durch Schleuderguss in einer Deguvest® CF-Keramikform hergestellten *Mikrozugproben* wiedergegeben. Alle hier untersuchten Chargen weisen eine relativ große **Rauheit** R_z von $4,2\ \mu\text{m}$ (Charge S1000WB) bis $6,6\ \mu\text{m}$ (Charge S700K) auf. Zusätzlich wurde eine relativ hohe Standardabweichung von $1,6\ \mu\text{m}$ (S400) bis $3,0\ \mu\text{m}$ (S700K) festgestellt (siehe Tabelle 7.4).

Die bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 400\ \text{°C}$ hergestellte Charge S400 mit dem kleinsten mittleren Korndurchmesser ($3,3\ \mu\text{m}$) aller hier untersuchten Chargen weist eine **Streckgrenze** von $R_{eS} = 396\ \text{MPa}$ und eine **Zugfestigkeit** von $R_m = 612\ \text{MPa}$ auf.

Charge S700 ($T_v = 700\ \text{°C}$) zeigt im Vergleich zu Charge S400 eine deutlich höhere Streckgrenze von $R_{eS} = 517\ \text{MPa}$ und eine höhere Zugfestigkeit von $R_m = 753\ \text{MPa}$. Wie bereits in Kapitel 7.2.1 beschrieben wurde, zeigt das Vorwärmen des Graphitkanals keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung von Gefüge und Mikrostruktur. Dadurch weist Charge S700K ($T_v = 700\ \text{°C}$) eine im Vergleich zur Charge S700 nahezu identische Zugfestigkeit von $R_m = 743\ \text{MPa}$ auf. Die Streckgrenze liegt bei Charge S700K mit $R_{eS} = 404\ \text{MPa}$ im Vergleich zur Charge S700 ($R_{eS} = 517\ \text{MPa}$) niedriger. Aufgrund der relativ großen Streuungen dieser Werte (siehe Tabelle 7.4) können auch die Streckgrenzen der Charge S700 und S700K als vergleichbar angesehen werden.

Wie in Kapitel 7.2.1 gezeigt wurde, kühlt die auf $T_v = 1000\ \text{°C}$ vorgewärmte Keramikform bereits während der Vorbereitung für den Schleudergussprozess auf etwa $700\ \text{°C}$ ab. Dadurch wurde bei Charge S1000 eine mit den Chargen S700 und S700K vergleichbare Streckgrenze von $R_{eS} = 522\ \text{MPa}$ und eine Zugfestigkeit von $R_m = 774\ \text{MPa}$ ermittelt.

Charge S1000WB, die bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 1000\ \text{°C}$ hergestellt und ausschließlich wärmebehandelt wurde (siehe Tabelle 7.4), weist im Vergleich zur nicht wärmebehandelten Charge S1000 eine deutliche Steigerung der Streckgrenze auf $R_{eS} = 716\ \text{MPa}$ und der Zugfestigkeit auf $R_m = 1005\ \text{MPa}$ auf.

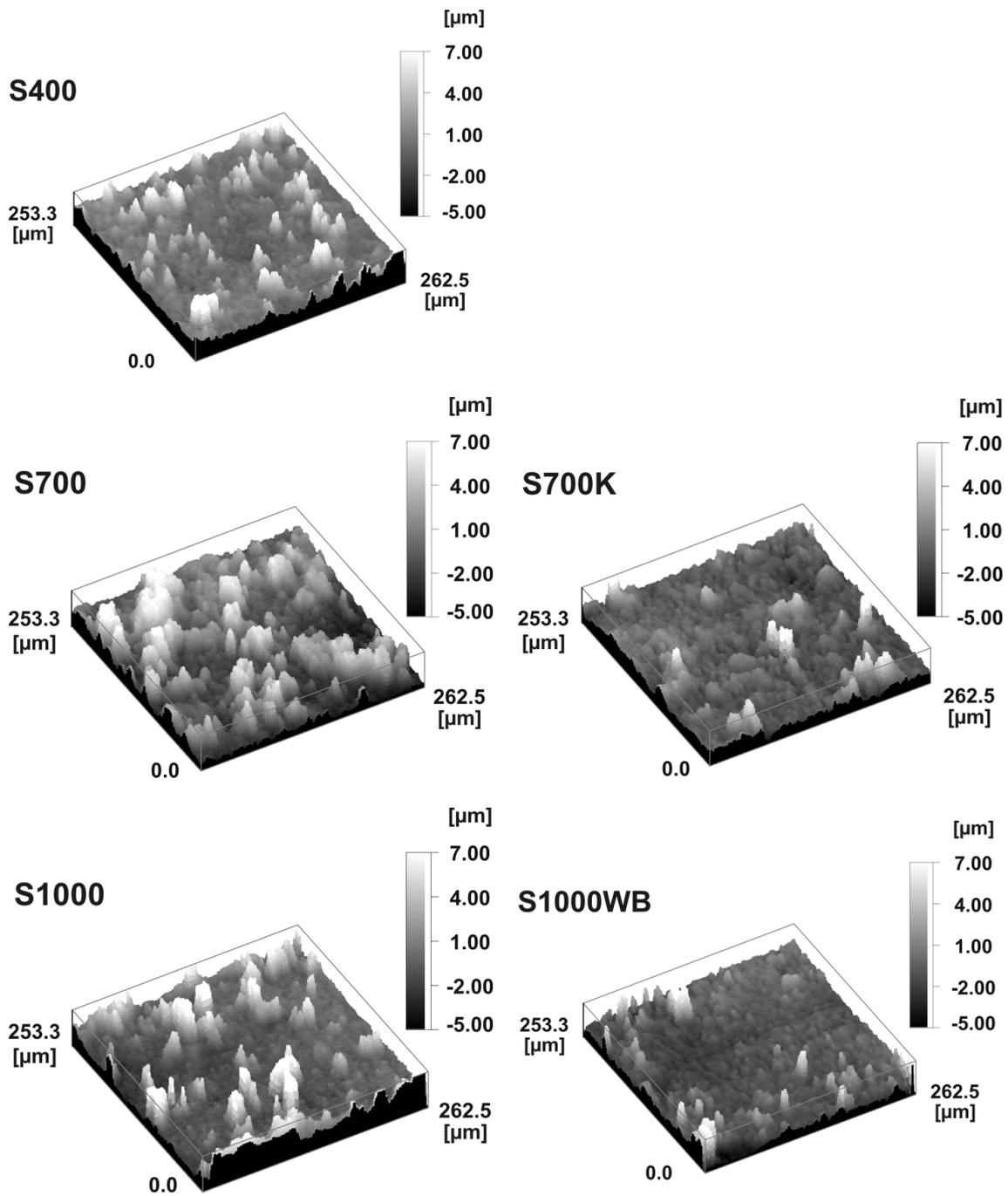


Abbildung 7.13: Oberflächentopographien der durch Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben der Chargen S400, S700, S700K, S1000 und S1000WB [Kas05a]

7.3 Diskussion

Die ersten Gefüge- und Mikrostrukturuntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit an vakuumdruckgegossenen Mikrobiegebalken durchgeführt (siehe Tabelle 7.1). Bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 100\text{ °C}$ bzw. $T_v = 400\text{ °C}$ konnte ein typisches dendritisches Gefüge beobachtet werden. Durch eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur auf 700 °C konnte ein homogenes Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von $17,4\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt werden. Eine weitere Erhöhung der Vorwärmtemperatur führt erwartungsgemäß [Wag80] zu einer signifikanter Vergrößerung der Körner auf $42,8\text{ }\mu\text{m}$. Alle untersuchten Mikrobiegebalken weisen eine niedrige Porosität von $0,1\%$ bis $0,5\%$ auf. Die Herstellung der Mikrobiegebalken mit deren vergleichsweise einfachen Geometrie diente lediglich der Entwicklung bzw. Anpassung des Vakuumdruckgussverfahrens an die Anforderungen des Mikrogießens bzw. der werkstoffkundlichen Untersuchungsverfahren an die Mikrodimension. An den Mikrobiegebalken wurden daher nur einzelne Testuntersuchungen und -versuche durchgeführt. Aus diesem Grund wird in der weiteren Diskussion nur auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Mikrozugproben eingegangen.

Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen

Um die genaue Auswirkung der durch den Herstellungsprozess eingestellten Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften der Mikrozugproben analysieren und somit die Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen darstellen zu können, werden im Folgenden die Ergebnisse einzelner Abgüsse diskutiert. Die Grundlage dazu bilden die Tabellen 7.6 bzw. 7.7.

Die schleudergegossenen Mikrozugproben weisen eine deutlich höhere **Rauheit** auf (siehe Tabelle 7.4), was auf den wesentlich höheren Druck beim Schleuderguss (20 bis 25 bar) im Vergleich zum Vakuumdruckguss (3 bis 4 bar) und die dadurch verstärkte Penetration der Schmelze in die Keramikform zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit aus der Literatur [Ott95, Ott97b] bekannten Untersuchungen hinsichtlich der Oberflächenqualität der schleuder- und vakuumdruckgegossenen Gussstücke überein (siehe Kapitel 2.2.3). Um die Rauheit der Mikroproben zu reduzieren, wurde bei der

Vorbereitung der phosphatgebundenen Einbettmasse Deguvest® CF der Feinkornanteil erhöht. Der damit verbundene steigende Flüssigkeitsbedarf führte zu einer erhöhten Rissgefahr bei der Keramikform. Deshalb wurde, wie schon in Kapitel 4.2 erwähnt, im Teilprojekt B1 des SFB 499 als Alternative eine gipsgebundene Einbettmasse entwickelt, die eine hervorragende Oberflächenqualität der Mikrozugproben (Charge V700) bewirkt. Diese Einbettmasse lässt sich in einer gut fließenden Konsistenz herstellen, ohne später Trocknungsrisse aufzuweisen [Rat06].

Der Zusammenhang zwischen der **Vorwärmtemperatur** der Keramikform T_v und der ermittelten **Korngröße** ist Abbildung 7.14 zu entnehmen. Erwartungsgemäß (siehe Abbildung 2.6 [Wag80]) führt eine Steigerung der Vorwärmtemperatur zu einer Erhöhung des mittleren Korndurchmessers. Die durch Vakuumdruckguss hergestellten Abgüsse (E und F) weisen im Allgemeinen eine größere Korngröße auf als die, welche durch Schleuderguss (G bis L*) hergestellt wurden. Dies ist auf die unterschiedliche Prozessführung beim Vakuumdruckguss und beim Schleuderguss zurückzuführen. Wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben wurde, nimmt die Vorbereitung des Schleudergussprozesses im Vergleich zum Vakuumdruckguss etwa 4,5 Minuten mehr in Anspruch, wodurch die ursprüngliche Vorwärmtemperatur der Keramikform T_v von 1000 °C auf etwa 700 °C sinkt (Abbildung 7.10). Das Abschrecken der Schmelze verhindert das Kornwachstum und führt somit zu einer kleineren Korngröße. Dieser Effekt wurde auch bei den Abgüssen, die bei einer Vorwärmtemperatur von $T_v = 700$ °C hergestellt wurden, festgestellt (vgl. Abgüsse H und E). Zusätzlich wird innerhalb einer Charge bei den identisch hergestellten Abgüssen I, J und K eine Schwankung der Korngröße beobachtet, die zwischen 9,5 µm (Abguss J) und 20,2 µm (Abguss K) liegt. Dies deutet auf die Existenz eines noch zu identifizierenden Parameters bzw. einer Kombination von mehreren Parametern im Herstellungsprozess hin, die einen Einfluss auf die Entwicklung des Gefüges und dadurch auf die Festigkeit der Mikroproben ausüben.

Die bei den schleudergelassenen Mikrozugproben (Tabelle 7.4) im Vergleich zu den vakuumdruckgelassenen Mikroproben (Tabelle 7.2) ermittelten höheren Absolutwerte und größeren Spannbreiten der **Porositätswerte** sind sehr wahrscheinlich auf das Aufschäumen der Schmelze beim Schleuderguss zurückzuführen. Ein zusätzlicher negativer Einfluss auf die Porosität kann auch durch die beim Schleuderguss notwendige Argonspülung der Schleudergussanlage hervorgerufen werden. Dass eine turbulente Strömung

der Schmelze beim Gießen zur Entstehung von Gasporosität führen kann wurde bereits von [Ott92b, Ott95] nachgewiesen (siehe Kapitel 2.2.3).

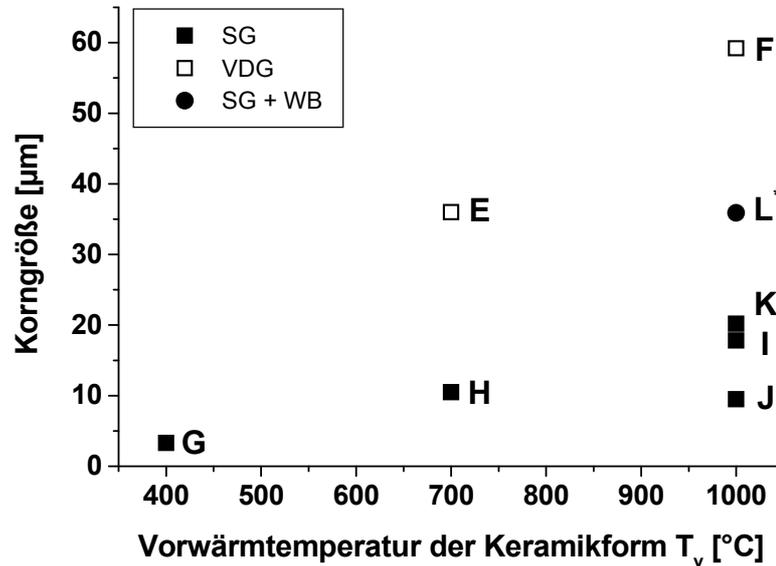


Abbildung 7.14: Zusammenhang zwischen der Vorwärmtemperatur der Keramikform T_v und der Korngröße der durch Mikroguss hergestellten Mikrozugproben aus Stabilor® G

Da es sich bei Stabilor® G um eine Legierung handelt, deren Zusammensetzung den sogenannten 14-Karat-Goldlegierungen ähnelt, sollten in der **Mikrostruktur** auch Ausscheidungen vom Typ AuCu II vorliegen [HirP77, His90, Yas87]. Die exakte Periodizität dieser Phase, bei der eine Antiphasengrenze nach jeder fünften Gitterzelle vorhanden ist, wird durch die Anwesenheit anderer Elemente in Stabilor® G jedoch möglicherweise zerstört. Somit kann der fehlende Nachweis von AuCu II - Ausscheidungen erklärt werden.

Um den bei Stabilor® G dominierenden und durch die geordneten AuCu-Phasen hervorgerufenen Ausscheidungsverfestigungsmechanismus im Detail analysieren zu können, wurden die Anteile der Schneidspannung $\Delta\tau_S$ und der Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$ ermittelt. Für deren Berechnung wurden der bereits in Tabelle 7.3 bzw. Tabelle 7.5 aufgeführte Äquivalenzradius r der Ausscheidungen, der als Mittelwert aus der großen Halbachse a und kleinen Halbachse b der Ausscheidungen berechnet wird, und die

Volumenanteile f der Ausscheidungen, eingesetzt. Weitere für die Berechnung notwendige Parameter wie Schubmodul G , Gitterparameter der Matrix a_M und der Ausscheidungen a_T wurden in der Literatur recherchiert und entsprechen zwei der Stabilor® G Legierung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nahe liegenden Goldlegierungen (siehe unten). Bei der hier ermittelten Schneidspannung $\Delta\tau_S$ wurde ausschließlich der Kohärenzspannungsverfestigungsanteil nach Gleichung 7.1 betrachtet [Bro71, GerV66, Jan78, Rep93]:

$$\Delta\tau_S = 4 \cdot G \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{f \cdot r}{b} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.1)$$

Für die Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$ gilt nach Gleichung 7.2 [Hul01] (siehe Kapitel 2.4.3):

$$\Delta\tau_U = 0,8 \cdot \frac{G \cdot b}{r} \sqrt{f}, \quad (7.2)$$

wobei

G Schubmodul

$G = 35000 \text{ MPa}$ für eine AuAgCu-Legierung

(57 Masse-% Au, 26 Masse-% Ag, 12 Masse-% Cu, 4 Masse-% Pd, 0 - 1 Masse-% Ir, 0 - 1 Masse-% Zn) [CES05],

$\varepsilon = \frac{|a_M - a_T|}{a_M}$ Relative Gitterkonstantendifferenz,

a_M Gitterparameter der Matrix

$a_M = 0,3959 \text{ nm}$ für Matrix einer AuAgCu-Legierung

(40 Atom-% Au, 30 Atom-% Ag, 30 Atom-% Cu) [Udo92],

a_T Gitterparameter der Ausscheidungen

$a_T = 0,3936 \text{ nm}$ für AuCu II – Ausscheidungen einer AuAgCu-Legierung

(40 Atom-% Au, 30 Atom-% Ag, 30 Atom-% Cu) [Udo92],

f Volumenanteil der Ausscheidungen,

r Radius der Ausscheidungen,

b Burgersvektor für kubisch flächenzentriertes Gitter $b = a_M \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$.

Die Anteile der Schneidspannung $\Delta\tau_S$ und der Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$, die für vakuumdruckgegossene Mikrozugproben ermittelt wurden, sind Tabelle 7.6 zu entnehmen.

Tabelle 7.6: Mikrostrukturparameter (KG, a, b, r, f), Streckgrenze R_{eS} , und Schneid- bzw. Umgehungsspannung ($\Delta\tau_S$ bzw. $\Delta\tau_U$) der durch Vakuumdruckguss hergestellten Abgüsse E und F

Abguss	Charge	T_v [°C]	KG [µm]	a [nm]	b [nm]	r [nm]	f [%]	R_{eS} [MPa]	$\Delta\tau_S$ [MPa]	$\Delta\tau_U$ [MPa]
E	V700	700	36,0	4,98	1,64	3,31	3,99	536,0	43	473
F	V1000	1000	59,2	5,58	1,91	3,75	15,31	485,9	89	819

Legende:
 T_v - Vorwärmtemperatur
 KG - Korngröße
 a – große Halbachse der Ausscheidungen
 b – kleine Halbachse der Ausscheidungen
 r – Äquivalenzradius der Ausscheidungen $r = (a + b) / 2$
 f – Volumenanteil der Ausscheidungen
 $\Delta\tau_S$ - Schneidspannung
 $\Delta\tau_U$ - Umgehungsspannung

Für die Mikrozugproben des Abgusses E (aus Charge V700), die bei einer Vorwärmtemperatur der Keramikform von $T_v = 700$ °C hergestellt wurden, ergibt sich eine Schneidspannung von $\Delta\tau_S = 43$ MPa und eine Umgehungsspannung von $\Delta\tau_U = 473$ MPa (siehe Tabelle 7.6). Abguss F (aus Charge V1000), der bei einer Vorwärmtemperatur der Keramikform von $T_v = 1000$ °C hergestellt wurde, zeigt eine Steigerung der Schneidspannung auf $\Delta\tau_S = 89$ MPa. Zusätzlich wurde beim Abguss F eine vergleichsweise hohe Umgehungsspannung von $\Delta\tau_U = 819$ MPa ermittelt. Da beide Abgüsse vergleichbare Äquivalenzradien r aufweisen, ist dies durch den bei Abguss F

um annähernd den Faktor vier höheren Volumenanteil der Ausscheidungen ($f = 15,31\%$) begründet.

Die für die schleudergegossenen Mikrozugproben ermittelten Anteile der Schneidspannung $\Delta\tau_S$ und der Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$ sind Tabelle 7.7 zu entnehmen.

*Tabelle 7.7: Mikrostrukturparameter (KG, a, b, r, f), Streckgrenze R_{eS} , und Schneid- bzw. Umgehungsspannung ($\Delta\tau_S$ bzw. $\Delta\tau_U$) der durch Schleuderguss hergestellten Abgüsse G bis L**

Abguss	Charge	T_v [°C]	KG [µm]	a [nm]	b [nm]	r [nm]	f [%]	R_{eS} [MPa]	$\Delta\tau_S$ [MPa]	$\Delta\tau_U$ [MPa]
G	S400	400	3,3	3,62	2,18	2,90	4,30	509	41	561
H	S700	700	10,5	3,59	1,87	2,73	4,18	430	40	588
I	S1000	1000	17,8	3,76	1,31	2,53	2,91	442	32	528
J			9,5	4,82	1,12	2,97	4,90	504	45	584
K			20,2	7,79	2,62	5,21	3,08	496	47	264
L*	S1000 WB	1000+ WB	35,9	17,30	4,05	10,67	11,38	716	129	248

Legende:

T_v - Vorwärmtemperatur

KG - Korngröße

a – große Halbachse der Teilchen

b – kleine Halbachse der Teilchen

r – Äquivalenzradius der Teilchen $r = (a + b) / 2$

f – Volumenanteil der Teilchen

$\Delta\tau_S$ - Schneidspannung

$\Delta\tau_U$ – Umgehungsspannung

* Wärmebehandelter Abguss, Wärmebehandlung (WB): 800 °C/ 5 h Auslagerung im Vakuumofen, langsame Abkühlung von 800 °C auf RT binnen 2 h im Ofen

Die Mikrozugproben der Abgüsse G und H weisen entsprechend den vergleichbaren Äquivalenzradien r und Volumenanteilen f der Ausscheidungen ähnliche Schneidspan-

nungen von $\Delta\tau_S = 41 \text{ MPa}$ bzw. $\Delta\tau_S = 40 \text{ MPa}$ und Umgehungsspannungen von $\Delta\tau_U = 561 \text{ MPa}$ bzw. $\Delta\tau_U = 588 \text{ MPa}$ auf.

Die nominell gleichen Abgüsse I, J und K, die bei einer Vorwärmtemperatur der Keramikform von $T_v = 1000 \text{ °C}$ hergestellt wurden, weisen vergleichbare Schneidspannungen von $\Delta\tau_S = 32 \text{ MPa}$ bis 47 MPa auf. Bei den Abgüssen I und J wurde zusätzlich eine ähnliche Umgehungsspannung von $\Delta\tau_U = 528 \text{ MPa}$ bzw. 584 MPa ermittelt. Abguss K zeigt eine deutliche Reduzierung der Umgehungsspannung auf $\Delta\tau_U = 264 \text{ MPa}$, was durch die starke Steigerung des Äquivalenzradius r hervorgerufen wurde.

Die durch Schleuderguss hergestellten und anschließend wärmebehandelten Mikrozugproben des Abgusses L^* weisen den höchsten Äquivalenzradius r und den höchsten Volumenanteil f der Ausscheidungen auf (siehe Tabelle 7.7). Dementsprechend wurde bei diesem Abguss die höchste Schneidspannung ($\Delta\tau_S = 129 \text{ MPa}$) und die niedrigste Umgehungsspannung ($\Delta\tau_U = 248 \text{ MPa}$) aller hier untersuchten und durch Mikroguss hergestellten Abgüsse ermittelt.

In Abbildung 7.15 links ist der Zusammenhang zwischen der Schneidspannung $\Delta\tau_S$ und dem Äquivalenzradius r der Ausscheidungen aller durch Mikroguss hergestellten Abgüsse dargestellt. Die Schneidspannung $\Delta\tau_S$ wurde dabei auf die Wurzel des Volumenanteils f der Teilchen bezogen. Der vakuumdruckgegossene Abguss I weist den niedrigsten Wert von $\Delta\tau_S / f^{1/2} = 186 \text{ MPa}$ auf. Der maximale Wert von $\Delta\tau_S / f^{1/2} = 383 \text{ MPa}$ wurde beim ausgelagerten Zustand L^* ermittelt, bei dem das Wachstum der Ausscheidungen im Temperaturbereich unter 350 °C [Rap90, Wis64, WolJ81] bzw. 360 °C [Yas87] durch regulierte langsame Abkühlung hervorgerufen wurde.

Der Zusammenhang zwischen der Umgehungsspannung $\Delta\tau_U$ (bezogen auf die Wurzel des Volumenanteils der Teilchen f) und dem Äquivalenzradius r der Ausscheidungen ist in Abbildung 7.15 rechts dargestellt. Der schleudergegossene und ausgelagerte Abguss L^* weist in diesem Fall den niedrigsten Wert von $\Delta\tau_U / f^{1/2} = 734 \text{ MPa}$ auf. Der maximale Wert von $\Delta\tau_U / f^{1/2} = 3095 \text{ MPa}$ wurde beim vakuumdruckgegossenen Abguss I ermittelt.

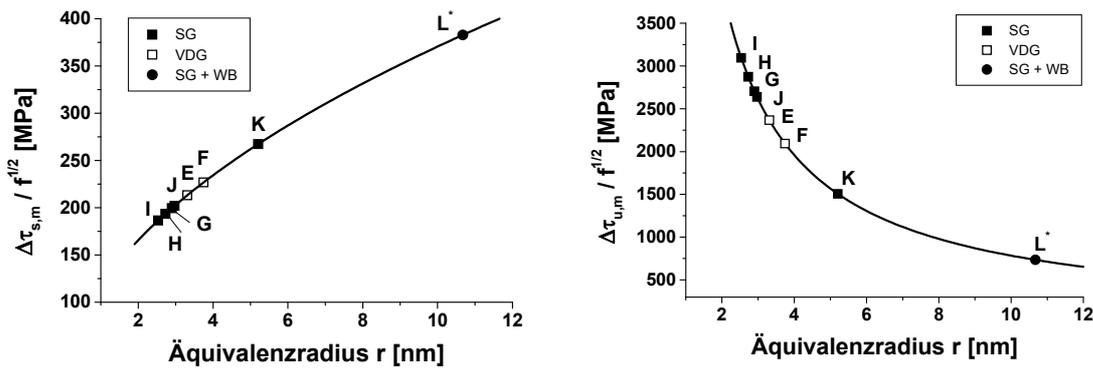


Abbildung 7.15: Einfluss des Äquivalenzradius r auf die Schneidspannung (links) und Umgehungsspannung (rechts) der Ausscheidungen ($\Delta\tau_s/f^{1/2}$ bzw. $\Delta\tau_u/f^{1/2}$)

Durch den Vergleich der beiden in Abbildung 7.15 dargestellten Abhängigkeiten kann belegt werden, dass bei jedem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abguss unabhängig vom Herstellungsprozess die Schneidspannung $\Delta\tau_s$ deutlich niedriger als die Umgehungsspannung $\Delta\tau_u$ ist. Der kritische Äquivalenzradius, bei dem die Spannungswerte gleich wären und ab dem somit der Umgehungsprozess bevorzugt ablaufen würde, liegt bei 16,50 nm. Die größten Teilchen mit einem Äquivalenzradius von $r = 10,67$ nm wurden bei Abguss L^* beobachtet und sind deutlich kleiner als der kritische Äquivalenzradius. Der Umgehungsprozess kann daher bei allen in dieser Arbeit untersuchten Zuständen als möglicher Verfestigungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Ähnlich den Korngrößen kann auch bei den Schneid- und Umgehungsspannungen eine Schwankung innerhalb einer Charge beobachtet werden. Die identisch hergestellten Abgüsse I, J und K weisen deutliche Unterschiede in den Verfestigungszuständen auf. Dies deutet, wie bereits erwähnt, auf die Existenz noch unbekannter Parameter im Herstellungsprozess hin, welche die Entwicklung des Gefüges und dadurch die Festigkeit der Mikroproben wesentlich beeinflussen.

Die **mechanischen Eigenschaften** der Mikrozugproben werden durch die Kombination der durch den Herstellungsprozess eingestellten Gefüge- und Mikrostrukturparameter

definiert. Im Allgemeinen wird bei den vakuumdruckgegossenen Mikrozugproben ein deutlicher Einfluss der Kornanisotropie beobachtet, was zu Streuungen der Streckgrenze R_{eS} innerhalb einer Charge führt (siehe Kapitel 7.1.2, Charge V1000). Bei den schleudergegossenen Mikrozugproben ist die größere Streuung der Festigkeitswerte hauptsächlich auf die höhere Porosität und deren größere Spannbreite zurückzuführen. Hohe Rauheit, wie sie hauptsächlich bei schleudergegossenen Mikrozugproben festgestellt wurde, beeinflusst die Festigkeit negativ, lässt sich aber durch die neue im SFB 499 entwickelte Einbettmasse deutlich reduzieren.

Die Festigkeit der Mikrozugproben kann durch die nachträgliche Wärmebehandlung mit kontrollierter Abkühlung deutlich erhöht werden. Hier wurden wesentliche Steigerungen der Streckgrenze ($R_{eS} = 716 \text{ MPa}$) und der Zugfestigkeit ($R_m = 1005 \text{ MPa}$) im Vergleich zu sonst identischen Abgüssen ohne Wärmebehandlung erzielt. Auf die Einflüsse der Korngrenzen und der Ausscheidungsstruktur auf die Festigkeit der Mikrozugproben wird in den nächsten Absätzen im Detail eingegangen.

Um das Gefüge der Mikrozugproben hinsichtlich der gewünschten Festigkeit optimieren zu können, wurde im Folgenden ein Gefüge-Eigenschafts-Modell entwickelt. Dieses Modell, welches Gleichung 7.3 zu entnehmen ist und auf einer multiplen Regression mit einer linearen Abhängigkeit der Streckgrenze R_{eS} von den einzelnen Werkstoffwiderstandsanteilen basiert, soll anhand des durch den Herstellprozess gezielt eingestellten Gefüges eine Vorausberechnung der Festigkeit ermöglichen.

$$R_{eS} = R_0 + R_{KG} + R_A \quad (7.3)$$

Der Parameter R_0 stellt die Grundfestigkeit des Werkstoffs dar. Der Werkstoffwiderstandsanteil R_{KG} repräsentiert den Korngrenzenverfestigungsmechanismus und wird nach der Hall - Petch Beziehung berechnet:

$$R_{KG} = k_d \cdot d^{-1/2}, \quad (7.4)$$

wobei k_d eine werkstoffabhängige Konstante und d den mittleren Korndurchmesser darstellt [Hal51, PetN53, siehe auch Kapitel 2.4.3].

Der Werkstoffwiderstandsanteil R_A repräsentiert in Gleichung 7.3 den Ausscheidungsverfestigungsmechanismus. Da bei Stabilor® G wie gezeigt der Schneidprozess dominiert, kann R_A wie folgt berechnet werden:

$$R_A = k_A \cdot (f \cdot r)^{\frac{1}{2}}, \quad (7.5)$$

wobei k_A eine werkstoffabhängige Konstante, f den Volumenanteil und r den Äquivalenzradius der Teilchen darstellt [Got98, Rep93, siehe auch Kapitel 2.4.3]. Die weiteren Werkstoffwiderstandsanteile, wie zum Beispiel die durch Versetzungsverfestigung bzw. Mischkristallverfestigung hervorgerufenen, werden in dieser Arbeit als unabhängig vom Herstellungsprozess angesehen und im Parameter R_0 subsumiert.

Für jeden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abguss wurde ein kompletter Datensatz (R_{eS} , d , f , r) gemäß den Tabellen 7.6 und 7.7 in Gleichung 7.3 mit Gleichungen 7.4 und 7.5 eingesetzt und einer linearen Regression zur Bestimmung der Parameter R_0 , k_d und k_A unterzogen. Das so entstandene Parameterfeld wurde wiederum selbst statistisch ausgewertet. Das Ergebnis dieser multiplen Regression bezüglich der Parameter R_0 , k_d und k_A ist Tabelle 7.8 zu entnehmen.

Die so berechneten Werte der werkstoffabhängigen Konstanten k_d und k_A wurden im nächsten Schritt mit den aus der Literatur verfügbaren Angaben verglichen. Zur Grundfestigkeit R_0 des Stabilor® G oder ähnlicher Dentallegierungen existieren allerdings keine Literaturdaten.

Tabelle 7.8: Aus der multiplen Regression der Abgüsse E bis L bestimmte Parameter R_0 , k_d und k_A*

R_0 [MPa]	k_d [N/ mm ^{3/2}]	k_A [N/ mm ^{5/2}]
348	3,43	278414

Da keine k_d -Werte für eine in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Stabilor® G ähnliche Legierung bzw. für das reine Gold aus der Literatur bekannt sind, kann die ermittelte Konstante $k_d = 3,43 \text{ N/mm}^{3/2}$ nur mit den k_d -Werten reiner Metalle mit einem

kubisch flächenzentrierten Gitter verglichen werden, beispielsweise mit Kupfer, das mit 12 Masse-% ein wesentlicher Bestandteil von Stabilor® G darstellt. Nach [Vöh72] beträgt der k_d -Wert von Kupfer $4,91 \text{ N/mm}^{3/2}$ und ist mit dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten k_d -Wert für Stabilor® G von $3,43 \text{ N/mm}^{3/2}$ vergleichbar.

Um die aus der multiplen Regression ermittelte Konstante k_A mit einer aus den Literaturangaben [CES05, Udo92] berechneten Konstante $k'_{A, lit}$

$$k'_{A, lit} = \frac{4 \cdot G \cdot |\varepsilon|^{\frac{3}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}} \quad (7.6)$$

vergleichen zu können, muss diese durch den modifizierte Taylorfaktor $M_T^* = 3,06$ dividiert werden [SchH05, Vöh02]. Die so im Rahmen dieser Arbeit mit dem in Gleichung 7.3 gewählten Modellansatz erhaltene Konstante k'_A weist einen Wert von $90985 \text{ N/mm}^{5/2}$ auf und ist mit dem nach Gleichung 7.6 berechneten Wert von $k'_{A, lit} = 117176 \text{ N/mm}^{5/2}$ sehr gut vergleichbar. Die für die Berechnung der Konstante $k'_{A, lit}$ notwendigen Angaben (Schubmodul G , relative Gitterkonstantendifferenz ε , Burgersvektor b) können der Gleichung 7.2 in diesem Kapitel entnommen werden.

Um den gewählten Modellansatz weiter überprüfen zu können, wurden die durch multiple Regression bestimmten Parameter R_0 , k_d und k_A mit den zu den jeweiligen Abgüssen ermittelten Mikrostrukturparameter (d , r , f) in Gleichung 7.3 eingesetzt, um die Streckgrenzen $R_{eS, berechnet}$ aller hier betrachteten Abgüsse berechnen zu können.

Wie in Abbildung 7.16 gezeigt wird, liegt die Abweichung zwischen der experimentell gemessenen Streckgrenze $R_{eS, experimentell}$ und der berechneten Streckgrenze $R_{eS, berechnet}$ im Bereich von $\pm 15 \%$. Damit wird eine gute Übereinstimmung der gemessenen und aufgrund der Berechnung erwarteten Streckgrenzen erreicht und das durch Gleichung 7.3 beschriebene Modell kann als sinnvoll gewählt betrachtet werden.

Die Abweichung von $\pm 15 \%$ kann durch die Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Mikrostrukturparameter (Abmessungen der Ausscheidungen bzw. deren Volumenanteil und der mittlere Korndurchmesser) hervorgerufen werden. Da Gleichung 7.5 für die Berechnung des Werkstoffwiderstandsanteils R_A für kugelförmige Ausscheidungen gültig ist, wurde hier ein Äquivalenzradius r der elliptischen Ausscheidungen, der als

Mittelwert aus der großen Halbachse a und kleinen Halbachse b der Ausscheidungen berechnet wird, eingesetzt und stellt somit eine weitere mögliche Fehlerquelle dar. Je nach Prozessführung können die übrigen, in Gleichung 7.3 in der Grundfestigkeit R_0 subsumierten Verfestigungsmechanismen eine mehr oder minder große Rolle spielen und können somit ebenfalls einen Beitrag zur Ungenauigkeit des Modellansatzes liefern.

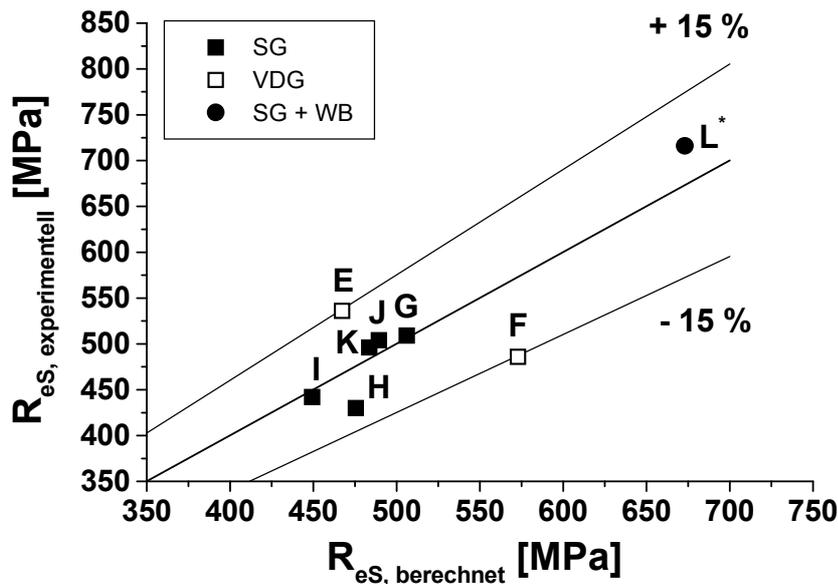


Abbildung 7.16: Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten $R_{eS, \text{experimentell}}$ und nach dem Modellansatz berechneten Streckgrenzen $R_{eS, \text{berechnet}}$ der durch Vakuumdruckguss bzw. Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben aus Stabilor® G.

Um Einflüsse der einzelnen Verfestigungsmechanismen auf die experimentell ermittelte Streckgrenze $R_{eS, \text{experimentell}}$ der Mikrozugproben betrachten zu können, werden diese in Tabelle 7.9 anhand von Absolutwerten aufgelistet bzw. in Abbildung 7.17 mit ihren prozentualen Anteilen dargestellt.

Die für die einzelnen Abgüsse dargestellten $R_{KG, \text{berechnet}}$ - Werte, die den Einfluss der Korngrenzenverfestigung der Mikrozugproben repräsentieren, wurden nach Gleichung 7.4 und die $R_{A, \text{berechnet}}$ - Werte der Ausscheidungsverfestigung nach Gleichung 7.5

berechnet. Den Einfluss aller weiteren Verfestigungsmechanismen fasst die Differenz

Tabelle 7.9: Die Absolutwerte der durch Korngrenzen ($R_{KG, berechnet}$), Ausscheidungen ($R_{A, berechnet}$) bzw. andere Mechanismen hervorgerufene Verfestigung ($R_{eS, experimentell} - R_{A, berechnet} - R_{KG, berechnet}$)

Abguss	$R_{A, berechnet}$ [MPa]	$R_{KG, berechnet}$ [MPa]	$R_{eS, experimentell} - R_{A, berechnet} - R_{KG, berechnet}$ [MPa]
E	101	18	417
F	211	14	261
G	98	60	351
H	94	34	302
I	76	26	341
J	106	35	363
K	111	24	360
L*	307	18	391

zwischen der für den jeweiligen Abguss experimentell ermittelten Streckgrenze $R_{eS, experimentell}$ und der Summe aus $R_{KG, berechnet}$ - und $R_{A, berechnet}$ -Wert zusammen. In der multiplen Regression nach Gleichung 7.3 entspricht dies dem Parameter R_0 (Grundfestigkeit), der zu 348 MPa ermittelt wurde.

Wie in Abbildung 7.17 dargestellt, spielt bei Stabilor® G die Korngrenzenverfestigung nur eine sekundäre Rolle. Den prozentual höchsten Anteil der Korngrenzenverfestigung weist Abguss G aus Charge S400 ($R_{KG, berechnet} = 60$ MPa; 12 %) auf, bei dem der kleinste mittlere Korndurchmesser von 3,3 μm ermittelt wurde (siehe Tabelle 7.3). Der kleinste Einfluss der Korngrenzen auf die Festigkeit wird wie erwartet bei den vakuumdruckgegossenen Abgüssen E aus Charge V700 ($R_{KG, berechnet} = 18$ MPa; 3 %) und F aus Charge V1000 ($R_{KG, berechnet} = 14$ MPa; 3 %) und bei den wärmebehandelten Mikrozugproben des schleudergegossenen Abgusses L* aus Charge S1000WB ($R_{KG, berechnet} = 18$ MPa; 2 %) festgestellt, da diese einen großen mittleren Korndurchmesser von 35,9 μm (Abguss L*) bis 59,2 μm (Abguss F) aufweisen.

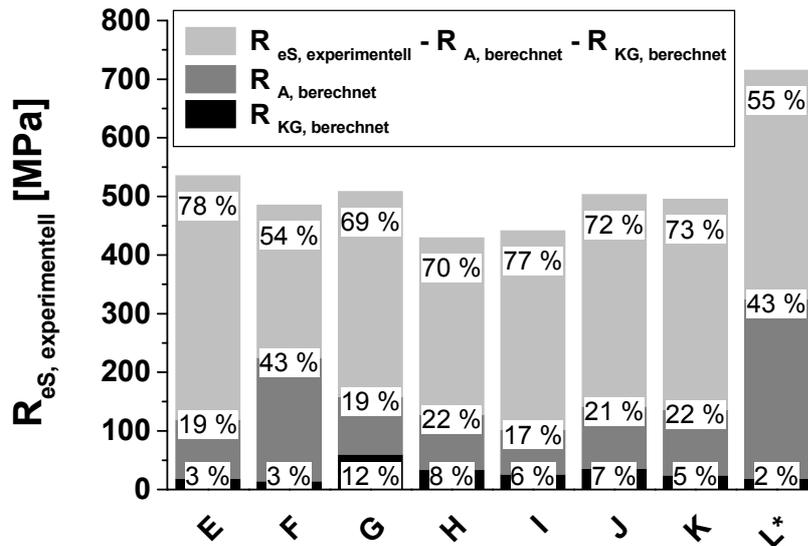


Abbildung 7.17: Abhängigkeit der Streckgrenze $R_{eS, \text{experimentell}}$ der einzelnen Abgüsse von den prozentualen Anteilen der durch Korngrenzen ($R_{KG, \text{berechnet}}$), Ausscheidungen ($R_{A, \text{berechnet}}$) bzw. andere Mechanismen hervorgerufene Verfestigung ($R_{eS, \text{experimentell}} - R_{A, \text{berechnet}} - R_{KG, \text{berechnet}}$)

Der größte Anteil der Ausscheidungsverfestigung wird bei den Abgüssen F aus Charge V1000 ($R_{A, \text{berechnet}} = 211$ MPa) und L* aus Charge S1000WB ($R_{A, \text{berechnet}} = 307$ MPa) beobachtet. Bei dem durch Vakuumdruckguss hergestellten Abguss F wird durch die Abkühlung von der Vorwärmtemperatur der Keramikform $T_v = 1000$ °C eine ausgeprägte Ausscheidungsstruktur erreicht, die zu einem hohen prozentualen Anteil der Ausscheidungsverfestigung (43 %) an der ermittelten Streckgrenze $R_{eS, \text{experimentell}}$ führt. Der gleiche Effekt wurde durch die zusätzliche Wärmebehandlung des schleudergegossenen Abgusses L* erreicht. Der durch Ausscheidungen hervorgerufene Anteil an der Gesamtverfestigung beträgt hier ebenfalls 43 %.

Da in der Literatur für Stabilor® G kein Wert für die Grundfestigkeit R_0 existiert und auch im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt wurde, ist eine prozentuale Aufteilung der in Tabelle 7.9 gelisteten Differenzen (aus experimentell ermittelter Streckgrenze und der Summe aus Ausscheidungs- und Korngrenzenverfestigung) in die Grundfestigkeit des Werkstoffs und in die durch andere Mechanismen hervorgerufene Verfestigung

nicht möglich. Da die Grundfestigkeit eine werkstoffabhängige Konstante darstellt, lassen sich aus Tabelle 7.9 zumindest tendenzielle Aussagen darüber treffen, inwieweit die übrigen Verfestigungsmechanismen in Abhängigkeit der Prozessführung zu- oder abnehmen.

Der Anteil der Grundfestigkeit R_0 zusammen mit einer durch weitere Mechanismen hervorgerufenen Verfestigung der Mikrozugproben (wie z.B. Versetzungs- oder Mischkristallverfestigung) bewegt sich bei den Abgüssen G bis L* zwischen 302 MPa und 391 MPa. Abguss E (Charge V700) weist mit 417 MPa die größte Differenz aus der experimentell ermittelten Streckgrenze $R_{eS, experimentell}$ und der Summe aus Ausscheidungs- und Korngrenzenverfestigung ($R_{A, berechnet}$ und $R_{KG, berechnet}$) auf. Entsprechend ist hier der größte Absolutwert der durch weitere Mechanismen hervorgerufenen Verfestigung anzunehmen. Die kleinste Differenz wurde bei Abguss F (Charge V1000) festgestellt und entspricht 261 MPa, Hier ist der Einfluss von anderen Verfestigungsmechanismen minimal, da nach Tabelle 7.9 bei dieser Charge die Ausscheidungsverfestigung dominiert.

Die Rolle der weiteren Verfestigungsmechanismen kann nur im Rahmen zusätzlicher Untersuchungen, wie z.B. durch Bestimmung der Versetzungsdichte, geklärt werden.

8 Zusammenfassung

8.1 Zirkoniumoxid

An den im Teilprojekt A3 des SFB 499 drucklos heißgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumoxid mit 3 Mol-% Y_2O_3 wurden Gefüge-, und Oberflächentopographieuntersuchungen durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde gemäß Kapitel 3.1 ein Standardpulver, eine Mischung aus Nano- und Standardpulver und ein so genanntes Laserpulver verwendet [Mül05a]. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit den herstellprozessbedingten Parametern [BauW05, Mül05a, Mül05b] und den geometrischen und mechanischen Kennwerten, die im Teilprojekt D2 des SFB 499 ermittelt wurden [Auh04, Auh05a, Auh05b, Auh06], in Form von Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen zusammengefasst. Zusätzlich wurden röntgenographische Eigenspannungsanalysen mit hoher lateraler Auflösung an heißgegossenen Mikrobiegebalken und niederdruckspritzgegossenen Zahnrädern aus dem gleichen Werkstoff mit Hilfe des MAXIM-Verfahrens realisiert [Kas04a].

Erwartungsgemäß führt eine Steigerung der Sintertemperatur im Gefüge der Mikrobiegebalken aller Chargen zu einer Erhöhung des mittleren Korndurchmessers. Der Einfluss der Korngröße auf die charakteristische Festigkeit gegenüber anderen Charakteristika scheint vernachlässigbar zu sein.

Eine Erhöhung des Kantenradius der Mikrobiegebalken ist generell mit einer Reduzierung der Porosität und der Rauheit verbunden und kann durch den Entbinderungsprozess erreicht werden. Die während der in die Entbinderung eingefügten Haltezeiten auftretende Oberflächenspannung führt zu einer Verrundung der Kantenradien und zusätzlich zur Nivellierung der Porosität. Ein weiterer Parameter, mit Hilfe dessen eine niedrigere Porosität der Mikrobiegebalken erzielt wird, ist die ausreichende Entgasung bei der Evakuierung der mit flüssigem Feedstock gefüllten Silikonform.

Für alle untersuchten Chargen gilt, dass die charakteristische Festigkeit σ_0 mit steigendem Kantenradius zunimmt. Sind im Mikrobiegebalken Agglomerate anwesend, die

sich schon im Ausgangpulver befanden, bleiben diese im Probeninneren eingeschlossen und stellen die Hauptversagensursache dar. Der Einfluss der Agglomerate macht sich zusätzlich in der Streuung der charakteristischen Festigkeit bemerkbar, was auch durch die Reduzierung des Weibull-Moduls $m_{\text{kor}}r$ demonstriert wird (Charge K).

Bei den Chargen, die aus dem Standardpulver hergestellt wurden (Chargen A bis G) kann eine Steigerung der charakteristischen Festigkeit σ_0 mit einer Reduzierung der Porosität in Zusammenhang gebracht werden. Die aus einer Mischung des Standardpulvers mit dem Nanopulver (Chargen H und I) bzw. aus einem Laserpulver (Chargen J und K) hergestellten Mikrobiegebalken weisen trotz der niedrigen Porositätsanteile vergleichsweise niedrige Festigkeitswerte auf. Dieser Effekt kann nur durch Untersuchungen an weiteren Vergleichschargen vollständig erklärt werden.

Des Weiteren weisen alle Chargen eine Steigerung der charakteristische Festigkeit σ_0 mit der Reduzierung der Rauheit Rz auf.

Um das Gefüge der Mikrobiegebalken hinsichtlich der gewünschten Festigkeit optimieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gefüge-Eigenschafts-Modell entwickelt. Dieses Modell, welches auf einer multiplen Regression mit einer linearen Abhängigkeit der charakteristischen Festigkeit σ_0 von der Porosität, dem Kantenradius und der Rauheit Rz der Chargen aus dem Standardpulver (A bis G) basiert, ermöglicht anhand des durch den Herstellungsprozess gezielt eingestellten Gefüges eine Vorausberechnung der Festigkeit. Die sich aus dem Modellansatz ergebende Abweichung zwischen der experimentell gemessenen charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{exp}}$ und der berechneten charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{berechnet}}$ liegt im Bereich von $\pm 5 \%$. Damit wird eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und aufgrund der Berechnung erwarteten charakteristischen Festigkeiten erreicht und das Modell kann als sinnvoll gewählt betrachtet werden.

Anhand des Modells wurde die berechnete charakteristische Festigkeit $\sigma_{0, \text{berechnet}}$ der mittels Mikropulverspritzguss hergestellten Charge P ermittelt. Auch hier liegt die Abweichung zwischen der experimentell gemessenen charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{exp}}$ und der berechneten charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0, \text{berechnet}}$ im Bereich von $\pm 5 \%$. Somit kann eine sehr gute Übertragbarkeit des gewählten Modells auf den deutlich unterschiedlichen Herstellprozess des Pulverspritzgießens nachgewiesen werden.

Mittels des MAXIM-Verfahrens wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal Eigenspannungsanalysen mit hoher lateraler Auflösung ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$) an vielkristallinen Mikroproben durchgeführt. Die durch druckloses Heißgießen hergestellten Mikrobiegebalken weisen im Vergleich zu deren gemessenen charakteristischen Festigkeiten keine nennenswerten Eigenspannungen auf, womit eine sehr gute Prozessführung bewiesen wird. Das durch Heißgießen hergestellte und nach dem Sintern geschliffene Zahnrad weist erwartungsgemäß Schubeigenspannungen und dadurch eine elliptische Aufspaltung der 2θ -Werte in Abhängigkeit von $\sin^2\psi$ auf. Für die exakte Ermittlung der Schubeigenspannungen erwies sich das MAXIM-Verfahren als begrenzt geeignet, da hier die Messungen nur im Ω -Modus durchgeführt werden können und es damit zu einer Einschränkung im ψ -Bereich kommt. Im ψ -Modus kann mit dem MAXIM-Verfahren aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Zuordnung der Kamerapixel zu den jeweiligen Stellen an der Probe nach der zusätzlichen seitlichen ψ -Kippung auftreten würden, nicht gemessen werden.

8.2 Stabilor[®] G

An den im Teilprojekt C2 des SFB 499 vakuumdruck- und schleudergegossenen Mikrobiegebalken bzw. Mikrozugproben aus der Dentallegierung Au58Ag23Cu12Pd5 (Herstellerbezeichnung: Stabilor[®] G) wurden Gefüge-, Mikrostruktur- und Oberflächentopographieuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit den herstellprozessbedingten Parametern [BauG02, BauG04b, BauG05] und den mechanischen Kennwerten [Auh06, Kas05a] in Form von Prozess-Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen zusammengefasst.

Im Vergleich zu den vakuumdruckgegossenen weisen die durch Schleuderguss hergestellten Mikrozugproben eine deutlich höhere Rauheit (R_z , R_t) auf. Diese wird durch einen durch das Schleudergussverfahren bedingten höheren Druck hervorgerufen, der zu einer verstärkten Penetration der Schmelze in die Gießform führt. Die Rauheit lässt sich durch die neue, im Teilprojekt B1 des SFB 499 entwickelte gipsgebundene Einbettmasse deutlich reduzieren [Rat06].

Eine Steigerung der Vorwärmtemperatur T_v führt sowohl bei den vakuumdruck- als auch bei den schleudergegossenen Mikroproben zum Kornwachstum. Die durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikrozugproben weisen im Allgemeinen eine größere Korngröße als die schleudergegossenen auf. Dies ist durch die unterschiedliche Prozessführung beim Vakuumdruckguss und beim Schleuderguss bedingt. Da die Vorbereitung des Schleudergussprozesses im Vergleich zum Vakuumdruckguss längere Zeit in Anspruch nimmt, wird die ursprüngliche Vorwärmtemperatur der Gießform deutlich reduziert und die Schmelze beim Gießen rasch abgekühlt. Dies verhindert das Kornwachstum und führt somit zu einer kleineren Korngröße. Das typische Gussgefüge eines Makrogussstückes, das aus drei Zonen (Rand-, Transkristallisations- und Kernzone) besteht, wird bei den durch Vakuumdruck- bzw. Schleuderguss hergestellten Mikroproben nicht beobachtet. Die bei den schleudergegossenen Mikrozugproben im Vergleich zu den vakuumdruckgegossenen Mikroproben ermittelten höheren Absolutwerte und größeren Spannbreiten der Porositätswerte sind auf das Aufschäumen der Schmelze bzw. notwendige Argonspülung beim Schleuderguss zurückzuführen.

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnten im Gefüge aller in dieser Arbeit untersuchten Zustände elliptische AuCu I Ausscheidungen nachgewiesen werden, die eine Verfestigung des Werkstoffes hervorrufen. Mit Hilfe des ermittelten Äquivalenzradius r und des Volumenanteils f der Ausscheidungen wurden für die jeweiligen vakuumdruck- bzw. schleudergegossenen Abgüsse Schneid- und Umgehungsstress ($\Delta\tau_S$ und $\Delta\tau_U$) berechnet. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass der Umgehungsprozess bei allen in dieser Arbeit untersuchten Zuständen als möglicher Verfestigungsmechanismus ausgeschlossen werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften (Streckgrenze R_{eS} und die Zugfestigkeit R_m) werden durch die Kombination der durch den Herstellprozess eingestellten Parameter wie Korngröße, Größe und Volumenanteil der Ausscheidungen, Porosität und Rauheit definiert. Im Allgemeinen wird bei den vakuumdruckgegossenen Mikrozugproben ein deutlicher Einfluss der Kornanisotropie festgestellt, was zu Streuungen der Streckgrenze R_{eS} innerhalb einer Charge führt. Bei den schleudergegossenen Mikrozugproben ist eine größere Streuung der Festigkeitswerte zu beobachten, was hauptsächlich auf die höhere Porosität und deren größere Spannbreite zurückzuführen ist. Bei den schleudergegossenen Mikrozugproben wird die Festigkeit durch die Kombination von erhöhter Porosität und größerer Rauheit deutlich negativ beeinflusst. Eine Steigerung der Festigkeit der Mikrozugproben kann durch nachträgliche Wärmebehandlung mit einer kontrollierten Abkühlung, die zur Einstellung einer ausgeprägten Ausscheidungsstruktur führt, erreicht werden.

Um das Gefüge der Mikrozugproben hinsichtlich der gewünschten Festigkeit optimieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gefüge-Eigenschafts-Modell entwickelt. Dieses Modell, welches auf einer multiplen Regression mit einer linearen Abhängigkeit der Streckgrenze R_{eS} von den einzelnen Werkstoffwiderstandsanteilen basiert, ermöglicht anhand des durch den Herstellungsprozess gezielt eingestellten Gefüges eine Vorausberechnung der Festigkeit. Die sich aus dem Modellansatz ergebende Abweichung zwischen der experimentell gemessenen Streckgrenze $R_{eS, \text{experimentell}}$ und der berechneten Streckgrenze $R_{eS, \text{berechnet}}$ liegt im Bereich von $\pm 15\%$. Damit wird eine gute Übereinstimmung der gemessenen und aufgrund der Berechnung erwarteten Streckgrenzen erreicht und das Modell kann als sinnvoll gewählt betrachtet werden. Mit Hilfe des Modells wurden prozentuale Anteile der jeweiligen Verfestigungsmecha-

nismen auf die experimentell ermittelte Streckgrenze $R_{eS, \text{experimentell}}$ der Mikrozugproben berechnet. Es konnte nachgewiesen werden, dass beim Stabilor[®] G im Allgemeinen die Korngrenzenverfestigung nur eine sekundäre Rolle spielt und die Festigkeit der Mikrozugproben hauptsächlich von der Ausprägung der Ausscheidungsstruktur abhängig ist. Die weiteren Werkstoffwiderstandsanteile, wie zum Beispiel die durch Versetzungsverfestigung bzw. Mischkristallverfestigung hervorgerufenen, wurden in dieser Arbeit als unabhängig vom Herstellungsprozess angesehen. Deren Rolle kann nur im Rahmen zusätzlicher Untersuchungen, wie z.B. durch Bestimmung der Versetzungsdichte, geklärt werden.

Anhand der hier zusammengefassten Ergebnisse lässt sich ein Vergleich der beiden derzeit in Sonderforschungsbereich 499 eingesetzten Gießverfahren erstellen. Bei den durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikroproben wird eine geringe Rauheit und Porosität beobachtet. Bei hoher Vorwärmtemperatur T_v werden bei den vakuumdruckgegossenen Mikrozugproben Kornanisotropieeffekte hervorgerufen, welche die Streckgrenze R_{eS} negativ beeinflussen. Die schleudergegossenen Mikrozugproben weisen eine durch die Prozessführung bedingt höhere Rauheit und Porosität als die durch Vakuumdruckguss hergestellten Mikroproben auf, wodurch die Festigkeit verringert wird. Die erhöhte Porosität verursacht bei den schleudergegossenen Mikrozugproben eine größere Streuung der Festigkeitswerte als bei den vakuumgegossenen. Im Rahmen der Untersuchungen an den schleudergegossenen Mikrozugproben wurde festgestellt, dass drei unter gleichen Bedingungen hergestellte Abgüsse (I, J, K) ein unterschiedliches Gefüge und dementsprechend auch unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Diese Schwierigkeiten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit sind bei fertigungstechnischen Neuentwicklungen nicht außergewöhnlich und zeigen den Optimierungsbedarf des Verfahrens auf. Nichts desto trotz stellt das Schleudergießen ein sehr geeignetes Verfahren für die Herstellung von Mikrobauteilen dar, da dieses wegen des hohen Prozessdruckes als eines von wenigen Verfahren eine qualitativ hochwertige Abbildung von sehr feinen Mikrostrukturen ermöglicht. Dieser Vorteil des Schleudergießens wird für die weiteren Forschungsarbeiten im SFB 499 und darüber hinaus eine große Rolle spielen, da eine weitere Miniaturisierung der Mikrobauteile geplant ist.

Literaturverzeichnis

- Arg69 Argon, A. S. (ed.): *Physics of Strength and Plasticity*. Massachusetts : The Massachusetts Institute of Technology, 1969
- Auh04 Auhorn, M.; Beck, T.; Schulze, V.; Löhe, D.: Investigation and Evaluation of Mechanical Properties of ZrO₂ Micro-bending Specimens Produced by Different Micro-moulding Techniques. In: *Proceedings of 4th Euspen International Conference (2004)*, Glasgow, Scotland (UK), S. 340-341
- Auh05a Auhorn, M.; Kasanická, B.; Beck, T.; Schulze, V.; Löhe, D.: Microstructure, Surface Topography and Mechanical Properties of Molded ZrO₂ Microspecimens. In: Löhe, D. ; Haußelt, J. (Eds.): *Advanced Micro and Nanosystems : Microengineering of Metals and Ceramics* Vol. 4., Part II., Weinheim : Wiley-VCH, 2005. -ISBN 3-527-31246-3, S. 555-578
- Auh05b Auhorn, M.; Kasanická, B.; Beck, T.; Schulze, V.; Löhe, D.: Charakterisierung und mechanische Prüfung von Mikroproben aus Au₅₈Ag₂₃Cu₁₂Pd₅ und ZrO₂. In: Dilthey, U.; Dorfmueller, Th. (Eds.) : *Kolloquium Mikroproduktion*. Aachen : Mainz Verlag, 2005, S. 215-224
- Auh06 Auhorn, M.: *Mechanische Eigenschaften urgeformter Mikroproben aus Au₅₈Ag₂₃Cu₁₂Pd₅ und ZrO₂* Band 27, (Diss. in Schriftenreihe Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Karlsruhe), Aachen : Shaker Verlag, Januar 2006
- Bac00 Bach, Fr.-W.; Möhwald, K.; Gatzen, H. H.; Morsbach, C.: Metall-Kapillardruckgießen: Ein neues Urformverfahren für die Mikromechanik. In: *Werkstoffwissenschaftliche Reihe* 41 (2000), Aachen : Shaker Verlag, S. 67-73

- Bac01 Bach, Fr.-W.; Möhwald, K.; Holländer, U.; Nakhosteen, B.: Entwicklung einer neuen Metallgießtechnik für die Mikromechanik. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 92 (2001), 3, S. 207-211
- BadK99 Bade, K.: Herstellung von Formeinsätzen für die Mikrotechnik durch Galvanoformung. In: *Mikrosystemtechnik. Galvanotechnik* 90 (1999), Nr. 3, S. 801-808
- BauG02 Baumeister, G.; Mueller, K.; Ruprecht, R.; Hausselt, J.: Production of metallic high aspect ratio microstructures by microcasting. In: *Microsystem Technologies* 8 (2002), S. 105-108
- BauG04a Baumeister, G.; Ruprecht, R.; Hausselt, J.: Replication of LIGA structures using microcasting. In: *Microsystem Technologies* 10 (2004), S. 484-488
- BauG04b Baumeister, G.; Ruprecht, R.; Hausselt, J.: Microcasting of parts made of metal alloys. In: *Microsystem Technologies* 10 (2004), S. 261-264
- BauG05 Baumeister, G.; Haußelt, J.; Rath, S.; Ruprecht, R.: Microcasting. In: Löhe, D.; Haußelt, J. (Eds.): *Advanced Micro and Nanosystems : Microengineering of Metals and Ceramics* Vol. 4., Part II., Weinheim : Wiley-VCH, 2005. -ISBN 3-527-31246-3, S. 357-393
- BauW02 Bauer, W.; Knitter, R.: Development of a rapid prototyping process chain for the production of ceramic microcomponents. In: *J. Mat. Sci.* 37 (2002), S. 3127-3140
- BauW04 Bauer, W.; Piötter, V.: Pulverspritzgießen von keramischen Mikroteilen. In: *Keramische Zeitschrift* 5 (2004), S. 292-297
- BauW05 Bauer, W.; Hausselt, J.; Merz, L.; Müller, M.; Örlygsson, G.; Rath, S.: Micro Ceramic Injection Molding. In: Löhe, D.; Haußelt, J. (Eds.): *Advanced Micro and Nanosystems : Microengineering of Metals and Ceramics* Vol. 3., Part I., Weinheim : Wiley-VCH, 2005. -ISBN 3-527-31493-8, S. 325-3656

- Bec86 Becker, E. W.; Ehrfeld, W.; Hagmann, P.; Maner, A.; Münchmeyer, D.: Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic moulding (LIGA process). In: *Microelectronic Engineering* Vol. 4 (1986), 1, 1986, S. 35-56
- Ber79 Berns, H.: Metallurgischer Größeneinfluss. In: *VDI-Berichte: Übertragbarkeit von Versuchs- und Prüfergebnissen auf Bauteile* Nr. 354. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1979, S. 27-38
- Bie97 Biermann, H.; Grossmann, B. V.; Mechsner, S.; Mughrabi, H.; Ungár, T.; Snigirev, A.; Snigireva, I.; Souvorov, A.; Kocsis, M.; Raven C.: Microbeam synchrotron radiation diffraction study of a monocrystalline nickel-base turbine blade after service. In: *Scripta Materialia* Vol. 37 (1997), No. 9, S. 1309-1314
- Bie99 Biermann, H.: *Ursachen und Auswirkungen der gerichteten Vergrößerung („Floßbildung“) in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen.* Fortschritt-Berichte VDI Nr. 550. Reihe 5. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1999
- BraH03 Brauer, H.: *Mechanisches Verhalten koronarer Stents.* Fortschritt-Berichte VDI Nr. 237. Reihe 17. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2003
- BraJ07 Brandner, J. J.; Bohn, L.; Henning, T.; Schygulla, U.; Schubert, K.: Microstructure heat exchanger applications in laboratory an industry. In: *Heat Transfer Engineering* 28 (2007), S. 761-771
- Brä95 Brämer, W.; Kreutzer, H.: Einfluß von Schmelzverfahren auf die Qualität von metallischem Zahnersatz. In: *Dental-Labor XLIII* (1995), Heft 8, S. 1227-1230

- BRE03 Informationszentrum Technische Keramik (IZTK) im Verband der Keramischen Industrie e.V. (Hrsg.): *Brevier Technische Keramik*. 4. Auflage. Lauf : Fahner Verlag, 2003. -ISBN 3-924158-36-3, [online], erhältlich im Internet unter:

http://www.keramverband.de/brevier_dt/4/1/4_1_4.htm

[Stand: 27.01.2008]
- Bro71 Brown, L. M.; Ham, R. K.: *Dislocation-Particle Interactions. Chapter 2. Strengthening Methods in Crystals* / Kelly, A.; Nicholson, R. B. (Eds.). London : Elsevier Publishing Company Ltd., 1971, S. 9-135
- Car88 Carrano, R. V.; DeRoner, J.: The Effects of Common Additives on the Cast Properties of 14 Karat Alloys. In: *Proceedings of the Second Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology* (1988), New Mexico, S. 11-28
- Caw94 Cawley, J. D.; Lee, W.E.: *Oxide Ceramics. Materials Science and Technology : Structure and Properties of Ceramics* / Swain, M.V. (Volume Ed.). Vol. 11, Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994
- CES05 CES 2005, EduPack: Gold dental alloy, Jeneric Pentron "LDG 44" (hardened), *The teaching toolkit for materials and process engineering*. Granta, 2005
- Chu99 Chung, J.-S.; Ice, G. E.: Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams. In: *Journal of Applied Physics* Vol. 86 (1999), No. 9, S. 5249-5255
- Dob77 Dobrovolskiy, A. G.: Development of Slip Moulding Methods. In: *Ceramurgia International* 3 (1977), No. 4, S. 159-164
- EDE01 OMG AG & Co. KG, Hanau (Hrsg.): *Edelmetall-Taschenbuch*. 3. Auflage. Isernhagen : Giesel Verlag, 2001. -ISBN 3-87852-011-5
- Ehr02 Ehrfeld, W. (Hrsg.); Bähr, J.: *Handbuch Mikrotechnik*. München: Carl Hanser Verlag, 2002

- Fac99 Faccenda, V.: *Handbook on Finishing in Gold Jewellery Manufacture*. London : World Gold Council, 1999
- Fac01 Faccenda, V.; Ingo, G.: Advances in investment and burnout furnace design. In: *Gold Technology* 31 (2001), S. 22-28 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.gold.org/discover/sci_indu/GTech/2001_31/INGO.PDF
[Stand: 28.07.2007]
- Fac03 Faccenda, V.: *Handbook on Investment Casting: The lost wax casting process for carat gold jewellery manufacture*. London: World Gold Council, 2003
- Fin75 Finger, W.; Jung, T.; Quast, U.: Das Gußgefüge nach Vakuum-Druck-Guss und nach Schleuderguß. In: *Deutsche zahnärztliche Zeitschrift* 30 (1975), S. 111-115
- Flu07 Fluck, E.; Heumann, K. G.: *Periodensystem der Elemente*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
- Fri06 Fritz, A. H.; Schulze, G. (Hrsg.): *Fertigungstechnik*. 7. neu bearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2006.
-ISBN 10 3-540-25623-7
- Fus73 Fusayama, T.; Yamane M.: Surface roughness of castings made by various casting techniques. In: *Journal of prosthetic dentistry* Vol. 29 (1973) , 5, S. 529-535
- Gal87 Gal-Or, L.; Riabkina-Fishman, M.: Grain Refining in 14K Gold Alloys. In: *Proceedings of the First Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology* (1987), New Mexico, S. 125-141
- Geb07 Gebhardt, A.: *Generative Fertigungsverfahren : Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing*. 3. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2007. -ISBN 978-3-446-22666-1

- GerR97 German, R. M.; Bose, A.: *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton, New Jersey U.S.A : Metal Powder Industries Federation, 1997
- GerR05 German, R. M.: *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. Princeton, New Jersey U.S.A : Metal Powder Industries Federation, 2005
- GerV66 Gerold, V.; Haberkorn, H.: On the Critical Resolved Shear Stress of Solid Solutions Containing Coherent Precipitates. In: *Phys. Stat. Sol.* 16 (1966), S. 675-684
- Gib01 Gibmeier, J.; Wroblewski, Th.; Scholtes, B.: Determination of local residual stress distributions in machined surfaces. In: *HASYLAB Annual Report 2001* [online], erhältlich im Internet unter:
http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2001_report/index.html
[Stand: 11.06.2007]
- Got98 Gottstein, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin : Springer Verlag, 1998
- GriM00a Grimwade, M.: A Plain Man's Guide To Alloys Phase Diagrams: Their Use In Jewellery Manufacture - Part 1. In: *Gold Technology* 29 (2000), S. 2-15 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.gold.org/discover/sci_indu/GTech/2000_29/Grimwade.pdf
[Stand: 09.04.2007]
- GriM00b Grimwade, M.: A Plain Man's Guide To Alloys Phase Diagrams: Their Use In Jewellery Manufacture - Part 2. In: *Gold Technology* 30 (2000), S. 8-15 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.gold.org/discover/sci_indu/GTech/2000_30/grim_2.pdf
[Stand: 11.06.2007]
- GriP56 Gribowski, P. O.: Verfahren zur Herstellung von keramischen Bauteilen aus unplastischen Pulvern. UdSSR-Urheberschein SU 91236. In: *Bulletin izobretenij* 10 (1956), Moskau, S. 40, in Russisch

- Haa96 Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 3. Enlarged and revised edition. Cambridge : University Press, 1996
- Hal51 Hall, E.O.: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. In: *Proc. Phys. Soc. B.* 64 (1951), S. 747-753
- HanR00 Hannink, R. H. J.; Kelly, P. M.; Muddle, B. C.: Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), 3, S. 461-487
- HanT06 Hanemann, T.; Bauer, W.; Knitter, R.; Woias, P.: Rapid prototyping and rapid tooling techniques for the manufacturing of silicon, polymer, metal and ceramic microdevices. In: Leondes, C. T. (ed.): *MEMS/NMS Handbook Techniques and Applications, Manufacturing Methods* Vol. 3., Berlin : Springer, 2006. -ISBN 0-387-24520-0, S. 187-255
- Has97 Hasse, S. (Hrsg.): *Giessereilexikon*. 17. Auflage. Berlin : Schiele & Schön, 1997. -ISBN 3-7949-0606-3
- Hau93 Haupt, U.: Spritzgießen von keramischen Werkstoffen, Kapitel 3.4.8.0. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): *Technische keramische Werkstoffe*. Band 1-5, 14. Ergänzung, Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Deutscher Wirtschaftsdienst, 1993
- Hes01 Hessler, Th.; Daly, D.: Refraktive Mikrolinsenraster besitzen universelle Anwendungsmöglichkeiten. In: *Photonik* 2 (2007), S. 2-5 [online], erhältlich im Internet unter:

<http://www.leister.com/axetris/downloads/refractivemicrolensarraysphoto nic022001.pdf>

[Stand: 15.07.2008]
- Her97 Herzig, H. P.: *Micro-optics: Elements, systems and applications*. London : Taylor & Francis, 1997, -ISBN 0-7484-0481-3
- Heu03 Heule, M.; Vuillemin, S.; Gauckler, L. J.: Powder-based Ceramic Meso- and Microscale Fabrication Processes. In: *Advanced Materials* 15 (2003), No. 15, S. 1237-1245

- HirM92 Hirano, M.: Inhibition of Low Temperature Degradation of Tetragonal Zirconia Ceramics – A Review. In: *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992), No. 5, S. 139-147
- HirP77 Hirsch, P.; Howie, A.; Nicholson, R.; Pashley, D. W.; Whelan, M. J.: *Electron microscopy of thin crystals* / Robert E. Krieger. 2. Revised Edition. Malabar, Florida : Krieger Publishing Company, 1977. -ISBN 0-88275-376-2
- His90 Hisatsune, K.; Udoh, K.; Nakagawa, M.: Aging Behaviour in a Dental Low Carat Gold Alloy and its Relation to CuAuII. In: *Journal of the Less-Common Metals* 160 (1990), S. 247-258
- Hol62 Hollenback, G. M.: A Brief History of the Cast Restoration. In: *Journal of the Southern California Dental Hygienists' Association* 30 (1962), S. 8-18
- Hon84 Honeycombe, R. W. K.: *The Plastic Deformation of Metals*. 2. Edition. London : Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1984
- Hul01 Hull, D.; Bacon, D. J.: *Introduction to Dislocations*. 4. Edition. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2001. -ISBN 0-7506-4681-0
- Hun80 Hunt, L. B.: The Long History of Lost Wax Casting. Over Five Thousand Years of Art and Craftsmanship. In: *Gold Bulletin* 13 (1980), 2, S. 63-79 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.goldbulletin.org/downloads/Hunt_2_13.pdf
[Stand: 15.07.2007]
- Ice00 Ice, G. E.; Chung, J.-S.: Small-displacement monochromator for microdiffraction experiments. In: *Review of Scientific Instruments* Vol. 71 (2000), No. 5, S. 2001-2006
- Jän11 Jänecke, E.: Das ternäre System Kupfer, Silber, Gold. In: *Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde, Metallurgie* 19 (1911), S. 597-606
- Jan78 Jansson, B.; Melander, A.: On the Critical Resolved Shear Stress from Misfitting Particles. In: *Scripta Metallurgica* 12 (1978), S. 497-498

- Joh36 Johansson, C. H.; Linde, J. O.: Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des AuCu-Systems. In: *Annalen der Physik* 5. Folge, Band 25 (1936), Heft 1, S. 1-48
- Kas04a Kasanická, B.; Schulze, V.; Löhe, D.: Analysis of residual stresses in moulded ZrO₂ micro specimens. In: *HASYLAB Annual Report 2004* [online], erhältlich im Internet unter:
http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2004_report/index.html
[Stand: 11.06.2007]
- Kas04b Kasanická, B. ; Schulze, V. ; Gerthsen, D. ; Löhe, D.: Gefüge- und Topographieuntersuchungen an Mikroproben aus der Dentallegierung Stabilor G. In: Petzow, H. (Hrsg.): *Fortschritte in der Metallographie* 35, Berlin : Werkstoff-Informationsgesellschaft, 2004 (Sonderbände der praktischen Metallographie), S. 451-456
- Kas05a Kasanická, B.; Auhorn, M; Schulze, V.; Beck, T.; Löhe, D.: Analysis of Microstructure, Surface Topography and Mechanical Properties of Microcast Specimens. In: Löhe, D.; Haußelt, J. (Eds.): *Advanced Micro and Nanosystems : Microengineering of Metals and Ceramics* Vol. 4., Part II., Weinheim : Wiley-VCH, 2005,
-ISBN 3-527-31246-3, S. 523-533
- Kas05b Kasanická, B.; Wroblewski, Th.; Schulze, V.; Löhe, D.: Analysis of Residual Stresses in Micro Powder Injection Moulded Micro Bending Specimens made of Zirconia. In: ICRS 7 Xian (China), *Materials Science Forum* Vol. 490-491 (2005), S. 503-508
- Kas06 Kasanická, B. ; Müller, M. ; Auhorn, M. ; Schulze V. ; Bauer, W ; Beck, T. ; Ritzhaupt-Kleissl, H. J. ; Löhe, D.: Correlations between Production Process, States and Mechanical Properties of Microspecimens made of Zirconia. In: *Microsystem Technologies* Vol. 12 (2006), No. 12, S. 1133 - 1141
- Kel70 Kelly, G. P.: Study of Porosity and Voids in Dental Gold Castings. In: *Dental Gold Castings* Vol. 49 (1970), S. 986-993

- Kem92 Kempf, B.; Haußelt, J.: Gold, its Alloys and their Uses in Dentistry. In: *Interdisciplinary Science Reviews* Vol. 17 (1992), No. 3, S. 251-260
- Kle90 Kleber, W.; Bausch, H.-J.; Böhm, J.: *Einführung in die Kristallographie*. 17., stark bearbeitete Auflage. Berlin : Verlag Technik GmbH, 1990
-ISBN 3-341-00479-3
- Kni01 Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D.; Haußelt, J.: Manufacturing of Ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain. In: *Advanced Engineering Materials* 3 (2001), 1-2, S. 49-54
- Kni03a Knitter, R.; Bauer, W.: Ceramic Microfabrication by Rapid prototyping Process Chains. In: *Sadhana-Academy Proceedings in Engineerings Sciences* 28 (2003), 1-2, S. 307-318
- Kni03b Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D.: Microfabrication of ceramics by rapid prototyping process chains. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Journal of Mechanical Engineering Science* Vol. 217 Part C (2003), S. 41-51
- Kos35 Kossel, W.; Loeck, V.; Voges, H.: Die Richtung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. In: *Zeitschrift für Physik* 94 (1935), S. 139-144
- Kri92 Kriegesmann, J.: Grundprinzipien, Kapitel 3.1.0.0. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): *Technische keramische Werkstoffe*. Band 1-5, 8. Ergänzung, Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Deutscher Wirtschaftsdienst, 1992
- Kro98 Kroszewsky, K.; Häßler, C.; Bach, Th.; Gehre, G.: Zwei Schmelz- und Gußverfahren im labortechnischen Vergleich. In: *Dental-Labor* XLVI (1998), Heft 4, S. 577-584
- Kum90a Kumakhov, M.A.: Channeling of Photons and New X-Ray Optics. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 48 (1990), S. 283-286

- Kum90b Kumakhov, M.A.; Komarov, F. F.: Multiple Reflexion from Surface X-Ray Optics. In: *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)* 191 (1990), No. 5, S. 289-350
- Kum92 Kumakhov, M. A.; Sharov, V. A.: A neutron lens. In: *Letters to Nature* Vol. 357 (1992), S. 390-391
- LenR95a Lenk, R.: Heißgießen von Keramik, Kapitel 3.4.8.1. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): *Technische keramische Werkstoffe*. Band 1-5, 25. Ergänzung, Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Deutscher Wirtschaftsdienst, 1995
- LenR95b Lenk, R.: Hot Moulding of Ceramics. In: Hausner, H.; Messing, G. L.; Hirano, S. (Eds.): *Proceedings of the Fifth International Conference on Ceramic Processing Science and Technology* (1995), S. 303-307
- LenR95c Lenk, R.: Hot Moulding - An Interesting Forming Process. In: *Ceramic Forum International*. DKG 72 (1995), 10, S. 636-642
- LenR97 Lenk, R.: Rapid Prototyping - Fertigungsverfahren für die schnelle Bereitstellung keramischer Funktionsmuster, Kapitel 3.4.2.1. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): *Technische keramische Werkstoffe*. Band 1-5, 38. Ergänzung, Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Deutscher Wirtschaftsdienst, 1997
- LenR99 Lenk, R.: Heißgießen von Keramik und Hartmetall. In: VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik (Hrsg.): *Pulvermetallurgische Formgebung im Wandel : Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis* Band 15 (1999), S. 205-222
- LenR02 Lenk, R.: Heißgießen von Keramik. In: *Das Keramiker-Jahrbuch 2002*, S. 13-26

- LenU02 Lenz, U.: Alternative Verfahren zur Oberflächenbearbeitung metallischer Dentalmaterialien. Experimentelle Untersuchung zum Einfluss auf Oberflächenzustand und Mikrostruktur (Dissertationsschrift). Friedrich - Schiller - Universität Jena, November 2002 [online], erhältlich im Internet unter:
http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=966338561&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=966338561.pdf [Stand: 28.09.2007]
- Lic95 Lichtenberger, H.: Grain Refining and its Impact on Standard Test Patterns and Cast Rings. In: Schneller, D. (Ed.): *Proceedings of the Ninth Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology* (1995), New Mexico, S. 177-192
- Lin88 Lindqvist, K.; Carlström, E.; Carlsson, R.: Low Pressure Injection Moulding of Alumina. In: Hausner, H.; Messing, G.L.; Hirano, S. (Hrsg.): *Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of the Second International Conference* (1988), Berchtsgaden, Deutsche Kermaische Gesellschaft, S. 589-597
- Mac61 Macherauch, E.; Müller, P.: Das $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. In: *Z. angew. Physik* Band 13 (1961), Heft 7, S. 305-312
- Mac92 Macherauch, E.: *Praktikum in Werkstoffkunde*. 10. Auflage, Braunschweig : Friedr. Vieweg & Sohn, 1992
- Mai72 Maiti, H. S.; Gokhalle, G. K.; Subbarao, E. C.: Kinetics and Burst Phenomenon in ZrO_2 Transformation. In: *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972), 6, S. 317-322
- Mar99 Martyn, M.: The pressure's off for better PIM. In: *Materials World* 7 (1999), No. 2, S. 72-75

- McC00 McCloskey, J. C.; Welch, P. R.; Aithal, S.: The Effect of Silicon Deoxidation and Grain Refinement on the Production Performance a 14 Carat Yellow Gold Casting Alloy. In: *Gold Technology* 30 (2000), S. 4-7 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.gold.org/discover/sci_indu/GTech/2000_30/Silicon.pdf
[Stand: 10.06.2007]
- McD78 McDonald, A.S.; Sistare, G. H.: The Metallurgy of Some Carat Gold Jewellery. In: *Gold Bulletin* 11 (1978), 3, S. 66-73 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.goldbulletin.org/downloads/McDonald_3_11.pdf
[Stand: 11.06.2007]
- Men05 Menz, W.; Mohr, J.; Paul, O.: Mikrosystemtechnik für Ingenieure. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005
- Mer19 Merica, P. D.; Waltenberg, R. G.; Scott, H.: Heat Treatment of Duralumin. In: Washington Government Printing Office: *Scientific Papers of the Bureau of Standards* Vol. 15 (1919), No. 347, S. 271-316
- Mic94 Michalowsky, L.: *Neue keramische Werkstoffe*. 1. Auflage. Leipzig, Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1994
- Miy86 Miyamoto, K.; Miyamoto, H.; Takahashi, Y.; Taguchi, H.: Preparation of Al₂O₃ Ceramics by Low Pressure Injection Molding. In: *Bull. Inst. Chem. Res.* 64 (1986), No. 4, Kyoto University, S. 287-291
- Mö199 Möller, D.: Entwicklung eines Meßverfahrens zur Eigenspannungsanalyse im Mikrometerbereich. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben. Berlin : Hahn-Meitner-Institut, 1999
- Mö100 Möller, D.; Reimers, W.; Pyzalla, A.; Fischer, A.: Residual Stress in Coronary Artery Stents. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 58 (2000), S. 69-74

- Mor06 Moran-Iglesias, C. J.: *Großflächige quasi freistrahloptische Mikrospektrometer*. Wissenschaftliche Berichte FZK 7211, (Diss.), Forschungszentrum Karlsruhe, 2006
- Mül05a Müller, M.; Bauer, W.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.: Low-Pressure Injection Molding of Ceramic Micro Devices Using Sub-Micron and Nano Scaled Powders. In: Menz, W.; Dimov, S. (Hrsg.): *Proceedings of 4M Conference, 1st International Conference on Multi Material Micro Manufacturing* (2005), Karlsruhe, S. 203-206
- Mül05b Müller, M.; Bauer, W.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.: Processing of Ceramic Micro Parts via Low-Pressure Injection Molding. In: *Proceedings of CICMT, Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies* (2005), Baltimore USA
- Mun01 Munz, D.; Fett, T.: *Ceramics. Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. 1. Edition. Berlin : Springer Verlag, 2001.
-ISBN 3-540-65376-7
- Nak88 Nakagawa, M.; Yasuda, K.: A Coherent Phase Diagram of the $Au_x(Ag_{0.24}Cu_{0.76})_{1-x}$ Section of the Au-Cu-Ag Ternary System. In: *Journal of the Less-Common Metals* 138 (1988), S. 95-106
- Oht90 Ohta, M.; Nakagawa, M.; Yasuda, K.: Initiation of ordering in an AuCu alloy. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990), S. 5052-5028
- Oro47 Orowan, E.; Member, F. R. S.: Classification and Nomenclature of Internal Stresses. In: *Symp. Internal Stresses in Metals and Alloys* (1947), S. 47-59
- Oro48 Orowan, E: Session III (a).-Effects Associated with Internal Stresses.-Discussion. In: *Symp. Internal Stresses in Metals and Alloys* (1948), S. 451-453

- Ott81 Ott, D.; Raub, Ch. J.: Grain Size of Gold and Gold alloys. In: *Gold Bulletin* 14 (1981), 2, S. 69-74 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.goldbulletin.org/downloads/Ott_2_14.pdf
[Stand: 10.06.2007]
- Ott92a Ott, D.; Raub Ch. J.: Gold Casting alloy 14 an 18 Carat. In: *Gold Technology* 7 (1992), S. 2-7
- Ott92b Ott, D.; Raub Ch. J.; Rapson, W. S.: Casting - Porosity Causes and Prevention. In: *Gold Technology* 7 (1992), S. 18-27
- Ott92c Ott, D.; Raub, Ch.: Casting - Surface Properties. In: *Gold Technology* 7 (1992), S. 28-31
- Ott93 Ott, D.: Porosity in Investment Casting. In: *Gold Technology* 11 (1993), S. 15-20
- Ott94 Ott, D.: Shrinkage Porosity in Investment Casting : A Consideration of the Factors Affecting its Formation. In: *Gold Technology* 13 (1994), S. 16-22
- Ott95 Ott, D.: Control of Defects in Casting. In: *Gold Technology* 17 (1995), S. 26-35
- Ott97a Ott, D.: Effect of Small Additions and Impurities on Properties of Carat Golds. In: *Gold Technology* 22 (1997), S. 31-38
- Ott97b Ott, D.: *Handbook on Casting and Other Defects in Gold Jewellery Manufacture*. London : World Gold Council, 1997 (Reprint 2001)
- Ott02 Ott, D.: Optimising Gold Alloys for the Manufacturing Process. In: *Gold Technology* 34 (2002), S. 37-44 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.gold.org/discover/sci_indu/GTech/2002_34/Dieter.pdf
[Stand: 10.06.2007]
- Pel81 Peltsman, I.; Peltsman, M.: Process, Machinery, and Tooling for Hot Molding of Ceramics Under Low Pressure. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 9/10 (1981), S. 1006-1010

- PetG88 Petzow, G.; Effenberg, G.: *Ternary Alloys : A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*. Vol. 1, Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1988
- PetG94 Petzow, G.: *Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen*. 6., überarbeitete Auflage. Stuttgart : Borntraeger Berlin, 1994, S. 207
- PetN53 Petch, N. J.: The Cleavage Strength of Polycrystals. In: *Journal of the Iron and Steel Institute* 174 (1953), S. 25-28
- Pfl00 Pflöging, W.; Hanemann, T.: Entwicklung und Test von laserstrukturierten Formeinsätzen für das Spritzgießen von Mikroteilen. In: *Mikrosystemtechnik. Galvanotechnik* 91 (2000), Nr. 2, S. 475-482
- Pha01 Pham, D. T.; Dimov, S. S.: *Rapid Manufacturing : The Technologies & Applications of Rapid Prototyping & Rapid Tooling*. London : Springer Verlag, 2001
- Plö02 Plöger, J. M.: *Randzonenbeeinflussung durch Hochgeschwindigkeitsdrehen*. Fortschritt-Berichte VDI Nr. 611. Reihe 2. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2002
- Pri90 Prince, A.; Raynor, G. V.; Evans, D. S.: *Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys*. London : The Institute of Metals, 1990
- Pyz99 Pyzalla, A.; Wild, E.; Wroblewski, T.: Investigation of the Microstructure on the Surface of Railway Rails by X-ray Imaging. In: *HASYLAB Annual Report* 1999 [online], erhältlich im Internet unter:
http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/1999_report/index.html
[Stand: 13.03.2008]

- Pyz00 Pyzalla, A.; Wild, E.; Wang, L.; Wroblewski, T.: Microstructural changes at the surface of railway rails. In: *HASYLAB Annual Report 2000* [online], erhältlich im Internet unter:
http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2000_report/index.html
[Stand: 13.03.2008]
- Pyz01 Pyzalla, A.: *Analyse stark plastisch verformter Werkstoffe mit Beugungsverfahren (Habilitationsschrift)*. Berichte des Hahn-Meitner-Instituts Berlin, HMI - B 581, 2001
- Rap90 Rapson, W. S.: The Metallurgy of the Coloured Carat Gold Alloys. In: *Gold Bulletin 23* (1990), 4, S. 125-134 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.goldbulletin.org/downloads/Rapson_4_23.pdf
[Stand: 10.06.2007]
- Rat06 Rath, S.; Baumeister, G.; Haußelt, J.: Investments for Casting Micro Parts with Base Alloys. In: *Microsystem Technologies 12* (2006), S. 258-266
- RauC83 Raub, Ch. J.; Ott, D.: Gold Casting Alloys. The Effect of Zinc Additions on their Behaviour. In: *Gold Bulletin 16* (1983), 2, S. 46-51 [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.goldbulletin.org/downloads/Raub_2_16.pdf
[Stand: 10.06.2007]
- RauE49 Raub, E.: Der Einfluss des Silbers auf die Umwandlungen des Systems Gold-Kupfer. In: *Zeitschrift für Metallkunde 40* (1949), S. 46-54
- ReiM02 Rei, M.; Milke, E. C.; Gomes, R. M.; Schaeffer, L.; Souza, J. P.: Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock. In: *Materials Letters 52* (2002), S. 360-365
- ReiW97 Reimers, W.: Residual Stress Analysis in Single Crystallites. In: *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods : Evaluation, Application, Assessment* / Hauk, V. (Ed.). Amsterdam : Elsevier, 1997, S. 461-494

- Rep93 Reppich, B.: *Particle Strengthening, Chapter 7. Materials Science and Technology : Plastic Deformation and Fracture of Materials* / Mughrabi, H. (Ed.). Vol. 6, Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993
- Sal07 Salmang, H.; Scholze, H.: *Keramik / Telle, R. (Hrsg.). 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2007*
- San91 Santala, T.: Compositional Variations' Effect on Grain Refiner Performance in Investment Casting of Fourteen Karat Yellow Gold. In: Schneller, D. (Eds.): *Proceedings of the Fifth Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology* (1991), New Mexico, S. 461-495
- SchA06 Schubert, A.; Kant, L.; Burkhardt, Th.: Gemeinsamer Abschlussbereich zum Projekt *Entwicklung eines neuartigen Prothesenkonzeptes für die Mittelohrchirurgie*. Fraunhofer-Institut, Werkzeugmaschinen und Umformtechnik, Chemnitz, 2006
BMBF Förderkennzeichen: 03I4034D - 03I4034E
- SchH05 Schumann, H.; Oettel, H. (Hrsg.): *Metallographie*. 14., verbesserte Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005, Kap. 2.4.5, S. 269-282
- SchJ01 Schmidt, J.; Simon, M.; Tritschler, H.; Ebner, R.: μ -Fräsen und μ -Erodieren für den Formenbau. In: *wt Werkstattstechnik online* 91. Jahrgang (2001), Heft 12, S. 743-746
- SchJ02 Schmidt, J.; Spath, D.; Elsner, J.; Hüntrup, V.; Tritschler, H.: Requirements of an industrially applicable microcutting process for steel micro-structures. In: *Microsystem Technologies* 8 (2002), S. 402-408
- SchJ04 Schmidt, J.; Tritschler, H.: Micro Cutting of Steel. In: *Microsystem Technologies* 10 (2004), S. 167-174
- SchW03 Schatt, W.; Worch, H. (Hrsg.): *Werkstoffwissenschaft*. 9. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
- Sco75 Scott, H. G.: Phase relationships in the zirconia-yttria system. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), S. 1527-1535

- Sis90 Sistare, G. H.; McDonald, A. S.: *Metals Handbook*. 10. Auflage. Vol. 2. USA : ASM, 1990, S. 705-706
- Sni95 Snigirev, A.: The recent development of Bragg-Fresnel crystal optics. Experiments and applications at the ESRF (invited). In: *Review of Scientific Instruments* 66 (1995), 2, S. 2053-2058
- Sni96 Snigirev, A.; Kohn, V.; Snigireva, I.; Lengeler, B.: A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays. In: *Letters of Nature* Vol. 384 (1996), S. 49-51
- Spa35 Spanner, J.; Leuser, J.: Der Einfluss von Zusatzmetallen, besonders von Silber auf die Umwandlungshärtung der Gold-Kupfer-Legierungen. In: *Metall (Wirtschaft, Wissenschaft, Technik)* 14 (1935), Nr. 17, S. 319-322
- Spu81 Spur, G. ; Stöferle, Th. (Hrsg.): *Handbuch der Fertigungstechnik*. Band 1. Urformen. München, Wien : Carl Hansen Verlag, 1981
- SteE88 Stern, E. A.; Kalman, Z.; Lewis, A.; Lieberman, K.: Simple method for focusing x rays using tapered capillaries. In: *Applied Optics* Vol. 27 (1988), No. 24, S. 5132-5139
- SteL25 Sterner-Rainer, L.: Die Verbindung AuCu in Goldlegierungen. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 17. Jahrgang (1925), Heft 5, S. 162-165
- SteL26 Sterner-Rainer, L.: Einige Eigenschaften der Legierung Au-Ag-Cu. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 18. Jahrgang (1926), Heft 5, S. 143-148
- SteL30a Sterner-Rainer, L.: *Edelmetalllegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde*. Berlin : Verlag von Hermann Meusser, 1930
- SteL30b Sterner-Rainer, L.: *Die Edelmetall-Legierungen in Industrie und Gewerbe*. Leipzig : Verlag von Wilhelm Diebener GmbH, 1930 (Reprint 1983)

- SteR86 Stevens, R.: *An Introduction to Zirconia*. 2. Auflage. Magnesium Electron Ltd, 1986
Deutsche Übersetzung: Zirkonoxidkeramik, Kapitel 4.2.2.0. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): *Technische keramische Werkstoffe*. Band 1-5, 15. Ergänzung, Köln : Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG), Deutscher Wirtschaftsdienst, 1993
- TOS06 Tosoh Products: Zirconia Powders Easy Sintering Grades [online], erhältlich im Internet unter:
http://www.tosoh.com/Products/e+basic2_grades.htm
[Stand: 11.06.2007]
- Udo92 Udoh, K.-I.; Fujiyama, H.; Hisatsune, K.; Hasaka, M.; Yasuda, K.: Age-Hardening associated with ordering and spinodal decomposition in a AgCu-40 at % Au pseudobinary alloy. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), S. 504-510
- Uhl01 Uhlmann, E.; Piltz, S.; Doll, U.: Funkenerosion in der Mikrotechnik. In: *wt Werkstattstechnik online* 91. Jahrgang (2001), Heft 12, S. 733-737
- Ull98 Ullrich, H.-J.; Bauch, J.; Brechbühl, J.; Bretschneider, I.; Lin, H.: Grundlagen und neue Anwendungen der Kossel-Technik in der Materialforschung. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 89 (1998), 2, S. 106-113
- Vai81 Vaidyanathan, T. K.; Schulman, A.; Nielsen, J. P.; Shalita, S.: Correlation Between Macroscopic Porosity Location and Liquid Metal Pressure in Centrifugal Casting Technique. In: *Journal of dental research* Vol. 60, No. 1 (1981), S. 59-66
- Vöh72 Vöhringer, O.: *Die strukturmechanischen Grundlagen der plastischen Verformung von vielkristallinen α -Kupfer-Legierungen (Habilitationsschrift)*. Universität Karlsruhe (TH), Januar 1972
- Vöh02 Vöhringer, O.: *Plastizität metallischer Werkstoffe (Vorlesungsskript)*. Institut für Werkstoffkunde I, Universität Karlsruhe (TH), 2002

- Wag80 Wagner, E.: *Werkstoffkunde der Dental-Edelmetall-Legierungen*. 1. Auflage. München : Verlag Neuer Merkur, 1980
- Wat84 Watanabe, M.; Iio, S.; Fukuura, I.: *Ageing behaviour of Y-TZP. Science and Technology of Zirconia II : Advances in Ceramics / Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A. H. (Eds.). Vol. 12, The American Ceramic Society, 1984, S. 391-398*
- Wil11 Wilm, A.: Physikalisch-metallurgische Untersuchungen über magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen. In: *Metallurgie. Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde* 8. Jahrgang, Heft 8 (1911), S. 225-227
- Wis64 Wise, E. M.: *GOLD Recovery, Properties and Applications*. New York : D. van Nostrand Company, Inc., 1964
- Wob94 Wobker, H.-G.: Prozessführung beim Schleifen von keramischen Schneideinsätzen. In: *IDR 4* (1994), S. 228-233
- Wöl00 Wölmer, H.: *Untersuchung zum Präzisionsgießen metallischer Mikroteile*. Wissenschaftliche Berichte FZK 6502, (Diss.), Forschungszentrum Karlsruhe, 2000
- WolG64 Wolten, G. M.: Direct high-temperature single-crystal observation of orientation relationship in zirconia phase transformation. In: *Acta Crystallographica* 17 (1964), S. 763-765
- WolJ81 Wolters, J.: *Der Gold- und Silberschmied*. 1. Auflage. Stuttgart : Rühle-Diebener-Verlag, 1981
- Wro98 Wroblewski, Th.; Breuer, D.; Crostack, H.-A.; Fandrich, F.; Gross, M.; Klimanek, P.: Mapping in real and reciprocal space. In: *Materials Science Forum* Vols. 278-281 (1998), S. 216-220
- Wro99 Wroblewski, Th.; Clauß, O.; Crostack, H.-A.; Ertel, A.; Fandrich, F.; Genzel, Ch.; Hradil, K.; Ternes, W.; Woldt, E.: A new diffractometer for materials science and imaging at HASYLAB beamline G3. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* 428 (1999), S. 570-582

- Wro02 Wroblewski, Th.: MAXIM – A Novel Method for the X-ray Imaging of Strain. In: ECRS 6 Coimbra (Portugal), *Materials Science Forum* Vols. 404-407 (2002), S. 121-126
- Yas87 Yasuda, K.: Age-hardening and related phase transformations in dental gold alloys. In: *Gold Bulletin* 20 (1987), 4, S. 90-103
- Yos00 Yoshioka, Y.; Sasaki, T.; Akita, K.: Stress Analysis and Microbeam X-Ray Diffraction Study by use of Synchrotron Radiation Source. In: *Proceedings of ICRS 6* (2000), Oxford UK, S. 759-766
- Zhu91 Zhuang, J.; Zhao, S.; Chen, K.: Low Pressure Injection Molding of Toughening ZrO₂ Ceramic Material. In: Han, Y. (Ed.): *Advanced Structural Materials 2* (1991), Amsterdam : Elsevier Science Publishers, S. 387-391

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin des Instituts für Werkstoffkunde I (IWK I) der Universität Karlsruhe (TH). Das Projekt war Teil des Sonderforschungsbereichs (SFB) 499 „Entwicklung, Produktion und Qualitätssicherung urgeformter Mikrobauteile aus metallischen und keramischen Werkstoffen“, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert wird.

Der Institutsleitung und insbesondere Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Löhe danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Arbeit, die Durchsicht des Manuskripts und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze danke ich für die fachlichen Diskussionen, für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht des Manuskripts sowie für die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Haußelt (IMF III, FZK) danke ich ebenfalls für die Durchsicht des Manuskripts, für die hilfreichen Anregungen und die Übernahme des Korreferats.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Otmar Vöhringer für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und die stets hilfsbereite Förderung.

Frau Prof. Dr. Dagmar Gerthsen (LEM) danke ich für die wertvolle Unterstützung im Bereich der Elektronenmikroskopie und für ihre uneingeschränkte Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Instituts, die mir hilfreich und tatkräftig zur Seite gestanden sind. Herrn Dr. Markus Auhorn danke ich für die gute Zusammenarbeit und das Beisteuern der Daten zu den mechanischen Eigenschaften der Mikroproben. Herrn Dr. Frank Biesinger, Herrn Nicolas Trapp und Herrn Jürgen Hoffmeister schulde ich besonderen Dank für ihre Unterstützung bei Softwareproblemen jeglicher Art und für die wertvollen fachlichen Diskussionen. Dem Team der Metallographie und insbesondere Frau Ludmila Echte, Frau Eva Stahl (z.Z. Röntgenlabor) und Frau Reif bin ich für die geduldige Präparation der Mikroproben und dafür, dass sie stets ein offenes Ohr für mich hatten, besonders dankbar. Nicht unerwähnt

bleiben dürfen die Herren aus den Labors und Werkstätten des IWK I, die mich bei allen technischen Problemen maßgeblich unterstützt haben: Wolfgang Schäfer, Hugo Rudolf, Tobias Unger, Christoph Darm, Ralf Rössler, Werner Frosch und Jürgen Rübel. Weiter danke ich Herrn Mohammad Fotouhi (LEM) und Herrn Peter Pfundstein (LEM) für die Unterstützung im Bereich der Elektronenmikroskopie.

Ich danke den Herren Prof. Alexander Wanner, Dr. Thomas Erbacher, Dr. Jameleddine Turki, Michael Ott, Dr. Brando Okolo sowie Frau Aysegül Ottlik für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Röntgenographie und für deren Unterstützung meiner dortigen Arbeit. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei den Herren Dr. Thomas Wroblewski, Dr. Bernd Hasse und Dr. André Rothkirch (DESY/ HASYLAB Hamburg) und Dr. Stephen Doyle (ANKA/ FZK) für ihre Unterstützung während meiner Synchrotron-Strahlzeiten bedanken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des SFB 499, insbesondere Frau Dr. Gundi Baumeister (IMF III), Herrn Dr. Marcus Müller (IMF III), Herrn Dr. Werner Bauer (IMF III), Frau Dr. Ivesa Bucholz, Herrn Dr. Christoph Horsch und Herrn Andreas Kienzler danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Studienarbeitern, Frau Xin Shen, den Herren Lorenz Lambinus und Christof Megnin sowie bei den wissenschaftlichen Hilfskräften, Frau Sandra Ullrich, Frau Julia Rudorf, Frau Alexandra Werber, Herrn Markus Wild und Herrn Heiner Hoffmann herzlich bedanken ohne deren Einsatz diese Arbeit sicher nicht in dieser Form möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

03.03.1977	Geboren in Košice (Slowakei)
1983-1991	Grundschule Košice (Slowakei)
1991-1995	Gymnasium Košice (Slowakei)
25.05.1995	Abitur
1995-1996	Universitätsklinik des L. Pasteur, Košice (Slowakei) Assistentin der Abteilung für Dermatovenerologie
1996-2001	Studium der Werkstoffwissenschaften an der Fakultät für Hüttenwesen der Technischen Universität Košice (Slowakei) Diplomarbeit bei Prof. Jozef Zrník am Lehrstuhl für Werkstoffkunde
05.06.2001	Diplomprüfung
2001-2006	Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe (TH) Wissenschaftliche Mitarbeiterin
seit 01.09.2006	E.ON Kernkraft GmbH, Hannover Sachbearbeiterin im Bereich der Projektplanung und Qualitätssicherung