

Keramische Mikrostrukturen – vom Material zum Mikroteil

H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J.R. Binder, E. Klose, J. Haußelt, IMF

Einleitung

Geht man von der Annahme aus, dass zukünftige Mikrosysteme hoch belastbare, hoch präzise Komponenten enthalten sollen, dann ergibt sich hieraus eine Reihe von Anforderungen an Material- und Bauteileigenschaften, die weder die Siliziumtechnologie noch die Kunststoff- oder Galvanoabformung erfüllen können. Dies bedeutet von der Materialseite her die Notwendigkeit, möglichst die gesamte Palette der im Makrobereich eingesetzten und bekannten Materialien – Metalle, Keramiken und Kunststoffe – auch für die Mikrotechnik nutzbar zu machen. Die Haupteinsatzgebiete keramischer Mikrokomponenten liegen hierbei in den Bereichen der Mikrooptik (z.B. mikrooptische Bänke), wo Materialien mit niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten benötigt werden, auf den Gebieten der Sensorik und Aktorik, wo Mikrokomponenten aus speziellen Funktionswerkstoffen (Ferroelektrika, Piezoelektrika) zum Einsatz kommen, sowie im Bereich mikromechanischer Funktionsteile.

Voraussetzungen für ein erfolgreiches Mikroteil sind jedoch das richtige Material und ein geeignetes Fertigungsverfahren. Dabei sind sowohl bei der Wahl des Anwendungsbereiches wie auch beim Design und bei der Fertigung einige Besonderheiten der Keramiken zu berücksichtigen. So ist die hohe Härte keramischer Materialien verbunden mit hoher Sprödigkeit und geringer Risszähigkeit. Sie zeigen einerseits hohe Druckfestigkeiten, an-

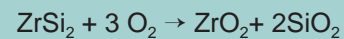
dererseits jedoch wesentlich geringere Belastbarkeiten durch Zug- oder Biegebeanspruchung.

Den genannten interessanten Vorteilen keramischer Werkstoffe steht jedoch, insbesondere hinsichtlich keramischer Mikrokomponenten, eine fertigungstechnische Schwierigkeit gegenüber. Beim Sintern des vorgeformten, porösen und nicht allzu festen Körpers (Grünling) zur dichten und festen Keramik tritt ein mehr oder weniger großer Schrumpfungsprozess auf. Typisch sind Werte mit bis zu 20% linearer Schwindung. Um nach dem Sintern die gewünschte Bauteilgröße zu erhalten, muss der Grünkörper entsprechend größer dimensioniert werden. Zwar sind bei Großserienproduktion die Berücksichtigung der Sinterschwindung und damit das Maßsintern heutzutage Stand der Technik, doch zur Einhaltung sehr enger Maßtoleranzen muss generell nach dem Sintern ein Schleifprozess nachgeschaltet werden. Bei keramischen Mikrokomponenten, deren minimale Detailabmessungen im Bereich von ca. 10 – 20 µm liegen können, ist eine Nacharbeit äußerst schwierig und aufwändig bis gänzlich ausgeschlossen.

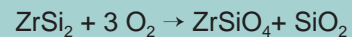
Eine Lösungsmöglichkeit für das genannte Problem bietet das so genannte Reaktionssinterververfahren. Hierbei kommen primär Vorläufermaterialien der gewünschten Keramik, sog. Precursoren, zur Anwendung, die während des Sinterprozesses durch eine zusätzlich ablaufende Reaktion in die gewünschte Keramik überführt werden. Wählt man die Precursoren so, dass das Reaktionsprodukt ein größeres Volumen

einnimmt als das Ausgangsprodukt, lässt sich die beim Sintern auftretende, unvermeidliche Schwindung des porösen Grünlings, durch die der gewünschte dichte Sinterkörper entsteht, kompensieren.

Interessante und technisch nutzbare Precursoren sind einige intermetallische Phasen, beispielsweise die Silicide des Titans und Zirconiums. So gilt z.B. nach einer summarischen Reaktionsgleichung für die Oxidation von Zirconiumdisilicid, $ZrSi_2$:



bzw.



Hierbei ergibt sich eine Volumenvergrößerung um 100% von 1 cm³ $ZrSi_2$ auf 2 cm³ ($ZrSiO_4 + SiO_2$). Die Volumenanteile dieser beiden Phasen betragen 62,7 % $ZrSiO_4$ und 37,3% SiO_2 . Die erforderliche Gründichte wiederum wäre in diesem Fall 50%. Wird statt des zweiphasigen keramischen Werkstoffes $ZrSiO_4 + SiO_2$ ein einphasiges Material aus reinem $ZrSiO_4$ angestrebt, lässt sich dies auf einfache Weise durch Änderung der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien erreichen. Durch eine Zugabe von 42,8 Vol.% ZrO_2 zum $ZrSi_2$ wird theoretisch nach der Oxidation reines $ZrSiO_4$ gebildet. Durch die anfängliche Zugabe des „inerten“ ZrO_2 ist die durch die Reaktion sich ergebende Volumenzunahme nicht mehr so groß wie bei einem Edukt mit 100% $ZrSi_2$. 1 cm³ Edukt resultiert jetzt in 1,5 cm³ $ZrSiO_4$. Die erforderliche Grün-

dichte hat sich somit auf 66% erhöht. Anhand dieses Beispiels lässt sich zeigen, wie sich durch geeignete Abstimmung der Ausgangsstoffe die Zusammensetzung und damit auch die Eigenschaften der durch den Reaktionsinterprozess entstehenden Keramik einstellen lassen.

Generell sind organische Presshilfsmittel und Binder vor oder während des Sinterprozesses rückstandslos auszubrennen. Sie tragen zur Verdichtung beim Sintern nichts bei, sondern erzeugen im Gegenteil nach dem Ausbrennen neuen Porenraum, der zusätzlich durch den Sintervorgang entfernt werden muss. Etwas anders verhält es sich mit den so genannten „low-loss Bindern“, die selbst an der Reaktion teilnehmen und teilweise keramisieren. So weist ein bestimmtes Polysiloxan (Polymethylsilsesquioxan, PMSS) eine keramische Ausbeute von ca. 80% auf, d.h. dieses Polysiloxan resultiert nach der Oxidation zu ca. 80% in SiO₂. Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von maßgetreuen Keramikkomponenten auf ZrSiO₄-Basis wurden von Hennige et al. durchgeführt [1, 2, 3, 4].

Herstellung maßgetreuer (net-shape) Keramikkomponenten auf ZrSiO₄-Basis

Keramiken auf ZrSiO₄-Basis als Konstruktionswerkstoffe

Zirconiumsilikat ZrSiO₄, besser bekannt unter dem Namen des Minerals Zirkon, kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit den Gitterkonstanten a = 0,6604 nm

und c = 0,5979 nm. Die Dichte beträgt 4,70 g/cm³. ZrSiO₄ zersetzt sich bei 1676°C [5] und weist einen sehr niedrigen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. 4 x 10⁻⁶ K⁻¹ auf. Von Mori [6] wurden Biegebruchfestigkeiten von ca. 400 MPa und Risszähigkeiten im Bereich von 3,4 – 4 MPa √m gemessen, der E-Modul liegt nach Ullmann [7] bei 130 GPa, und die Vickers-Härte beträgt ca. 1300 HV [1]. Hierbei liegen die bisher an ZrSiO₄ gemessenen Festigkeitswerte deutlich unter denen der etablierten Hochleistungskeramiken. Neben der Reaktionssynthese war und ist deshalb eines der Entwicklungsziele die Erhöhung der Festigkeiten dieser Keramikklasse. Dies kann erreicht werden durch gezielte Änderung der Material- und damit der Phasenzusammensetzung im Dreistoffsystem Zr – Si – O, vorzugsweise in Richtung auf höhere Anteile von ZrO₂. Jedoch führt auch generell die Erhöhung der Sinterdichte auf Werte oberhalb von 95% th.D. zu einer deutlichen Steigerung der Festigkeitswerte. So wurden, mit Hinblick auf die Phasenanteile im Endprodukt, Ausgangsmaterialien mit unter-

schiedlichen Zr/Si-Anteilen gewählt, wobei die Ausgangsprodukte ZrSi₂, ZrO₂, siliciumorganisches Polymer (PMSS) und weitere Additive waren. Hierbei wurde der Gehalt an ZrO₂ als inerte Komponente für jede Zusammensetzung separat berechnet und entsprechend des Zr/Si-Verhältnisses angepasst [8].

Spanabhebende Bearbeitung vorverdichteter Rohlinge

Aus den beiden Komponenten ZrSi₂ und ZrO₂ wurde zunächst durch Mischmahlen mit Isopropanol als Mahlflüssigkeit eine homogene Ausgangsmischung hergestellt. Anschließend wurde das PMSS in Propanol gelöst und mit dem vorgemahlten Pulver gemischt, so dass eine homogene Suspension erzielt wurde, die sich dann durch Sprühtrocknen granulieren ließ. Die Herstellung von Formkörpern erfolgte durch einen zweifachen Pressvorgang. Zuerst wurde das Granulat durch axiales Pressen zu zylinderförmigen Rohlingen vorgeformt. Die endgültige Formgebung auf die gewünschte Grunddichte, die jeweils von der Materialzusammensetzung ab-

Zr/Si-Verhältnis der Proben	Volumenanteile [%]			
	ZrSi ₂	ZrO ₂	Binder	Zusätze
0,50	61,24	5,29	30,00	3,47
0,75	43,52	22,83	30,00	3,65
1,00	32,94	33,08	30,00	3,98
1,50	21,15	44,73	30,00	4,12
2,00	14,74	51,35	30,00	3,91

Tab. 1: Ausgangszusammensetzungen der untersuchten Keramiken.

hängt, und auf die ebenso notwendige homogene Dichteverteilung wurde in einem zweiten Schritt durch Isostatpressen in einer wet-bag Anlage bei Drücken zwischen 300 und 500 MPa durchgeführt. Die anschließende Formgebung kann durch Drehen, Bohren oder Fräsen auf Standard-Werkzeugmaschinen mit Werkzeugen aus Werkzeugstahl oder solchen mit Hartmetallschneiden durchgeführt werden. Abb. 1 zeigt als Beispiel einen durch Mikrofräsen strukturierten Grünkörper sowie das fertig gesinterte Bauteil.

Abformung thermoplastischer Massen

Obwohl grundlegende Arbeiten zur Entwicklung und Herstellung von schwindungsfreien, mikrostrukturierten Keramikkomponenten auf $ZrSiO_4$ -Basis durch Reaktionssintern von $ZrSi_2$ -Precursoren [1, 2, 3, 4] gezeigt haben, dass durch Warmprägen auch eine gewisse thermoplastische Formgebung möglich ist, stellte sich im Laufe weitergehender Untersuchungen heraus, dass der „low-loss Binder“ PMSS als plastifizierender Binderbestandteil in einer Spritzgussmasse nicht ideal geeignet ist. Deshalb wurden Untersuchungen zur Entwicklung einer Masse angestellt, die sich durch Spritzgießen abformen lässt und schwindungsfrei sintert. Hierbei konnte insbesondere auf die Erfahrungen mit der Entwicklung von Niederdruck-Spritzgießmassen zurückgegriffen werden. Ein erfolversprechender Ansatz bestand darin, das PMSS komplett durch ein Wachs zu ersetzen. Berechnungen ergaben, dass der Feststoffanteil bei min-



Abb. 1: Durch Mikrofräsen abgeformtes Keramikteil als Grünkörper (rechts) und als gesintertes Teil (links). (Die Formgebung durch Mikrofräsen wurde im Institut für Mikroverfahrenstechnik des FZK durchgeführt).

destens 65 Vol.% liegen muss, um schwindungsfreie Teile durch Niederdruck-Spritzgießen zu erhalten. Dieser hohe Füllgrad ließ sich durch intensives Mahlen der Konstituenten, einschließlich des Wachses, in einer Kryomühle erreichen [9]. Randbedingung hierbei war eine möglichst niedrige Viskosität, d.h. eine akzeptable Verarbeitbarkeit der Masse, entweder durch druckloses Heißgießen oder durch halbautomatisches Niederdruck-Spritzgießen auf Produktionsanlagen [10, 11, 12, 13]. Abb. 2 zeigt ein durch Heißgießen hergestelltes mikrostrukturiertes keramisches Teil nach der Abformung und nach dem Sintern.

Thermische Prozessführung

Der wichtigste Prozessschritt bei der Herstellung von dimensionsstabilen Komponenten durch Reaktionssintern ist die thermische Prozessführung.

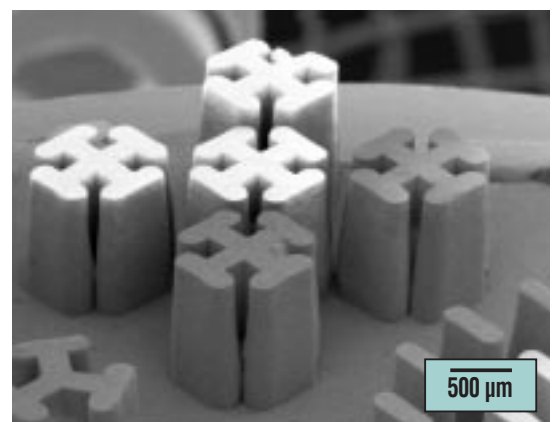
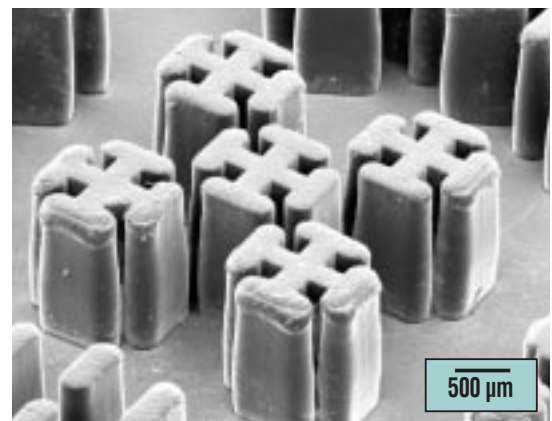


Abb. 2: Durch Heißgießen abgeformte keramische Mikrokomponenten: Grünkörper (oben) und Sinterkörper (unten), nach [9].

Hierbei müssen nicht nur die bei der Formgebung eingebrachten Hilfsstoffe wieder entfernt und der poröse Körper dichtgesintert werden, sondern es ist dafür zu sorgen, dass die gewünschte, die Sinterschwindung kompensierende, volumenvergrößernde Reaktion gezielt ablaufen kann. Dabei ist insbesondere zu gewährleisten, dass der gasförmige Reaktand, im vorliegenden Falle Luftsauerstoff, ungehindert die Precursorpartikel erreichen kann, die zur keramischen Phase reagieren sollen. Ausführliche Untersuchungen zur Reaktionskinetik von $ZrSi_2$ mit Sauerstoff zu ZrO_2 , SiO_2 und $ZrSiO_4$ wurden am Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Freiburg durchgeführt [14]. Aufgrund dieser Untersuchungen konnte die ursprünglich [1, 2, 3, 4] benötigte Prozesszeit

berechnet	RFA-Analyse		
Zr/Si Verhältnis	Zr/Si Verhältnis	SiO_2 [Mol-%]	ZrO_2 [Mol-%]
0,50	0,51	66,3	33,7
0,75	0,71	58,6	41,4
1,00	0,94	51,7	48,3
1,50	1,46	40,6	59,4
2,00	2,01	33,2	66,8

Tab. 2: Zusammensetzung der reaktionsgesinterten Keramiken.

von bis zu 120 h auf derzeit ca. 15h verkürzt werden.

Ergebnisse

Nach dem Reaktionsinterprozess wurden die Proben hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, der auftretenden Phasen, der Sinterdichte bzw. der resultierenden offenen Porosität sowie ihrer mechanischen Eigen-

schaften – Biegebruchfestigkeit und Risszähigkeit – untersucht. Vergleicht man die Ergebnisse der chemischen Analyse hinsichtlich des Zr/Si-Verhältnisses der reaktionsgesinterten Keramiken mit den gemäß der Auslegung berechneten Werten (s. Tab. 1), lässt sich die gute Übereinstimmung erkennen, s. Tab. 2. Ebenfalls in Tab. 2 dargestellt sind die theoretisch hieraus resultierenden Phasenanteile ZrO_2 und SiO_2 .

Das Gefüge der Keramiken wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Ein Beispiel hierzu zeigt Abb. 3. Hieraus ist ersichtlich, dass die Proben zum großen Teil aus einer dichten mittelgrauen Matrix aus $ZrSiO_4$ bestehen. Die zu beobachtende helle Phase besteht aus ZrO_2 , die dunklere Phase stellt SiO_2 dar.

Die optimalen Sintertemperaturen zum Erreichen von Dichten von über 98% th.D. liegen zwischen $1550^\circ C$ und $1580^\circ C$ bei einer Haltezeit von ca. 90 min. Die gemessenen Biegebruchfestigkeiten wurden nach der Weibull-

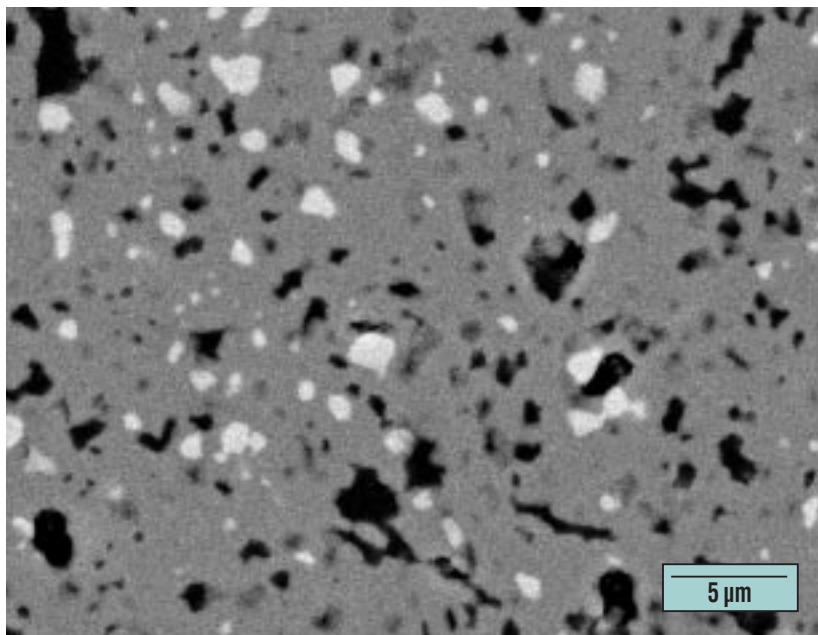


Abb. 3: REM-Aufnahme des Gefüges einer reaktionsgesinterten Zirkonkeramik (Materialkontrast). Gefügebestandteile: schwarz – SiO_2 ; mittelgrau – $ZrSiO_4$; hell – ZrO_2 .

Zr/Si-Verhältnis	Sinterdichte [g/cm ³]	Sinterdichte [% TD]	Offene Porosität [Vol%]	Weibull-Festigkeit σ_0 [MPa]	Weibull-Modul m (-)	Risszähigkeitsbeiwert K_{IC} [MPa \sqrt{m}]
0,50	3,52	95,9	<1	306,1	9,3	2,93
0,75	4,19	99,0	<1	311,1	8,4	3,30
1,00	4,55	97,2	<1	298,5	13,9	3,00
1,50	4,77	97,0	<2	382,8	13,3	3,92
2,00	4,97	96,9	<1	468,4	9,7	4,80

Tab. 3: Dichte, Porosität und mechanische Eigenschaften der reaktionsgesinterten Keramiken.

Statistik ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

Betrachtet man die in Tab. 3 dargestellten Ergebnisse der Biegebruchfestigkeit, fällt auf, dass mit steigendem Zr/Si-Verhältnis die Weibull-Festigkeit zunächst bis zu Zr/Si = 1,00 mit ca. 300 MPa etwa konstant bleibt, um dann auf Werte bis zu ca. 470 MPa anzuwachsen. Ebenfalls mit steigendem Zr/Si-Verhältnis nimmt die Risszähigkeit von ca. 3 MPa bei Zr/Si = 0,50 auf fast 5 bei

Zr/Si = 2,00 zu. Hier dürfte sich eine Zunahme des Anteils an ZrO₂ positiv bemerkbar machen. Weiterhin positiv anzumerken sind die teilweise hohen Weibull-Moduli von über 13. Diese garantieren eine hohe Zuverlässigkeit von Bauteilen aus diesen Materialien.

Die sehr gute spanabhebende Bearbeitbarkeit der Keramik im ungesinterten Zustand und die präzise Einhaltung der Fertigungsdimensionen zeigt Abb. 4.

Als Demonstratorsteile wurden mit Standardwerkzeugen Sechskantmutter der Größe M8 aus gepressten Grünkörpern hergestellt. Diese wurden anschließend dem beschriebenen Reaktions-sinterprozess unterworfen. Wie aus der Abbildung zu sehen ist, stimmen die Dimensionen nach dem Sintern so exakt, dass diese Teile ohne weiteres als keramische Sechskantmutter in Verbindung mit normalen Stahlschrauben einsetzbar wären.



Abb. 4: Stahl-Sechskantschraube M8 x 20 DIN 933 mit passgenauen keramischen Sechskantmutter M8 DIN 934 aus schwindungsfreier Keramik, im Grünzustand spanabhebend gefertigt.

Anwendung

Festsitzender keramischer Zahnersatz

In der Zahnmedizin gewinnen keramische Werkstoffe immer mehr an Bedeutung. Insbesondere ihre chemische Stabilität, ihre sehr gute Biokompatibilität und ihre Ästhetik bieten alle Voraussetzungen für die Anwendung keramischer Materialien als festsitzenden Zahnersatz. Die hier entwickelten, reaktionsgesinterten Keramiken auf ZrSiO₄-Basis bieten neben diesen genannten allgemeinen Vorteilen keramischer

Werkstoffe gegenüber anderen Keramiken noch den Vorteil, dass durch die Reaktionssinter-technik sich die Sinterschwindung kompensieren lässt. Diese Tatsache erlaubt die Herstellung auch sehr komplizierter Teile mit Details in Mikrometerpräzision durch eine spanabhebende Formgebung des Grünkörpers durch Standardprozesse und -werkzeuge. Eine Voraussetzung hierfür ist neben den Festigkeits- und Risszähigkeitswerten der gesinterten Keramik auch die Festigkeit und Bearbeitbarkeit des Rohlings. Aufgrund seiner hohen Dichte von ca. 80% th.D. sind z.B. bei einer Fräsbearbeitung keine Ausbrüche durch eine unter der Oberfläche vorhandene Porosität zu erwarten. Weiterhin garantiert der hohe Anteil von über 25 Vol.% organischer Bestandteile im Rohling eine einfache Verarbeitbarkeit und, verglichen mit anderen spanenden Keramikbearbeitungsverfahren, deutlich geringere Werkzeuganforderungen. Die erzielbare Detailtreue wird vor allem bei der Gestaltung der Kauflächen deutlich (s. Abb. 5).



Abb. 5: Fräsen einer Zahnkrone aus einem Strukturkeramik-Grünkörper mit dem KaVo-Everest-System, nach [15].

Zudem wirkt sich die Grünkörperstabilität positiv auf die Kantenstabilität insbesondere im Kronenrandbereich aus. Das Material ist mit Hartmetallwerkzeugen ideal zu bearbeiten. Es werden weder Diamantwerkzeuge benötigt noch tritt ein signifikanter Werkzeugverschleiß auf [15]. Ein weiterer Vorteil des Materials ist,

dass auch eine manuelle Bearbeitung möglich ist. Dadurch kann der Zahntechniker die Arbeit im Artikulator überprüfen und bis zum Schluss Korrekturen vornehmen. Zahnkronen aus diesem Material vor und nach dem Sinterprozess zeigt Abb. 6.

Eine bei anderen Verfahren notwendige numerische Kompensa-



Abb. 6: Gefräste, passgenaue Dentalkronen vor dem Reaktionssintern (links) und danach (rechts).

tion der Sinterschwindung wird hier ohne Rechnerinsatz durch den „intelligenten“ Werkstoff vorweggenommen. Zum Transfer dieses Werkstoffes in die Dentaltechnik besteht eine Kooperation des Forschungszentrums Karlsruhe mit der Firma KaVo EWL GmbH. Die durchgeführten Entwicklungsarbeiten zielten insbesondere auf die Bearbeitung mit dem KaVo Everest System ab [16].

Komponenten für die Mikrooptik

Neben der konkreten Anwendung als Dentalkomponenten, für die die industrielle Fertigung zu Beginn des Jahres 2003 anlaufen soll, bietet diese Materialklasse auch Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Mikrotechnik, für die sie ursprünglich entwickelt wurde. Denkt man an die präzise spanabhebende Grünbearbeitbarkeit, liegt mit diesem Material und dem hierfür entwickelten Formgebungsverfahren eine interessante Fertigungstechnik zur Herstellung keramischer Mikroteile vor. Dies ist umso interessanter, da mit Hilfe dieser Technik, wie sie das KaVo Everest System bietet, sowohl eine Einzelteilfertigung im Rahmen einer Entwicklung als auch – automatisiert – eine Serienproduktion

von Mikro-Keramikteilen möglich sind.

Mit Hilfe der noch im Entwicklungsstadium befindlichen thermoplastischen Formgebungsverfahren wird es möglich sein, mikrostrukturierte Keramikteile in größerer Zahl herzustellen. Hier bietet insbesondere der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient interessante Aspekte. Allerdings liegen hier auch die Anforderungen an Präzision und Reproduzierbarkeit noch höher als bei Dentalanwendungen, so dass die Erfüllbarkeit dieser Anforderungen nicht einfach sein wird.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch geeignete Auswahl an präkeramischen Materialien, gekoppelt mit geeigneten Formgebungsverfahren und einer auf die Materialien abgestimmten thermischen Prozessführung lassen sich durch Reaktionssinterung maßgetreue (net-shape) Keramikteile herstellen. Es konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen der F+E-Programme entwickelten Materialien und Verfahren vielseitig einsetzbar sind. Konkrete Anwendungsfelder eröffnen sich derzeit auf dem Gebiet des festsitzenden vollkeramischen Zahnersatzes, aber auch

auf dem Sektor der Mikrotechnik hinsichtlich der Herstellung verschleißfester keramischer Mikroteile.

Weiterentwicklungen werden mit hoher Priorität auf dem Dentalsektor durchgeführt werden, wo für die Herstellung vollkeramischer Brücken höhere Festigkeiten gefordert sind. Hier ist insbesondere an eine Material-Weiterentwicklung zu denken, d.h. an den Einsatz anderer Zusammensetzungen oder Precursoren. Auf dem Gebiet der Mikrotechnik ist geplant, die weiteren Arbeiten hauptsächlich auf die Etablierung geeigneter Mikroabformverfahren zu konzentrieren. Hier ist sowohl an die Adaptierung der spanabhebenden Formgebung, wie sie derzeit in der Dentaltechnik angewandt wird, gedacht, aber auch die Entwicklung der Spritzgießverfahren soll weiter bearbeitet werden. Selbstverständlich wird jedes dieser Arbeitsgebiete, Materialentwicklung und Entwicklung von thermoplastischen Formgebungsverfahren, vom anderen profitieren, so dass in absehbarer Zeit hochfeste, thermoplastisch formbare net-shape Keramiken zur Verfügung stehen werden.

Literatur

- [1] V.D. Hennige
Verfahrens- und Werkstoffentwicklung zur Herstellung oxidkeramischer Mikroformteile mit minimiertem Sinterschrumpf,
Shaker-Verlag Aachen, 1998
- [2] V.D. Hennige, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt,
Keram. Z. 50 (1998), 262-265
- [3] J. Haußelt, V.D. Hennige, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl,
NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe 30 (1998), 161-166
- [4] V.D. Hennige, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt,
Deutsches Patent DE 195 47 129, 1995, sowie Europäisches Patent EP 0779 259
- [5] W.C. Buttermann, W.R. Foster,
The American Mineralogist 52 (1967), 880-885

-
-
- [6] T. Mori, M. Hoshino, H. Yamamura, H. Kobayashi, T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Japan, Int.Ed.* 98 (1990), 1023-1028
- [7] *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24, S. 696, VCH Weinheim, 1984*
- [8] E. Klose, J. R. Binder, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt, *Symposium D4: „Biomaterials: Mechanical Properties, Degradation and Interface to the Biosystem“, Materials Week 2001, München.*
- [9] S. Ray, J.R. Binder, *Symposium K2: Ceramic Foil Materials and Systems for the Microsystem-Technology, Materials Week 2001, München.*
- [10] R. Lenk, *cfi/Ber. DKG 72 (1995), 636-642*
- [11] W. Bauer, R. Knitter, *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe 30 (1998), 243-250*
- [12] R. Knitter, D. Göhring, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt, *Keram. Z. 51 (1999), 1064-1069*
- [13] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, W. Bauer, R. Knitter, V. Piötter, R. Ruprecht, J. Haußelt, *Tagungsband 4. Statuskolloquium Mikrosystemtechnik, FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe 2000, 37-42*
- [14] K. Honnef, *Dissertation Universität Freiburg, 2002*
- [15] J.R. Binder, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt, *dental dialogue 6 (2001), 684-686*
- [16] G. Hoffmann, *Quintessenz Zahntech. 27 (2001), 1050-1053*