



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7061

Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik

B. Alm

Institut für Materialforschung

September 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7061

Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss
zur Herstellung von Komponenten für die
Mikroverfahrenstechnik

Birgit Alm

Institut für Materialforschung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070616

Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Birgit Alm

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 2004

Hauptreferent:

Prof. Dr. J. Haußelt
Lehrstuhl für Werkstoffprozesstechnik
Institut für Mikrosystemtechnik
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Korreferent:

Prof. Dr. P. Woias
Lehrstuhl für Konstruktion von Mikrosystemen
Institut für Mikrosystemtechnik
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden für die endformnahe Fertigung von keramischen Mikrobauteilen auf der Basis von Aluminiumoxid der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung und deren Aufbereitung auf das Abform- und Sinterverhalten untersucht. Neben der Herstellung und rheologischen Bewertung der Feedstocks für die Formgebung keramischer Mikrobauteile konnte in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal ein mehrschichtig und ausschließlich aus Keramik aufgebauter, funktionsfähiger Mikrowärmeübertrager gefertigt werden, dessen Leistungsfähigkeit in experimentellen Versuchsreihen untersucht und bewertet wurde.

Die materialspezifischen Voraussetzungen zur Herstellung komplexer, mikrofluidischer Keramikbauteile wurden systematisch erarbeitet. Es wurden Feedstocks bestehend aus drei Al_2O_3 -Pulvern bzw. Al_2O_3 -Pulvermischungen und verschiedenen Bindersystemen (Siliplast LP65 und Brij 72/Paraffin) mit sehr hohen Feststoffgehalten hergestellt und rheologisch bewertet. Auf die rheologischen Eigenschaften der Feedstocks konnte durch Verwendung verschiedener Ausgangspartikelgrößen, durch Einsatz verschiedener organischer Bindersysteme, durch die Änderung des Feststoffanteils und durch Temperaturänderung Einfluss genommen werden.

Aus den Feedstocks beider Bindersysteme wurden mikrostrukturierte Bauteile und filigrane Teststrukturen mit vergleichbar hoher Abformgenauigkeit bei Aspektverhältnissen bis zu fünf hergestellt. Die Bauteileigenschaften wie lineare Schwindung, Sinterdichte und Gefüge wurden an gesinterten Referenzbauteilen untersucht. Dabei konnten Bauteile mit Dichten bis zu 98% hergestellt werden. Die ermittelten Schwindungen betragen bei einem Feststoffgehalt von 74,8 Vol.-% nur 8,2%, bei 65,0 Vol.-% Feststoffgehalt 11,0 – 12,5%.

Der komplex aufgebaute, keramische Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager wurde geometrisch ausgelegt, und anhand von vereinfachten Simulationsrechnungen wurde der theoretische Wärmeübertrager-Wirkungsgrad abgeschätzt. Die Einzelkomponenten für die Mikrowärmeübertrager wurden über das Heißgießen bzw. das Niederdruckspritzgießen gefertigt.

Zum Aufbau komplexer, mikrofluidischer Keramikbauteile wurden das Fügen von Grünbauteilen und das Fügen auf der Basis gesinterner Bauteile erarbeitet. Bei der Entwicklung einer Grünfügetechnik erwies sich ein Bindersystem als ungünstig, während mit dem zweiten eine Grünfügemethode entwickelt wurde. In Tests zum Druckaufbau der grüngefügten Mikrowärmeübertrager hielten die Fügestellen einem maximalen Druck von 5 bar stand. Mikrowärmeübertrager, die aus gesinterten Bauteilen mit Hilfe von Glaslot gefügt wurden, konnten als Prototypen eingesetzt und bei einem Systemdruck von 8 bar auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht werden. Zur Integration der Mikrowärmeübertrager in die Versuchsanlage wurde die Anschlusstechnik für die Medienzuführung und -abführung erarbeitet. Der Mikrowärmeübertrager Typ 1, der aus zwei Kanalplatten pro Passage aufgebaut wurde, konnte zur Abkühlung von 95°C warmem Wasser eingesetzt werden. Dabei wurden für einen Kaltwasser-Massenstrom von 12,6 kg/h ein Wärmeübertragerwirkungsgrad von 0,19 und maximale Wärmedurchgangskoeffizienten bis 15 $\text{kW/m}^2\text{K}$ erreicht.

Ceramic Feedstocks for Low-pressure Injection Moulding for the Fabrication of Components Used in Micro Chemical Engineering

Abstract

For the near net shape manufacturing of ceramic microcomponents, the influence of composition and preparation on the shaping and sintering behaviour of alumina feedstocks was investigated. In addition to the preparation and rheological characterization of the feedstocks, for the first time multilayered, functional micro heat exchangers were manufactured that were completely made of ceramics. The performance of the micro heat exchangers was experimentally investigated and evaluated.

The material specific requirements for the manufacture of the complex, ceramic microfluidic components were systematically developed. Feedstocks with high solid contents, based on two different binder systems (Siliplast LP65 and Brij 72/Paraffin) and three different alumina powders or powder mixtures, respectively, were prepared and their rheological properties were studied. By varying particle size, organic binder system, solid content and temperature, the rheological properties of the feedstocks could be significantly modified.

From feedstocks of both binder systems, micropatterned components and tiny, detailed test patterns could be fabricated with comparable high moulding precision at aspect ratios of up to five. The properties of the sintered components such as linear shrinkage, density and microstructure were systematically investigated. Ceramic micropatterned components with densities of up to 98% of the theoretical density were obtained. Linear shrinkages of only 8.2% were determined for feedstocks with a solid content of 74.8 vol%, and shrinkages of 11.0 – 12.5% were obtained for powder loadings of 65.0 vol%.

The complex set-up of the ceramic counterflow heat exchangers was geometrically designed. Moreover, on the basis of simplified computer simulations their theoretical efficiency was estimated. The individual microstructured parts of the heat exchangers were manufactured by using a low-pressure injection moulding process.

Methods for joining both, green bodies and sintered components were developed for the set-up of complex, microfluidic ceramic systems. During the development of a joining method for green bodies only one binder system turned out to be suitable. Micro heat exchangers based on joining of green bodies were successfully tested for leaks up to a pressure of 5 bar. Other micro heat exchanger prototypes were constructed by joining the sintered components with glass solder. These devices withstood system pressures of up to 8 bar and were investigated regarding their heat exchange performance. For the media supply and to integrate the heat exchanger into a pilot plant set-up a suitable fluidic connection technique was developed. The micro heat exchanger type 1, consisting of two microchannel plates per passage, was successfully applied to the cooling of hot water (approx. 95°C) by using cold water of approx. 11°C as coolant. A maximum overall heat transfer coefficient of 15 kW/m² K and a heat exchanger efficiency of 0.19 for throughputs up to 12.6 kg water/h were achieved.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführende Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1	Mikroverfahrenstechnik	4
2.1.1	Keramik in der Mikroverfahrenstechnik	6
2.2	Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Keramik	8
2.2.1	Spritzguss-Verfahren	8
2.2.2	Masseaufbereitung	10
2.2.2.1	Packungsdichte von Pulvern	13
2.2.2.2	Rheologisches Verhalten	14
2.3	Mikrowärmeübertrager	22
2.3.1	Berechnungsgrundlagen für die Versuchsauswertung	25
3	Simulation und Design keramischer Mikrowärmeübertrager	31
3.1	Simulation des Mikrostrukturverhaltens	31
3.2	Design keramischer Mikrowärmeübertrager	35
4	Experimentelle Durchführung	39
4.1	Verwendete Materialien	39
4.2	Feedstock-Entwicklung	42
4.2.1	Dispergierung	43
4.2.2.	Rheologische Untersuchungen	44
4.3	Formgebung	45
4.3.1	Herstellung der Urmodelle	46
4.3.2	Herstellung der Negativwerkzeuge	47
4.3.3	Heißgießen und Niederdruckspritzguss	48
4.3.4	Entbindern und Sintern	48
4.3.5	Charakterisierung der gesinterten Mikrokomponenten	50
4.3.6	Fügen keramischer Komponenten	51

5	Ergebnisse und Diskussion	54
5.1	Rheologische Eigenschaften der Feedstocks	54
5.1.1	Feedstocks mit Siliplast LP65	55
5.1.2	Feedstocks mit Brij 72/Paraffin	58
5.1.3	Reproduzierbarkeit rheologischer Messergebnisse	61
5.1.4	Wiederholbarkeit rheologischer Messergebnisse	63
5.1.5	Abhängigkeit der Viskosität von Feststoffgehalt und Partikelgröße	67
5.1.5.1	Auswertung der Fließgrenze	73
5.1.5.2	Auswertung der Fließkurven nach dem Herschel-Bulkley-Modell	78
5.1.5.3	Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes nach dem Krieger-Dougherty-Modell	88
5.1.6	Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur und Zeit	97
5.1.7	Fazit rheologische Eigenschaften	105
5.2	Formgebung	109
5.2.1	Feedstocks mit Siliplast LP65	109
5.2.2	Reproduzierbarkeit der Dispergiermethoden	112
5.2.3	Feedstocks mit Brij 72/Paraffin	116
5.2.4	Abhängigkeit der Sinterdichte vom Feststoffgehalt	118
5.2.5	Pulvermischungen mit Brij 72/Paraffin	123
5.2.6	Abhängigkeit der Sinterdichte von der Formgebungsmethode	126
5.2.7	Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit	128
5.2.8	Herstellung mikrostrukturierter Bauteile	130
5.2.9	Fazit Formgebung	134
5.3	Fertigung und Prüfung der Mikrowärmeübertrager	137
5.3.1	Fertigung der Mikrowärmeübertrager	137
5.3.2	Fügen der Mikrowärmeübertrager	138
5.3.2.1	Entwicklung der Grünfügetechnik für den Mikrowärmeübertrager	138
5.3.2.2	Entwicklung der Fügetechnik mit Hilfe von Glaslot	142
5.3.3	Anschlusstechnik und Integration in die Versuchsanlage	146
5.3.4	Erprobung und Ermittlung der Kennwerte	147
5.3.4.1	Aufbau des Mikrowärmeübertragers Typ 1	147

5.3.4.2	Messung der Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 1	148
5.3.4.3	Versuchsauswertung und Ergebnisse des Mikrowärmeübertragers Typ 1	149
5.3.4.4	Einfluss des Durchsatzes auf den Mikrowärmeübertrager-Wirkungsgrad	154
5.3.4.5	Einfluss der Kanalhöhe auf den Druckverlust	155
5.3.4.6	Aufbau des Mikrowärmeübertragers Typ 2	156
5.3.4.7	Messung der Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 2	157
5.3.4.8	Versuchsauswertung und Ergebnisse des Mikrowärmeübertragers Typ 2	158
5.3.5	Fazit Mikrowärmeübertrager-Fertigung	159
6	Zusammenfassung und Ausblick	160
7	Literaturverzeichnis	164
	Anhang A Stoffdaten	I
	Anhang B TG- und DSC-Kurven	IV
	Anhang C Leistungsdaten Mikrowärmeübertrager	V
	Anhang D Symbole und Abkürzungen	X

1 Einleitung

In den letzten 15 Jahren hat der Trend zur Miniaturisierung in der Technik immer weiter zugenommen. Die Entwicklung neuer Fertigungsverfahren ermöglicht heute die Herstellung komplexer, sehr präziser und dreidimensionaler Mikrostrukturen aus unterschiedlichen Werkstoffen. Damit können neue Anwendungsbereiche für die Umwelt-, Kommunikations-, Medizin-, Verfahrens-, Reaktions-, Automobil- und Sicherheitstechnik erschlossen werden. Die Mikrosystemtechnik wird deshalb als eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet, in der eine Vielzahl von Materialien, Komponenten und Fertigungstechnologien zum Einsatz kommen. In allen wichtigen Industrieländern sind derzeit umfangreiche Aktivitäten zur Entwicklung und Nutzung von mikrosystemtechnischen Produkten und Verfahren zu erkennen. Die Mikrosystemtechnik ist dabei eine Querschnittstechnologie, die u.a. die Mikroelektronik, Mikromechanik, Mikrofluidik und Mikrooptik umfasst. Dabei weisen mikrostrukturierte Produkte Strukturen im Mikrometerbereich auf und erhalten ihre Funktionalität durch die Gestaltung dieser Mikrostrukturen.

Ausgehend vom traditionellen Werkstoff Silizium [1] werden für die Fertigung von Mikrostrukturen zunehmend Kunststoffe [2] - [3], verschiedene Metalle [4] - [6], Gläser [7] - [8] und Keramiken [9] - [10] verwendet. Keramische Materialien bieten für den Einsatz in der Mikrotechnik für spezielle Anforderungen unikale Vorteile. So zeichnen sich keramische Materialien z.B. durch thermische und chemische Beständigkeit oder funktionelle Eigenschaften wie Piezoelektrizität aus. Keramiken sind bisher wegen der aufwendigeren Prozesstechnik nur für bestimmte Bestandteile von Mikrokomponenten eingesetzt worden, z.B. in der Aufbau- und Verbindungstechnik als Substrate und Gehäusematerialien aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften wie Stabilität und Gasdichtheit sowie Wärmeleitungseigenschaften und gute Metallisierbarkeit. Des Weiteren kommen mikrostrukturierte Keramikbauteile in der Mikroverfahrenstechnik, insbesondere bei Hochtemperaturreaktionen und Reaktionen unter Beteiligung korrosiver Medien zum Einsatz sowie als Träger für Katalysatorstrukturen, wobei auch die keramische Oberfläche selbst als Katalysator wirken kann. Die hohe thermische und chemische Beständigkeit von Keramiken schafft deshalb ein erweitertes Spektrum für die Durchführung von chemischen Reaktionen in Mikroreaktorsystemen.

Neben den materialspezifischen Vorteilen beim Einsatz von Keramik müssen aber auch die größeren Schwierigkeiten bei der Formgebung und insbesondere bei der Mikrostrukturierung [11] sowie eine aufwendigere Aufbau- und Verbindungstechnik in Kauf genommen werden. Dies hat zur Folge, dass beim Bauteilentwurf ein Keramik-gerechtes Design berücksichtigt werden muss. Insbesondere beim Aufbau monolithischer Mikrostrukturkörper aus Keramik bestehen hohe Anforderungen an die Aufbautechnik. Bislang sind erst wenige Arbeiten bekannt, die die Fertigung solcher monolithischer Keramikstrukturen, z.B. durch Lamination keramischer Grünfolien [12] - [13], zum Gegenstand haben.

Kommerziell erhältliche Mikrobaueteile gibt es nicht zuletzt aus diesen Gründen gegenwärtig nur aus den Materialien Silizium, Metall, Kunststoff und Glas. Dabei beruhen die eingesetzten Mikrostrukturierungstechniken in der Regel auf lithographischen und nass-chemischen Verfahren sowie auf Methoden der Lasertechnik, Abformtechniken, Spritzguss-

techniken oder spanenden Verfahren. Es werden hohe geometrische Auflösungen mit Strukturgenauigkeiten im Mikrometerbereich erreicht.

Endformnahe Formgebungsverfahren sind für die Mikrotechnik von besonderem Interesse, da aufgrund der geringen Größe der Bauteile bei den anderen Formgebungsverfahren eine Nachbearbeitung meist sehr schwierig, kostenintensiv oder z.T. gar nicht möglich ist. Zur Herstellung komplex geformter keramischer Mikrokomponenten stellt das Spritzgießen ein vielversprechendes endformnahes Formgebungsverfahren dar. Hierbei wird zwischen dem Hochdruckspritzguss unter Verwendung hoher Temperaturen und Drücke und dem Niederdruckspritzguss unterschieden. Bei beiden Spritzgussverfahren können Mikrostrukturen endformnah hergestellt werden, die durch konventionelle, spanabhebende Verfahren oder Presstechniken nicht zu verwirklichen wären. Die Verwendung einer Rapid-Prototyping-Prozesskette ermöglicht zudem eine schnelle Fertigung von Funktionsmustern und eine hohe Flexibilität gegenüber Designänderungen [14]. Zur Produktentwicklung von keramischen Mikrokomponenten wird innerhalb einer solchen Prozesskette die Stereolithographie mit dem Heißgießen kombiniert.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten folgende Ziele erreicht werden:

Für die endformnahe Fertigung von keramischen Mikrobauteilen auf Basis von Aluminiumoxid sollte der Einfluss der keramischen Massen-Zusammensetzung (engl.: Feedstock) und deren Aufbereitung auf das Abform- und Sinterverhalten rheologisch untersucht werden. Hierfür wurde eine Rapid-Prototyping-Prozesskette zu Grunde gelegt, die eine systematische und schnelle Variation der Prozessparameter erlaubt. Als Formgebungsverfahren wurden dabei das so genannte Heißgießen und das Niederdruckspritzgießen eingesetzt.

Zur Entwicklung thermoplastischer Massen für die Formgebung keramischer Mikrobauteile sollten drei Aluminiumoxid-Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen, Mischungen dieser Pulver und zwei verschiedene Bindersysteme eingesetzt werden. Das rheologische Verhalten der hergestellten Feedstocks sowie die Abhängigkeit der Feedstock-Viskosität von Feststoffgehalt, Partikelgröße, organischem Bindersystem, Temperatur und Zeit sollte diskutiert werden. Zur Dispergierung der Feedstocks stand anfänglich nur ein Rührer zur Verfügung, später wurde zusätzlich ein Labordissolver in Betrieb genommen. Der Einfluss der unterschiedlichen Aufbereitungstechnik auf die Feedstock-Eigenschaften sollte sowohl rheologisch als auch anhand von gesinterten Bauteilen untersucht werden. Das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Partikelgröße sollte an Feedstocks aus zwei Aluminiumoxid-Pulvern mit zwei Bindersystemen untersucht und zur Kurvenanpassung mathematische Modellfunktionen ausgewählt und diskutiert werden. Für die Pulver-Binder-Systeme sollte die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt zur Ermittlung des kritischen Feststoffgehaltes untersucht werden.

Die dispergierten und rheologisch bewerteten Feedstocks sollten zur Formgebung von mikrostrukturierten Bauteilen, filigranen Teststrukturen und Referenzbauteilen mittels Heißgießen bzw. Niederdruckspritzguss eingesetzt werden. Die im Anschluss entbinderten und gesinterten Bauteile sollten auf ihre Abformbarkeit, Materialverdichtung, lineare Schwindung und Gefügeanalyse untersucht werden.

Um die Schwindung der Bauteile zu minimieren, wurden hohe Feststoffgehalte im Feedstock angestrebt. Für die Formgebung von Mikrobauteilen mussten die Feedstocks aber noch eine ausreichende Fließfähigkeit aufweisen. Dazu sollten der Einfluss des Feststoffgehaltes im Feedstock sowie der Einfluss der Formgebungsmethode auf die Bauteildichte ermittelt werden.

Ziel der Dispergierung von Pulvermischungen war es, durch unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen im Feedstock die Dichte der gesinterten Bauteile auf Werte über die der reinen Ausgangsmaterialien zu erhöhen. Dazu sollten Feedstocks aus zwei Aluminiumoxid-Pulvern in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und bewertet werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeiten war es, neben der Herstellung filigraner Strukturen, erstmalig einen mehrschichtig und ausschließlich aus Keramik aufgebauten Mikrowärmeübertrager zu fertigen. Der Mikrowärmeübertrager sollte geometrisch ausgelegt und in abschätzenden Simulationsrechnungen seine Leistungsfähigkeit überprüft werden. Für den Einsatz des komplex aufgebauten Keramikbauteils in der Mikroverfahrenstechnik sollte eine geeignete Aufbau- und Verbindungstechnik für Aluminiumoxid-Komponenten entwickelt werden. Dies umfasste die Entwicklung von Fügetechniken auf der Basis von Grünbauteilen, das Fügen gesinteter Bauteile mit Hilfe von Glaslot und die Erarbeitung der Anschluss-technik für die Medienzuführung und -abführung. Die Leistungsfähigkeit des aufgebauten Mikrowärmeübertragers sollte abschließend in experimentellen Versuchsreihen untersucht und bewertet werden.

2 Einführende Grundlagen und Stand der Technik

In der vorliegenden Arbeit werden keramische Komponenten auf der Basis von Aluminiumoxid für den Einsatz in der Mikroverfahrenstechnik durch Nutzung einer Rapid-Prototyping-Prozesskette hergestellt. Innerhalb dieser Prozesskette wird die Stereolithographie zur Herstellung von Polymerformen mit dem Niederdruckspritzguss-Verfahren kombiniert. Die Polymerteile werden für die keramische Formgebung als Urmodelle eingesetzt und in einem Zwischenschritt in Silikon kopiert. Die so erhaltenen Formen dienen als Abformwerkzeuge für den Formgebungsprozess.

Der eingesetzte Verfahrensablauf zur Herstellung keramischer Mikrobauteile entspricht der üblichen pulvertechnologischen Route. Zuerst wird Aluminiumoxidpulver mit den thermoplastischen Bindern vermischt, so dass ein spritzgießfähiges keramisches Ausgangsmaterial entsteht, welches im Folgenden als keramischer Feedstock bezeichnet wird. Der Feedstock wird anschließend zum Heißgießen von Grünbauteilen eingesetzt. Danach werden die Grünbauteile entbindert und materialspezifisch gesintert bzw. vor dem Entbindern zu einem komplexen Mikrobauteil gefügt und danach weiterverarbeitet.

In diesem Kapitel werden die innerhalb der Rapid-Prototyping-Prozesskette eingesetzten Verfahren und Arbeitsschritte zur Herstellung eines Mikrobauteils vorgestellt. Grundlagen bilden dabei neben den Formgebungsverfahren für Mikrobauteile die keramische Massentwicklung für den Einsatz im Niederdruckspritzguss sowie deren rheologische Bewertung.

Da in dieser Arbeit ein keramischer Mikrowärmeübertrager für reaktionstechnische Anwendungen entwickelt wurde, wird zunächst ein kurzer Überblick über den Stand der Technik in der Mikroverfahrenstechnik vorangestellt. Die verfahrenstechnischen Grundlagen für die Auslegung des Mikrowärmeübertragers werden nach Beschreibung der fertigungstechnischen Grundlagen am Ende des Kapitels zusammengefasst.

2.1 Mikroverfahrenstechnik

In der Mikroverfahrenstechnik werden stark miniaturisierte Reaktionsanlagen mit Volumina im sub-Milliliter-Bereich basierend auf mikrofluidischen Komponenten wie z.B. Mikromischer, Mikroreaktoren und Mikrowärmeübertrager für chemische und pharmazeutische Umsetzungen eingesetzt.

Mikroreaktoren sind Reaktoren mit dreidimensionalen fluidischen Mikrostrukturen, in denen chemische Reaktionen durchgeführt werden [15] - [16]. Die Abmessungen der Mikrokanalstrukturen liegen dabei unter einem Millimeter, typischerweise zwischen 50 und einigen hundert Mikrometern. Der Einsatz von Mikroreaktoren verspricht bei der Durchführung chemischer Umsetzungen eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber makroskopischen Verfahren. Zentrale Vorteile der Mikroverfahrenstechnik werden in der kontinuierlichen Prozessführung, der Realisierung kurzer Verweilzeiten, erhöhter Prozesssicherheit und in ihrem hohen Oberfläche zu Volumenverhältnis gesehen. Letzteres führt zu steilen Gradienten in Temperatur und Konzentration, wodurch es zu einem schnelleren Wärmetransport in Mikro-

reaktoren kommt. Im Unterschied zu makroskopischen Reaktoren können deshalb in Mikroreaktoren Reaktionen mit starker Wärmetönung nahezu isotherm durchgeführt werden.

Eine weitere Folge der kleinen Kanalabmessungen sind die kurzen Wege für den Stofftransport, so dass ein intensives Vermischen von Reaktanden und die Bereitstellung von großen Phasengrenzflächen bei mehrphasigen Reaktionen realisiert werden. Ein entscheidender Nutzen der Mikroverfahrenstechnik liegt letztendlich in der Erzielung von hohen Selektivitäten, Ausbeuten und Produktqualitäten aufgrund der zuvor genannten Vorteile. Nachteilig wirken sich dagegen die kleinen Kanalabmessungen auf mögliche Verstopfungen durch Verunreinigungen oder produktionsbedingte Ablagerungen aus. Hier besteht die Gefahr der Blockierung von einzelnen Kanälen, die wiederum zu einer Verschlechterung der Reaktorleistung oder einem vollständigen Ausfall des Mikroreaktorsystems führt.

Die derzeit in der Mikroverfahrenstechnik eingesetzten Materialien wie Metalle, Silizium, Kunststoffe oder Glas können durch keramische Materialien mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit ergänzt werden. Ziel gegenwärtiger Forschungsaktivitäten ist es, Mikroreaktoren und andere mikrofluidische Komponenten als vielseitig einsetzbare Komponenten in ausreichender Anzahl für Anwendungen in der Chemie und Verfahrenstechnik verfügbar zu machen. Neben einer Vielfalt in Funktion (z.B. Mischen, Wärmeübertragen, Verweilen) wird zunehmend auch eine Vielfalt im Werkstoff erforderlich. Hier kann der Einsatz von keramischen Mikrokomponenten einen wichtigen Beitrag leisten.

Einen aktuellen und detaillierten Überblick über Komponenten und Anwendungen der Mikroverfahrenstechnik geben verschiedene Autoren in [17] - [21].

Für die Realisierung von Mikroreaktionssystemen steht mittlerweile eine Vielzahl verschiedener Mikrostrukturierungsverfahren zu Verfügung. Zu den bekanntesten Verfahren zählt die Mikrostrukturierung von Silizium, z.B. durch nasschemisches Ätzen, Oberflächenmikromechanik oder Trockenätzen. Das LIGA-Verfahren, eine Kombination aus Lithographie, Galvanoformung und Abformung, ermöglicht die kostengünstige Replikation hochpräziser Mikrostrukturen in verschiedenen Polymeren und galvanisch abgeschiedenen Metallen oder entsprechenden Legierungen [22]. Unter der mechanischen Mikrotechnik wird die spanabhebende Bearbeitung im Mikrometermaßstab verstanden. Dabei werden auf computergesteuerten konventionellen Hochpräzisionsbearbeitungsmaschinen mit Hilfe kleinster Werkzeuge aus Diamant und Hartmetall neben metallischen Oberflächen auch Nichteisenwerkstoffe mit Genauigkeiten bis zu einem Mikrometer strukturiert. Mit der mechanischen Bearbeitung ist es zudem möglich, vielfach gestufte Strukturen, beliebig geneigte Strukturwände, großflächige Strukturierungen und große Strukturhöhen zu fertigen [23]. Einen guten Überblick über die Prozessschritte bei der mikrotechnologischen Herstellung liefern MENZ et al. [24]. Weitere Mikrostrukturierungsverfahren für die Fertigung von mikrofluidischen Komponenten sind die Fotostrukturierung von Gläsern [7] oder das Heißprägen von Polymeren [3].

Für die Mikroverfahrenstechnik sind die besonderen Eigenschaften von Keramik, wie hohe Härte oder hohe thermische und chemische Beständigkeit, von großem Interesse. Aufgrund dieser Eigenschaften wird aber auch eine Anwendung der oben genannten Strukturierungstechniken für keramische Werkstoffe unmöglich oder ökonomisch nicht sinnvoll [25]. Für die Herstellung keramischer Mikrostrukturen kann man grundsätzlich drei Verfahren unter-

scheiden. Dies sind abtragende Verfahren, wie z.B. die mechanische Bearbeitung oder die Laserstrukturierung [26]. Als formgebende Verfahren stehen z.B. das Foliengießen und Prägen [27] - [28], das Schlickergießen oder Schlickerpressen [29] - [30], das Wachszentrifugalgießen [31], das Spritzgießen [32] - [34] und das Heißgießen [35] zur Verfügung. Als freiformende Verfahren werden z.B. das 3D-Printing [36], das Multiphase Jet Solidification [37] - [38] oder Selektives Lasersintern [39] - [40] eingesetzt.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von generativen Verfahren mit der Zielsetzung entwickelt worden, die Entwicklungszeiten von neuen Produkten durch eine schnelle Fertigung von Prototypen zu verkürzen. Das erste Verfahren dieser Art zur Erzeugung von dreidimensionalen Prototypen aus Kunststoff, welches bereits 1986 von C. W. HULL patentiert wurde, war die Stereolithographie [41]. Jüngste Entwicklungen zeigen, dass die Prototypen nicht nur zur Studie des Designs eingesetzt werden, sondern an ihnen die direkte Funktionsweise des Bauteils getestet werden soll. Im Makrobereich wurden zahlreiche werkzeuglose Verfahren entwickelt, die nicht nur die Bearbeitung von Kunststoffen, Wachsen und Papier erlauben, sondern auch die Fertigung von Funktionsmodellen aus Metallen oder Keramik ermöglichen. Während die Verfahren zur direkten Herstellung von Keramikbauteilen noch einen begrenzten Detaillierungsgrad und zumeist eine recht hohe Rauigkeit aufweisen, gibt es bereits stereolithographische Verfahren, die eine schnelle Fertigung polymerer Formen mit inneren Strukturabmessungen im Mikrometerbereich ermöglichen.

2.1.1 Keramik in der Mikroverfahrenstechnik

Mit dem Einsatz von keramischen Mikrostrukturkomponenten werden neue Anwendungsfelder in der Mikroverfahrenstechnik zugänglich, z.B. Hochtemperaturreaktionen oder Reaktionen, bei denen korrosive Medien eingesetzt werden, die von polymeren oder metallischen Komponenten nicht abgedeckt werden können. Vielfach scheitert jedoch die Bereitschaft zum Einsatz keramischer Komponenten noch an der kostenintensiven Herstellung dieser Bauteile, insbesondere in der Produktentwicklungsphase, die durch die Formenherstellung verursacht wird.

In sehr wenigen Arbeiten wurde bisher versucht, monolithische Mikrostrukturbauteile aus Keramik z.B. durch Lamination keramischer Grünfolien herzustellen [12], [13], [42]. Beispielsweise wurde in [12] ein keramischer Mikrowärmeübertrager aus Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 mit 20 Gew.-% Al_2O_3 über Foliengießen und Prägen aufgebaut. Für Anwendungen in Mikrowärmeübertragern und als katalytische Träger für Hochtemperatur-Reaktoren wird in [13] der Einsatz von gesinterten, im Grünzustand laserstrukturierten Folien beschrieben. Weitere Arbeiten, die noch nicht abgeschlossen sind, zeigen Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktorleistung in einem keramischen Plattenwärmeübertrager aus Al_2O_3 , der als Mikroreaktor für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen eingesetzt werden soll [42].

In Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe wurde ein modular aufgebauter keramischer Kompaktreaktor aus Al_2O_3 über eine Rapid-Prototyping-Prozesskette, in der die Stereolithographie mit dem Niederdruckspritzguss zur schnellen und präzisen Herstellung keramischer Baueile bis in den Mikrometerbereich kombiniert wurde, hergestellt [14]. Der Mikroreaktor mit austauschbarer katalytischer Trägerplatte kann zum Katalysator-Screening und für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen [43] eingesetzt werden.

Die Integration metallischer Heizwendeln in keramische Mikrosysteme ist aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten schwierig, deshalb wurde das keramische System $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiN}$ gewählt [44], das die typischen Materialeigenschaften von Keramiken aufweist und gleichzeitig elektrisch leitfähig und damit direkt beheizbar ist. Weiterentwicklungen zeigen keramische Heizer auf der Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiN}$, die über das Heißgießen zur Beheizung über direkte Kontaktierung [45] bzw. als Induktionsheizung mittels Siebdrucktechnik auf Aluminiumoxidträger [46] hergestellt wurden und im keramischen Mikroreaktor bei Temperaturen von mindestens 1000°C eingesetzt werden können.

Alternativ zur beschriebenen Rapid-Prototyping-Prozesskette können auch strukturierte Siliziumwafer als Urmodelle eingesetzt werden, um keramische Mikrokomponenten über das Heißgießen herzustellen [47]. Vielfältige keramische Materialien und Bauteile lassen sich mit dieser Methode verarbeiten. So wurden z.B. Mikrozahnräder und andere Testgeometrien mit Strukturen im Mikrometerbereich aus Al_2O_3 , PZT, SSiC und AlN abgeformt. Mittels Hochdruck- und Niederdruckspritzguss wurden in [48] Mikrobauteile wie Mikrozahnräder und Turbinengehäuse aus ZrO_2 gefertigt.

Die Kombination von Foliengießen und Prägetechnik erlaubt es, z.B. unter Zuhilfenahme der LIGA-Werkzeuge Mikrostrukturen in keramische Grünfolien zu prägen. Hierzu müssen jedoch die mechanischen Eigenschaften der Folien an diese Formgebung angepasst werden. Als Demonstrationsbeispiel wurde ein Durchflussmesser aus Al_2O_3 , bestehend aus einem Turbinenrädchen mit einem Durchmesser von ca. 2,5 mm und einer Halterung verwendet. Beide Teile wurden getrennt geprägt und gesintert [34]. Die zweistufige Fertigung ist jedoch aufwendig und führt zu wesentlichen geometrischen Einschränkungen.

In [49] wurde ein Plattenwärmeübertrager für Hochtemperaturanwendungen aus Al_2O_3 , der über Foliengießen und Prägen hergestellt wurde, vorgestellt. Des Weiteren wird ein statischer Mikromischer für heterogene Gasphasen- und Gas/Flüssigreaktionen beschrieben, welcher über Spritzgießen ebenfalls aus Al_2O_3 hergestellt wurde [27], sowie ein Mischer aus TiB_2 , der über LIGA-Technik bzw. LIGA-EDM gefertigt wurde und eine Reaktorkomponente aus TiB_2 für Hochtemperaturanwendungen bis 1700°C [5]. Genauere Funktionen und Leistungsdaten dieser Bauteile sind allerdings nicht bekannt.

Im Rahmen einer Baukastenentwicklung wurden auch mikrofluidische Bauteile aus Keramik entwickelt, die auf einer standardisierten Bauteilgeometrie und Anschlussstechnik beruhen und mit anderen mikrofluidischen Bauteilen (z.B. aus Metall, Silizium und Kunststoff) zu einem Gesamtsystem kombiniert werden können [10]. Keramische Module mit verschiedenen Inlays stehen für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen und für den Einsatz bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen zur Verfügung. Multikanalplatten, die mittels Niederdruckspritzguss hergestellt wurden oder keramische Schaumstrukturen, die vorangehend mit Washcoats versehen wurden, können mit unterschiedlichem Katalysatormaterial belegt werden. Integrierte Saphirfenster schaffen die Möglichkeit zur visuellen bzw. spektroskopischen Verfolgung chemischer Prozesse. Je nach Reaktionstyp lassen sich die Module beheizen oder kühlen. Eine weitere Komponente bildet ein keramischer Hebelmischer aus Aluminiumoxid mit integrierter fluidischer Temperierung und Verweilstrecke, der über Niederdruckspritzguss und nachträglicher mechanischer Bearbeitung hergestellt wurde. Dieser gestattet die Feindosierung zweier Fluide durch ein internes, regelbares Dosierprinzip. Der

Hebelmischer kann, durch ein zum Fluidstrom parallel geführtes Medium, intern gekühlt oder beheizt werden.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass auf dem Gebiet der Mikroverfahrenstechnik mikrofluidische Komponenten aus Keramik bereits vereinzelt entwickelt wurden. Hierbei handelt es sich i.d.R. um prototypische Bauteile, deren Funktionen in der praktischen Anwendung allerdings nur unzureichend oder gar nicht beschrieben werden. Es wird deutlich, dass zur Formgebung von komplexen und geometrisch filigran strukturierten keramischen Bauteilen endformnahe Fertigungsverfahren, wie der Pulverspritzguss und das Heißgießen, zunehmend an Bedeutung gewinnen. Um die Vorteile keramischer Materialien für weitere Anwendungen in der Mikroverfahrenstechnik auszunutzen, sind auf diesem Gebiet verstärkte Forschungsaktivitäten erforderlich.

2.2 Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Keramik

Für die endformnahe Fertigung von keramischen Mikrobauteilen werden in der vorliegenden Arbeit das so genannte Heißgießen und das Niederdruckspritzgießen eingesetzt. Vorteile und Unterschiede dieser beiden Formgebungsverfahren werden in diesem Kapitel im Vergleich zum Spritzgießen diskutiert. Dabei wird gezeigt, dass die Feedstock-Eigenschaften durch die Pulverauswahl, die verwendeten Bindersysteme und die Massenaufbereitung beeinflusst werden. Neben den an die Pulver- und Binderauswahl gestellten Anforderungen spielt auch die Pulververdichtung und das rheologische Fließverhalten der keramischen Feedstocks eine wichtige Rolle. Zum Vergleich von rheologischen Messkurven unterschiedlicher Feedstocks werden in dieser Arbeit mathematische Modellfunktionen zur Kurvenanpassung eingesetzt, die am Ende des Kapitels diskutiert werden.

2.2.1 Spritzguss-Verfahren

Der Spritzguss wird schon seit vielen Jahren in der Kunststofftechnik [50] und zunehmend auch im Bereich der keramischen Werkstoffe als Verfahren zur Formgebung von Bauteilen mit sehr komplexen Geometrien angewandt [51] - [52]. Es lassen sich hiermit Produkte in großen Stückzahlen herstellen, die durch konventionelle, spanabhebende Verfahren oder Presstechniken nicht zu verwirklichen wären. Insbesondere erübrigt diese Technologie aufwendige und damit kostenintensive Nachbearbeitungsschritte, da die Bauteile sehr präzise und nahe ihrer endgültigen Form hergestellt werden können. Dies macht den Pulverspritzguss für die Mikrotechnik besonders interessant, denn hier ist aufgrund der geringen Größe der Bauteile eine Nachbearbeitung meist sehr schwierig bzw. nicht möglich [34], [53]. Das Spritzgießen eignet sich aufgrund der hohen Werkzeugkosten jedoch nur für große Serien. Werden keramische Prototypen oder kleine Serien komplexer und geometrisch filigran strukturierter keramischer Bauteile benötigt, bietet das Heißgießenverfahren eine preiswerte Alternative [54] - [55].

Das Heißgießen oder auch Niederdruckspritzgießen genannt, ist kein neues Formgebungsverfahren. Es wurde erstmals 1961 in Russland für die Herstellung keramischer Produkte eingeführt [56]. Vergleicht man aus heutiger Sicht das Spritzgießen mit dem Heißgießen, stellt man fest, dass es viele konzeptionelle und auch verfahrenstechnische Gemeinsam-

keiten gibt. Die wesentlichen Unterschiede beider Verfahren machen aber auch die sich einander ergänzenden Anwendungspotenziale deutlich [57].

Während beim Spritzguss das unplastische Pulver mit einem thermoplastischen Kunststoffbinder vermischt wird, werden beim Heißgießen niedrigschmelzende Paraffine und Wachse verwendet. Die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen verbessert die Benetzbarkeit des keramischen Pulvers durch den Binder und ermöglicht somit höhere Feststoffgehalte [58]. Durch die Verwendung niedrigschmelzender Paraffine und Wachse weisen die keramischen Massen beim Heißgießen im Vergleich zu Spritzgussmassen wesentlich geringere Viskositäten auf. Die damit verbundenen Fließeigenschaften führen dazu, dass sich die Heißgießmassen bei geringeren Temperaturen und bei bedeutend niedrigeren Drücken verarbeiten lassen [57]. Die Verarbeitung erfolgt direkt aus der Masseschmelze heraus mit speziellen Formgebungsaggregaten. Für die beiden Formgebungsverfahren ist die Plastifizierung der Massen unterschiedlich. Beim Spritzgießen werden beheizte Knetter [51] verwendet, während für die Heißgießmassen beheizte und evakuierbare Kugelmühlen, Knetter oder Intensivührer zum Einsatz kommen [58]. Die erreichbaren Feststoffgehalte und damit die Schwindungen beim Sintern liegen für beide Verfahren in einem ähnlichen Bereich.

Gegenüber dem Spritzgießen ergeben sich beim Heißgießen Vorteile für die Formgebung aufgrund der geringen Viskosität der Formmassen. Weil nur geringe Formgebungsdrücke benötigt werden, können alternative Formenwerkstoffe wie z.B. Kunststoff zum Einsatz kommen. Die im Vergleich zum Spritzgießen wesentlich geringeren Werkzeugkosten lassen damit das Heißgießen auch für kleinere bis mittlere Stückzahlen interessant werden. Ein weiterer Vorteil besteht beim Heißgießen im unproblematischen Recycling von Angüssen, Masseresten und fehlerhaften Bauteilen ohne spezielle Wiederaufbereitung, da weder bei der Plastifizierung noch beim Heißgießen thermische oder mechanische Schädigungen des Binders auftreten [57].

Wie bereits oben beschrieben wurde, können beim Heißgießen als Formenwerkstoffe auch Kunststoffe zum Einsatz kommen, so dass aus den Urmodellen mit entsprechendem Schwindungsaufmass Negativformen hergestellt werden, die dann als Werkzeuge zur Formgebung dienen. Für die Entwicklung der Urmodelle können neben konventionellen Fertigungsmöglichkeiten, wie z.B. mechanische Strukturierung oder Ätzen, auch unterschiedliche Rapid Prototyping-Verfahren genutzt werden. Durch die Kombination der Urmodell-Herstellung mit dem Heißgießen können geschlossene fertigungstechnologische Prozessketten aufgestellt werden, die bereits in [59] - [61] zur Anwendung kamen.

Durch Nutzung von Kunststoffen als Formenwerkstoffe ergibt sich die Möglichkeit, das Heißgießen auch als drucklose Variante zur Herstellung von Mikrostrukturen einzusetzen. Das bedeutet, dass die gleichen keramischen Ausgangsmassen, die beim Niederdruckspritzguss verwendet werden, auch drucklos zu keramischen Grünbauteilen verarbeitet werden. Die Nutzung dieser Methode, die im Folgenden mit Heißgießen bezeichnet wird, wurde bereits in [25] und [47] erfolgreich zur Abformung filigran strukturierter keramischer Mikrobauteile eingesetzt. Der bis jetzt in der Arbeit beschriebene Heißgießprozess wird im Folgenden zur besseren Unterscheidung mit Niederdruckspritzguss bezeichnet. In der Arbeit wird eine Rapid-Prototyping-Prozesskette eingesetzt, die aus der Kombination von Stereolithographie mit dem Niederdruckspritzgießen bzw. dem Heißgießen besteht.

Die im Kapitel diskutierten Unterschiede zwischen dem Spritzgießen und Niederdruckspritzgießen sind in Tabelle 2.1 dem Heißgießen gegenübergestellt (mit η : Viskosität und D : Schergeschwindigkeit).

Tabelle 2.1: Verfahrenstechnische Unterschiede zwischen Spritzgießen und Niederdruckspritzgießen nach [57] und für das Heißgießen.

Merkmal	Spritzgießen [57]	Niederdruckspritzgießen [57]	Heißgießen
Bindemittel	thermoplastische, duroplastische Kunststoffe	Paraffine, Wachse	Paraffine, Wachse
keramische Formmasse η ($D = 100 \text{ s}^{-1}$)	viskos schmelzende Spritzgießmasse ($\eta = 100 - 1000 \text{ Pa s}$)	dünnflüssige Heißgießmasse ($\eta = 1 - 4 \text{ Pa s}$)	dünnflüssige Heißgießmasse ($\eta = 1 - 10 \text{ Pa s}$)
Verarbeitungstemperatur	120 – 200°C	60 – 100°C	90 – 120°C
Spritzdruck	> 50 MPa	0,2 – 5 MPa	drucklos
Werkzeugkosten	hoch	niedrig	niedrig (Urform + Negativformenmaterial)
Werkzeugverschleiß	hoch	gering	abhängig von Größe der abzuformenden Strukturdetails
Entbinderungstemperatur	> 450°C	< 300°C	ca. 300 - 500°C
Besonderheiten	Serienproduktion	kleine bis mittlere Stückzahlen	schnelle Prototypenfertigung, kleine Serien

2.2.2 Masseaufbereitung

Die Plastifizierung von keramischen Ausgangspulvern für den Einsatz im Niederdruckspritzguss kann in Knetern, beheizten Kugelmöhlen (Heißmischern) oder Intensivrührern [57] erfolgen. Durch ein so genanntes Heißmischen des keramischen Pulvers mit den thermoplastischen Bindemittelkomponenten entsteht der Feedstock, die spritzgießfertige Mischung.

Das keramische Ausgangspulver kann dabei ein kommerziell erhältliches Pulver, z.B. Al_2O_3 oder ZrO_2 , oder eine Pulvermischung sein. Pulvermischungen sind üblich, wenn für das Sintern der Keramik flüssigphasenbildende Additive erforderlich sind, wie z.B. oxidische Additive beim Siliziumnitrid, oder wenn andere eigenschaftsverändernde Zusätze gewünscht sind [58]. Dabei kann die Ausgangspulvermischung durch eine Nasshomogenisierung, wie es für die Herstellung von Pressgranulaten üblich ist, aufbereitet werden. Unter bestimmten Umständen kann die Aufbereitung auch während der Thermoplastifizierung erfolgen [62]. Letztere Aufbereitung ermöglicht eine wesentliche Zeit- und Kostenersparnis und kann sich

als zusätzlicher Vorteil des Heißgießverfahrens erweisen, wenn eine Oberflächen-Modifizierung der Pulver vorher oder durch die Wahl der Binderzusammensetzung gewährleistet ist [58]. Vergleichende Untersuchungen am Beispiel von flüssigphasengesintertem Siliziumcarbid (LPSSiC) zeigten, dass die Werkstoffqualität, die auf der homogenen Verteilung der oxidischen Additive in der SiC-Matrix beruhte, sogar geringfügig gegenüber der herkömmlichen Nassaufbereitung verbessert werden konnte [63].

In der Literatur werden häufig Partikel auch als Körner oder Teilchen bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird die Bezeichnung „Partikel“ für Pulverbestandteile verwendet, während der Begriff „Körner“ für den gesinterten Zustand steht.

Die Ausgangspulver weisen eine definierte Zusammensetzung, Morphologie und Partikelgrößenverteilung auf. Ein wichtiges Kriterium für die Pulverauswahl ist die Partikelform. Ideal sind kugelförmige Partikel, da sie für sehr gute Fließeigenschaften der Masse sorgen. Dagegen erhöhen unregelmäßig geformte Pulverpartikel die Bauteilstabilität nach dem Entbindern, wenn ein Ofenwechsel zwischen dem Entbindern und Sintern erfolgt. Dies erfordert eine ausreichende mechanische Stabilität des Braunlings. WEBER hält es für notwendig, einen Kompromiss in der Pulverform einzugehen, um die Stabilität des entbinderten Bauteils zu erhöhen [64]. Eine große Oberfläche der Partikel erweist sich für die Plastifizierung und Formgebung als auch für das Sintern von Vorteil, führt aber zu einer höheren Feedstock-Viskosität. Agglomerate hingegen führen zu Fehlern bei der Formgebung und wirken sich als Schwachstellen im Gefüge des gesinterten Bauteils aus [52].

Beim Hochdruckspritzguss werden sehr kostenintensive Werkzeuge eingesetzt, so dass die Pulverauswahl auch unter dem Gesichtspunkt des Abriebes kritisch erfolgen muss. Dabei sollten die verwendeten Pulverpartikel um so kleiner sein, je größer die Härte der verwendeten Pulverwerkstoffe ist. HAUPT vergleicht für die Formgebung von Makrostrukturen zwei Pulver, um das Abriebproblem zu verdeutlichen [51]. Die mittlere Partikelgröße sollte bei Aluminiumoxid nicht über 5 µm liegen, während Edelmetalle noch mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm verarbeitet werden können. Bei der Herstellung von Mikrobauteilen wirkt sich entstehender Abrieb stärker auf die Kennwerte der hergestellten Keramik aus, als bei Makrostrukturen, so dass an die Pulverherstellung, Pulveraufbereitung und die Wahl der Partikelgröße besonders große Anforderungen zu stellen sind. Dabei muss neben dem Formgebungsprozess auch die Mischeinrichtung beachtet werden, denn je größer die eingesetzten Partikel, desto stärker wird auch bei der Plastifizierung der entstehende Abrieb, der sich negativ auf die Qualität der Mikrobauteile auswirkt. Die lateralen Abmessungen der Mikrostrukturen liegen im Bereich weniger Mikrometer, so dass das Ausgangspulver neben der chemischen Homogenität eine Partikelgröße aufweisen muss, die eine präzise Abformung der Mikrostrukturen erlaubt, und damit mindestens eine Größenordnung kleiner sein sollte, als die Details des Endproduktes [65]. Vergleichbar zur Masseaufbereitung beim Spritzguss [51] spielt auch die Temperatur des zugegebenen Keramikpulvers beim Plastifizierprozess eine große Rolle. Das Pulver sollte beim Zumischen in etwa die Temperatur des aufgeschmolzenen Binders haben, um Fehlereinflüsse durch entstehende Inhomogenitäten beim Plastifizieren ausschließen zu können.

Beim Dispergieren der keramischen Feststoffpartikel mit Hilfe von organischen Binde- und Plastifizierungsmitteln ist größte Sorgfalt auf die Homogenität der Feedstocks zu legen, da

Inhomogenitäten im Feedstock in der weiteren Verarbeitung nicht mehr auszugleichen sind und durch Porenbildung und ungleichmäßige Sinterschwindung direkt zu fehlerhaften Bauteilen führen. Vor allem bereiten die besonders feinen Keramikpulver beim Dispergieren in den Binder häufig Schwierigkeiten. Neben der Pulvertemperatur spielt auch der Einschluss von Gasblasen beim Dispergieren eine große Rolle. Dabei empfiehlt es sich, die Dispergierung unter Vakuum vorzunehmen, da die eingeschlossenen Gasblasen bei der Formgebung Gefügefehler verursachen.

Beim Heißgießen werden flüssig schmelzende Paraffine und Wachse als Bindemittel verwendet. Die Anforderungen an den Binder sind beim Heißgießen mit denen vom Spritzguss vergleichbar. Der Feedstock soll durch den eingesetzten Binder gute Spritzgießeigenschaften aufweisen, darf nicht mit dem Pulverwerkstoff reagieren und muss stabil gegen Sedimentation bzw. Entmischungen sein. Beim Entbindern muss er rückstandsfrei entfernt werden können, ohne dass es dabei zu Formteilverzug oder zu Rissen kommt. Es ist daher anzustreben, dass der Binder in Stufen über einen gewissen Temperaturbereich entfernt wird. Um alle diese Forderungen an den Binder zu erfüllen, wird meist ein Gemisch aus mehreren Substanzen verwendet. Bei der Auswahl und Zusammensetzung der organischen Zusätze müssen das Fließverhalten, die Spritzfähigkeit, das Erstarrungsverhalten, die Festigkeit, das Entbinder- bzw. Ausbrennverhalten, entstehende Verbrennungsrückstände und wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt werden. Der organische Binderanteil sollte mengenmäßig so zugegeben werden, dass er eine kontinuierliche Phase bildet. Dabei bestimmt die Hauptbinderkomponente die Bindereigenschaften und die Festigkeit des Systems. Der Zusatzbinder entweicht früher und hinterlässt kleine Kanäle, durch die die Gase, die beim Verbrennen der Hauptbinderkomponente entstehen, besser entweichen können [52].

Kommerziell erhältliche Heißgießbinder gibt es z.B. von Zschimmer & Schwarz unter den Produktnamen "Siliplast LP13 bzw. LP65", die sich in der Menge der enthaltenen grenzflächenaktiven Substanz unterscheiden. EMILIO et al. verwenden als thermoplastischen Binder im Niederdruckspritzguss Carnaubawachs, ein Naturprodukt aus dem Nordosten Brasiliens [66]. Die mechanischen Eigenschaften des Wachses wurden jedoch als nicht ausreichend angesehen, so dass neben einer grenzflächenaktiven Substanz (Polyethylen geringer Dichte) auch Stearinsäure der Bindermischung zugegeben wurde.

Die Viskosität eines Feedstocks wird vom Binderversatz, Auswahl, Art und Menge der grenzflächenaktiven Zusätze beeinflusst. Zum einen soll der Binderanteil im Feedstock gering sein, da er nach der Formgebung durch thermische Prozesse wieder ausgetrieben werden muss, zum anderen muss der gesamte Zwischenraum zwischen den Pulverpartikeln ausgefüllt werden. D.h., dass nach dem Mischen jeder Pulverpartikel vom Binder benetzt sein muss [64]. Die Stabilisierung der feindispersen Keramikeilchen im Binder wird durch die sterische Wirkung von kurzkettigen (C_{12} - C_{22}) grenzflächenaktiven Stoffen erreicht. Um eine feste Adsorption der Moleküle an der Pulveroberfläche zu gewährleisten, müssen die grenzflächenaktiven Stoffe über funktionelle Gruppen verfügen, die den jeweiligen Oberflächeneigenschaften der Pulver gerecht werden [58]. Zusätzlich müssen die Partikel gegeneinander frei beweglich sein, sich also in einem Abstand zueinander befinden. Bei einer monomodalen Größenverteilung liegt die optimale Packungsdichte von sich berührenden Kugeln bei 74%. Unter Berücksichtigung erforderlicher Partikelabstände, der nicht-sphärischen Partikelform, der nicht-monomodalen Partikelgrößenverteilung und vor allem der Pulverfeinheit liegen die

erreichbaren realen Packungsdichten deutlich unter diesem Wert. Darauf wird im Kapitel 2.2.2.1 noch ausführlicher eingegangen. In optimierten Heißgießmassen werden vergleichbare Packungsdichten erreicht, wie sie beim Pulverspritzguss üblich sind. Bei Aluminiumoxid können das mehr als 65 Volumenprozent sein, während für ein feinkörniges teilstabilisiertes Zirkonoxid nur ca. 50 Volumenprozent Packungsdichte erreichbar ist [58].

2.2.2.1 Packungsdichte von Pulvern

Um die Eigenschaften keramischer Materialien zu verbessern, ist es wichtig, die Pulververdichtung zu verstehen. Es existieren viele Möglichkeiten, um Pulver zu verdichten. Hohe Packungsdichten kann man beim Trockenpressen, Spritzgießen, Extrudieren, Foliengießen und anderen Formgebungsverfahren erzielen [67]. Die erzielte Pulververdichtung ist abhängig vom eingesetzten Formgebungsverfahren [67] - [68]. Die Packungsdichte wird aber zusätzlich von der Partikelform, -größe, der Partikelgrößenverteilung und den Oberflächeneigenschaften der Pulver beeinflusst. Runde und plättchenförmige Partikel verursachen dichtere Packungen als scharfkantige und rauhe Partikelteilchen [69]. Agglomerate vermindern in feinen Pulvern die Packungsdichte, da sich die Kohäsionskräfte mit Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche erhöhen. Brückenbildung in den Pulvern führt zu großen Lücken, die wiederum die Packungsdichte ähnlich zur Agglomeration erniedrigen. Es wird deutlich, dass die Packungsdichte vom Packungsprozess, welchen man mechanisch durch Klopfen oder Vibration beeinflussen kann und von der Partikelgrößenverteilung abhängt. Auch durch Vergrößerung der Verteilungsbreite, kann die Packungsdichte vergrößert werden.

Formeffekte und Gießmechanismen [70] beeinflussen ebenfalls die Packung von Pulvern. Vergleicht man die Porengrößenverteilung von unterschiedlichen Formgebungsverfahren, wie dem Pressen und Foliengießen [67], werden unterschiedliche Porengrößen deutlich. Um die Partikelpackung zu erhöhen, ist es möglich, die Lücken mit kleinen Partikeln zu besetzen.

Die Anordnung der Partikel und somit die Packungsdichte einer Keramik beeinflusst die Materialeigenschaften wie Dichte und Festigkeit [71]. In der dichtesten Kugelpackung wird durch regelmäßige Anordnungen aus gleich großen Kugeln eine Packungsdichte bis zu 74% erreicht. Durch zufällige Anordnungen erhält man Packungsdichten zwischen 60% und 64%. McGEARY erzielte experimentell mit Einkomponentensystemen maximal eine Dichte von 62,5% [70]. Durch Verwendung mehrmodaler Pulver wird die Packungsdichte erhöht, dabei wurde eine Abhängigkeit vom Partikelgrößenverhältnis > 7 als ideal angesehen. Auch CUMBERLAND spricht vom Erreichen einer maximalen Packungsdichte von 86% bei Einsatz von 73% großen Kugeln und zeigt, dass ein optimales Durchmesser Verhältnis von großen zu kleinen Kugeln mindestens 6,5 betragen sollte [71]. Entscheidend ist, dass beim Befüllen der Behältnisse die kleinen Pulverpartikel zwischen die großen gelangen. In der Praxis wird sich beim Einsatz von realen Pulvermischungen dieses Verhältnis verschieben. Ursachen hierfür sind in der Abweichung der Pulver von der Kugelform, in der Partikelgrößenverteilung, in den Mischverfahren und im Einfluss der Wandeffekte zu sehen.

Sowohl in der hexagonal dichtesten wie auch in der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung beträgt die Raumerfüllung 74%. Ein Beispiel einer nicht-dichtesten Packung bildet die kubisch raumzentrierte Kugelpackung mit einer Raumerfüllung von 68%. Für die hexa-

gonal oder kubisch dichteste Kugelpackung geht man von gleich großen Kugeln aus. Der Rest (26%) bleibt für Oktaeder-, Tetraeder- und trigonale Lücken. Dabei kommen auf jede Kugel eine Oktaeder- und zwei Tetraederlücken. Bei der Besetzung der Lücken spielt die Größe der dort unterzubringenden Kugeln eine Rolle. Ideal für Oktaederlücken ist das Radienverhältnis von 0,41 und für Tetraederlücken von 0,23.

Die Packungsdichte wird durch das Durchmesser Verhältnis von großen zu kleinen Kugeln und durch das Mischungsverhältnis der Kugeln beeinflusst. Im Folgenden steht R für große und r für kleine Kugeln. In Abb. 2.1 ist die Packungsdichte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für die Grenzfälle der Durchmesser Verhältnisse ($D_R/D_r = \infty$ und $D_R/D_r \geq 1$) dargestellt. Für die beiden konkaven Grenzkurven liegt der Schnittpunkt bei einem Grobanteil von 73%, mit einer maximal erreichbaren Packungsdichte von 86%. In der Praxis liegt die Dichte unter der theoretisch erreichbaren. Bei einem Größenverhältnis D_R/D_r kleiner 20 nimmt die maximale Packungsdichte der Kugeln ab, wie in Abb. 2.2 ersichtlich wird. Das kritische Durchmesser Verhältnis liegt bei 6,5. Hier passt eine kleine Kugel gerade in die von drei großen Kugeln gebildete Zwickelpore [71].

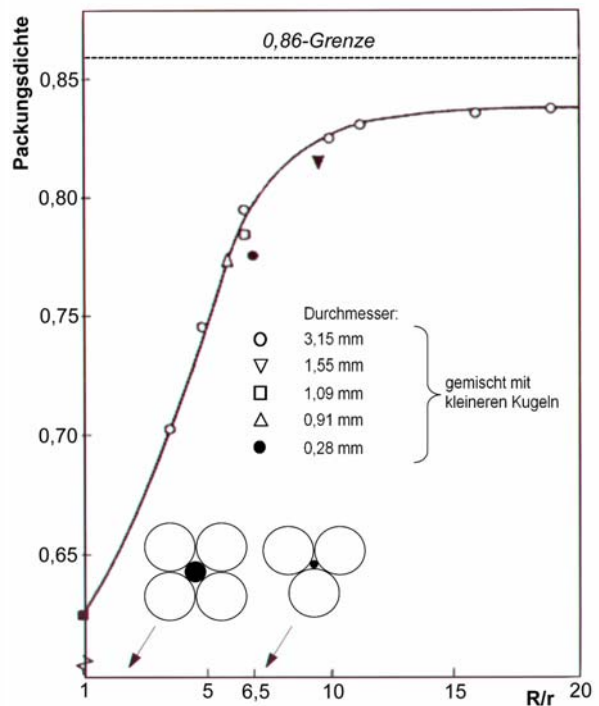
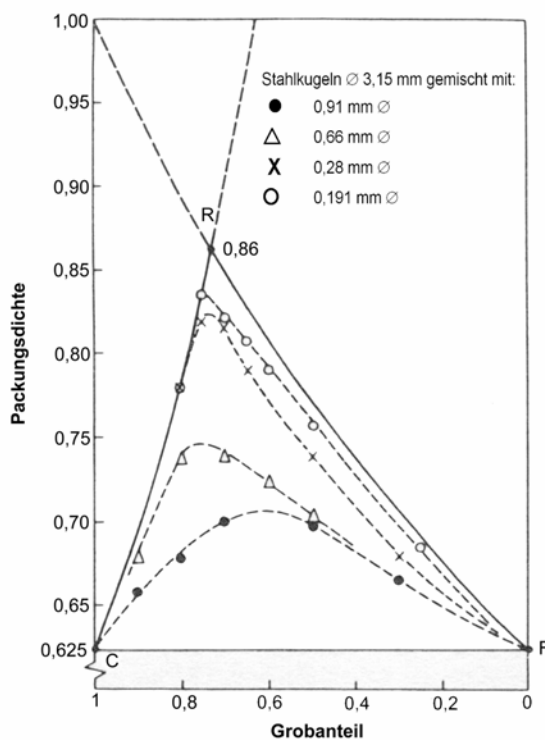


Abb. 2.1: Packungsdichte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis [71].

Abb. 2.2: Packungsdichte in Abhängigkeit vom Größenverhältnis [71].

2.2.2.2 Rheologisches Verhalten

Die Rheologie beschreibt, wie sich ein Körper bei Beanspruchung durch äußere Kräfte verformt. Körper können in diesem Zusammenhang Festkörper oder Fluide sein. Nur wenige

technisch oder praktisch wichtige Flüssigkeiten verhalten sich annähernd wie ideale Flüssigkeiten. Die meisten realen Flüssigkeiten zeigen ein rheologisches Verhalten, mit dem sie in einen Bereich zwischen idealer Flüssigkeit und Festkörper eingestuft werden müssen [72].

Die Viskosität η ist ein Maß für den Fließwiderstand einer Flüssigkeit bei laminarem Fließen und wird definiert als Quotient aus Scherspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Bei newtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität η eine Konstante. Dabei ist die auf ein Flüssigkeitselement ausgeübte Tangentialspannung τ proportional zur angelegten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Im Gegensatz dazu ergibt sich für nicht-newtonsche Medien eine nicht-lineare Relation zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit.

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Scherspannung wird als Tangentialkraft definiert, mit der in einer bewegten Flüssigkeit zwei benachbarte Schichten gegeneinander verschoben werden können.

$$\tau = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{F}{A} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Das durch Scherspannungen hervorgerufene Fließen von Flüssigkeiten kann in verschiedenen Arten auftreten. Beispiele dafür sind das Fließen zwischen zwei parallelen, ebenen Platten und das Fließen im Ringspalt zwischen einem Kegel und einer ebenen Platte. Die Scherspannung τ lässt die Flüssigkeit im Spalt fließen. Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsabfall zwischen beiden Platten, der je nach Flüssigkeit unterschiedlich ist. Die maximale Fließgeschwindigkeit v_{\max} erhält man an der oberen Grenzfläche. Bis zur unteren Grenzfläche, die die stationäre Platte berührt, fällt die Fließgeschwindigkeit quer zur Spaltweite y zwischen den Platten bis auf $v_{\min} = 0$. Laminare Fließen bedeutet, dass sich unendlich dünne Flüssigkeitsschichten parallel gegeneinander verschieben. Dabei wird eine Flüssigkeitsschicht gegenüber der benachbarten um einen Bruchteil der ganzen Bewegung verschoben, die die Flüssigkeit zwischen beiden Platten erfährt.

Das Schergefälle $\dot{\gamma}$ wird durch folgenden Differentialquotienten definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Ein lineares Schergefälle quer zur Spaltweite y wird durch die folgende Gleichung beschrieben [72]:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\max}}{y} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Unter der Fließkurve versteht man die graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der auf eine Suspension ausgeübten Belastung (Scherspannung) und dem dadurch verursachten Fließvorgang, der seiner Intensität nach durch die Schergeschwindigkeit charakterisiert wird. Für newtonsche Suspensionen ist die Fließkurve eine Gerade, deren Steigung den Viskositätskoeffizienten liefert. Nicht-newtonsche Eigenschaften zeigen alle die Suspensionen, die das oben genannte Verhalten nicht aufweisen. Materialien, bei denen durch zunehmendes Schergefälle die Viskosität erniedrigt wird, werden strukturviskos oder pseudoplastisch genannt. Im Gegensatz zu strukturviskosen Substanzen zeigen dilatante Substanzen eine Viskositätserhöhung mit zunehmendem Schergefälle. Plastizität beschreibt strukturviskose Substanzen mit einer Fließgrenze. Die Fließgrenze ist die Schubspannung, die man braucht, um das stationäre Fließen eines Fluids zu erreichen. Thixotropie, also zeitabhängiges Verhalten der Viskosität, wird häufig bei strukturviskosen Suspensionen beobachtet, die im Ruhezustand eine hohe Viskosität aufweisen. Dabei baut sich die Substanzstruktur während der Scherbelastungsphase ab und während der Entlastungsphase wieder auf. Die ursprüngliche Struktur baut sich während der Entlastungsphase mehr oder weniger schnell wieder vollständig auf, so dass ein vollständig reversibler Vorgang vorliegt. Während der Belastungsphase verringert sich die Viskosität und bei der Entlastungsphase erfolgt eine Erhöhung der Viskosität [73]. Die Viskositätskurve stellt die graphische Darstellung der Scherviskositätsfunktion über dem Schergefälle oder über der Scherspannung dar. Abb. 2.3 gibt die oben beschriebenen Zusammenhänge wieder.

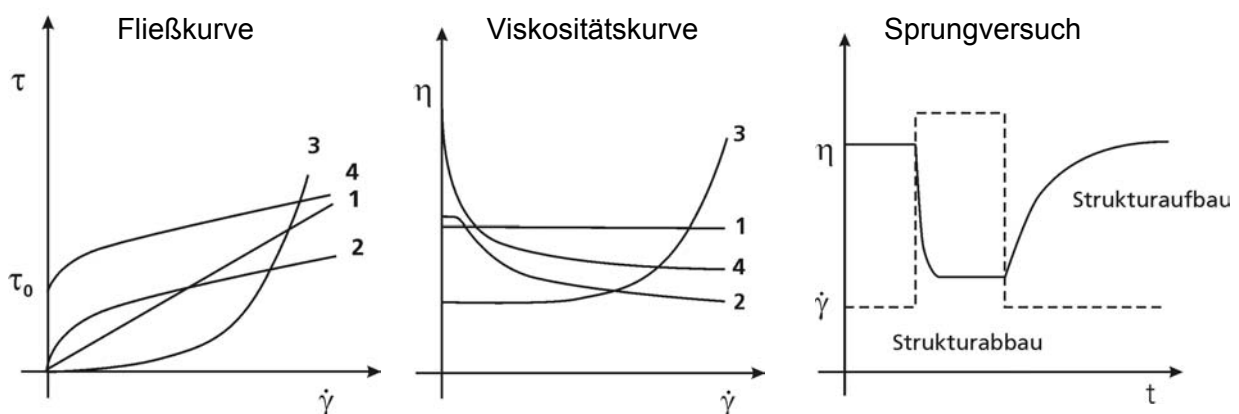


Abb. 2.3: Rheologisches Verhalten keramischer Suspensionen (Zahlen im Diagramm: 1 - newtonsch, 2 - strukturviskos, 3 - dilatant, 4 - strukturviskos mit Fließgrenze [73]).

Keramische Suspensionen, die zum Heißgießen eingesetzt werden, zeigen überwiegend strukturviskoses und plastisches Fließverhalten, teilweise kann auch Dilatanz auftreten. Der Effekt der Strukturviskosität lässt sich wie folgt erklären. Viele flüssige Produkte, die optisch homogen aussehen, bestehen tatsächlich aus verschiedenen Komponenten. Das sind z.B. Partikel mit unregelmäßiger Form oder Tropfen von einer Flüssigkeit, die in einer anderen Flüssigkeit dispergiert werden. Im Ruhezustand sind die Komponenten solcher Produkte bestrebt, ihren im höchsten Maße ungeordneten Zustand beizubehalten. Deshalb ergibt sich ein großer innerer Widerstand gegen ein erzwungenes Fließen, d.h. eine hohe Viskosität. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle orientieren sich die in der Flüssigkeit enthaltenen Partikel in Fließrichtung. Durch die Ausrichtung der Partikel oder Teilchen und Moleküle können diese leichter aneinander vorbei gleiten und dies äußert sich in einer verminderten

inneren Reibung bzw. Viskosität. Für viele Flüssigkeiten ist der viskositätserniedrigende Effekt umkehrbar, d.h. Flüssigkeiten gewinnen ihre frühere hohe Viskosität zurück, wenn die Scherung reduziert oder aufgehoben wird [72].

Stoffe mit einer scheinbaren Fließgrenze sind Substanzen, die erst dann zu fließen beginnen, wenn die von außen angelegten Kräfte größer sind als die innerhalb der Substanz wirkenden Strukturkräfte. Unterhalb der scheinbaren Fließgrenze zeigt der Stoff elastische Eigenschaften, d.h. er verhält sich wie ein Festkörper bei dem sehr kleine, aber nach Entlastung reversible Deformationen auftreten. Die scheinbare Fließgrenze ist derjenige Schubspannungswert, bei dem der Übergang des Bereichs der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich des viskosen Fließens beginnt. Die Fließgrenze ist keine Stoffkonstante, sondern wird Messgeräte-abhängig gemessen. Der Begriff „scheinbar“ wird deshalb beigefügt, da der Betrag der scheinbaren Fließgrenze von der Drehzahlauflösung des Viskosimeters abhängt. Ein Messgerät, das kleinere Drehzahlen noch detektieren kann, misst kleinere scheinbare Fließgrenzen als ein Messgerät, das dagegen nicht so kleine Mindestdrehzahlen erfassen kann [74].

Viskoelastizität

Das Deformationsverhalten von keramischen Suspensionen liegt zwischen dem eines Festkörpers (mit Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes) und dem einer idealen Flüssigkeit (newtonsches Viskositätsgesetz). Keramische Suspensionen weisen also viskoses und elastisches Verhalten auf und zeigen damit viskoelastische Eigenschaften. Diese lassen sich z.B. mit Hilfe von Oszillationsmessungen bestimmen, in dem die Suspensionsstruktur durch Messung bei sehr geringen Deformationen nicht zerstört wird. Die wichtigsten rheologischen Größen sind in (Gl. 2.7) bis (Gl. 2.10) wiedergegeben.

$$\text{Speichermodul:} \quad G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cos(\delta) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$$\text{Verlustmodul:} \quad G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \sin(\delta) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$$\text{Verlustfaktor:} \quad \tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$\text{Komplexe Viskosität:} \quad |\eta^*| = \frac{1}{\omega} \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Dabei bezeichnet τ_A die Schubspannung, γ_A die Deformation, δ die Phasenverschiebung und ω die Oszillationsfrequenz. Die Phasenverschiebung δ zwischen einer angelegten Schubspannung und der daraus resultierenden Deformation beträgt für idealelastisches Verhalten 0° und für idealviskoses Verhalten 90° sowie für viskoelastische Suspensionen $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Der Speichermodul ist ein Maß für den Teil der Deformationsenergie, welcher während des Scherprozesses in der Suspension gespeichert wird (Festkörpereigenschaft). Diese Energie steht nach der Entlastung vollständig zur Verfügung. Der Verlustmodul gilt als Maß für die während des Scherprozesses in der Suspension verbrauchte und danach für die Substanz verlorene Deformationsenergie (Flüssigkeitseigenschaft). Diese Energie wird entweder zur Veränderung der Probenstruktur aufgebraucht und/oder an die Umgebung abgegeben. Der

Speichermodul repräsentiert das elastische Verhalten der Messprobe und der Verlustmodul das viskose. Im Flüssigzustand ist $\tan(\delta) > 1$, da der Verlustmodul größer als der Speichermodul ist und im Festkörperzustand ist $\tan(\delta) < 1$, da der Speichermodul größer als der Verlustmodul ist. Die komplexe Viskosität beinhaltet elastische und viskose Eigenschaften [74].

Der Amplitudentest ist ein Oszillationsversuch, bei dem die Amplitude variiert und die Frequenz konstant gehalten wird (Abb. 2.4). Der Amplitudentest wird z.B. ausgeführt, um die Grenze des linear-viskoelastischen (LVE-)Bereiches zu bestimmen. Solange die γ -Amplituden unter dem Grenzwert γ_L bleiben, verlaufen die Kurven von G' und G'' auf einem konstant hohen Plateauwert, d.h. die Struktur der untersuchten Substanz ist bei diesen geringen Deformationen stabil (Abb. 2.5). Für Amplituden größer als γ_L wird die Grenze des LVE-Bereiches überschritten. Die Substanzstruktur ist dann irreversibel verändert oder gar vollständig zerstört [74].

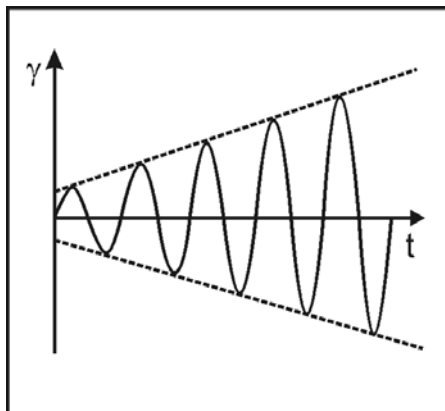


Abb. 2.4: Vorgabe der variablen Amplitude beim Amplitudentest.

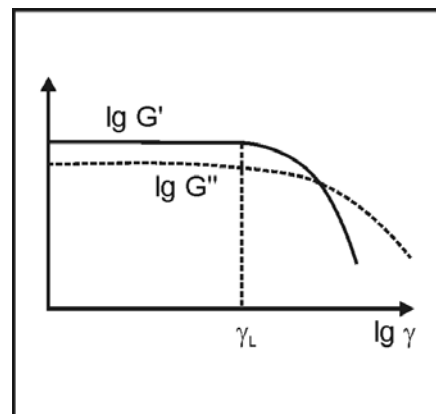


Abb. 2.5: $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ mit dem Grenzwert γ_L des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs.

Temperaturabhängiges Fließverhalten keramischer Suspensionen

Die im Niederdruckspritzguss verwendeten keramischen Massen besitzen eine temperaturabhängige Viskosität. Sie enthalten verschiedene Binder auf der Basis niedrigschmelzender Paraffine mit Schmelztemperaturen von 50°C bzw. 64°C . Der Formgebungsprozess selbst erfolgt bei einer Temperatur von 90°C , so dass der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität der Suspension im Bereich von 100°C bis oberhalb des Schmelzpunktes der eingesetzten Binder für deren Verarbeitung von Interesse ist. In diesem Temperaturbereich verhalten sich die untersuchten keramischen Suspensionen wie Flüssigkeiten, so dass mit steigender Temperatur die Viskosität abnimmt. In Flüssigkeiten und Festkörpern liegen starke intermolekulare Wechselwirkungen vor. Ihre Überwindung wird mit zunehmender Temperatur erleichtert, so dass das temperaturabhängige Fließverhalten mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\eta = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

mit E_a der Aktivierungsenergie in kJ/mol, R der allgemeinen Gaskonstanten (8,314 J/K mol) und T der absoluten Temperatur in K. Die Konstante A ergibt sich als Grenzwert für eine gegen unendlich strebende Temperatur.

Modellfunktionen für scherverdünnendes Fließverhalten

Zur Diskussion der in Abb. 2.3 dargestellten Fließ- und Viskositätskurven sind eine Vielzahl spezieller Modelle entwickelt worden. Diese kann man mit dem allgemeinen Potenzgesetz (Gl. 2.12) bzw. der Herschel-Bulkley-Beziehung (Gl. 2.13) beschreiben. Dabei liefert der Schnittpunkt der Fließkurve mit der Ordinate die Fließgrenze τ_0 . Der Fließindex n und der Konsistenzfaktor K bestimmen den Anstieg der Fließkurve. Newtonsches Verhalten liefert einen Fließindex von 1, bei scherverdünnendem Verhalten liegt der Fließindex zwischen 0 und 1, dilatantes Verhalten wird durch einen Fließindex größer 1 charakterisiert. Im rein strukturviskosen Bereich folgt die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate einem Potenzgesetz:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Weisen die Substanzen eine scheinbare Fließgrenze auf, verwendet man den Herschel-Bulkley-Ansatz:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Aus diesem Ansatz ergibt sich für $\tau_0 = 0$ das Ostwald / de Waele- bzw. Potenz-Gesetz für strukturviskose und dilatante Fließkurven, für $n = 1$ das Bingham-Modell mit der Bingham-Viskosität $\eta_B = K$ und der Bingham-Fließgrenze $\tau_B = \tau_0$ für linear plastisches Verhalten.

Die Auswertung der Fließkurve mit scheinbarer Fließgrenze kann auch nach Casson (Gl. 2.14), mit der Casson-Fließgrenze τ_c , die im Diagramm bei linearer Skalierung als Achsenabschnitt auf der τ -Achse erkennbar ist und der Casson-Viskosität η_c erfolgen. η_c ist dabei kein Viskositätswert der untersuchten Substanz, sondern ein berechneter Koeffizient zur Kurvenanpassung.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Einfluss von Feststoffgehalt und Partikelgröße auf das rheologische Verhalten keramischer Suspensionen

EINSTEIN zeigte 1906, dass sich durch Erhöhung des Feststoffgehaltes die Viskosität eines Fluides entsprechend (Gl. 2.15) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt erhöht [75]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

mit η : Viskosität der Suspension, η_0 : Viskosität des Mediums und ϕ : dem Volumenfeststoffgehalt.

Die Einstein-Gleichung gilt für Suspensionen, deren Partikel sich nicht gegenseitig beeinflussen und ist damit auf Flüssigkeiten mit einem maximalen Feststoffgehalt von 10 Vol.-% begrenzt [76] - [78].

Es existieren in der Literatur verschiedene Modelle, die den Einfluss einer hohen Feststoffkonzentration auf die Viskosität berücksichtigen. In Suspensionen mit einem hohen Feststoffgehalt bildet sich eine Netzwerkstruktur aus, bei der kein Fließen der Suspension mehr möglich ist und die Viskosität unendlich hoch wird. Der Feststoffgehalt, bei dem kein Fließen mehr möglich ist, wird als kritischer Feststoffgehalt ϕ_{krit} bezeichnet und ist abhängig von der Anordnung der Partikel. Gemäß diesem Konzept können die Suspensionen durch das Krieger-Dougherty-Modell [79], welches den Term "intrinsische Viskosität" $[\eta]$ enthält, beschrieben werden [76] - [78]:

$$\eta_r = (1 - \phi / \phi_{krit})^{-[\eta] \phi_{krit}} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit η_r : relative Viskosität (η/η_0), ϕ : Volumenfeststoffgehalt, ϕ_{krit} : kritischer Feststoffgehalt und $[\eta]$: intrinsische Viskosität, die als effektiver Formfaktor verstanden wird.

Mit Hilfe der Vorstellungen von Krieger-Dougherty sind Aussagen über die maximale Packungsdichte ϕ_{krit} möglich. Tabelle 2.2 zeigt einige mögliche Werte für ϕ_{krit} je nach der Packungsart bei monodispersen Kugeln. Normalerweise geht man von einer zufälligen Anordnung mit $\phi_{krit} = 0,64$ aus [80].

Tabelle 2.2: Kritischer Feststoffgehalt ϕ_{krit} je nach Packungsart monodisperser Kugeln [80].

Packungsart	ϕ_{krit}
kubisch primitiv	0,52
dichte Zufallsordnung	0,64
kubisch raumzentriert	0,68
kubisch flächenzentriert, hexagonal dichteste Packung	0,74

Die Viskosität einer Suspension ist abhängig von ihrem Feststoffgehalt. Beim kritischen Feststoffgehalt wird die Viskosität unendlich hoch, da der Abstand zwischen den Partikeln immer kleiner wird, bis die Partikel so dicht beieinander sind, dass ein Fließen unmöglich wird. Der kritische Feststoffgehalt ist abhängig von der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform des eingesetzten Pulvers. Er kann durch Einsatz eines Pulvers mit breiter Partikelgrößenverteilung erhöht werden. Dies ist möglich, da die kleinen Partikel in die Lücken zwischen den großen Partikeln gelangen. Daraus lässt sich z.B. ableiten, dass man einen hohen Feststoffgehalt bei niedriger Viskosität erreichen kann, indem man mehrere Pulver mischt, um eine bi- oder gar trimodale Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Der Übergang von Kugeln zu immer asymmetrischeren Partikelformen bringt eine Verringerung von ϕ_{krit} mit sich, da sich Stäbchen oder ähnliche Partikelformen in zufälliger Anordnung nicht mehr so dicht packen lassen. Diese Betrachtung ist theoretisch, denn in der Praxis kann der Einfluss der Form z.B.

durch unterschiedlich geladene Flächen oder durch Scherung bzw. sonstige mechanische Beeinflussung der Partikelanordnung überlagert werden [81]. Die in Abb. 2.6 berechneten Verhältnisse für monomodale und trimodale Partikelgrößenverteilung wurden von GAUCKLER in praktischen Versuchen bestätigt [80]. Dabei wird die Krieger-Dougherty-Gleichung in folgender Form angegeben (Gl. 2.17):

$$\eta_r = (1 - V)^{-K} = (1 - V_P / V_{Kr})^{-K} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

mit η_r : der relativen Viskosität, V : dem reduzierten Volumen ($V = V_P / V_{Kr}$), V_P : dem Volumenfeststoffanteil in % und V_{Kr} : dem kritischen Volumenfeststoffanteil, bei dem das Fließen blockiert ist in %. K ist das Maß für den scheinbaren, hydrodynamischen Durchmesser mit $K = 2,5$ für runde Partikel und $K > 2,5$ bei einem Aspektverhältnis > 1 .

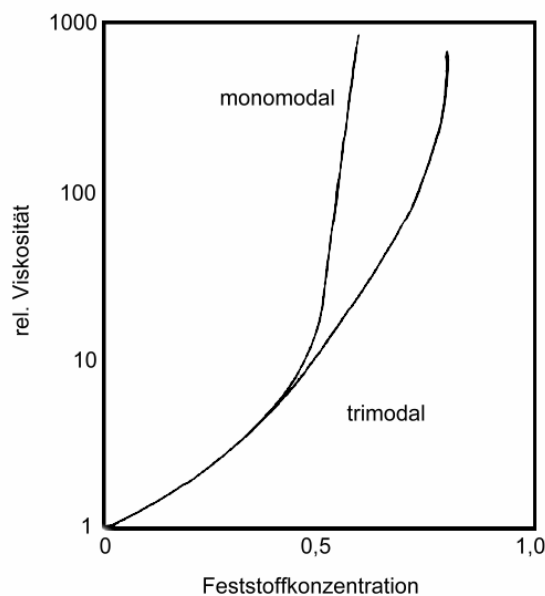


Abb. 2.6: Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffanteil und der Partikelgrößenverteilung.

Eine Vereinfachung der Krieger-Dougherty-Gleichung (Gl. 2.16) stellt die Quemada-Gleichung (Gl. 2.18) dar [82]:

$$\text{Quemada: } \eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{krit}}\right)^{-2} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Neben der Einstein- und der Krieger-Dougherty-Gleichung gibt es in der Literatur eine Vielzahl von Modellen, die unterschiedliche Feststoffpartikelformen und Partikelverteilungen berücksichtigen. Einige Literaturstellen zeigen die Verwendung der ursprünglichen Gleichungsform, andere erweitern diese für die Anwendung in der Praxis. So beschreibt MOONEY das Modell bezogen auf sphärische Partikel [83], deren praktische Anwendung AGOTE et al. auf einen Porzellan-Feedstock beziehen [84]. In (Gl. 2.20) wird der Faktor 2,5 (für sphärische Partikel) durch die intrinsische Viskosität $[\eta]$ ersetzt [85]. EILERS berücksichtigt in (Gl. 2.21) das nicht-ideale Verhalten von Emulsionen und Suspensionen [86].

$$\text{Mooney:} \quad \eta_r = \exp\left(\frac{2,5 \phi \phi_{krit}}{\phi_{krit} - \phi}\right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta] \phi \phi_{krit}}{\phi_{krit} - \phi}\right) \quad (\text{Gl. 2.20})$$

$$\text{Eilers:} \quad \eta_r = 1 + \left(\frac{1,25 \phi \phi_{krit}}{\phi_{krit} - \phi}\right)^2 \quad (\text{Gl. 2.21})$$

2.3 Mikrowärmeübertrager

Wärme- und Stofftransportkoeffizienten sind in Mikrokanälen von Mikrostrukturapparaten um ein bis zwei Größenordnungen höher als in Strömungskanälen von konventionellen verfahrenstechnischen Apparaten [87]. Um diese Vorteile zu nutzen, werden bereits seit Anfang der 90er Jahre am Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen des Programms MIKRO auf der Basis eines mechanischen Mikrofertigungsverfahrens Mikrostrukturapparate entwickelt und hergestellt, die als Mikrowärmeübertrager für thermische Prozesse oder als Mikrostrukturreaktoren für chemische Prozesse einsetzbar sind. Hohe Druckfestigkeiten und explosionshemmende Wirkung [88] der Mikrostrukturapparate tragen zur Betriebssicherheit bei, so dass sich aufgrund dieser Eigenschaften ein Vorteil gegenüber der konventionellen Verfahrenstechnik und konventionellen Apparaten abzeichnet, wodurch thermische und chemische Prozesse erheblich verbessert werden können. Systematische Arbeiten zur Herstellung und Charakterisierung von Mikrowärmeübertragern zeigen diese langjährigen Entwicklungsarbeiten [87], [89] - [93]. Als Werkstoffe wurden für die Mikrostrukturapparate Kupfer, Aluminium, Silber und Edelstahl verwendet. Für die Anwendung mit speziellen, aggressiven Medien kann das korrosionsbeständige Hastelloy und Palladium ebenfalls mechanisch strukturiert werden. Die strukturierten Metallfolien werden durch einen Schweißprozess (je nach Anordnung der Mikrostrukturfolien Diffusions-, Laser- oder Elektronenstrahlschweißen) zu einem zusammenhängenden, druckfesten und zwischen den Passagen vakuumdichten Mikrostrukturkörper gefügt. Dabei weisen die einzelnen Folien Kanalbreiten von wenigen 10 µm bis 100 µm mit minimalen Foliendicken von 100 µm auf. Um die Mikrostrukturapparate mit den Zu- und Abfuhrleitungen für Fluide zu verbinden, werden Standard-Klemmringverschraubungen oder Kleinflanschsysteme mit Hilfe von Laser- oder Elektronenstrahlschweißen angebracht [94]. In Abb. 2.7 ist ein Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager mit Klemmringverschraubungen dargestellt [94].

Neben Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragern wurden am Forschungszentrum Karlsruhe auch Mikrostrukturapparate für den Gegenstrom- und Gleichstrombetrieb entwickelt, die ähnlich große innere Übertragungsflächen haben. Im Vergleich zu konventionellen Wärmeübertragern ist in Mikrostrukturapparaten die spezifische Wärmeübertragungsfläche, also das Verhältnis von innerer, aktiver Wärmeübertragungsfläche zu Volumen wesentlich größer. Es sind spezifische Oberflächen von mehr als 15000 m²/m³ beschrieben worden [95]. Das aktive Wärmeübertragungsvolumen der in Abb. 2.8 dargestellten Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager beträgt 1 cm³, 8 cm³ bzw. 27 cm³ [94]. Mit der kleinsten Bauweise lassen sich mit Wasser als Testfluid bis zu 700 L/h und eine übertragbare Wärmeleistung von 20 kW sowie für die größte Bauform eine thermische Leistung bis zu 200 kW und Wärmedurchgangskoeffizienten bis zu 25 kW/m² K bei sehr hohen Durchflussraten von 7000 L/h erreichen [96].

Als nachteilig wird der üblicherweise höhere Druckverlust für flüssige oder gasförmige Fluide in Mikrostrukturapparaten beschrieben. Um maximale Druckverluste nicht zu überschreiten, wird eine Anpassung der Geometrie der Mikrostrukturen an die Erfordernisse notwendig.

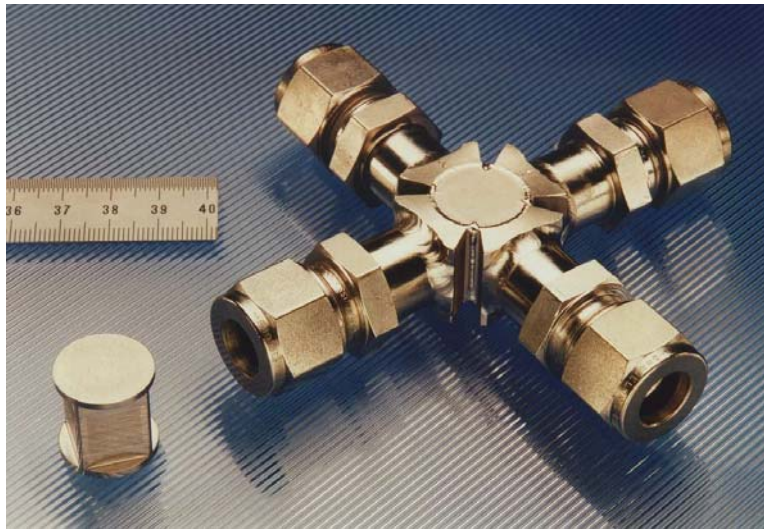


Abb. 2.7: Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager mit Gehäuse und Klemmringverschraubungen [94].



Abb. 2.8: Drei Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager mit 1 cm, 2 cm und 3 cm Kantenlänge ohne Gehäuse [94].

Neben den Mikrowärmeübertragern auf der Basis von Kanälen, wurden im Forschungszentrum Karlsruhe auch Mikrowärmeübertrager mit versetzten Mikrosäulen entwickelt, deren maximale Wärmedurchgangskoeffizienten Werte von $54,5 \text{ kW/m}^2 \text{ K}$ erreichen [95]. Diese hohen Werte werden möglich, indem die Strömung durch Umlenken oder das Auftrennen und Zusammenführen von Teilströmen gestört und dadurch ein zusätzlicher konvektiver Wärmetransport quer zur Strömungsrichtung erzeugt wird.

Theoretische Untersuchungen von STIEF widmen sich dem Einfluss der axialen Wärmeleitung auf die Leistungsfähigkeit von Mikrowärmeübertragern [97] - [98]. Dabei zeigten Simulationsrechnungen, dass aufgrund der Überlagerung von axialen und radialen Wärmeleitungsvorgängen, eine optimale Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials existiert. Diese liegt für die untersuchte Mikrowärmeübertrager-Geometrie (Kanalbreite 500 μm , Stegbreite 100 μm , Kanalhöhe 50 μm , Bodenhöhe 250 μm , Kanallänge 10 mm) im Bereich der von Glas und Keramik. Bei Wärmeleitfähigkeiten, die kleiner als die optimale Wärmeleitfähigkeit sind, kommt es zu einem Isolationseffekt zwischen den Kanalsystemen. Bei Wärmeleitfähigkeiten, die größer als die optimale sind, wird die Wärmeübertragung durch die axiale Wärmeleitung behindert [97]. Bei Messungen des Forschungszentrums Karlsruhe an Mikrowärmeübertragern wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von Edelstahl deutlich höhere Wärmeübertragungsleistungen erreicht wurden als bei Mikrowärmeübertragern gleicher Geometrie aus Kupfer [4]. So weisen die Mikrowärmeübertrager aus Edelstahl wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Wand größere Temperaturgradienten im Wandmaterial auf, so dass die Abweichungen bei ihnen größer als bei gleichen Mikrowärmeübertragern aus Kupfer sind [99]. Weiterhin wurden von STIEF die Einflüsse der Wärmeübertrager-Geometrie und der Betriebsbedingungen auf die Größe der optimalen Wärmeleitfähigkeit untersucht [97]. Dabei zeigte sich, dass die Geometrie die optimale Wärmeleitfähigkeit durch eine weitgehende Kompensation der Effekte von axialer und radialer Wärmeleitung nur minimal beeinflusst, während der Wert der optimalen Wärmeleitfähigkeit stark vom Durchsatz abhängt und mit diesem proportional ansteigt. Für die Berechnung der Wärmeübertragerleistung von Mikrostrukturen darf man also die axiale Wärmeleitung nicht wie bei technischen Wärmeübertragern vernachlässigen.

Für Mikrostrukturapparate ist der sehr gute Wärmeübergang vom Fluid an die Wand charakteristisch. Durch kleine Kanalabmessungen und die damit verbundenen großen radialen Gradienten im Kanal ergeben sich sehr hohe Wärmeübergangskoeffizienten. Die ursprüngliche Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Wand sinkt nach einer kurzen Strömungslänge im Kanal ab, so dass das thermische Verhalten des Fluids im Kanal in einer ersten Näherung durch das thermische Verhalten des Wandmaterials bestimmt wird [97].

In einem Mikrowärmeübertrager aus Glas, welcher auch kommerziell vertrieben wird, konnten von FREITAG et al. Wärmedurchgangskoeffizienten bis zu 4,5 $\text{kW/m}^2\text{K}$ erreicht werden [7]. Getestet wurden diese Mikrowärmeübertrager z.B. mit einer stark exothermen Verdünnung von Schwefelsäure [100]. Dabei wurden die simulierten Temperaturprofile mit einer IR-Thermographiekamera experimentell bestätigt.

Mit einem Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager aus Edelstahl wurden von LOHF et al. Wärmedurchgangskoeffizienten von 3,7 $\text{kW/m}^2\text{K}$ erzielt, wobei eine Erhöhung des Wärmedurchgangskoeffizienten auf 12,3 $\text{kW/m}^2\text{K}$ durch Verringerung des hydraulischen Durchmessers, aber auf Kosten des Druckverlustes möglich wurde [101]. Der Mikrowärmeübertrager wurde aus gestanzten Blechen aufgebaut.

Aus einer anderen Geometrie von Plättchen wurde ein Mikrowärmeübertrager aus Nickel auf Kupfer mittels der LIGA-Technik, einer Kombination aus Lithographie, Galvanoformung und Abformung, hergestellt [102]. Mit dem im Gegenstrom aufgebauten Mikrowärmeübertrager wurden mit Wasser Wärmedurchgangskoeffizienten von 2,4 $\text{kW/m}^2\text{K}$ erreicht. Auch hier

konnte der Wärmedurchgangskoeffizient durch Verringerung der Kanalhöhe auf einen Wert von $11,6 \text{ kW/m}^2 \text{ K}$ erhöht werden.

2.3.1 Berechnungsgrundlagen für die Versuchsauswertung

Der Einfluss der geometrischen Auslegung des Mikrowärmeübertragers auf die erforderliche Wärmeübertragungsfläche und die übertragbare Wärmeleistung wurden über die im Folgenden dargestellten Gleichungen ermittelt. Zur Abschätzung der thermodynamischen Kenngrößen wurde anhand der Formeln eine Excel-Berechnungstabelle erarbeitet. Zur Auswertung der am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) aufgenommenen Versuchsdaten wurde zusätzlich ein Rechenprogramm zur Messdatenerfassung genutzt. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten werden im Folgenden in Anlehnung an [103] beschrieben.

Geometrische Größen

Der hydraulische Durchmesser d_h ist für rechteckige Kanalquerschnitte in Abhängigkeit von der Kanalbreite und –höhe folgendermaßen definiert:

$$d_h = \frac{4A_{\text{Kanal}}}{U_{\text{Kanal}}} = \frac{2bh}{(b+h)} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

mit A_{Kanal} : Kanalfläche, (b: Kanalbreite und h: Kanalhöhe) und U_{Kanal} : dem Kanalumfang.

Die wirksame Wärmedurchgangsfläche kann unter der Voraussetzung gleicher Kanalgeometrie in beiden Passagen aus der inneren Oberfläche des Mikrowärmeübertragers berechnet werden. Da sich die innere Oberfläche aus gleichen Termen aus Passage 1 und Passage 2 zusammensetzt, wird die wirksame Wärmedurchgangsfläche A_{wirk} als die halbe innere Oberfläche definiert.

$$A_{\text{InnereOberfläche}} = A_{\text{geom.}} = [2(b+h)ln]_{\text{Passage1}} + [2(b+h)ln]_{\text{Passage2}} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

mit l, b, h: Kanallänge, -breite und –höhe und n: Anzahl der Kanäle pro Passage.

$$A_{\text{wirk}} = \frac{1}{2} A_{\text{InnereOberfläche}} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

Stoffdaten für Stickstoff und Wasser

Der zu entwickelnde Mikrowärmeübertrager soll für die Abkühlung von warmem Wasser bzw. heißem Reaktionsgas eingesetzt werden. Die Eintrittstemperatur auf der kalten Seite beträgt 20°C und auf der warmen Seite 95°C bzw. 750°C . Der Wärmeübertrager wird im Gegenstrom betrieben. Über die Wärmeübertrager-Deckplatte tritt das heiße abzukühlende Medium in den Wärmeübertrager ein bzw. das aufgewärmte Kühlmedium aus.

Im Anhang A, Tabelle A1 sind die für die Berechnung der erforderlichen Wärmeübertragungsfläche eingesetzten Stoffdaten für Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur sowie im Anhang A, Tabelle A2 die Stoffdaten für Wasser bei 1 bar zur Berechnung der Kennzahlen aus den Messwerten zusammengestellt. Für den praktischen Gebrauch werden die Stoffwerte auf die mittlere Temperatur des Strömungsmediums $\vartheta_m = (\vartheta_e + \vartheta_a)/2$ in den Gleichungen bezogen. Die Stoffwerte für Wasser wurden durch Interpolation der Werte aus [104] mit einem Polynom 5-ter Ordnung durch nichtlineare Regression berechnet. Der Regressionskoeffizient liegt bei allen Anpassungen bei Werten von $r > 99\%$.

Kennzahlen

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit w fließt in die Reynoldszahl mit ein und berechnet sich für den Mikrokanal aus:

$$w = \frac{\dot{V}_{\text{Kanal}}}{A_{\text{Kanal}}} = \frac{\dot{m}}{\rho n b h} \quad (\text{Gl. 2.25})$$

mit \dot{V} : Volumenstrom, A_{Kanal} : Kanalfläche, \dot{m} : Massenstrom, ρ : Dichte, n : Anzahl der Kanäle pro Passage und b, h : Kanalbreite bzw. -höhe.

Die Reynolds-Zahl charakterisiert das Verhältnis von Trägheitskraft zur Reibungskraft. Sie ist für rechteckige Kanalquerschnitte in Abhängigkeit von der Kanalgeometrie und des Massendurchsatzes folgendermaßen ausgedrückt:

$$\text{Re} = \frac{w d_h}{\nu} = \frac{2 \dot{m}}{\nu \rho n (b + h)} \quad (\text{Gl. 2.26})$$

mit w : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d_h : hydraulischer Durchmesser, ν : kinematische Viskosität, \dot{m} : Massenstrom, ρ : Dichte, n : Anzahl der Kanäle pro Passage und b, h : Kanalbreite bzw. -höhe.

Druckverlustberechnung

Jeder Massenstrom in einem Wärmeübertrager verliert mechanische Energie durch Reibung an den Wärmeaustausch- oder Begrenzungsflächen und durch innere Reibung infolge Geschwindigkeitsänderungen der Größe und Richtung nach. Dieser Energieverlust lässt sich aus den energetischen Zustandsgrößen (statischer Druck, Temperatur, Dichte und mittlere Geschwindigkeit) des betreffenden Massenstromes am Eintritt und Austritt des Wärmeübertragers bestimmen. Der Energieverlust wird als Unterschied der statischen Drücke, Δp in Abhängigkeit vom Massenstrom mit den Ein- und Austrittstemperaturen (oder einer mittleren repräsentativen Temperatur und den korrelierten Dichten) als Parameter dargestellt. Neben dem Wärmeübergang ist die Bestimmung des Druckverlustes von ausschlaggebender Bedeutung. Um ein Fluid durch einen thermischen Apparat zu pumpen, ist der Druckverlust maßgebend für den Energieaufwand. Sämtliche Widerstandsbeiwerte werden dabei auf eine bestimmte Geschwindigkeit bezogen [105].

Für eine laminare Strömung im Mikrokanal mit $\text{Re} < 2320$ kann der Druckverlust nach VDI-Wärmeatlas [104] bzw. nach SHAH et al. wie folgt berechnet werden [106]:

$$\Delta p_{ges} = \frac{\rho}{2} w^2 \left(\varphi \frac{64}{\text{Re}} \frac{l}{d_h} + K \right) = 32 \eta \varphi \frac{1}{d_h^2} w + K \frac{\rho}{2} w^2 \quad (\text{Gl. 2.27})$$

mit ρ : Dichte, w : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, Re : Reynolds-Zahl, l : Kanallänge, d_h : hydraulischer Durchmesser, η : Viskosität, φ : Korrekturfaktor für rechteckige Kanalquerschnitte und K : Ein-/Austrittsdruckverlustbeiwert nach KAYS et al. [107] (im vorliegenden Wärmeübertrager wurde $K = 2,66$ verwendet).

Der Korrekturfaktor φ kann durch Approximation mittels folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\varphi = 1,5 (1 - 1,3553 \alpha + 1,9467 \alpha^2 - 1,7012 \alpha^3 + 0,9564 \alpha^4 - 0,2537 \alpha^5) \quad (\text{Gl. 2.28})$$

mit dem Verhältnis α von Kanalhöhe h zu Kanalbreite b :

$$\alpha = \frac{h}{b} \quad (\text{Gl. 2.29})$$

Nach SHAH et al. [106] kann der Druckverlust für laminare Strömung im Mikrokanal auch wie folgt berechnet werden:

$$\Delta p = \frac{\rho w^2}{2} \left(f \frac{4l}{d_h} + K \right) \quad (\text{Gl. 2.30})$$

mit ρ : Dichte, w : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, l : Kanallänge, d_h : hydraulischer Durchmesser, K : Ein-/Austrittsdruckverlustbeiwert.

Der Fanning Friction Faktor f ist eine Funktion der Kanalgeometrie sowie der Reynolds-Zahl. Für rechteckige Kanalquerschnitte lautet das Produkt aus $(f \text{ Re})$ wie folgt:

$$f \text{ Re} = 24 (1 - 1,3553 \alpha + 1,9467 \alpha^2 - 1,7012 \alpha^3 + 0,9564 \alpha^4 - 0,2537 \alpha^5) \quad (\text{Gl. 2.31})$$

mit: $\alpha = \frac{h}{b}$.

Erweitert man (Gl. 2.30) mit der Re -Zahl so erhält man folgende Gleichung:

$$\Delta p = \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{4l}{d_h} \frac{f \text{ Re}}{\text{Re}} + K \right) \quad (\text{Gl. 2.32})$$

Für die Berechnung des Druckverlustes im Rechteckkanal wird mit Hilfe von (Gl. 2.25) die Strömungsgeschwindigkeit und mit (Gl. 2.26) die Reynolds-Zahl ermittelt.

Unterhalb der Re -Zahl = 2300 wird die Strömung als laminar angenommen, oberhalb dieser Grenze als turbulent. Mit Sicherheit liegt eine turbulente Strömung aber erst bei $\text{Re} > 10^4$ vor. Im Übergangsbereich $2300 < \text{Re} < 10^4$ beeinflussen die Art der Zuströmung und die Form des Rohreinlaufs die Strömungsform. Der Druckverlust kann für turbulente Rohrströmungen mit Hilfe der Blasius-Beziehung [104] berechnet werden und ergibt sich im Mikrokanal nach der (Gl. 2.33):

$$\Delta p = \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{0,3164}{\sqrt[4]{\text{Re}}} \frac{l}{d_h} + K \right) \quad (\text{Gl. 2.33})$$

mit K: Ein-/Austrittsdruckverlustbeiwert nach KAYS et al. [107].

Thermische Berechnungen

Die thermische Leistung eines Mikrowärmeübertragers kann bei bekanntem Massenstrom \dot{m} und bekannter Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ein- und Austritt mit Hilfe der (Gl. 2.34) berechnet werden.

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T \quad (\text{Gl. 2.34})$$

mit c_p : spezifische Wärmekapazität.

Über die (Gl. 2.34) wird sowohl die aufgenommene als auch die abgegebene Wärme in beiden Passagen berechnet. Bei der Vernachlässigung von Wärmeverlusten müssen die berechneten Wärmemengen in beiden Passagen gleich sein. Nach dem VDI-Wärmeatlas [104] wird das arithmetische Mittel beider Passagen zur Charakterisierung eines Mikrowärmeübertragers angegeben.

In Gegenstrom-Wärmeübertragern ist die mittlere Temperaturdifferenz für Medien ohne Phasenänderung immer größer als bei Gleichstrom-Wärmeübertragern. Insbesondere ist es bei Gegenstrom-Wärmeübertragern möglich, die Austrittstemperatur des kälteren Mediums über die Austrittstemperatur des warmen Mediums zu erhöhen. Dies ist für einen Wärmeübertrager mit Gleichstrom nicht möglich, auch wenn seine Fläche unendlich groß wird. Bei einem mehrgängigen Wärmeübertrager tritt zwangsläufig sowohl Gegen- als auch Gleichstrom auf. Die mittlere Temperaturdifferenz ist damit kleiner als bei reinem Gegenstrom, für Kreuzstrom-Wärmeübertragern liegt sie zwischen der von Gegen- und Gleichstrom. In Abb. 2.9 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Wärmeübertragungsfläche links für Gegenstrom und rechts für Gleichstrom dargestellt [108].

Der wirksame Temperaturabstand $\Delta \vartheta_m$ ist von der Anordnung der Wärmeübertragungsflächen und der Zuordnung der Massenströme abhängig. Er erreicht seinen Maximalwert bei reinem Gegenstrom, konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten und konstanter spezifischer Wärmekapazität der Massenströme [105]. Die Berechnung der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz ϑ_m ist im VDI-Wärmeatlas [104] beschrieben und für einen Gegenstrom-Wärmeübertrager wie folgt definiert:

$$\vartheta_{m, \text{Gegenstrom}} = \frac{(T_{we} - T_{ka}) - (T_{wa} - T_{ke})}{\ln \frac{(T_{we} - T_{ka})}{(T_{wa} - T_{ke})}} \quad (\text{Gl. 2.35})$$

In (Gl. 2.35) bedeuten T_{we} , T_{wa} : Eintritts- und Austrittstemperaturen des warmen Strömungsmediums und T_{ke} , T_{ka} : Eintritts- und Austrittstemperaturen des kalten Strömungsmediums.

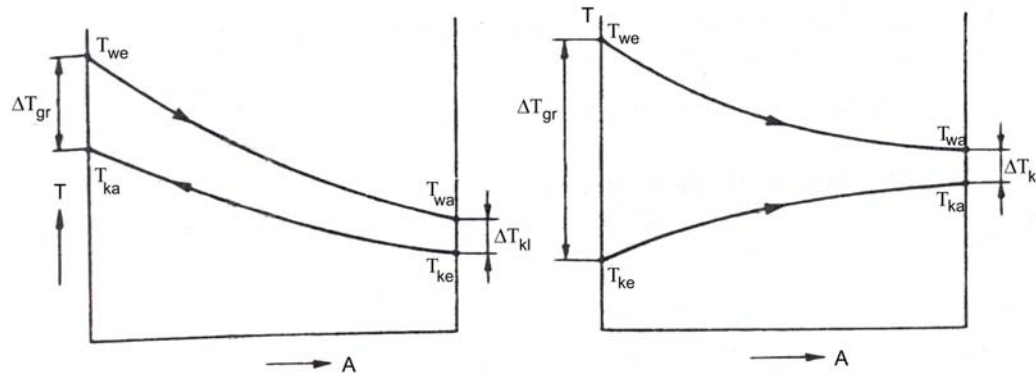


Abb. 2.9: Temperatur in Abhängigkeit von der Wärmeübertragungsfläche.

Die Energiebilanz für einen Wärmeübertrager ergibt sich mit (Gl. 2.34) zu:

$$\dot{Q} = \dot{m}_w c_{pw} (T_{we} - T_{wa}) \text{ und } \dot{Q} = \dot{m}_k c_{pk} (T_{ka} - T_{ke}) \quad (\text{Gl. 2.36})$$

Der Wirkungsgrad des Wärmeübertragers berechnet sich wie folgt:

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_w c_{pw} (T_{ke} - T_{ka})}{\dot{m}_k c_{pk} (T_{ke} - T_{we})} \quad (\text{Gl. 2.37})$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k gibt die in der Zeiteinheit übertragbare Wärme eines Quadratmeters dieser Wärmeaustauschfläche je Grad wirksamen Temperaturabstandes zwischen beiden Massenströmen an. Die Einflüsse von Konvektion, Leitung und Strahlung auf beiden Massenstromseiten und in der Wärmeübertragungsfläche werden in k zusammengefasst [105].

Der experimentelle Wärmedurchgangskoeffizient k_{exp} wird nach (Gl. 2.38) berechnet:

$$k_{\text{exp}} = \frac{\dot{Q}}{A_{\text{Wirk}} \vartheta_m} \quad (\text{Gl. 2.38})$$

mit \dot{Q} : mittlere übertragene Leistung, A_{Wirk} : wirksame Wärmedurchgangsfläche und ϑ_m : mittlere logarithmische Temperatur.

Beim volumetrischen Wärmedurchgangskoeffizient k_{Vol} wird die übertragene Leistung auf das Übertragungsvolumen V und die mittlere logarithmische Temperatur ϑ_m bezogen:

$$k_{\text{Vol}} = \frac{\dot{Q}}{V \vartheta_m} \quad (\text{Gl. 2.39})$$

Mit Hilfe der Wärmeübergangskoeffizienten α_1 und α_2 auf der warmen und kalten Seite kann der Wärmedurchgangskoeffizient k_{theor} nach (Gl. 2.40) mit der Dicke des Plattenbodens s zwischen den beiden Passagen und mit der Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid λ bei bekannten Ein- und Austrittstemperaturen einer Passage berechnet werden.

$$\frac{1}{k_{theor}} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{s}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2.40})$$

Bei laminarer Strömung kann nach dem VDI-Wärmeatlas [104] unter der Randbedingung konstanter Wandtemperatur eine mittlere Nusselt-Zahl bei thermischem und hydrodynamischem Anlauf für alle Rohrlängen berechnet werden. Wenn im zu testenden Bauteil keine konstante Wandtemperatur vorliegt, werden die temperaturabhängigen Parameter mit der mittleren Temperatur einer Passage berechnet.

$$Nu_{m,g} = [Nu_{m,g,1}^3 + 0,7^3 + (Nu_{m,g,2} - 0,7)^3 + Nu_{m,g,3}^3]^{1/3} \quad (\text{Gl. 2.41})$$

mit:

$$Nu_{m,g,1} = 3,66 \quad (\text{Gl. 2.42})$$

$$Nu_{m,g,2} = 1,615 \sqrt[3]{\text{Re Pr} \frac{d_h}{l}} \quad (\text{Gl. 2.43})$$

$$Nu_{m,g,3} = \left(\frac{2}{1 + 22 \text{Pr}}\right)^{1/6} \sqrt{\text{Re Pr} \frac{d_h}{l}} \quad (\text{Gl. 2.44})$$

mit Re: Reynolds-Zahl, Pr: Prandtl-Zahl, d_h : hydraulischer Durchmesser, l : Kanallänge.

Für turbulente Rohrströmungen kann ebenfalls eine mittlere Nusselt-Zahl nach [104] angegeben werden:

$$Nu_m = \frac{\frac{\xi}{8} (\text{Re} - 1000) \text{Pr}}{1 + 12,7 \sqrt{\frac{\xi}{8}} (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \left\{ 1 + \left(\frac{d_h}{l}\right)^{2/3} \right\} \quad (\text{Gl. 2.45})$$

mit $\xi = (1,82 \log_{10} (\text{Re}) - 1,64)^{-2}$.

Der Wärmeübergangskoeffizient α berechnet sich nach (Gl. 2.46) in Abhängigkeit von der Nu-Zahl wie folgt:

$$\alpha = \frac{Nu \lambda_{Fluid}}{d_h} \quad (\text{Gl. 2.46})$$

3 Simulation und Design keramischer Mikrowärmeübertrager

Bisher wurde nur in wenigen Veröffentlichungen die Eignung von Keramiken und Gläsern zur Herstellung von Mikrowärmeübertragern beschrieben [98], [109]. Übereinstimmend postulieren jedoch sowohl STIEF als auch HEINZEL et al. eine gute Eignung von nicht-metallischen Materialien für Mikrowärmeübertrager. Vor der Entwicklung keramischer Mikrowärmeübertrager wurde anhand von einfachen Modellrechnungen geprüft, ob Keramik bezüglich ihrer Wärmeübertragungseigenschaften als Material in den derzeit zu fertigenden Strukturdimensionen geeignet ist. Die in Zusammenarbeit mit dem IMVT vorgenommenen Simulationsrechnungen (Fluent) wurden auf der Basis von Berechnungen anderer Materialien, z. B. Metallen, durchgeführt und für keramische Werkstoffe angepasst.

3.1 Simulation des Mikrostrukturverhaltens

Die vereinfachte Simulation zur Ermittlung des Wirkungsgrades berücksichtigt den Einfluss der Mikrokanalgeometrie, des Folienbodens, der Temperatur und des Massenstromes. Der den Wärmestrom bestimmende Temperaturgradient befindet sich, wie in Arbeiten von HEINZEL et al. [109] anhand einer Simulation eines Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers vorgestellt wird, zwischen der kalten und warmen Passage und nicht zwischen parallelen Kanälen der gleichen Passage. Im Gegensatz zu Makrokanälen darf in Mikrokanälen die im Fluid durch Wärmeleitung axial transportierte Wärme nicht vernachlässigt werden [110]. Ähnliches gilt auch für die axiale Wärmeleitung in den Seitenwänden der Kanäle.

In Kooperation mit dem IMVT wurde der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung von Gas auf Gas (N_2) und Wasser auf Wasser in Mikrowärmeübertragerstrukturen berechnet. Ziel war es dabei, den Einfluss des keramischen Materials auf die Wärmeübertragung zu simulieren. Die Bilanzierung erfolgte vergleichend für verschiedene Werkstoffe, variierte Kanalgeometrien (Länge, Breite und Höhe) und einer Differenzierung der Massenströme, um den Einfluss der Geometrievariation auf die Verschiebung des Wirkungsgrad-Optimums zu erhalten.

Als keramische Werkstoffe wurden in den Simulationen Aluminiumoxid und Siliziumcarbid mit den in Tabelle 3.1 aufgezeigten spezifischen Kennwerten verwendet. In der Tabelle sind die Werte für Raumtemperatur angegeben.

Neben der Temperaturabhängigkeit ist die Wärmeleitfähigkeit aber auch abhängig vom verwendeten keramischen Material. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Aluminiumoxide sind im Kapitel 5.2.7 beschrieben. Für die Simulationen und die Auswertung der praktischen Versuche wurde für Aluminiumoxid ein Mittelwert von 25 W/m K verwendet.

Tabelle 3.1: Spezifische Kennwerte von Al₂O₃ und SiC.

Werkstoff	Dichte / (g/cm ³)	Wärmeleitfähigkeit / (W/m K)	spezifische Wärmekapazität / (J/kg K)
Al ₂ O ₃	3,99	25	750 – 1050
SiC	3,21	80	650

Um zu prüfen, ob Keramik als geeignetes Wärmeübertragermaterial eingesetzt werden kann, wurde damit begonnen, die Wärmeübertragung von zwei Mikrokanälen ohne Einfluss von Randeffekten zu simulieren. Dabei wurde die Länge der Mikrokanäle zwischen 10 mm und 50 mm variiert. Als Strömungsmedien wurden N₂ bzw. Wasser angenommen, welche als "Reaktionsmedien" mit 750°C bzw. 100°C in den Wärmeübertragerkanal eintreten, während als Eintrittstemperatur für das "Kühlmedium" 20°C angenommen wurde. Der Massenstrom wurde für beide Medien gleich groß gewählt.

Die Ergebnisse zur Simulation eines keramischen Gegenstrom-Mikrowärmeübertragers (Tabelle 3.2) zeigen, dass bei einer Simulation von Gas gegen Gas Wirkungsgrade für Al₂O₃ zwischen 0,49 und 0,63, für SiC zwischen 0,48 und 0,56 und im Vergleich für Kupfer (nicht in der Tabelle angegeben) zwischen 0,48 und 0,52 erreicht werden. Bei gleich bleibenden Geometrien kann der Wirkungsgrad mit Zunahme der Medieneintrittstemperaturen erhöht werden. Eine Verringerung der Plattenhöhe, die sich aus Kanal- und Bodenlänge zusammensetzt, verbessert zusätzlich die Wärmeübertragung.

Tabelle 3.2: Simulationsergebnisse für N₂ und Wasser.

Kanal-länge / mm	Kanal-breite / mm	Kanal-höhe / mm	Boden-höhe / mm	Medium	Temperatur / °C	Wirkungsgrad Al ₂ O ₃	Wirkungsgrad SiC
10	0,200	0,500	0,500	N ₂	20 - 100	0,55	0,51
10	0,200	0,500	0,500	N ₂	20 - 750	0,61	0,56
10	0,200	0,200	0,800	N ₂	20 - 100	0,50	0,49
10	0,200	0,200	0,800	N ₂	20 - 750	0,58	0,55
50	0,500	0,200	1,300	N ₂	20 - 100	0,63	0,56
50	0,500	0,500	1,000	N ₂	20 - 100	0,63	0,56
10	0,500	0,500	1,000	N ₂	20 - 100	0,49	0,48
10	0,200	0,200	0,800	H ₂ O	20 - 100	0,26	0,29
10	0,200	0,500	0,500	H ₂ O	20 - 100	0,30	0,34

Des Weiteren wurden für Al_2O_3 die Massenströme von N_2 mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 5 bis 30 m/s (Tabelle 3.3) und von Wasser bis 5 m/s (Tabelle 3.4) für zwei Geometrien (A und B) bei einer konstanten Kanallänge von 10 mm simuliert. Für Geometrie A wurde als Kanalbreite 200 μm , als Kanalhöhe 200 μm und als Bodenhöhe 800 μm angenommen, für Geometrie B entsprechend als Kanalbreite 200 μm , als Kanalhöhe 500 μm und als Bodenhöhe 500 μm . Die Plattendicke ist bei beiden Geometrien konstant und beträgt 1 mm.

Für N_2 bleibt der Wirkungsgrad bei beiden Geometrien in einem Bereich von 0,47 – 0,56 weitgehend konstant. Für Wasser hingegen nimmt der Wirkungsgrad von maximal 0,76 signifikant mit zunehmendem Durchfluss auf minimal 0,11 ab. Für Flüssigphasenanwendungen zeichnen sich im Niedertemperaturbereich offenbar Einschränkungen im Wirkungsgrad bei hohen Durchflüssen ab.

Die Ergebnisse zeigen, dass Al_2O_3 als Material für Mikrowärmeübertrager insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen geeignet ist. Zur optimalen geometrischen Auslegung eines keramischen Mikrowärmeübertragers gibt es aber vielfältige Möglichkeiten.

Tabelle 3.3: Wirkungsgrad von Al_2O_3 für N_2 .

Geschwindigkeit / (m/s)	1	5	10	15	20	25	30
Geometrie A	0,51	0,53	0,54	0,54	0,53	0,50	0,48
Geometrie B	0,53	0,56	0,56	0,54	0,49	0,47	0,55

Tabelle 3.4: Wirkungsgrad von Al_2O_3 für Wasser.

Geschwindigkeit / (m/s)	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	5
Geometrie A	0,65	0,72	0,67	0,36	0,25	0,11
Geometrie B	0,76	0,71	0,61	0,34	0,26	0,13

Für die Entwicklung einer Mikrowärmeübertragerstruktur ist es erforderlich, die bisherigen rechnerischen Abschätzungen zur Wärmeübertragung zu präzisieren. Dies beinhaltet u.a. die Berücksichtigung des anvisierten chemischen Reaktionssystems (z.B. hinsichtlich Reaktions- und Kühlmedium, Temperaturbereich und Massenströme) sowie der konkreten geometrischen Fluidführung.

Zur Festlegung der Geometrie wurden weitere Geometrien (C und D) für eine Simulation berücksichtigt. Die dabei erhaltenen Simulationsergebnisse für einen Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager mit Änderung der Kanallänge von 10 mm auf 20 mm sind in Tabelle 3.5 für die Betrachtung eines Kanals, der Verwendung von N_2 in beiden Passagen als

Wärmeübertragermedium und bei Veränderung des Massenstromes bei gleich bleibender Plattendicke gegenübergestellt. Zusätzlich werden die Simulationsergebnisse nach STIEF [98] in der Tabelle mit angegeben.

Tabelle 3.5: Simulationsergebnisse für einen Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager (N_2).

Geometrie	Kanal-länge / mm	Kanal-breite / mm	Steg-breite / mm	Kanal-höhe / mm	Boden-höhe / mm	Temperatur / °C	Massenstrom / 10^{-6} (g/s)	Wirkungsgrad Al_2O_3
C	20	0,250	0,250	0,500	1,000	20 - 750	550	0,56
D	20	0,250	0,250	0,250	1,250	20 - 750	550	0,55
C	20	0,250	0,250	0,500	1,000	20 - 750	1375	0,56
nach [98]	10	0,500	0,100	0,050	0,250	20 - 100	708	0,62

In Abb. 3.1 ist der Wärmeübertragerwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Wand für die beiden Geometrien C und D bei einem Massenstrom von $550 \mu\text{g/s}$ im Vergleich zu dem von STIEF ermittelten Kurvenverlauf aus [98] für $708 \mu\text{g/s}$ gegenübergestellt. Die Simulationen wurden vergleichbar zur Veröffentlichung von STIEF für Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager mit dem Strömungsmedium N_2 berechnet.

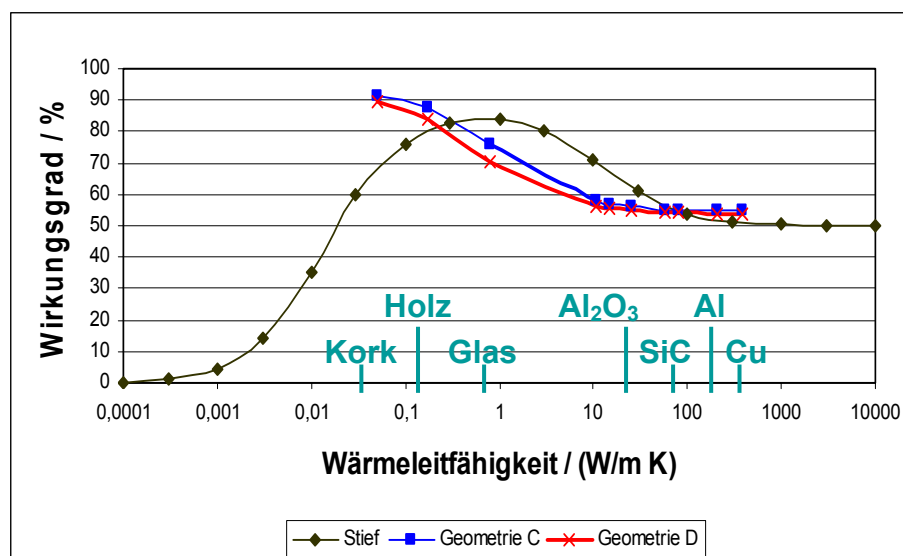


Abb. 3.1: Wärmeübertragerwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Wand.

Die bereits oben gezeigten Ergebnisse werden noch einmal bestätigt. Der Wirkungsgrad erhöht sich geringfügig mit Abnahme der Bodenhöhe und beträgt 0,56. Die Erhöhung des Massenstromes von 550 $\mu\text{g/s}$ auf 1375 $\mu\text{g/s}$ bewirkt keine Veränderung des Wirkungsgrades. Die Abbildung zeigt im Kurvenverlauf aus [98] ein Optimum des Wirkungsgrades bei Glas, während für die Geometrien C und D sich hier kein Optimum ausbildet. Für die Materialien Kork und Holz, mit der niedrigsten Wärmeleitfähigkeit, ist der Wirkungsgrad am höchsten. Eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit führt zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades. Für Aluminiumoxid, Siliziumcarbid und Kupfer liegt der Wärmeübertrager-Wirkungsgrad relativ konstant zwischen 0,54 und 0,56. Aus den Ergebnissen zur Simulation lässt sich vermuten, dass sich in der Kurve ein Optimum für die Materialien mit sehr kleinen Wärmeleitfähigkeiten (Kork und Holz) ausbildet und damit in die Richtung von noch kleineren Wärmeleitfähigkeitswerten als Glas (Optimumausbildung des Kurvenverlaufes nach STIEF) verschoben wurde.

Die vom IMVT durchgeführten Simulationen zur Ermittlung des Wärmeübertrager-Wirkungsgrades berücksichtigen eine vorgegebene Austrittstemperatur für den warmen Gasstrom, über die die Austrittstemperatur des kalten Gasstromes errechnet wurde. Die Gesamtberechnung der Wärmeübertragerstruktur, welche vom IMVT durchgeführt werden sollte, scheiterte an der Gittergenerierung der Einlaufbereiche, so dass zur Beurteilung des gesamten Wärmeübertragers die praktischen Testergebnisse herangezogen werden müssen.

3.2 Design keramischer Mikrowärmeübertrager

Aufbauend auf den Simulationsergebnissen wurde für den Mikrowärmeübertrager folgendes Design gewählt. Die Kanalplatten enthalten 17 Mikrokanäle pro kalter und warmer Passage mit jeweils einer Breite von 250 μm und einer Höhe von 500 μm . Die Stegbreite beträgt 500 μm und der trennende Boden zwischen den Passagen hat eine Dicke von 1 mm. Die Kanallänge beträgt 12,25 mm. Die Platten weisen eine Größe von 26,25 x 26,25 mm auf. Die warme und kalte Passage sind spiegelbildlich zueinander angeordnet. In Abb. 3.2 ist die Kanalplatte einer Passage dargestellt.

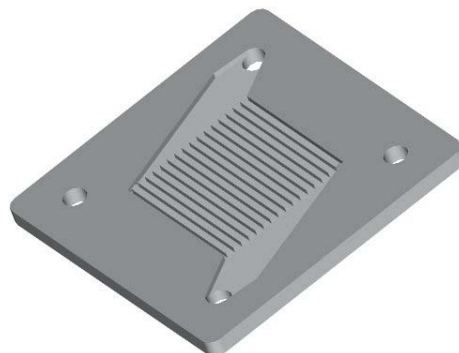


Abb. 3.2: Kanalplatte einer Passage.

Die Berechnung der Geometrie des Einlasses, in dem der Massenstrom auf die einzelnen parallelen Mikrokanäle verteilt wird, erfolgte in Anlehnung an [111], in dem ein Modell für die Geschwindigkeitsverteilung zwischen den Kanälen und Stegen erstellt wurde.

Der Wärmeübertrager soll im Gegenstrom betrieben werden. Über die Wärmeübertrager-Deckplatte tritt das heiße abzukühlende Medium in den Wärmeübertrager ein bzw. das aufgewärmte Kühlmedium aus.

Um die Medienzu- und Abführung im Wärmeübertrager realisieren zu können, werden die Aluminiumoxid-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 4 mm bis zu einer Tiefe von 2 mm in die Wärmeübertrager-Deckplatte eingelassen. Die Röhrchen treffen in der Deckplatte auf den Fluid-Port von ca. 2 mm Durchmesser. Die Fluidanschlüsse werden bewusst nicht parallel geführt, um für die Adaption der Keramikanschlüsse an die Verschraubungen des Leistungsteststandes über Swagelok-Verschraubungen genügend Spiel zu haben.

Das aufgewärmte kalte Medium wird in einem Winkel von 10° aus der Wärmeübertrager-Deckplatte herausgeführt. Damit das Aluminiumoxid-Röhrchen auch an dieser Stelle stabil in die Deckplatte eingepasst werden kann, beträgt die Fluidanschlusstiefe ebenfalls 2 mm.

Um die vorliegende Geometrie der einzelnen Wärmeübertragerteile realisieren zu können, muss die Deckplatte mit einer Dicke von 5 mm ausgeführt werden. Die Deckplatten-Geometrie dient gleichzeitig als Bodengeometrie für den Wärmeübertrager, so dass für die Abformung von Deck- bzw. Bodenplatten nur ein Heißgießwerkzeug (Silikonform) gefertigt werden muss. In Abb. 3.3 ist schematisch ein Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager mit zwei Platten pro Passage abgebildet.

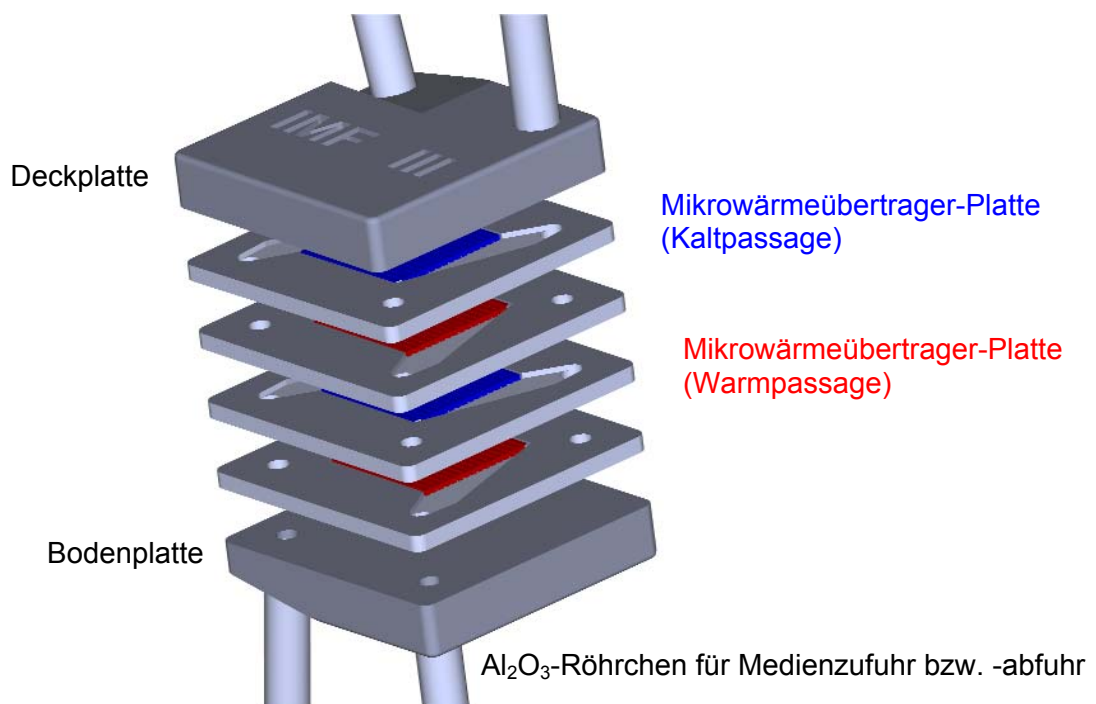


Abb. 3.3: Prinzipskizze eines Gegenstrom-Mikrowärmeübertragers mit zwei Platten pro Passage.

Der Eintrittsmassenstrom des Reaktorgases wird auf die einzelnen Kanalplatten der warmen Passage aufgeteilt. Die Teilströme teilen sich wiederum in jeder Platte auf die 17 Kanäle auf. Das Kühlmedium wird analog zur warmen Passage auf die einzelnen Platten und dort auf die Kanäle verteilt.

Im Folgenden soll die Auslegung des keramischen Gegenstrom-Mikrowärmeübertragers am Beispiel der Massenstromführung diskutiert werden.

Die geometrische Gestaltung der Kanalplatten hängt davon ab, ob der Massenstrom jede Platte nacheinander durchläuft (Abb. 3.4 links) oder ob gleichzeitig alle Platten angeströmt werden sollen (Abb. 3.4 rechts). Durchläuft der Massenstrom nacheinander jede Platte, dann liegt kein reiner Gegenströmer mehr vor, da die Fließrichtung zwischen Gegen- und Gleichstrom wechselt. Entscheidend für die Wahl der Auslegungsgestaltung ist aber die Überlegung, mit möglichst wenig Urformen verschiedene Wärmeübertrager-Aufbauten realisieren zu können.

Wird im Mikrowärmeübertrager der Massenstrom gleichzeitig auf alle Platten verteilt, dann wird pro Kanalplatte eine unterschiedliche Anzahl an Mediendurchgangsbohrungen benötigt. In Abb. 3.4 rechts ist der schematische Aufbau eines Wärmeübertragers abgebildet, in dem gleichzeitig alle Platten angeströmt werden. Hier sind in der 1. und 4. Kanalplatte (von oben) nur drei Durchgangsbohrungen eingezeichnet, so wie sie zur Funktionalität des Wärmeübertragers erforderlich wären. Verwendet wurden aber Kanalplatten mit vier Durchgangsbohrungen, um die Anzahl der Urformen und damit der Negativwerkzeuge zu minimieren. Aus dem schematischen Aufbau geht hervor, dass über bzw. unter der zusätzlichen Bohrung die Deck- bzw. Bodenplatte anschließt, und damit kein Nachteil für die Funktionalität des Wärmeübertragers entsteht. Mit der Wahl, den Massenstrom auf alle Kanalplatten gleichzeitig zu verteilen, besteht zusätzlich die Möglichkeit, durch eine andere Anordnung der Kanalplatten einer Passage auch einen Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager aufbauen zu können.

Wird von jeweils einer Kanalplatte pro Passage (Abb. 3.2) ausgegangen, ergibt sich aus (Gl. 2.23) eine geometrisch vorhandene Fläche von 613 mm^2 . Die zur Abkühlung von heißem N_2 mit kaltem N_2 theoretisch erforderliche Wärmeaustauschfläche wurde nach (Gl. 3.1) berechnet und beträgt $3,7 \text{ mm}^2$. Für die Berechnungen wurde von einem abzukühlenden Volumenstrom von 100 mL/min , der einem Massenstrom von $725 \text{ } \mu\text{g/s}$ bei 500°C entspricht, ausgegangen. Ziel war es, den Prototyp aus zwei bis drei Platten pro Passage als Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager aufzubauen und am Institut für Mikroverfahrenstechnik auf dem Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager zu testen. Dabei sollten die Berechnungen durch experimentelle Arbeiten ergänzt und der Wirkungsgrad des Wärmeübertragers in Abhängigkeit von den Einflussgrößen Temperatur, Massenstrom und Druckverlust bestimmt werden.

$$A = \frac{\dot{Q}}{k_{theor} \Delta \vartheta_m} = \frac{\dot{m} c_p \Delta T}{k_{theor} \Delta \vartheta_m} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

mit \dot{Q} : mittlere übertragene Leistung, k_{theor} : theoretischer Wärmedurchgangskoeffizient, $\Delta\vartheta_m$: mittlere logarithmische Temperatur, \dot{m} : Massenstrom, c_p : spezifische Wärmekapazität und ΔT : Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt.

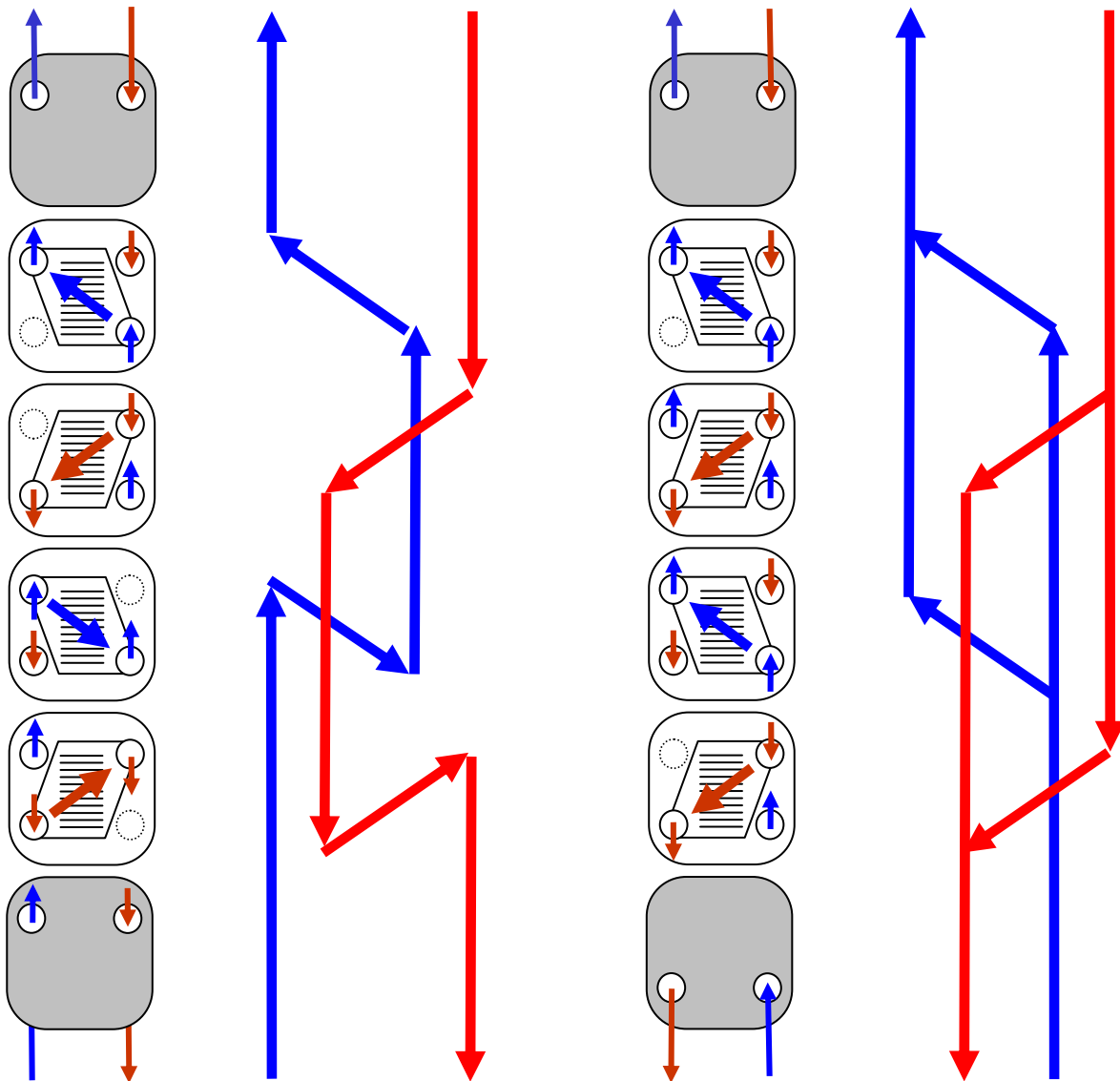


Abb. 3.4: Massenstromführung innerhalb des Mikrowärmeübertragers.

4 Experimentelle Durchführung

Die experimentellen Arbeiten umfassen den technologischen Ablauf zur Herstellung keramischer Mikrobauerteile sowie den Aufbau keramischer Mikrowärmeübertrager. Zu Beginn steht die Entwicklung, Verarbeitung und Charakterisierung von keramischen Feedstocks auf der Basis verschiedener Al_2O_3 -Pulver und verschiedener Heißgießbinder. Einen weiteren Schwerpunkt stellt die Charakterisierung der mittels Niederdruckspritzguss und mittels Heißgießen hergestellten und anschließend gesinterten Mikrobauerteile dar. Die experimentellen Arbeiten schließen ab mit der Entwicklung der Fügetechnik von Aluminiumoxid-Komponenten zum Aufbau keramischer Mikrowärmeübertrager.

4.1 Verwendete Materialien

Für die Entwicklung der Niederdruckspritzgussmassen wurden die Al_2O_3 -Pulver CT 3000 SG (Alcoa Chemie GmbH, Ludwigshafen, Deutschland), MR 52 (Martinswerk GmbH, Bergheim, Deutschland) und das RC-SP-Pulver (Baikowski Malakoff Inc., Malakoff, TX, USA) eingesetzt. Die Pulver wurden vor ihrer Verwendung charakterisiert und mit den Angaben der Hersteller aus den entsprechenden Datenblättern verglichen.

Das MR 52-Pulver wurde zur weiteren Verarbeitung in einer Planetenkugelmühle 24 Stunden bei 160 U/min in Ethanol gemahlen, im Anschluss getrocknet und gesiebt. Beim Einsatz von vorgemahlenem MR 52-Pulver konnten höhere Feststoffgehalte als mit ungemahlenem MR 52-Pulver eingestellt werden, so dass das MR 52-Pulver bei allen Versuchen im gemahlenden Zustand verwendet wurde. Gemahlene CT 3000 SG-Pulver wurde vergleichbar zum oben beschriebenen MR 52-Pulver vorbehandelt. Aus der Feedstock-Entwicklung (Kapitel 5.2.1) geht jedoch hervor, dass das vorgemahlene CT 3000 SG-Pulver schlechter in den Binder zu dispergieren war als das ungemahlene Pulver, so dass in der Arbeit für die Feedstock-Untersuchungen das CT 3000 SG-Pulver hauptsächlich ungemahlen eingesetzt wurde. Das RC-SP-Pulver wurde im Anlieferzustand weiter verarbeitet.

Die Partikelgrößenanalyse der Al_2O_3 -Pulver erfolgte am Gerät Microtrac X-100 der Firma Grimm Labortechnik. Die Partikelgrößenverteilung wurde für alle Pulver im Anlieferungszustand untersucht sowie für die vorgemahlenen Pulver MR 52 und CT 3000 SG. Dazu wurden die Pulver vor der Messung in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ dispergiert und kurzzeitig mit einer Leistung von 20 W bis 40 W beschallt (Bandelin Sonoplus HD 2200). Die Ergebnisse der Messungen und die Herstellerangaben sind in Tabelle 4.1 gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass die Angaben der Hersteller mit den im Institut gemessenen Werten vergleichbar sind und das Vormahlen der Pulver auf die Partikelgröße keinen Einfluss hat.

Zur Feedstock-Dispergierung wurden zusätzlich zwei unterschiedlich fein gemahlene MR 52-Pulver verwendet, deren ermittelte Partikelgrößenverteilungen ebenfalls in Tabelle 4.1 angegeben sind. Dabei entspricht P4 einer Mahldauer von 1,7 h, während P8 18 h in einer Rührwerkskugelmühle (Fa. Netzsch) gemahlen wurde. Eine deutliche Verkleinerung der Partikelgröße wurde durch das Mahlen beim Pulver P8 erzielt. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass das Verkleinern der Partikelgröße durch die lange Mahldauer mit einem zusätzlichen Abrieb der eingesetzten ZrO_2 -Mahlkugeln verbunden ist.

Tabelle 4.1: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Al_2O_3 -Pulver.

Al_2O_3 -Pulver / Vorbehandlung	Bestimmung	Partikelgröße d_{10} / μm	Partikelgröße d_{50} / μm	Partikelgröße d_{90} / μm
RC-SP	Fa. Baikowski	0,2 (d_{20})	0,36	0,69
RC-SP	eigene	0,37	0,54	0,71
CT 3000 SG	Fa. Alcoa	-	0,7	2,0
CT 3000 SG	eigene	0,43	0,65	0,91
CT 3000 SG (gem.)	eigene	0,45	0,67	0,93
MR 52	Fa. Martinswerk	0,3 – 0,5	0,8 - 1,5	3,0 - 6,0
MR 52	eigene	0,98	1,3	1,9
MR 52 (gem.)	eigene	0,98	1,3	1,8
MR 52 - P4 (gem.)	eigene	0,95	1,18	1,47
MR 52 - P8 (gem.)	eigene	0,36	0,52	0,68

In Abb. 4.1 - Abb. 4.3 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei Ausgangspulver dargestellt. Es wird deutlich, dass die Pulverpartikel keine Kugelform aufweisen, sondern unregelmäßig geformt sind, mitunter auch plättchenförmig. Das MR 52-Pulver weist zum Teil sehr große Primärpartikel von $4 \mu\text{m}$ auf, die allerdings, wie die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zeigt, nicht quantitativ auftreten.

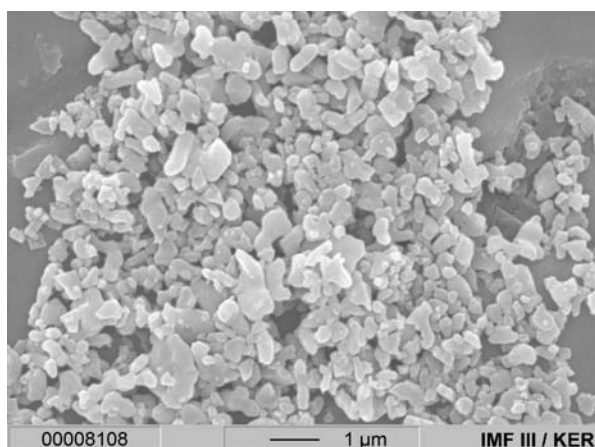


Abb. 4.1: RC-SP-Ausgangspulver.

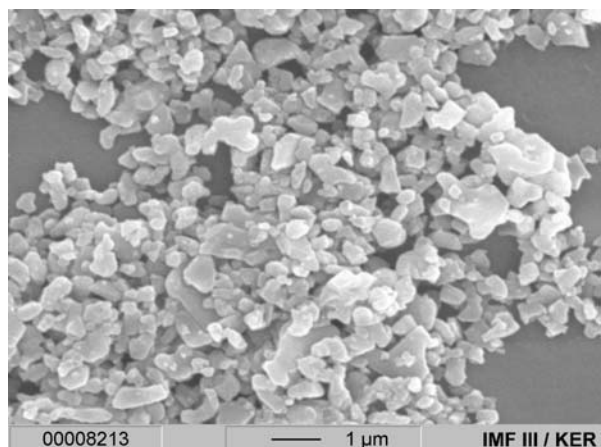


Abb. 4.2: CT 3000 SG-Ausgangspulver.

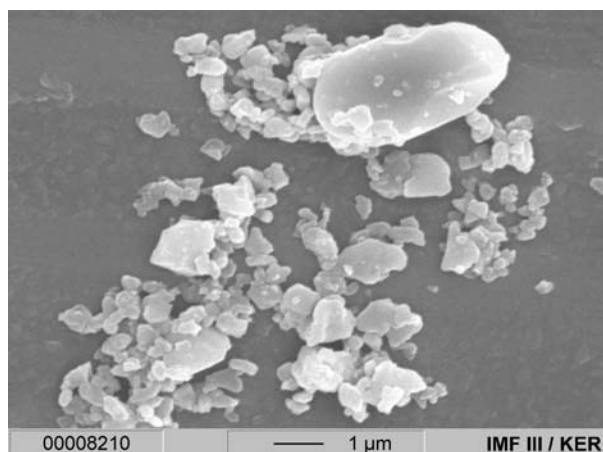


Abb. 4.3: MR 52-Ausgangspulver.

Die spezifische Oberfläche wurde mit Hilfe der BET-Methode am Gerät Flow Sorb II 2300 der Firma micromeritics bestimmt. In Tabelle 4.2 sind die Angaben zur spezifischen Oberfläche der Hersteller den eigenen Ergebnissen gegenübergestellt. Auch hier sind die Angaben der Hersteller mit den im Institut gemessenen Werten vergleichbar. Das Vormahlen der Pulver wirkte sich dabei nur bei dem MR 52-Pulver P8 auf die spezifische Oberfläche aus. Die beiden MR 52-Pulver P4 und P8 wurden aus einer neuen MR 52-Charge entnommen. Dieses Pulver wies im Anlieferzustand eine spezifische Oberfläche von $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. In der vorliegenden Arbeit wurde das MR 52-Pulver aus einer Charge genutzt. Die einzige Ausnahme bilden dabei die beiden MR 52-Pulver P4 und P8, die in einer separaten Pulvermischung verarbeitet wurden.

Tabelle 4.2: Spezifische Oberfläche der verwendeten Al_2O_3 -Pulver.

Al_2O_3 -Pulver / Vorbehandlung	Bestimmung	spez. Oberfläche BET / (m^2/g)
RC-SP	Fa. Baikowski	8,0
RC-SP	eigene	6,6
CT 3000 SG	Fa. Alcoa	6,5 – 8,5
CT 3000 SG	eigene	6,4
CT 3000 SG (gem.)	eigene	6,3
MR 52	Fa. Martinswerk	7,0 – 9,0
MR 52	eigene	6,1
MR 52 (gem.)	eigene	5,9
MR 52 - P4 (gem.)	eigene	5,6
MR 52 - P8 (gem.)	eigene	13,5

In der Feedstock-Entwicklung kamen zwei verschiedene Bindersysteme zum Einsatz. Verwendet wurden dabei ein kommerziell erhältlicher Binder für Niederdruckspritzgussmassen (Siliplast LP65) und ein Gemisch aus Paraffin und der grenzflächenaktiven Substanz Brij 72. In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Binder mit ihrer Zusammensetzung dargestellt.

Tabelle 4.3: Zur Feedstock-Herstellung verwendete Binder.

Binder	Hersteller	Zusammensetzung
Siliplast LP65	Zschimmer & Schwarz, Lahnstein/ Rhein, Deutschland	Paraffin, Emulgator-haltig
Brij 72	Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz	Diethylenglycoloctadecylether
Paraffin	Sasol Wax GmbH, Hamburg, Deutschland	TerHell Paraffin 6403

4.2 Feedstock-Entwicklung

Die im Folgenden beschriebenen Feedstock-Untersuchungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Begonnen wurde mit der Dispergierung von Feedstocks aus allen drei Al_2O_3 -Pulvern mit Siliplast LP65. Dabei wurden Feststoffgehalte zwischen 54,0 und 74,8 Vol.-% eingestellt. Anschließend wurden Feedstocks aus den drei Al_2O_3 -Pulvern mit dem Binder Brij 72/Paraffin mit Feststoffgehalten zwischen 60,0 und 67,0 Vol.-% hergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der entwickelten Heißgießmassen wurden die Ansätze mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% für beide Bindersysteme eingestellt.

Tabelle 4.4: Verarbeitete Stoffsysteme zur Feedstock-Untersuchung.

Al_2O_3 -Pulver	Mischungsverhältnis / Gew.-%	Binder	Feststoffgehalt / Vol.-%
MR 52		Siliplast LP65	65,0; 71,4; 74,8
CT 3000 SG		Siliplast LP65	54,0; 65,0
RC-SP		Siliplast LP65	65,0
MR 52		Brij 72/Paraffin	65,0
CT 3000 SG		Brij 72/Paraffin	62,0; 65,0
RC-SP		Brij 72/Paraffin	60,0; 65,0; 66,0; 67,0
CT 3000 SG / MR 52	50:50	Siliplast LP65	60,0; 65,0
CT 3000 SG / MR 52	50:50	Brij 72/Paraffin	65,0
MR 52 / RC-SP	90:10; 80:20; 73:27	Brij 72/Paraffin	65,0
MR 52 (P4) / MR 52 (P8)	90:10	Brij 72/Paraffin	65,0

Pulvermischungen wurden aus den Pulvern CT 3000 SG und MR 52 mit beiden Bindersystemen im Verhältnis 50:50 Gew.-%, den Pulvern MR 52 und RC-SP mit Brij 72/Paraffin in unterschiedlichen Verhältnissen und ein Feedstock aus unterschiedlich fein gemahlenem MR 52-Pulver (P4 / P8 im Verhältnis 90:10 Gew.-%) ebenfalls mit Brij 72/Paraffin untersucht.

Untersuchungen zur Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens vom Feststoffgehalt erfolgten für Feedstocks aus dem MR 52-Pulver bzw. dem RC-SP-Pulver mit beiden Bindersystemen. In Tabelle 4.5 sind die dafür untersuchten Feedstocks mit Angabe des minimal und maximal untersuchten Feststoffgehaltes ϕ in Vol.-% zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Feedstocks zur Ermittlung der Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt.

Al ₂ O ₃ -Pulver	Binder	ϕ_{\min} / Vol.-%	ϕ_{\max} / Vol.-%
MR 52	Siliplast LP65	55,0	77,5
MR 52	Brij 72/Paraffin	55,0	72,5
RC-SP	Siliplast LP65	55,0	69,0
RC-SP	Brij 72/Paraffin	55,0	67,0

4.2.1 Dispergierung

Für die Plastifizierung wurden anfangs Rührer (Dissolvrührer mit einem Rührerdurchmesser von 42 mm) und später der Labordissolver Dispermat CA 40-C der Firma VMA Getzmann (Abb. 4.4) verwendet.

Zur Dispergierung der Heißgießmassen mit dem Dissolvrührer, der in einem IKA-Rührmotor installiert wurde, musste das Feedstockgefäß im beheizten Wasserbad befestigt werden. Aufgrund der Dissolvrührergröße (42 mm) und der Motorleistung konnten pro Ansatz nur Feedstockmengen aus 100 g bzw. 150 g Ausgangspulver hergestellt werden. Im Vergleich dazu nutzt man beim Labordissolver Dispermat CA 40-C, im Folgenden mit Dissolver bezeichnet, doppelwandige Dispergiergefäße bzw. einwandige Gefäße, die in einer Behälteraufnahme fixiert und über einen Thermostaten beheizt werden. Ein wesentlicher Vorteil liegt in der Möglichkeit, die Versatzmenge nach den Anforderungen auszulegen. D.h., wenn nur geringe Mengen an Feedstock erforderlich sind, wählt man ein kleines Dispergiergefäß mit der entsprechenden Dissolverschleibe, z.B. 250 mL Gefäß mit 50 mm Dissolverschleibe.

Die Dispergierung selbst kann im Dissolver unter Vakuum erfolgen. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem einfachen Dissolvrührer liegt in der stufenlos sehr hoch einstellbaren Drehzahl während der Dispergierung (bis 20.000 U/min bzw. 6.000 U/min unter Vakuum). Das Dispergierergebnis kann im Vergleich zum einfachen Dissolvrührer verbessert werden, wenn man die Geometrie des Arbeitsgefäßes, den Dissolverschleiben-Durchmesser, die Umfangsgeschwindigkeit und den Bodenabstand der Dissolverschleibe sowie die Fließ-

eigenschaften des Mahlgutes aufeinander abstimmt. Das Mahlgut wird in eine rollende, turbulenzfreie Bewegung versetzt, bis keine stehenden Zonen an der Behälterwand mehr vorhanden sind. Dabei bildet sich eine Trombe aus, die auch als "Doughnut-Effekt" bezeichnet wird. Damit die Bildung von Totzonen während der Dispergierung verhindert wird, wird das Mahlgut an der Wandung des Dispergiergefäßes geteilt und tangential nach außen hin beschleunigt. Der untere Teil des Mahlgutes läuft am Boden des Dispergiergefäßes zurück zur Mitte unterhalb der Welle und steigt dann wieder auf, wobei er erneut die Dissolverscheibe trifft. Der zweite Teilstrom bildet die von oben sichtbare Trombe aus (Abb. 4.4) [112].

Die Dispergierung der Aluminiumoxid-Massen erfolgte bei 90°C durch portionsweise Zugabe der temperierten Al_2O_3 -Ausgangspulver in den aufgeschmolzenen Binder. Die Ausgangspulver wurden zuvor drei Stunden bei einer Temperatur von 200°C unter Luft getrocknet. Nach der Zugabe des Al_2O_3 -Ausgangspulvers wurde die Rührerdrehzahl der Dissolverscheibe proportional zur zugegebenen Feststoffmenge erhöht. Nachdem die erforderliche Pulvermenge zur Einstellung des Feststoffgehaltes zugegeben wurde, erfolgte die Dispergierung unter Vakuum beim "Doughnut-Effekt". Für die Formgebung von Bauteilen auf der Niederdruckspritzgussanlage sind größere Gebindemengen erforderlich. Die Ergebnisse werden reproduzierbarer, da man einen größeren Ansatz herstellen kann. Dafür standen Dispergiergefäße bis 1000 mL und Dissolverscheiben bis zu einem Durchmesser von 90 mm zur Verfügung.

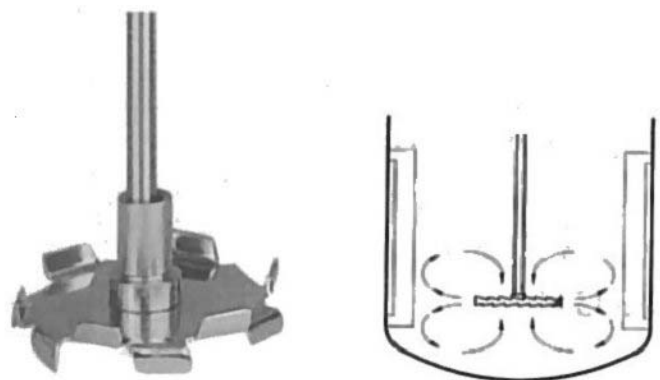


Abb. 4.4: Labordissolver Dispermat CA 40-C der Firma VMA Getzmann, Dissolvrührer und Fließschema während der Dispergierung.

4.2.2 Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Eigenschaften wurden am Rotationsrheometer MCR 300 der Firma Physica mit dem Kegel-Platte-Messsystem CP 25-2 (Kegeldurchmesser 25 mm, Öffnungswinkel 2°) bestimmt. Die Messungen zur Aufnahme der Fließ-, Viskositäts- und Deforma-

tionskurven erfolgten schubspannungsgesteuert bis zu einer Schubspannung von 1000 Pa bzw. 1500 Pa. Die Messwerte wurden pro Messpunkt innerhalb von 2 s bestimmt. Für die Feedstocks erfolgten die Untersuchungen der Rheologieproben in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt bei einer Temperatur von 90°C mit jeweils 3 Messungen. Die Fließgrenze wurde aus der doppellogarithmischen Auftragung der Deformation über der Schubspannung durch Anlegen einer Tangente an den ersten Kurvenabschnitt bestimmt. Die Fließgrenze τ_0 wurde als die Schubspannung definiert, bei der die Deformation um 5% von der Tangente abweicht (Abb. 4.5).

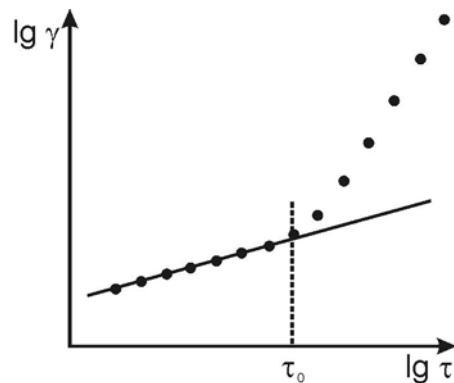


Abb. 4.5: Deformation in Abhängigkeit von der Schubspannung zur Ermittlung der Fließgrenze τ_0 .

Um die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur zu ermitteln, wurden für die Binder und die Al_2O_3 -Feedstocks ein Temperaturprofil mit dem Kegel-Platte-Messsystem CP 25-2 aufgenommen. Dabei erfolgte die Messung bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} . Die Messpunkte wurden kontinuierlich im Temperaturbereich von 100°C bis 64°C für Brij 72/Paraffin bzw. bis 55°C für Siliplast LP65 alle 0,5 min gesetzt. Wiederholungsmessungen der Binder wurden mit dem Kegel-Platte-Messsystem CP 50-2 (Kegeldurchmesser 50 mm, Öffnungswinkel 2°) zur Aufnahme des Temperaturprofils unter den oben genannten Messbedingungen durchgeführt.

Die Messung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit wurde für die Al_2O_3 -Feedstocks ebenfalls mit dem Kegel-Platte-Messsystem CP 25-2 bei einer Temperatur von 90°C aufgenommen. Dabei wurden das Strukturabbau- und das Strukturaufbauverhalten der Massen durch einen Sprungversuch bestimmt. Zuerst erfolgte die Belastung der Probe mit einer Schergeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$ über einen Zeitraum von 40 s, anschließend wurde die Schergeschwindigkeit sprunghaft auf 100 s^{-1} erhöht und nach 40 s wieder auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ reduziert. Die Messpunktaufnahme erfolgte alle 2 s.

4.3 Formgebung

Die experimentellen Arbeiten zur Formgebung umfassen die innerhalb der Rapid-Prototyping-Prozesskette eingesetzten Verfahren und Arbeitsschritte zur Herstellung von Mikro-

bauteilen (Abb. 4.6) sowie zur Herstellung von Mikrowärmeübertragern zusätzlich das Fügen von Grünbauteilen und von gesinterten Bauteilen.

Innerhalb der Kette wurde die Stereolithographie zur Erzeugung von Urmodellen eingesetzt, die zur Abformung von Negativwerkzeugen aus Silikon dienen. Zur Formgebung mittels Heißgießen und Niederdruckspritzgießen wurden die Silikonformen für die Abformung von Grünbauteilen eingesetzt, die im Anschluss entbindert und gesintert wurden.

Für die Herstellung der Mikrowärmeübertrager wurden verschiedene Wege evaluiert. Das umfasste das Fügen von Grünbauteilen durch verschiedene Methoden, die im Anschluss als Bauteil entbindert und gesintert wurden, sowie das Fügen von bereits entbinderten und gesinterten Teilen.

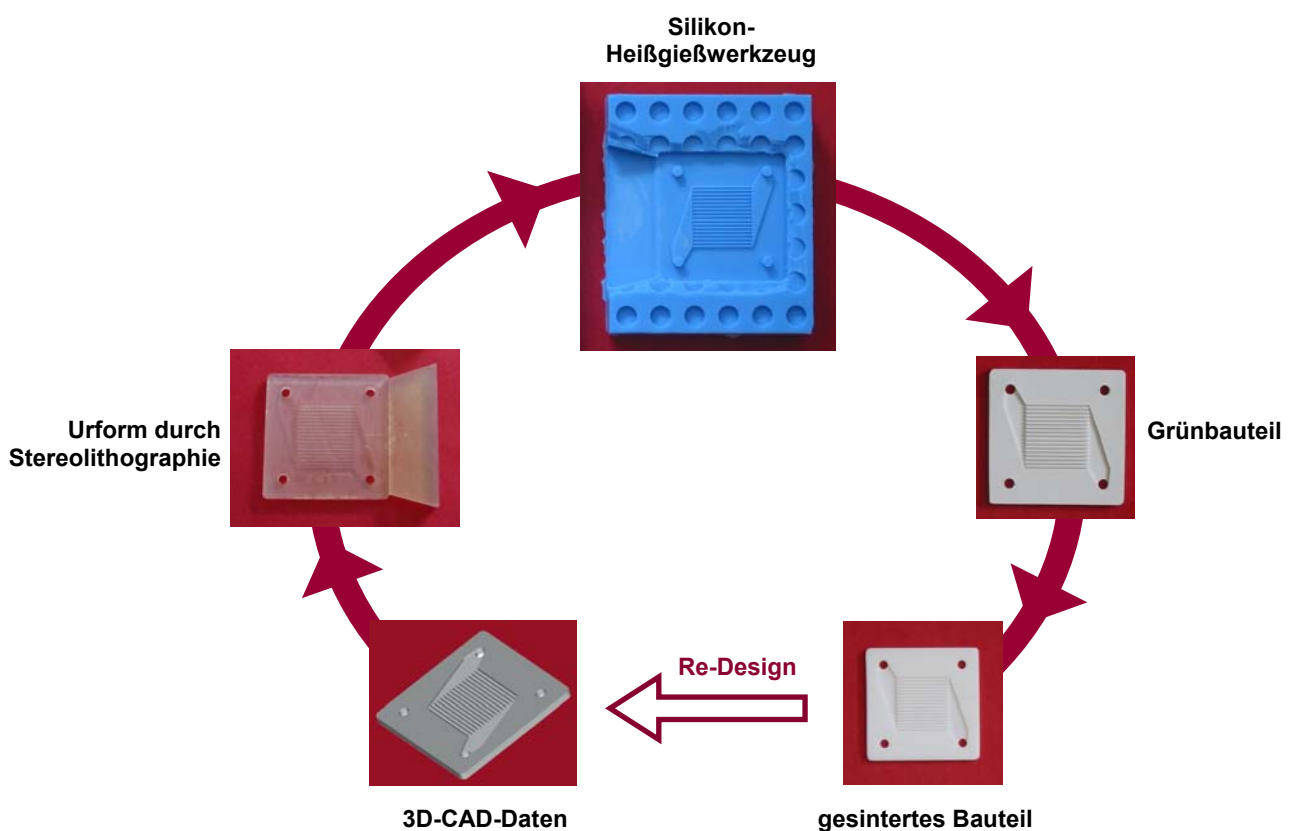


Abb. 4.6: Eingesetzte Rapid-Prototyping-Prozesskette zur Herstellung von Mikrobau-teilen.

4.3.1 Herstellung der Urmodelle

In einem ersten Schritt der Rapid-Prototyping-Prozesskette wurden von den Mikrobau-teilen und den Mikrowärmeübertrager-Komponenten 3D-CAD-Modelle angefertigt. Dabei wurde in den Modellen die in der Keramik zu erwartende Schwindung bereits berücksichtigt. Mit diesen Daten wurden die polymeren Urmodelle im Institut für Mikroverfahrenstechnik auf der

Stereolithographieanlage FS-Realizer der Fa. Fockele & Schwarz erstellt. Ausgehend von den Daten der 3D-CAD-Modelle wurde über einen Laser flüssiges Monomer schichtweise belichtet und dadurch polymerisiert. Die polymerisierte Schicht wurde danach im flüssigen Monomerbad abgesenkt und nachfolgend erneut belichtet. Dieser Vorgang wurde bis zum Aufbau des dreidimensionalen Urmodells aus Polymer wiederholt. Die Herstellung der Epoxid-Urmodelle erfolgte auf der Anlage in 100 µm-Schritten.

4.3.2 Herstellung der Negativwerkzeuge

Aus den Urmodellen wurden mittels Abformtechnik Kunststoffformen aus Silikon gefertigt. Zum Einsatz kamen zwei additionsvernetzende Systeme Elastosil M4670, Wacker und Neukasil RTV 20, Altropol. Beide Formmassen sind vergleichbar bezüglich ihrer Eigenschaften wie Flexibilität (Shore-Härte), Viskosität, Temperaturbeständigkeit, Abformgenauigkeit und einer sehr geringen Schrumpfung von 0,05% bis 0,2%. Die erzeugten Formen dienen als Negativwerkzeuge für die Formgebung der Keramik mittels Heißgießen und Niederdruck-spritzgießen. Der Aufbau einer Negativform erfolgte in mehreren Arbeitsschritten, um eine geschlossene Silikonform zu erhalten. Dabei wurde zuerst nur eine Seite der Urmodelle eingegossen. Nach dem Aushärten des Silikons wurde die Trennfläche der später geschlossenen Form mit einem Trennmittel bestrichen, bevor das Urmodell vollständig umgossen wurde. Das Trennmittel wurde durch Lösen von 1g Paraffin (Sasol Wax GmbH, Deutschland) in 20 mL Waschbenzin (Shell AG, Deutschland) hergestellt. Der Aufbau der Form durch zweimaliges Gießen und Beschichten mit Trennmittel verhindert beim Auseinanderbau der Silikonform ein Zerstören der Urform. Damit die Urmodelle blasenfrei abgeformt werden konnten, wurde das Zweikomponenten-Gemisch nach dem Mischen im Exsikkator und nach dem Füllen der Form entlüftet.

Gegenüber dem größeren Zeit- und Materialaufwand zur Erzeugung einer zweiteiligen Form steht der Vorteil, Bauteile auch bezüglich ihrer Außenabmaße originalgetreu abformen zu können, vergleichbar zu zweiseitig geprägten Münzen. Dabei wurde das Modell zusätzlich mit einem Anguss ausgelegt, so dass im Anschluss die Formgebung der Keramik über den Anguss in der Silikonform erfolgt. Für den Einsatz als Werkzeug auf der Niederdruckspritzgussanlage erweist sich ein mehrteiliger Formenaufbau für die Formgebung und das Entformen des Grünkörpers ebenfalls als vorteilhaft. Dabei wird die Silikonform nach außen durch einen Metallrahmen stabilisiert.

Die Silikonformen sind für die Formgebung mehrfach verwendbar. Abnutzungserscheinungen treten bei der Abformung von integrierten Mikrostrukturen z.B. in der Mikrowärmeübertragerplatte auf. Die Mediendurchgangsbohrungen im Urmodell sind im Negativ als freistehende Säulen abgebildet, die nach häufiger Abformung abreißen. Eine originalgetreue Abformung der Urmodelle ist mit beiden Silikonen bis zu Strukturdetails von 10 µm bis 20 µm möglich. Auch die Urmodelle konnten zur Herstellung von Silikonformen mehrfach verwendet werden. Die heißgegossene Grünkeramik lässt sich nach Erkalten des Feedstocks ohne Zeichen von Oberflächenhaftung gut aus den Negativformen entfernen.

Schwierigkeiten traten bei der Abformung von Urmodellen auf, wenn zu lang gelagerte Polymere auf der Stereolithographieanlage eingesetzt wurden. Dabei kam es beim Entformen der Silikonformen zum Abreißen der Mikrostrukturen im Silikon, so dass die Formen

unbrauchbar wurden. Zudem waren diese Urmodelle sehr spröde, so dass sie häufig beim Entformen zerbrachen.

4.3.3 Heißgießen und Niederdruckspritzguss

Beim Heißgießen wurden die auf 90°C vorgewärmten Negativformen manuell mit dem ebenfalls auf 90°C temperierten Feedstock gefüllt und zur Minimierung von Lufteinschlüssen unter Vakuum in einem beheizbaren Werkzeug gerüttelt. Nach dem Abkühlen des Keramikschlickers wurden die Bauteile entformt. Der Anguss wurde im Anschluss daran vom Bauteil entfernt.

Zur Formgebung auf der Niederdruckspritzgussanlage GOCERAM GC-MPIM-2-MA-X (Abb. 4.7) wurden die Negativformen bei Raumtemperatur eingesetzt. Dabei wurde der Feedstock bei einer Temperatur von 80°C mit einem Druck von 0,1 MPa in das Werkzeug gespritzt. Hier bestand die Möglichkeit, das Werkzeug während der Formgebung zu evakuieren. Die Abkühlzeit der Negativformen verringerte sich im Vergleich zum Heißgießen deutlich, dabei musste aber die Probendicke der heißgegossenen Bauteile berücksichtigt werden, damit ein Verzug der Grünbauteile durch ein zu zeitiges Entformen ausgeschlossen werden konnte. Der Anguss der Bauteile wurde dann vergleichbar zum Heißgießen entfernt.



Abb. 4.7: GOCERAM-Niederdruckspritzgussanlage.

4.3.4 Entbindern und Sintern

Das Bindemittel wurde thermisch durch schrittweise Erhöhung der Umgebungstemperatur auf 400°C bzw. 500°C entfernt. Die unterschiedliche Endtemperatur ist abhängig vom eingesetzten Bindersystem. Während beim Siliplast LP65 bei 400°C nur noch ein erforderlicher Restbindergehalt zum Umbetten der Braunlinge vorhanden ist, weist der Binder

Brij 72/Paraffin vergleichbare Restbindergehalte erst bei 500°C auf. Zum Entbindern wurden die Grünkörper auf poröse, saugfähige Al₂O₃-Platten mit Fließabdeckung gesetzt und in einem Kammerofen mit Luftumwälzung ausgeheizt. Die Aufheizraten und Haltezeiten sind dabei stark abhängig vom verwendeten Binder und von der Geometrie der Bauteile. Die Binder wurden thermogravimetrisch (Netzsch STA 449C) untersucht, um die Entbinderregime festzulegen. Die TG-Kurven sind im Anhang B dargestellt.

Das Entbinderregime für Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 wurde im Laufe der Arbeiten weiterentwickelt. Dabei wiesen die Bauteile beim Entbindern neben einer Geometrieabhängigkeit auch eine Abhängigkeit vom enthaltenen Feststoffgehalt auf, so dass ein Programm entwickelt wurde, um die Bauteile gleichzeitig entbindern zu können (Tabelle 4.6). Mikrokomponenten auf der Basis von Siliplast LP65 wurden langsamer als Mikrokomponenten auf der Basis von Brij 72/Paraffin entbindert, damit die Bauteile während der Entbinderung nicht zerlaufen oder einfallen. Das Entbinderregime konnte für einzelne Mikrokomponenten und Mikrowärmeübertrager-Kanalplatten auf der Basis von Brij 72/Paraffin deutlich schneller gewählt werden, als für komplexe Bauteile, wie z.B. den gesamten grüngefügteten Mikrowärmeübertrager. Dieser wurde langsamer entwachst, um Risse zu vermeiden. Die Entbinderregime in Abhängigkeit vom Binder und von der Geometrie sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Entbinderbedingungen der eingesetzten Materialien.

Material / Bauteil		Heizrate / (K/min)	Temperatur / °C	Haltezeit / min
Feedstocks mit Siliplast LP65 (unabhängig von Geometrie)	1.	0,2	140	30
	2.	0,2	400	30
Feedstocks mit Brij 72/Paraffin (Einzelbauteile)	1.	0,5	180	150
	2.	0,5	250	150
	3.	0,75	500	10
Feedstocks mit Brij 72/Paraffin (Wärmeübertrager)	1.	0,25	180	150
	2.	0,25	250	150
	3.	0,5	500	10

Nach dem Entbindern wurden die Braunlinge auf Sinterunterlagen aus Al₂O₃ umgebettet und in Abhängigkeit vom eingesetzten Pulver bzw. der Bauteilgeometrie in einem Hochtemperaturkammerofen an Luft gesintert. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Materialverdichtung von der Sintertemperatur, so dass die Bauteile bei einer Temperatur von 1600°C bzw. 1700°C eine Stunde gesintert wurden. Das RC-SP-Pulver wurde zusätzlich bei 1550°C (Herstellerangabe) gesintert. Weiterführende Untersuchungen im Dilatometer (Netzsch DIL 402C) bestätigten für die zu sinternden Bauteile auf der Basis vom RC-SP-Pulver die Ergebnisse der Dichtebestimmung (Kapitel 4.3.5), während für die Pulvermischungen MR 52 und RC-SP keine optimale Sintertemperatur ermittelt werden konnte, da das Dilatometer nur bis 1650°C ausgelegt ist und zum Vergleich eine Sintertemperatur von 1700°C optimal gewesen wäre. Die Dilatometeruntersuchungen für die Pulvermischungen bis 1620°C und

1640°C bestätigten aber bereits vorliegende Ergebnisse, so dass hier keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die Aufheizraten wurden in Abhängigkeit von der Bauteilgröße gewählt. Eine Ausnahme bildet die Sinterung der CT 3000 SG-Proben, die mit einer Aufheizrate von 3 K/min gesintert wurden. Die Sinterregime in Abhängigkeit vom Pulver und der Bauteilgeometrie sind in Tabelle 4.7 gegenübergestellt.

Tabelle 4.7: Sinterbedingungen der eingesetzten Materialien.

Material / Bauteil	Heizrate / (K/min)	Temperatur / °C	Haltezeit / h
MR 52 Einzelbauteile	10,0	1600 bzw. 1700	1
MR 52 Wärmeübertrager	5,0	1600 bzw. 1700	1
CT 3000 SG	3,0	1600 bzw. 1700	2
RC-SP	5,0	1550 bzw. 1600 bzw. 1700	1
MR 52 / RC-SP Pulvermischung	5,0	1550 bzw. 1600 bzw. 1700	1
MR 52 / MR 52 Pulvermischung	5,0	1600 bzw. 1700	1

4.3.5 Charakterisierung der gesinterten Mikrokomponenten

Die Charakterisierung der gesinterten Keramik erfolgte durch Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode, mittels Rasterelektronenmikroskopie (Jeol JSM6400), Lichtmikroskopie (Leica Aristomet) und Quecksilber-Porosimetrie (Pascal 140 und 440 der Fa. Porotec) sowie durch die Ermittlung der linearen Schwindungswerte mittels Messuhr und Messschieber.

Nach dem Auftriebsverfahren (Archimedes-Prinzip) wurden die offenen Porositäten der gesinterten Werkstoffe (die von außen zugänglichen Poren) und die Dichten gemäß der DIN-Normen [113] - [114] ermittelt. Dazu wurden die Messgrößen Trockenmasse der Probe (m_{trocken}), Auftriebsgewicht der im Wasser eingetauchten Probe (m_{Auftrieb}) sowie die Masse der wassergesättigten Probe (m_{feucht}) ermittelt. Die Dichte des Wassers ist eine Funktion der Temperatur und in der DIN-Norm tabelliert. Die Dichte der Probe ergibt sich aus (Gl. 4.1) und die offene Porosität der Probe aus (Gl. 4.2). Mit der ermittelten Dichte wurde bei bekannter theoretischer Dichte die relative Dichte bestimmt.

$$\rho = (m_{\text{trocken}} / (m_{\text{feucht}} - m_{\text{Auftrieb}})) \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$P_{\text{offen}} = (m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}) / (m_{\text{feucht}} - m_{\text{Auftrieb}}) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

4.3.6 Fügen keramischer Komponenten

Die in der Literatur beschriebenen Methoden für das Fügen dichter Verbindungen sind z.B. die thermische Verdichtung über Laminieren von Grünfolien, das Diffusionskleben, Verbrennungsreaktionen, Fügen unter Einsatz von Glasloten oder metallischer Aktivlote und das Kleben. WANG und ALDINGER führten das Grünfügen mittels einer Paste durch, die aus einer wässrigen Aluminiumoxidsuspension mit gelöster Gelatine besteht [115]. Dabei weist die Paste das gleiche Pulver wie die zu fügenden Ausgangsteile auf. Die Bildung von Spannungen beim Sintern, wie sie bei anderen Fügetechniken beobachtet wurden, konnte dabei ausgeschlossen werden. Das Gefüge der Fügenschicht ist mit dem der Ausgangsmaterialien vergleichbar. Ebenso beschreiben BESSHI et al. das Fügen von Grünteilen mit Hilfe niedrigschmelzender Wachse, um komplex geformte keramische Teile zu erhalten [116]. Im Vergleich zur thermischen Verdichtung bei Temperaturen von 80°C und Drücken bis 30 MPa [77] beschreibt ROOSEN eine Kaltverdichtungstechnik zum Fügen von Grünfolien [117]. Gefügt wurden Grünfolien mit Hilfe von Fügefolien bei Raumtemperatur und unter sehr niedrigem Druck. Abgesehen vom nachteiligen Zwischenschritt des Klebens zeichnet sich diese Technik durch reduzierte Deformationen aus und bietet gute Entwicklungsmöglichkeiten zum Fügen komplexer dreidimensional strukturierter Teile. Um Kanalstrukturen in einem mehrschichtigen Keramikbauteil zu integrieren, wurden von ROSQVIST und JOHANSSON strukturierte Grünfolien geschnitten und unter Verwendung eines Folienklebers unter Druck laminiert [118].

MENZLER et al. nutzten zum gasdichten Fügen von Aluminiumoxid-Komponenten ein Composit-Glaslot der Firma Schott, Landshut und einen Werkstoff auf der Basis keramischer Rohstoffe [119]. In Untersuchungen zeigte sich, dass die Fügmaterialien gasdicht und temperaturbeständig bis 1000°C sind. Die Verarbeitung des kommerziellen Glaspulvers erfolgte in Pastentechnik. Das Lötverhalten wurde dabei durch eine Verminderung des Feinanteils im Glaspulver deutlich verbessert [120]. MENZLER et al. wiesen darauf hin, dass das Composit-Glaslot prinzipiell zur Fügung geeignet ist, aber in seinen Eigenschaften eine starke Chargenabhängigkeit aufweist, so dass eine Reproduzierbarkeit nur eingeschränkt gegeben ist. Der zweite Fügwerkstoff bestand aus einer teilkristallinen Masse auf der Basis keramischer Rohstoffe mit einer Zusammensetzung aus $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ [121]. Der Ausdehnungskoeffizient wurde an den Fügwerkstoff Aluminiumoxid angepasst. Untersuchungen zeigten, dass der Werkstoff bis zu einer Einsatztemperatur von 1000°C gasdicht, mechanisch stabil, thermisch beständig und weitgehend chemisch inert war.

Um keramische Bauteile zu fügen, existieren in der Literatur bereits einige Lösungsansätze, die zumeist auf Beschichtung oder Lamination der zu fügenden Materialien zurückzuführen sind, wobei neben dem Fügen gleicher keramischer Werkstoffe auch das Fügen von unterschiedlichen keramischen Materialien [122] gezeigt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Fügeverfahren für Grünbauteile und gesinterte Bauteile entwickelt. Dabei wurden Grünbauteile auf der Basis niedrigschmelzender Paraffine durch Warmfügen unterhalb der Schmelztemperatur vom Binder Brij 72/Paraffin gefügt. Zusätzlich wurde das Grünfügen mit Hilfe von Lösungsmitteln und einer Siebdruckpaste untersucht. Das Fügen von gesinterten Bauteilen erfolgte mit Hilfe von Glaslot. Dabei konnte auf

Erfahrungen von MENZLER et al. zum Fügen von Al_2O_3 -Röhrchen an einen keramischen Mikroreaktor aufgebaut werden [119] - [120].

Für die Grünbauteile auf der Basis von Brij 72/Paraffin wurde folgende Grünfügemethode entwickelt. Es wurden die Grünbauteile in der zu fügenden Reihenfolge in ein Kunststoffgerüst gestapelt und im Trockenschrank auf eine Temperatur von 63°C erwärmt und ca. 30 min. bei 63°C gehalten. Dabei war die Aufwärmzeit der Grünbauteile abhängig von der Anzahl der zu fügenden Teile. D.h., je größer die Anzahl der zu fügenden Teile war, desto länger brauchte der Stapel bis alle Grünbauteile eine Temperatur von 63°C aufwiesen. Durch Einbau der Grünbauteile in ein Gerüst sollte ein Verrutschen der zu fügenden Teile gegeneinander beim folgenden Druckaufbau verhindert werden. Der Wärmeübertragerstapel wurde mit einem Metallgewicht von 800 g beschwert. Zwischen Metallgewicht und Wärmeübertrager-Deckplatte wurde eine Folie gelegt, um ein Anschmelzen der Grünkeramik zu verhindern. Durch einen zusätzlichen Druckaufbau von insgesamt 8 kg, welcher 30 s gehalten wurde, wurden die Teile am Schmelzpunkt des Feedstocks miteinander verbunden. Im Anschluss wurde der Wärmeübertragerblock im Trockenschrank auf 25°C abgekühlt und erst nach dem Erkalten entnommen und aus dem Gerüst ausgebaut. Der Vorgang wurde wiederholt, wenn noch nicht alle Teile gefügt waren. Die oben beschriebene Grünfügemethode wurde zusätzlich durch Beschichten der Grünbauteile mit Waschbenzin durchgeführt.

Die gefügten Wärmeübertrager wurden im Anschluss nach dem in Kapitel 4.3.4 aufgezeigten Regime entbindert. Hier zeigten die Arbeiten, dass es erforderlich ist, den Wärmeübertrager in ein weiteres Gerüst einzupassen, damit die Teile im Entbinderungssofen nicht verrutschen. Ein Ventilator sorgt im Ofeninneren für den Abtransport der gasförmigen Binderbestandteile. Allerdings führte die so erzeugte Umluft im Ofeninneren zum Vibrieren der Ofeneinlagen und damit zum Vibrieren des Rostes, auf den das Gerüst mit dem zu entbindernden Wärmeübertrager gestellt wurde. Für das Gerüst wurde deshalb eine poröse Grundplatte, auf der sonst die Teile entbindert werden, mit einer Fliessabdeckung genutzt und Aluminiumoxidröhrchen so in die Platte eingelassen, dass sie als Begrenzung ein Quadrat in der Größe des Mikrowärmeübertragers ergaben.

Das Grünfügen von Wärmeübertragerbauteilen aus MR 52 auf der Basis von Brij 72/Paraffin wurde zusätzlich mit Siebdruckpaste durchgeführt. Die Siebdruckpaste wurde durch Mischen von Terpeneol (Lösungsmittel), Ethylcellulose (Bindemittel) und 35 Vol.-% MR 52-Pulver hergestellt [123]. Die Unterseiten der Wärmeübertragerteile wurden mit Siebdruckpaste bestrichen und dann in das bereits oben beschriebene Gerüst gestapelt. Der Wärmeübertragerstapel wurde nach dem Beschichten eine Stunde bei Raumtemperatur getrocknet und im Anschluss entbindert und gesintert. Dabei wurden die mittels Siebdruck beschichteten Wärmeübertrager mit einer Aufheizrate von 2 K/min bei 1700°C eine Stunde gesintert und ebenfalls mit 2 K/min auf 25°C abgekühlt, um Rissbildung im Wärmeübertrager durch zu schnelles Aufheizen oder Abkühlen ausschließen zu können.

Für das Fügen von gesinterten Teilen über Glaslot bzw. Siebdruckpaste wurden die Wärmeübertrager-Bauteile planparallel nachgeschliffen. Für das Glaslot wurde das Glaspulver G018-105 der Firma Schott, Landshut verwendet. Die Verarbeitung des kommerziellen Glaspulvers erfolgte wie von MENZLER et al. beschrieben in Pastentechnik [119]. Dabei wurde bei der Pastenpräparation ebenfalls der Feinanteil im Glaspulver durch Sedimentation ver-

mindert. Das verwendete Glas setzt sich aus Bestandteilen des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ zusammen [120]. Für das Glaspulver wurde im Anlieferungszustand und nach Sedimentieren die Partikelgröße (Microtrac X-100, Fa. Grimm Labortechnik) bestimmt. Der d_{50} -Wert des Glaspulvers wurde durch die Sedimentierversuche von $30,7\ \mu\text{m}$ auf $47,1\ \mu\text{m}$ erhöht. Aus dem Glaspulver wurde eine wässrige Suspension hergestellt, mit der die zu fügenden Teile auf der Unterseite beschichtet wurden. Anschließend wurden diese in entsprechender Reihenfolge in ein Gerüst eingebaut, damit der Wärmeübertragerstapel im Sinterofen nicht verrutscht. Zum Sintern wurde ein weiteres Gerüst gebaut, in dem vergleichbar zum Entbindergerüst in eine Sinterunterlage vier Röhrrchen eingelassen wurden. Vor dem Keramisieren der glaslotgefügten Wärmeübertrager erfolgte eine Trocknungszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur. Die mit Glaslot gefügten Teile wurden nach dem in Tabelle 4.8 angegebenen Regime gesintert.

Tabelle 4.8: Sinterbedingungen für glaslotgefügte Keramikbauteile.

Heizrate / (K/min)	Temperatur / °C	Haltezeit / h
1,0	350	0,5
2,0	1300	1
3,0	25	

Weitere Untersuchungen zum Fügen von gesinterten Bauteilen erfolgten mit der bereits oben beschriebenen Siebdruckpaste. Dabei wurde die Antrocknungszeit der Paste vor dem Sintern variiert. Die mittels Siebdruckpaste gefügten Komponenten wurden ebenfalls beim anschließenden Sintern durch eine äußere Fixierung am Verrutschen gehindert. Gesintert wurden die Bauteile mit einer Aufheizrate von $2\ \text{K/min}$ bei 1700°C für eine Stunde und mit $2\ \text{K/min}$ auf 25°C abgekühlt.

Die Charakterisierung der Fügeschichten und das Ausmessen der Fügeschichtdicken erfolgten durch Lichtmikroskopie (Leica Aristomet) mit integriertem Messprogramm (Diskus).

5 Ergebnisse und Diskussion

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von thermoplastischen Massen für die Formgebung keramischer Mikrobauteile und zum Aufbau von keramischen Mikrowärmeübertragern. Im Speziellen wurde der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung und dessen Aufbereitung auf die Feedstock-Eigenschaften von Al_2O_3 -Mikrobauteilen untersucht.

Zum Einsatz kamen drei verschiedene Aluminiumoxid-Pulver, Mischungen dieser Pulver und zwei verschiedene Bindersysteme. Für die Verarbeitung mittels Heißgießen und Niederdruckspritzguss müssen die Feedstocks fließfähig und agglomeratfrei sein und dürfen während der gesamten Verarbeitungszeit keinen Entmischungen unterliegen. Zudem müssen die Feedstocks eine ausreichende mechanische Festigkeit für die spätere Entformung der Grünbauteile aufweisen.

Im Folgenden wird das rheologische Verhalten der hergestellten Feedstocks sowie die Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt und der Partikelgröße für vier verschiedene Aluminiumoxid-Systeme untersucht und anhand von mathematischen Modellfunktionen diskutiert. Des Weiteren wird auf die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Feedstock-Viskosität eingegangen.

Die rheologisch untersuchten Feedstocks wurden zur Formgebung von Mikrobauteilen mittels Heißgießen und Niederdruckspritzguss eingesetzt. Die im Anschluss entbinderten und gesinterten Bauteile wurden im Hinblick auf ihre Abformbarkeit, Materialverdichtung, lineare Schwindung und Gefügeanalyse untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse werden im Anschluss an die rheologischen Charakterisierungen beschrieben.

Neben der Herstellung filigraner Strukturen lag in der vorliegenden Arbeit ein weiterer Schwerpunkt in der Entwicklung von Fügetechniken zum Aufbau komplexer mikrofluidischer Keramikbauteile. Neben den Ergebnissen zur Entwicklung von Fügetechniken auf der Basis von Grünbauteilen und gesinterten Strukturen werden am Ende dieses Kapitels die Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der aufgebauten Mikrowärmeübertrager dargestellt und bewertet.

5.1 Rheologische Eigenschaften der Feedstocks

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung und deren Aufbereitung auf die rheologischen Feedstock-Eigenschaften beschrieben. Dabei werden die rheologischen Eigenschaften der Feedstocks vom eingesetzten Aluminiumoxid-Pulver und vom Binder beeinflusst. Neben der Darstellung des Fließverhaltens dieser Feedstocks werden die Fließgrenzenbestimmung, die Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt und der Partikelgröße sowie deren Temperatur- und Zeitabhängigkeit diskutiert.

Ziel der Dispergierung und Formgebung von Feedstocks war es, Feedstocks mit hohem Feststoffgehalt und einer ausgeprägten Fließgrenze zu entwickeln. Hohe Feststoffgehalte im Feedstock führen zu einer minimierten Schwindung in den gesinterten Mikrobauteilen, während sich eine hohe Fließgrenze im Feedstock positiv auf die Entbinderstabilität der

fragilen Mikrobauteile auswirkt und das Grünfügen keramischer Mikrowärmeübertrager-Komponenten und ein anschließendes Entbindern der gefügten Mikrowärmeübertrager erst ermöglicht.

Neben den Anforderungen an die zu entwickelnden Feedstocks im Hinblick auf eine ausgeprägte Fließgrenze und einen hohen Feststoffgehalt müssen die Ansätze aber auch ein solches Fließverhalten aufweisen, dass filigrane Strukturen in den herzustellenden Mikrobau-teilen optimal abgeformt werden.

Ziel der Dispergierung von Pulvermischungen war es, durch unterschiedliche Pulveranteile im Feedstock die Dichte der gesinterten Bauteile zu erhöhen und eine ausgeprägte Fließgrenze im Feedstock zu erhalten. Dabei wurden die beiden Ausgangspulver MR 52 und RC-SP gewählt, die die größte Differenz in der Partikelgröße zueinander aufweisen. Begonnen wurde mit einer Mischung der beiden Pulver bestehend aus 73% großen und 27% kleinen Pulverpartikeln, wie sie sich theoretisch bei einer optimalen Kugelpackung ergeben.

Neben der Reproduzierbarkeit rheologischer Ergebnisse von Feedstocks, die durch verschiedene Dispergiersysteme hergestellt wurden, wurde die Wiederholbarkeit rheologischer Messergebnisse bei Einsatz der gleichen Dispergiertechnik untersucht.

Die in der Arbeit angegebenen Viskositätswerte beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf eine für das Heißgießen typische Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} .

5.1.1 Feedstocks mit Siliplast LP65

Für die Feedstock-Optimierung wurden die drei Al_2O_3 -Pulver RC-SP, CT 3000 SG und MR 52 mit dem Binder Siliplast LP65 untersucht. Die Ergebnisse der Feedstock-Charakterisierung mit dem jeweils höchsten noch durch Heißgießen verarbeitbaren Feststoffgehalt werden den Ergebnissen bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% in diesem Kapitel gegenübergestellt. In Tabelle 5.1 sind die Feedstocks mit ihren Pulvereigenschaften d_{50} -Wert, spezifische Oberfläche, dem maximal verarbeitbaren Feststoffgehalt und der Viskosität zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Charakterisierung der Feedstocks mit Siliplast LP65.

Pulver	RC-SP	CT 3000 SG	MR 52
$d_{50} / \mu\text{m}$	0,54	0,73	1,30
spezifische Oberfläche / (m^2/g)	6,6	6,4	5,9
Feststoffgehalt / Vol.-%	65,0	65,0	74,8
Viskosität / Pa s	6,6	4,2	3,7

Die beiden Pulver RC-SP und CT 3000 SG wurden jeweils mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% und das MR 52-Pulver mit 74,8 Vol.-% im Feedstock dispergiert. Die Plastifizierung wurde im Dissolver der Firma VMA-Getzmann durchgeführt. Ein Vergleich der

Viskositätskurven in Abb. 5.1 zeigt, dass alle drei Feedstocks strukturviskoses Fließverhalten mit Viskositäten zwischen 3,7 Pa s (MR 52-Feedstock) und 6,6 Pa s (RC-SP-Feedstock) aufweisen. Durch Verwendung eines größeren Ausgangspulvers zeigt der MR 52-Feedstock bei höherem Feststoffgehalt ein dem CT 3000 SG-Feedstock vergleichbares Fließverhalten.

Die Darstellung der Viskositätskurven wurde bewusst gewählt, um den Viskositätsunterschied der einzelnen Feedstocks bei der Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} besser zu verdeutlichen. Im Unterschied dazu sind in den folgenden Abbildungen die Fließkurven der Feedstocks dargestellt, die die vollständig gemessenen Kurvenverläufe berücksichtigen.

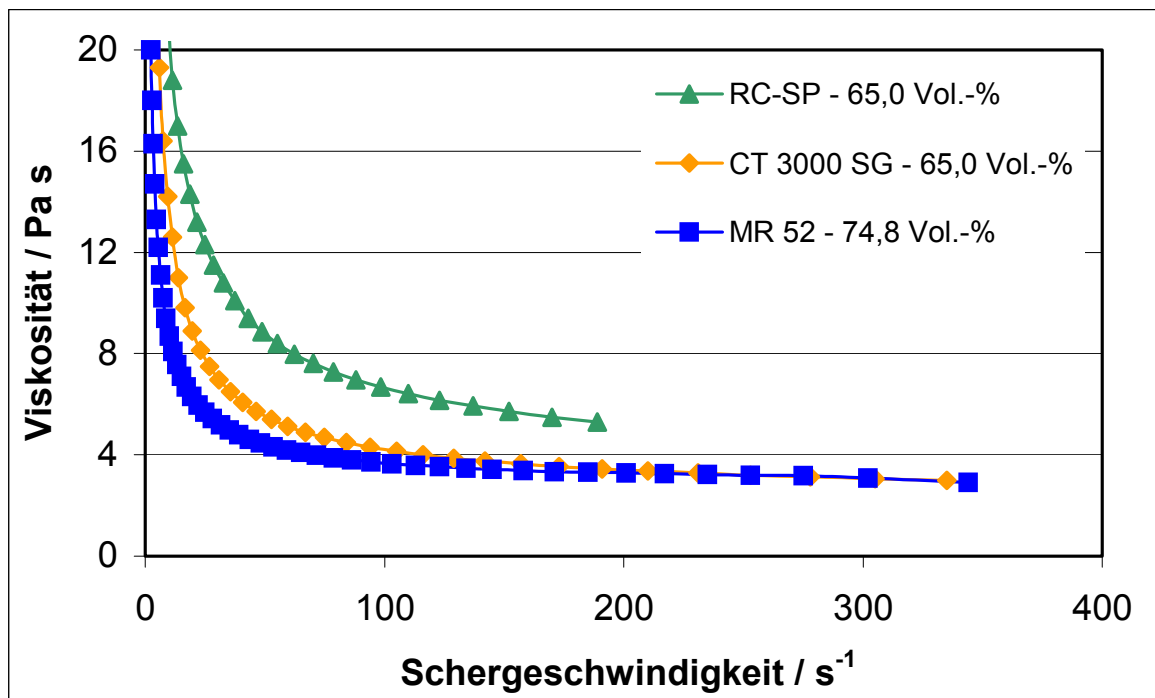


Abb. 5.1: Viskositätskurven der Al_2O_3 -Ansätze mit Siliplast LP65.

Weiterhin wurden mit dem Binder Siliplast LP65 Feedstocks aus den drei Al_2O_3 -Pulvern, einer Pulvermischung MR 52 mit CT 3000 SG im Verhältnis 50:50 Gew.-% und einem vorge-mahlten CT 3000 SG-Pulver mit Feststoffgehalten zwischen 54,0 und 74,8 Vol.-% untersucht. Um die hergestellten Massen besser vergleichen zu können, sind nur die Ansätze bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% in Abb. 5.2 zusammengefasst. Außer dem RC-SP-Feedstock, der im Dissolver dispergiert wurde, sind die anderen Ansätze mit dem Rührer homogenisiert wurden.

Der Feedstock mit dem größten in der Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Pulver MR 52 weist mit $1,3 \text{ Pa s}$ die niedrigste Viskosität auf. Bei niedrigen Scherraten verhält er sich strukturviskos, jedoch ab einer Scherrate von ca. 200 s^{-1} zeigt er durch eine leichte Zunahme in der Viskosität ein anomales Fließverhalten. Bei der rheologischen Messung niedrigviskoser Feedstocks können bei hohen Scherraten Turbulenzen in der Scherströmung auftreten. Diese zeigen einen Kurvenanstieg in der Viskositätskurve an und täuschen damit scherverdickendes Verhalten vor. Treten Turbulenzen in der Scherströmung auf, nimmt der Fließwiderstand der Messprobe aufgrund von Sekundärströmungen zu.

Für das Heißgießen sind Scherraten von 100 s^{-1} typisch, so dass die rheologisch gemessene Scherverfestigung vernachlässigt werden kann. Erst für die Formgebung mittels Niederdruckspritzguss würde sie sich negativ auswirken. Es wurde aber weder beim Dispergier- noch beim Formgebungsprozess eine Verfestigung des Feedstocks beobachtet. Im Kapitel 5.1.3 wird dazu der Einfluss der Aufbereitungstechnik noch ausführlicher diskutiert.

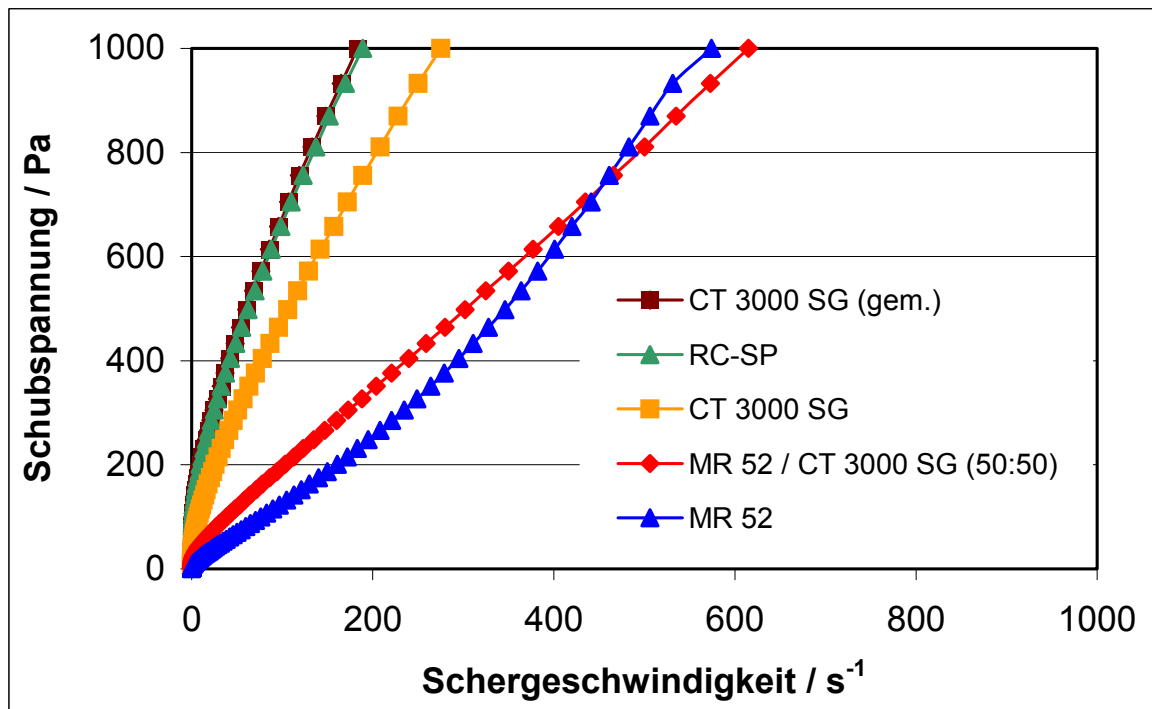


Abb. 5.2: Fließkurven der Al_2O_3 -Ansätze mit Siliplast LP65 bei 65,0 Vol.-%.

Die Feedstocks aus der Pulvermischung MR 52 / CT 3000 SG, dem RC-SP-Pulver und den CT 3000 SG-Pulvern (gemahlen und ungemahlen verarbeitet) verhielten sich strukturviskos mit Viskositäten im Bereich von 2,0 - 6,8 Pa s. Aufgrund der feineren Partikel weisen diese Feedstocks gegenüber dem MR 52-Feedstock bei gleichem Feststoffgehalt höhere Viskositätswerte auf. In Abb. 5.2 wurden zur besseren Vergleichbarkeit der rheologischen Ergebnisse die mittels Rührer aufbereiteten Feedstocks, mit Ausnahme vom RC-SP-Feedstock (Dissolveraufbereitung) gegenübergestellt. Dabei wird ein Unterschied im Viskositätswert vom CT 3000 SG-Feedstock (Tabelle 5.1 und 5.2) deutlich. Mit dem Dissolver beträgt die Viskosität 4,2 Pa s und mit dem Rührer 4,8 Pa s. Darauf wird im Kapitel 5.1.3 noch eingegangen.

Das CT 3000 SG-Pulver wurde gemahlen und ungemahlen in den Binder Siliplast LP65 dispergiert. Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen bestätigen die bereits beim Dispergierprozess beobachtete schlechtere Verarbeitbarkeit. Das viskose Verhalten ist mit dem vom RC-SP-Feedstock vergleichbar. Dabei weist das gemahlene CT 3000 SG-Pulver einen d_{50} -Wert von $0,67 \mu\text{m}$ auf und das RC-SP-Pulver einen d_{50} -Wert von $0,54 \mu\text{m}$. Die spezifischen Oberflächen der beiden Pulver sind mit $6,3 \text{ m}^2/\text{g}$ und $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ vergleichbar. Für die Dispergierung vom RC-SP-Feedstock wurde der Dissolver der Firma VMA-Getzmann verwendet, so dass ein vergleichbares rheologisches Fließverhalten der beiden Feedstocks neben der unterschiedlich eingesetzten Dispergiertechnik auch auf den Einschluss von

Agglomeraten im CT 3000 SG-Feedstock mit dem vorgemahlene Pulver zurückzuführen ist. Die Viskosität ist in Feedstocks mit agglomerierten Pulvern höher als in Feedstocks mit deagglomerierten Pulvern.

Die Pulvermischung von MR 52 / CT 3000 SG im Mischungsverhältnis 50:50 Gew.-% zeigt strukturviskoses Verhalten mit einer Viskosität, die zwischen den Werten der reinen Ausgangsmaterialien liegt. Zur quantitativen Unterscheidung der Fließkurven wurden die Viskositätswerte in Tabelle 5.2 gegenübergestellt.

Tabelle 5.2: Viskosität der Feedstocks mit Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

Pulver	Viskosität / Pa s
MR 52	1,3
MR 52 / CT 3000 SG	2,0
CT 3000 SG	4,8
RC-SP	6,6
CT 3000 SG (gem.)	6,8

5.1.2 Feedstocks mit Brij 72/Paraffin

Auf der Basis von Brij 72/Paraffin wurden Feedstocks mit Feststoffgehalten zwischen 60,0 und 67,0 Vol.-% untersucht. Vergleichend zum Binder Siliplast LP65 sind zusätzlich Pulvermischungen der beiden Al₂O₃-Pulver MR 52 und RC-SP in verschiedenen Mischungsverhältnissen sowie eine Mischung unterschiedlich fein gemahlener MR 52-Pulver (P4 mit d₅₀ = 1,18 µm und P8 mit d₅₀ = 0,52 µm) im Verhältnis 90:10 Gew.-% untersucht worden.

In Abb. 5.3 sind für einen Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% die untersuchten Feedstocks der einzelnen Pulver und Pulvermischungen gegenübergestellt. Zum Vergleich mit den Fließkurven der Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 (Abb. 5.2) sind in Abb. 5.3 die gleichen Achseneinteilungen gewählt worden. Dabei weisen die Feedstocks mit Brij 72/Paraffin strukturviskoses Fließverhalten mit Viskositäten im Bereich von 1,9 - 9,9 Pa s (Tabelle 5.3) auf. Zur Dispergierung wurde der Dissolver der Firma VMA-Getzmann eingesetzt, abweichend davon wurde der CT 3000 SG-Feedstock mit dem Rührer plastifiziert. Der CT 3000 SG- und der RC-SP-Feedstock weisen ein vergleichbares rheologisches Fließverhalten auf, obwohl beide mit einer unterschiedlichen Ausgangspartikelgröße verarbeitet wurden. Das vergleichbare Fließverhalten ist auf die eingesetzte, unterschiedliche Dispergiertechnik zurückzuführen.

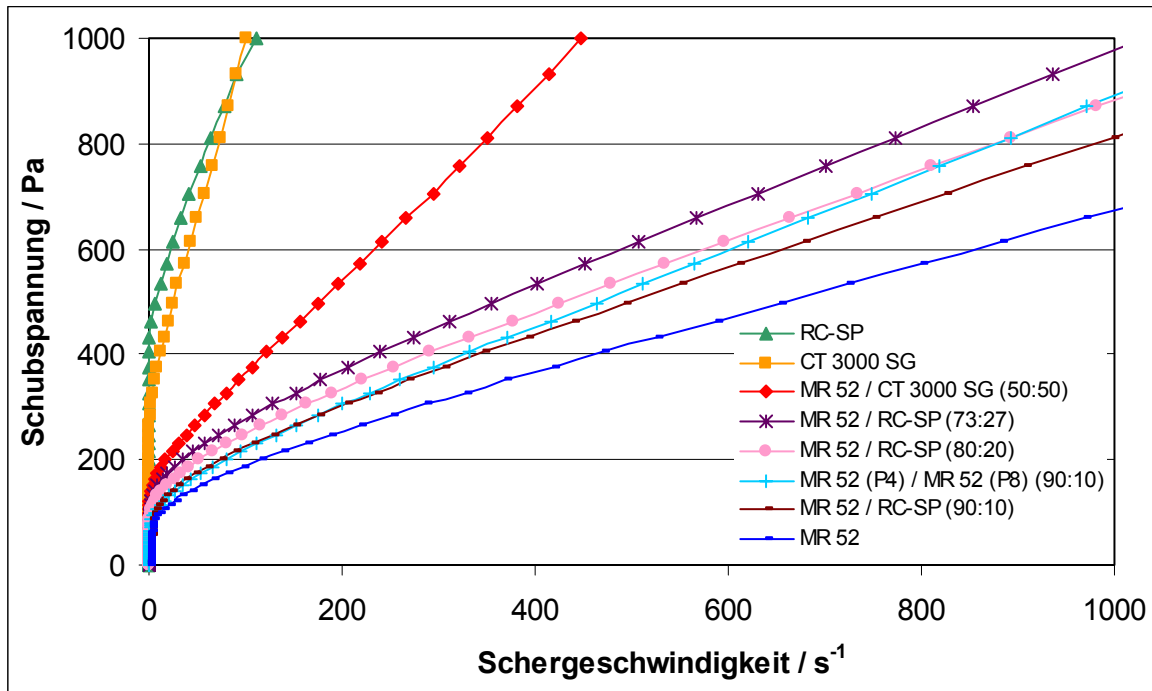


Abb. 5.3: Fließkurven der Al_2O_3 -Ansätze mit Brij 72/Paraffin bei 65,0 Vol.-%.

Tabelle 5.3: Viskosität der Feedstocks mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

Pulver	Viskosität / Pa s
MR 52	1,9
MR 52 (P4) / MR 52 (P8) (90:10)	2,2
MR 52 / RC-SP (90:10)	2,3
MR 52 / RC-SP (80:20)	2,5
MR 52 / RC-SP (73:27)	2,8
MR 52 / CT 3000 SG (50:50)	3,7
RC-SP	9,7
CT 3000 SG	9,9

Beim Vergleich der Fließkurven in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 wird deutlich, dass die Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 bei gleichem Volumenfeststoffgehalt niedrigviskoser als mit Brij 72/Paraffin sind. Unabhängig vom Binder weisen die Feedstocks mit dem größten in der Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Pulver MR 52 die niedrigsten Viskositäten auf. Die Feedstocks mit den Pulvern CT 3000 SG bzw. RC-SP verhalten sich ebenfalls strukturviskos, sind aber zähviskoser aufgrund ihrer feineren Partikel.

Die Pulvermischungen liegen mit ihren Fließkurven zwischen denen der Feedstocks der reinen Ausgangsmaterialien, liegen aber aufgrund des höheren MR 52-Anteils näher an der Viskosität vom MR 52-Feedstock. Die Mischung der beiden MR 52-Pulver (P4/P8) im Verhältnis 90:10 verhält sich bei niedrigen Scherraten wie die Pulvermischung MR 52 / RC-SP im gleichen Mischungsverhältnis, während sich bei hohen Scherraten der Feedstock der Viskosität der Pulvermischung MR 52 / RC-SP (80:20) annähert. Bei sehr niedrigen Scherraten weisen die MR 52 / RC-SP- und die MR 52 / MR 52-Pulvermischungen hohe Viskositätswerte auf, die jedoch mit einer Erhöhung der Scherrate sehr niedrigviskos werden. Diese Massen eignen sich aufgrund einer Viskositätsniedrigung bei hohen Scherraten besonders für den Einsatz auf der Niederdruckspritzgussanlage, da hier die Formgebung bei höheren Scherraten als beim Heißgießen erfolgt.

In Abb. 5.4 sind die Deformationskurven der verschiedenen Ansätze, die zur Ermittlung der Fließgrenzen aufgenommen wurden, gegenübergestellt. Die rheologischen Messungen wurden mit dem reinen MR 52-Pulver begonnen, anschließend mit der Mischung der beiden MR 52-Pulver (P4/P8) sowie den Pulvermischungen MR 52 / RC-SP in den oben aufgezeigten Verhältnissen fortgesetzt und abschließend mit dem reinen RC-SP-Pulver abgeschlossen.

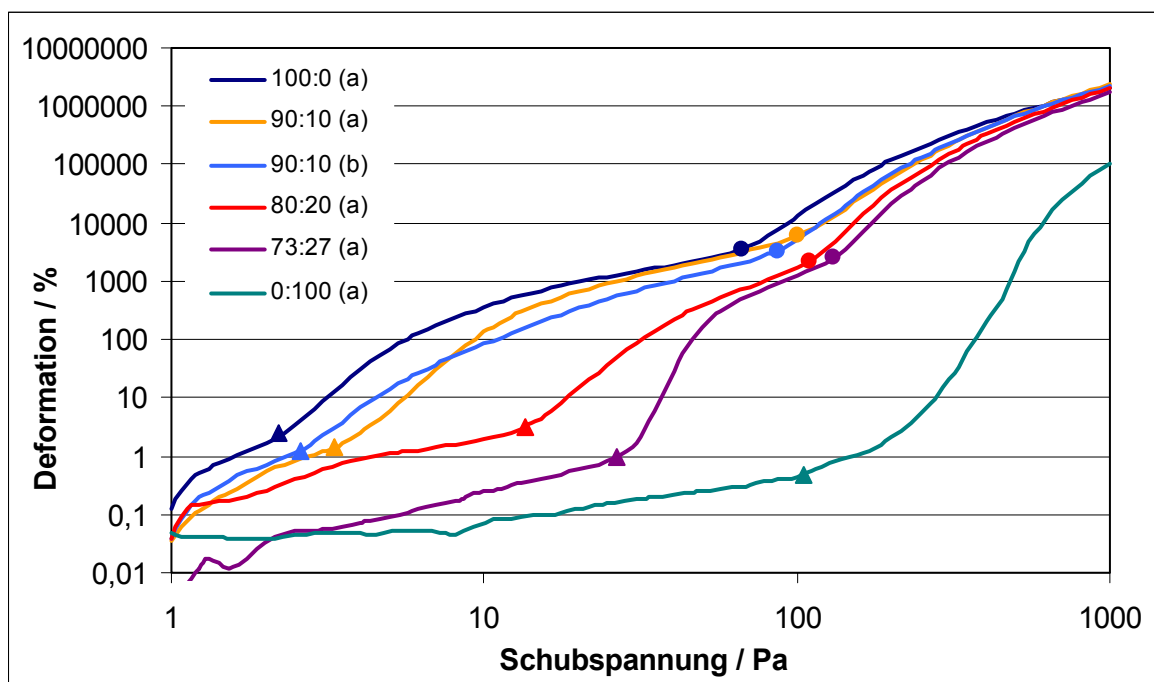


Abb. 5.4: Deformationskurven der Feedstocks aus den Einzelpulvern und Pulvermischungen von MR 52 und RC-SP mit Brij 72/Paraffin (a: MR 52 / RC-SP; b: MR 52 (P4) / MR 52 (P8)).

Bei der Aufnahme der Deformationskurven und deren Auswertung wurden die Fließgrenzen der Feedstocks ermittelt. Für die einzelnen Feedstocks wurden mindestens drei Wiederholungsmessungen durchgeführt, jedoch sind im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils nur eine repräsentative Messung der einzelnen Feedstocks und die zur dargestellten Deformationskurve ermittelten Fließgrenzen bzw. Fließpunkte ① (Dreieck-Symbol) und ② (Kreis-Symbol) in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Der Fließpunkt ② wurde

ebenfalls durch Anlegen einer Tangente an den Kurvenabschnitt ab dem Fließpunkt ① bestimmt und entspricht dem Schubspannungswert, bei dem die Deformation um 5% von der Tangente im gewählten Kurvenabschnitt abweicht.

Tabelle 5.4: Fließgrenzenbestimmung der Feedstocks aus den Einzelpulvern und Pulvermischungen von MR 52 und RC-SP mit Brij 72/Paraffin.

Feedstock	Fließpunkt ① / Pa	Fließpunkt ② / Pa
MR 52	2	66
MR 52 (P4) / MR 52 (P8) (90:10)	3	87
MR 52/ RC-SP (90:10)	3	101
MR 52/ RC-SP (80:20)	14	109
MR 52/ RC-SP (73:27)	27	130
RC-SP	105	-

Bei der Auswertung der Deformationskurven und der Fließgrenzen wurde deutlich, dass in den untersuchten Feedstocks mit MR 52-Pulver zwei Fließpunkte auftreten, jedoch im RC-SP-Feedstock nur ein Fließgrenzen-Wert. Der erste Fließpunkt, der dem Ende des linear viskoelastischen Bereiches entspricht, liegt für die untersuchten Feedstocks in einem Deformationsbereich von 1 - 3%, während der zweite Fließpunkt, der das viskose Fließen der einzelnen Feedstocks anzeigt, in einem Deformationsbereich größer 2000 - 6000% liegt. Für die Feedstocks mit dem MR 52-Pulver muss die Fließgrenze also genau definiert werden, ob sie dem Ende des LVE-Bereiches mit Fließgrenzen zwischen 2 Pa und 27 Pa oder dem viskosen Fließen ab Werten zwischen 66 Pa und 130 Pa entspricht. Die Feedstocks beginnen nach dem ersten Fließpunkt zu fließen, aber nach dem zweiten Fließpunkt ändern sich die Fließigenschaften noch einmal, die Viskosität nimmt weiter ab.

Die oben dargestellten Ergebnisse wurden mit Rotationsversuchen aufgenommen. Die zwei ermittelten Fließpunkte in den Feedstocks konnten zudem in vergleichenden Oszillationsmessungen bei der Fa. Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart in Bezug auf ihre viskosen und elastischen Eigenschaften bestätigt werden. Auf die Auswertung der Oszillationsmessungen wird im Kapitel 5.1.5.1 näher eingegangen.

5.1.3 Reproduzierbarkeit rheologischer Messergebnisse

Im Rahmen der Arbeit wurde der Dissolver der Firma VMA-Getzmann als Dispergiersystem zur Herstellung thermoplastischer Massen in Betrieb genommen. Die ersten Arbeiten wurden mit einem Rührer durchgeführt, so dass die Ergebnisse für die Massen CT 3000 SG mit Siliplast LP65 und MR 52 unter Einsatz beider Bindersysteme bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit verglichen werden.

In Abb. 5.5 sind die Feedstocks jeweils mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% gegenübergestellt, die sich in ihrer Aufbereitung unterscheiden. Dabei wird deutlich, dass die im Dissolver der Firma VMA-Getzmann dispergierten Feedstocks eine teilweise deutlich niedrigere Viskosität aufweisen als die mit dem Rührer aufbereiteten Feedstocks.

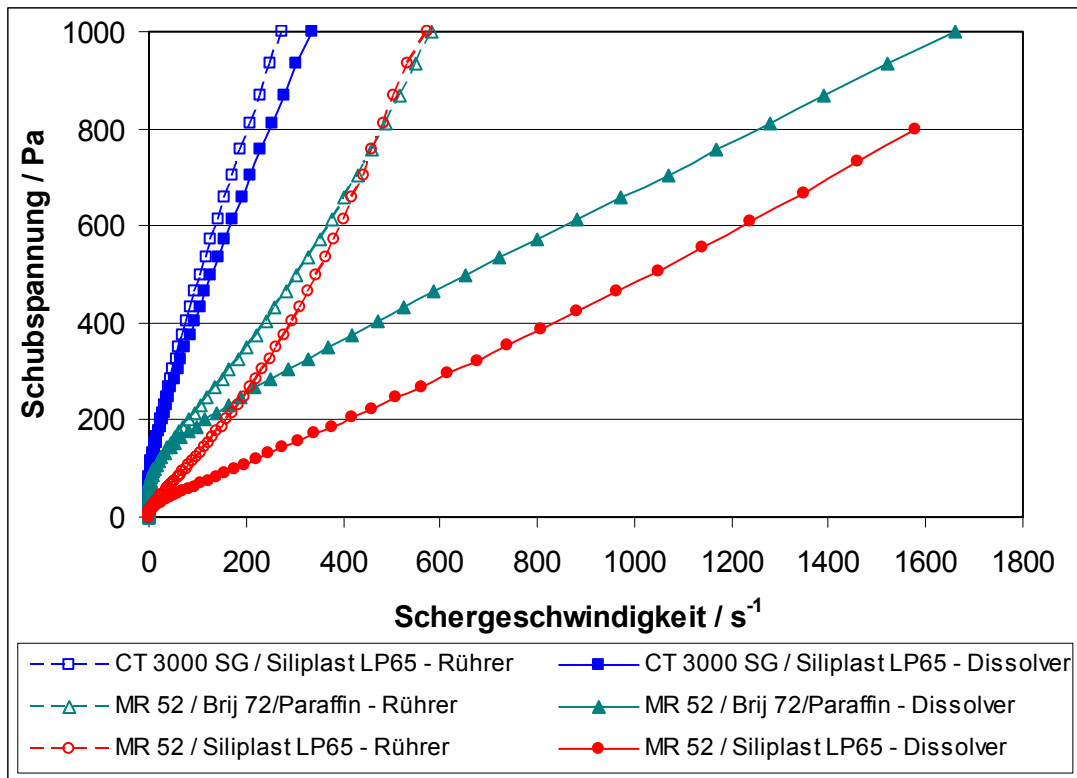


Abb. 5.5: Vergleich der Fließkurven von Feedstocks mit Rührer und Dissolver dispergiert.

Während die beiden CT 3000 SG-Ansätze ähnliches Fließverhalten aufzeigen, wird beim Vergleich der dargestellten MR 52-Ansätze ein Unterschied im rheologischen Verhalten bei sehr hohen Scherraten deutlich. Hier weisen die Feedstocks eine deutliche Verringerung der Viskosität auf, so dass diese sich sehr gut für die Verarbeitung auf der Niederdruckspritzgussanlage eignen.

Die niedrigere Viskosität der im Dissolver aufbereiteten Feedstocks kann auf die Dispergierung beim so genannten "Doughnut-Effekt" zurückgeführt werden. Dabei wird der größtmögliche mechanische Leistungseintrag in das Rührgefäß verwirklicht und das Mahlgut vollständig durchmischt, so dass alle Agglomerate in den Bereich der rotierenden Dissolverscheibe gelangen. Für eine optimale Dispergierung spielt aber auch der Feststoffgehalt eine große Rolle. Ist dieser zu gering und damit die Viskosität vom Ansatz zu niedrig, kommt es zum Spritzen und Schäumen während der Dispergierung. Außerdem wird aufgrund des geringen mechanischen Leistungseintrages die Zerteilwirkung der Dissolverscheibe erheblich geschmälert. Ist hingegen der Feststoffanteil zu hoch, so wird die Viskosität ebenfalls zu hoch. Es bildet sich eine Fließgrenze aus und der Mahlansatz wird stockig. Als Folge läuft die Dissolverscheibe zunehmend stockend innerhalb des Mahlansatzes und im Extremfall sogar frei.

Als weiterer Vorteil besteht beim Dissolver die Möglichkeit, die Dispergierung der Feedstocks unter Vakuum durchzuführen. Dazu erfolgten die rheologischen Untersuchungen unmittelbar nach der Dispergierung (noch ohne Evakuierung) und vergleichend dazu nach Evakuierung des Feedstocks mit gleichzeitigem Rühren im Dissolver. Die Viskositätskurven zeigten einen vergleichbar strukturviskosen Kurvenverlauf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine Binderbestandteile während des Evakuierens verdampften. Während der Pulverzugabe in das Dispergiersystem eingearbeitete Gasblasen lassen sich nur schwer wieder entfernen. Deshalb sollte das System bereits während der Dispergierung des Pulvers evakuiert werden.

SURI et al. dispergierten agglomerierte und deagglomerierte Wolfram-Pulver mit unterschiedlicher Aufbereitungstechnik für den Hochdruckspritzguss [124]. Dabei stellten sie fest, dass die Wahl der eingesetzten Mischtechnik die Feedstock-Rheologie beeinflusst. Das Dispergieren unter hoher Schereinwirkung überträgt die notwendigen mechanischen Kräfte und bewirkt ein Dispergieren von Agglomeraten. Mischer, die mit niedrigen Scherraten arbeiten, verteilen nur das Mischgut und sind deshalb nicht geeignet, deagglomerierte, homogene Feedstocks aus agglomerierten Pulvern zu erzeugen. Die Arbeiten von SURI et al. zeigten zudem, dass in agglomerierten Feedstocks die Viskosität höhere Werte aufwies als in deagglomerierten Feedstocks. Die Erhöhung der Schereinwirkung beim Mischen führte zu einer Agglomerat-Größenabnahme, zur Abnahme der Feedstock-Viskosität und verbesserte die Fließeigenschaften der Feedstocks.

Damit lässt sich abschließend feststellen, dass die rheologischen Messergebnisse stark von der Aufbereitung abhängig sind.

5.1.4 Wiederholbarkeit rheologischer Messergebnisse

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Feedstock-Zusammensetzung als auch die Aufbereitung der Feedstocks auf deren rheologische Eigenschaften auswirken. Neben der bedingten Reproduzierbarkeit rheologischer Ergebnisse von Feedstocks, die durch verschiedene Dispergiersysteme hergestellt wurden, soll in diesem Kapitel auch die Wiederholbarkeit rheologischer Messergebnisse bei gleichem Dispergiersystem diskutiert werden.

Einfluss auf die Wiederholbarkeit der Dispergierergebnisse haben die bereits im Kapitel 4.2.1 zur Dispergierung aufgezeigten Parameter, wie z.B. die Abstimmung des Dissolverscheibendurchmessers auf die Geometrie des Arbeitsgefäßes, der Bodenabstand der Dissolverscheibe und eine den Fließeigenschaften des Mahlgutes entsprechende Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe. Wichtig ist, dass während der Dispergierung eine langsame Zugabe des temperierten Pulvers in den aufgeschmolzenen Binder erfolgt und dabei ein Einschluss von Luft vermieden wird.

In Abb. 5.6 sind beispielhaft Wiederholungsmessungen vom Feedstock MR 52 mit Siliplast LP65 dargestellt, der mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% dispergiert wurde. Die Deformationskurven wurden schubspannungsgesteuert in einem Bereich von 0,1 - 1000 Pa

gemessen. Für die drei Wiederholungsmessungen, die innerhalb von einer Stunde mit zwischenzeitlicher Dispergierung aufgenommen wurden, beträgt der Mittelwert der ermittelten Fließgrenze $8,5 \pm 0,2$ Pa (Tabelle 5.5). Der über die Fließgrenzenauswertung ermittelte Fehlerbereich wurde ebenfalls für die drei Messungen gemittelt mit $6,4 \pm 0,1$ Pa bis $10,8 \pm 0,3$ Pa berechnet. Die ermittelte Fließgrenze entspricht dem zweiten Fließpunkt, der erste Fließpunkt bei ca. 0,8 Pa konnte in MR 52 / Siliplast LP65-Feedstocks nur schwer nachgewiesen werden. Darauf wird in Kapitel 5.1.5.1 ausführlicher eingegangen. Während in diesem Beispiel eine geringe Streuung der Messdaten und damit eine hohe Wiederholbarkeit aufgezeigt werden konnte, soll im Folgenden am Beispiel des Feedstocks MR 52 mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 67,5 Vol.-% die bedingte Wiederholbarkeit im Kurvenverlauf bei niedrigen Schubspannungswerten dargestellt werden. In Abb. 5.7 sind vier Wiederholungsmessungen des Feedstocks dargestellt, die innerhalb von zwei Stunden mit zwischenzeitlicher Dispergierung im Dissolver durchgeführt wurden. Die Viskosität bei einer Scherrate von 100 s^{-1} beträgt $2,8 \pm 0,1$ Pa s. Der Mittelwert des ersten Fließpunktes für die vier Wiederholungsmessungen beträgt $12,4 \pm 5,7$ Pa und für den zweiten Fließpunkt im Bereich größerer Schubspannungswerte $117,4 \pm 5,0$ Pa (Tabelle 5.6). Zahlreiche Messungen bestätigen die hier ermittelten Ergebnisse, dass im Bereich kleiner Schubspannungswerte bzw. beim ersten Fließpunkt die Wiederholbarkeit größeren Schwankungen unterliegt als im Bereich großer Schubspannungswerte.

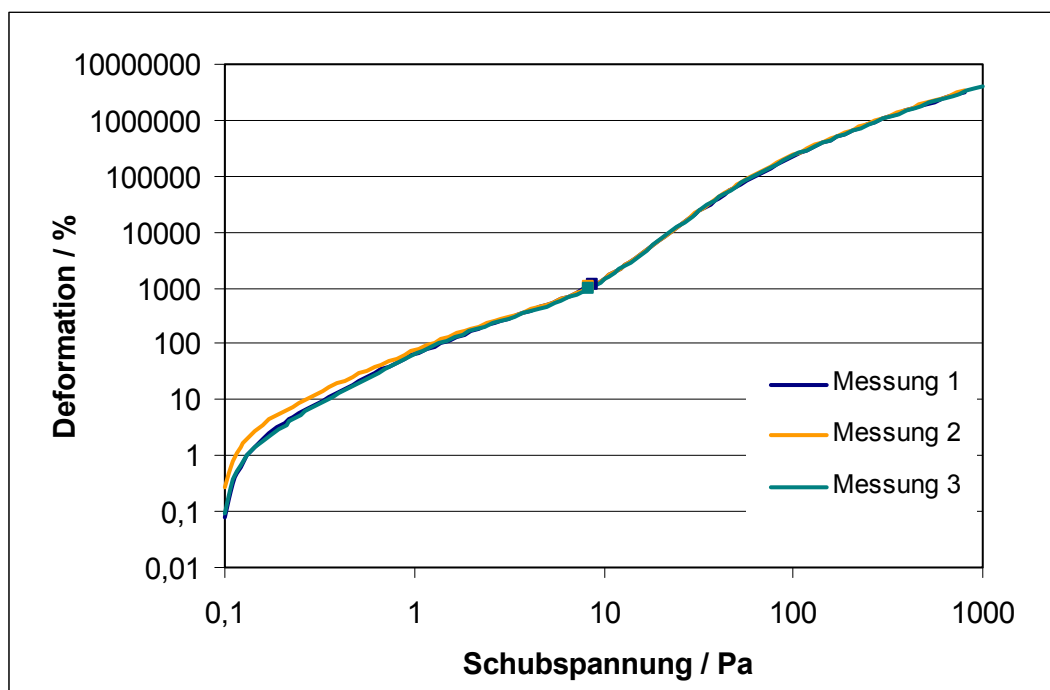


Abb. 5.6: Wiederholungsmessungen der Deformationskurven vom Feedstock MR 52 mit Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

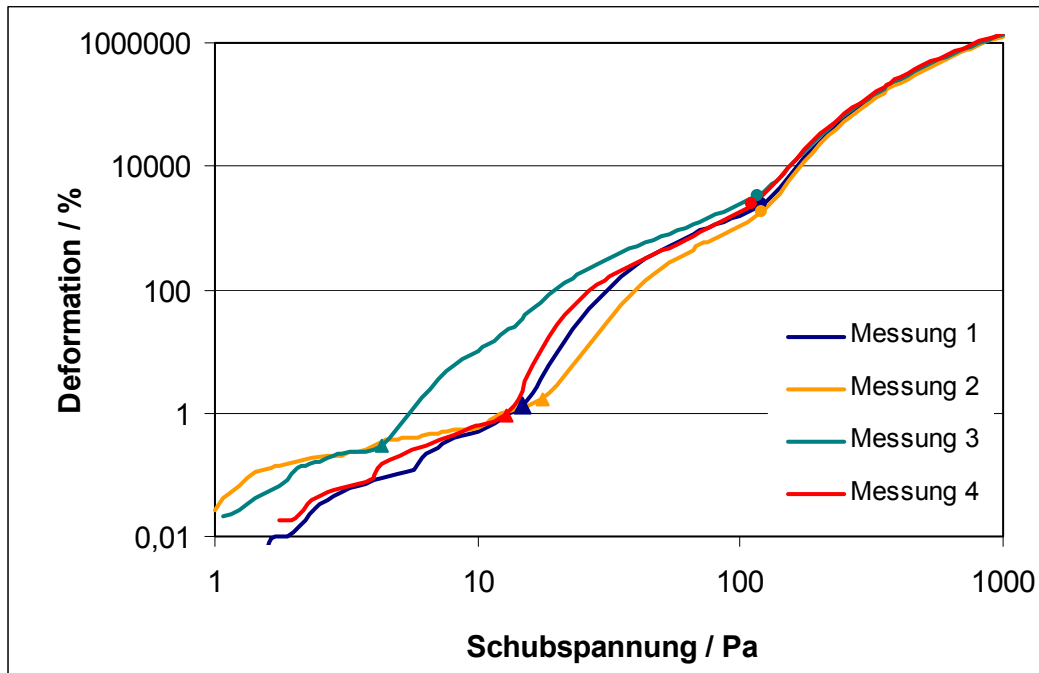


Abb. 5.7: Wiederholungsmessungen der Deformationskurven vom Feedstock MR 52 mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 67,5 Vol.-%.

Tabelle 5.5: Fließgrenzenbestimmung vom Ansatz MR 52 mit Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

Messung	Fließgrenze/ Pa	Fehlerbereich / Pa
1	8,7	6,5 – 11,2
2	8,4	6,4 – 10,7
3	8,3	6,4 – 10,6
Mittelwert	$8,5 \pm 0,2$	$(6,4 \pm 0,1) - (10,8 \pm 0,3)$

Tabelle 5.6: Auswertung der Fließpunkte und Viskosität vom Ansatz MR 52 mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 67,5 Vol.-%.

Messung	Fließpunkt 1 / Pa	Fließpunkt 2 / Pa	Viskosität / Pa s
1	14,8	121,0	2,82
2	17,6	120,9	2,92
3	4,3	117,1	2,76
4	12,8	110,4	2,69
Mittelwert	$12,4 \pm 5,7$	$117,4 \pm 5,0$	$2,80 \pm 0,10$

Der Feedstock MR 52 mit Brij 72/Paraffin wurde für die Entwicklung einer Grünfügetechnik von Al_2O_3 -Mikrokomponenten im Laufe der Arbeiten mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% in größeren Mengen verarbeitet, so dass im Folgenden anhand der Viskositätswerte und Fließgrenzenbestimmung verschiedene Ansätze quantitativ ausgewertet werden. In Abb. 5.8 sind zwei Dispergieransätze des Feedstocks mit drei bzw. zwei Wiederholungsmessungen dargestellt. Für den Ansatz A wurden die Deformationskurven in einem Schubspannungsbereich von 1 – 1000 Pa und für den Ansatz B von 0,1 – 1000 Pa aufgenommen. Aus Abb. 5.8 wird ersichtlich, dass der erste Fließpunkt nur im Ansatz B durch eine schubspannungsgesteuerte Messung ab 0,1 Pa ermittelt werden konnte, während in beiden Ansätzen der zweite Fließpunkt mit einem Mittelwert von 79,2 Pa und einer Standardabweichung von 3,5 Pa eine sehr gute Wiederholbarkeit der Ansätze widerspiegelt (Tabelle 5.7). Auch in der Schwankungsbreite der Viskositätswerte innerhalb dieser Ansätze wird mit $1,9 \pm 0,1 \text{ Pa s}$ die gute Wiederholbarkeit der Dispergierung und der rheologischen Kennwerte bestätigt.

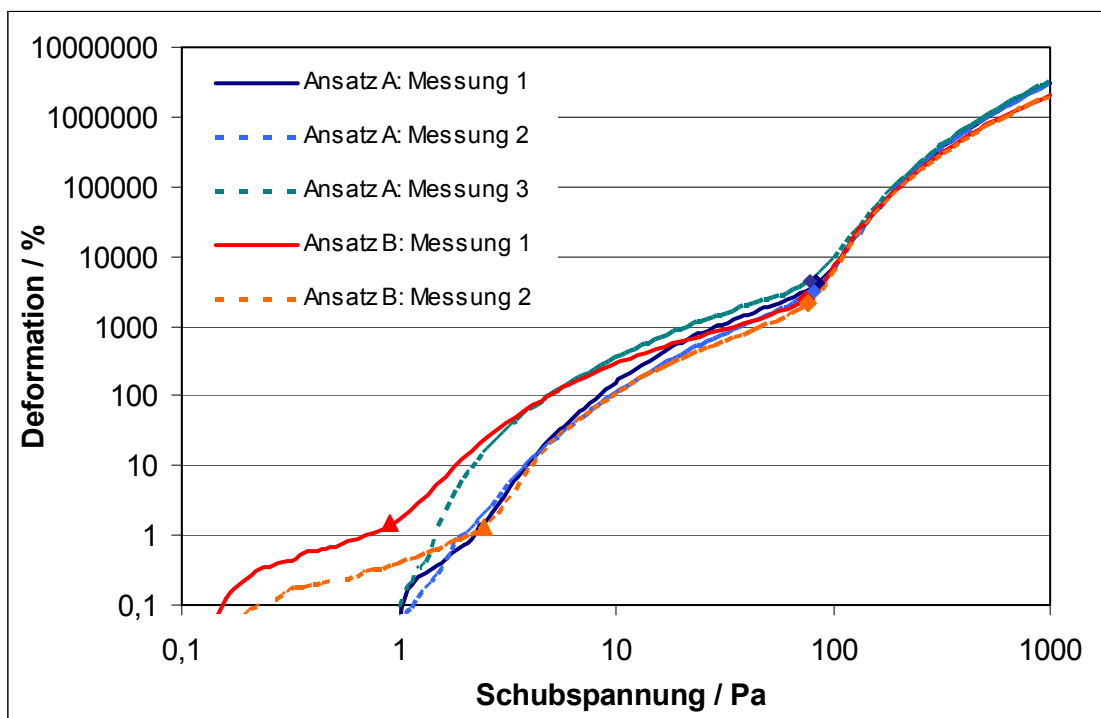


Abb. 5.8: Wiederholungsmessungen der Deformationskurven von zwei MR 52-Ansätzen mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

In den oben dargestellten Ergebnissen wurde die Dispergierung der Feedstocks ebenso wie die Präparation der Probenmenge zur Aufnahme der Viskositäts- bzw. Deformationskurven vergleichbar durchgeführt. Dabei wird deutlich, dass die Ergebnisse mit ihren Absolutwerten wiederholbar gemessen wurden, aber die ermittelten Fließpunkte gerade im Bereich niedriger Schubspannungswerte einem größeren Fehler unterliegen als im Bereich größerer Schubspannungswerte. Weitere Fehlereinflüsse in den vorliegenden Messungen können z.B. in Form von Agglomeraten im Feedstock zu signifikanten Schwankungen in den Deformationskurven führen.

Tabelle 5.7: Auswertung der Fließpunkte und Viskosität von zwei MR 52-Ansätzen mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%.

Ansatz (Messung)	Fließpunkt ① / Pa	Fließpunkt ② / Pa	Viskosität / Pa s
A (1)	-	84,1	1,90
A (2)	-	81,1	1,93
A (3)	-	79,1	1,84
B (1)	1,5	75,1	1,76
B (2)	2,5	76,8	1,82
Mittelwert	2,0 ± 0,7	79,2 ± 3,5	1,85 ± 0,1

5.1.5 Abhängigkeit der Viskosität von Feststoffgehalt und Partikelgröße

Für die Untersuchungen des rheologischen Verhaltens in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und Partikelgröße wurden Feedstocks aus den Aluminiumoxid-Pulvern MR 52 und RC-SP mit den beiden Bindersystemen (Siliplast LP65 und Brij 72/Paraffin) hergestellt. Die Feedstock-Herstellung und die Ermittlung der rheologischen Kennwerte erfolgten für alle Systeme reproduzierbar. Das entsprechende Pulver wurde stufenweise in den aufgeschmolzenen Binder zugegeben. Die rheologischen Eigenschaften wurden bei einer Temperatur von 90°C schubspannungsgesteuert von 1 bis 1000 Pa, abweichend davon für das System MR 52 / Siliplast LP65 bereits ab einer Schubspannung von 0,1 bis 800 Pa bzw. bis 1000 Pa gemessen. Untersucht wurden Feedstocks mit einem Volumenfeststoffgehalt von 55,0 Vol.-% bis zum maximal möglichen Dispergierfeststoffgehalt mit jeweils einem Abstand von 2,5 Vol.-%. Der maximal mögliche Dispergierfeststoffgehalt lag beim MR 52-Pulver mit Siliplast LP65 mit 77,5 Vol.-% am höchsten und für das RC-SP-Pulver mit Brij 72/Paraffin mit 67,0 Vol.-% am niedrigsten. Da der maximal mögliche Dispergierfeststoffgehalt nicht vorher bestimmbar war, erfolgte bei relativ hohen Feststoffgehalten die Pulverzugabe nicht um 2,5 Vol.-% erhöhend sondern davon teilweise abweichend nur um 1 Vol.-%.

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen mit Siliplast LP65 in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt sind in Abb. 5.9 für Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver, vergleichend zur Abb. 5.11 mit dem MR 52-Pulver dargestellt. Dabei zeigen diese Abbildungen einen Überblick über die aufgenommenen Viskositätskurven der untersuchten Feststoffgehalte zur Viskositätskurve des eingesetzten Binders Siliplast LP65. In Abb. 5.10 und Abb. 5.12 sind Ausschnitte der jeweiligen Viskositätskurven für den Bereich bis 5 Pa s dargestellt.

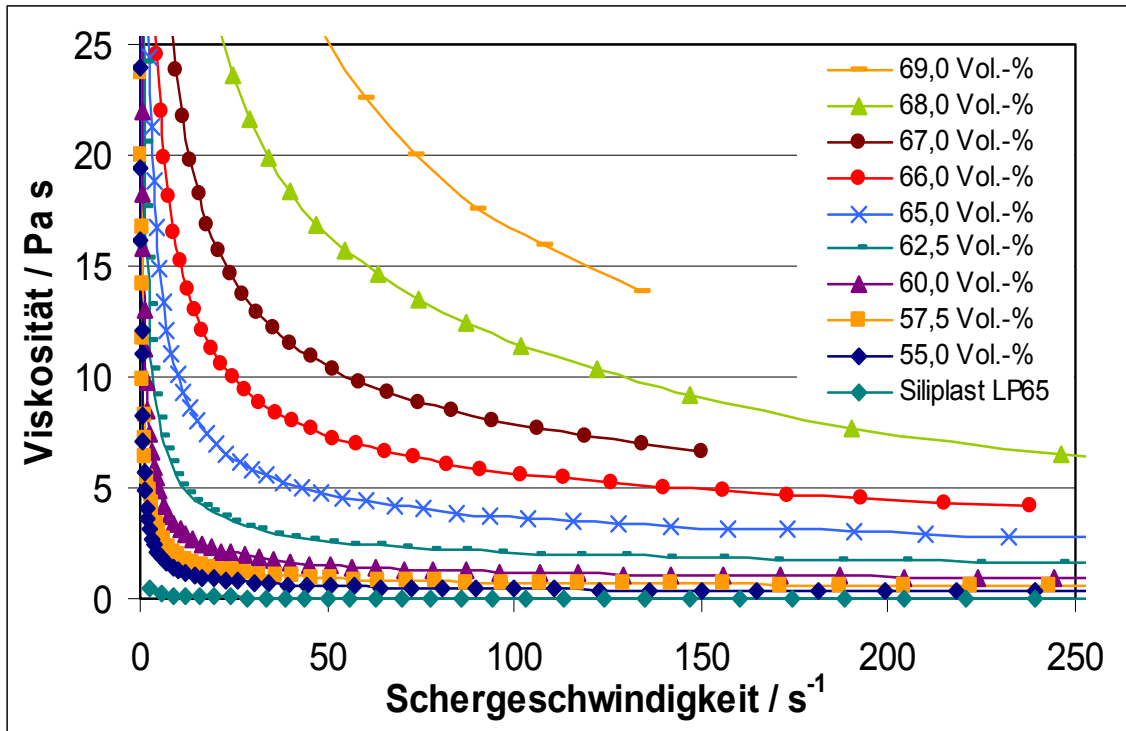


Abb. 5.9: Viskositätskurven vom Ansatz RC-SP mit Siliplast LP65.

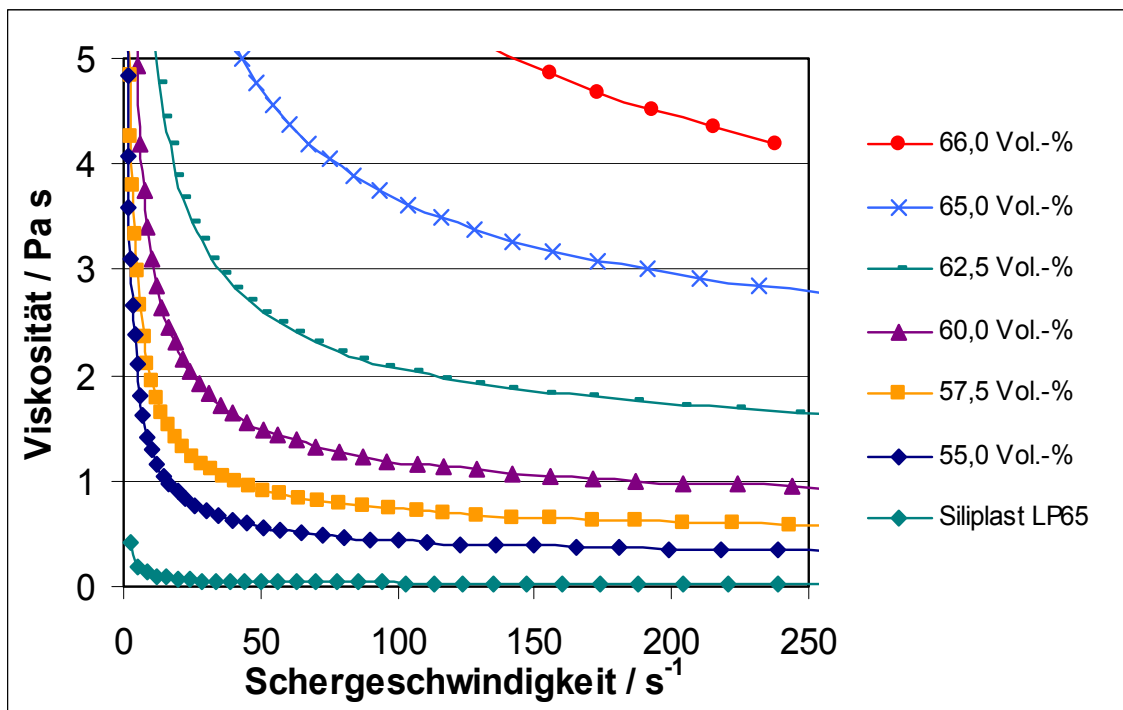


Abb. 5.10: Ausschnitt der Viskositätskurven vom Ansatz RC-SP mit Siliplast LP65.

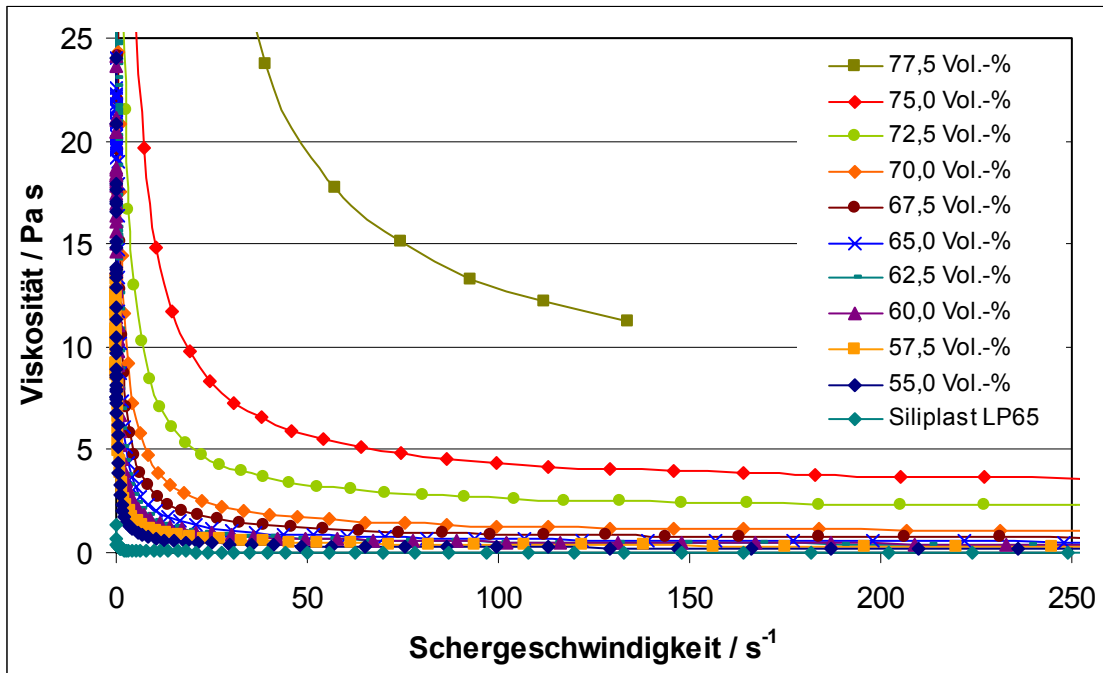


Abb. 5.11: Viskositätskurven vom Ansatz MR 52 mit Siliplast LP65.

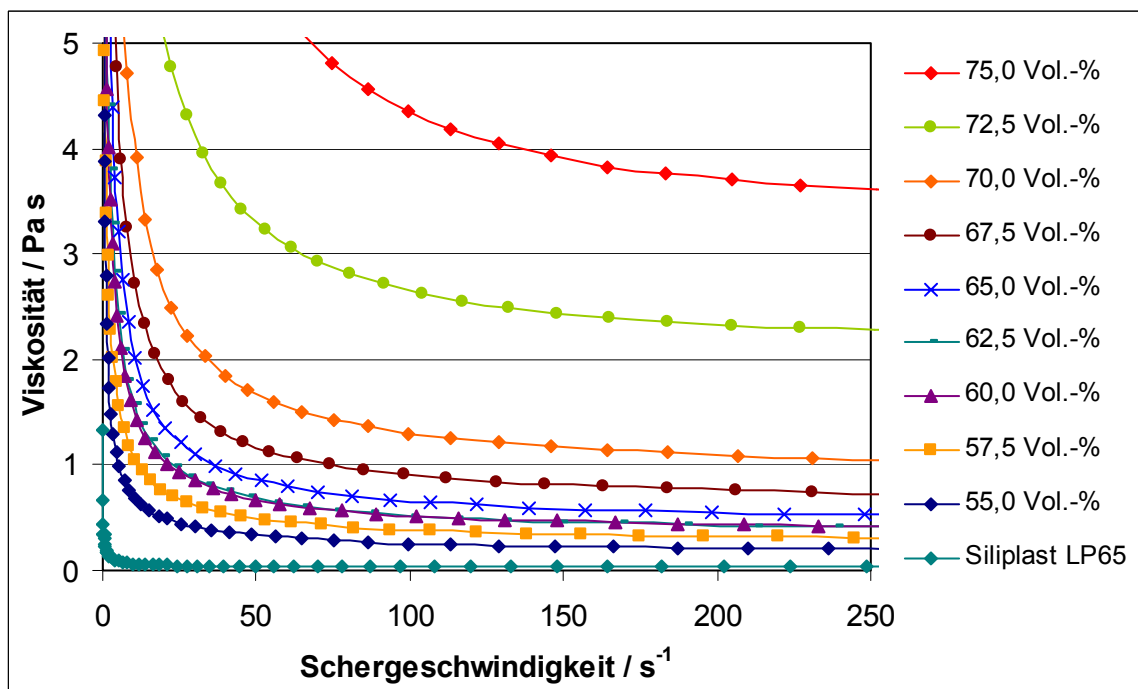


Abb. 5.12: Ausschnitt der Viskositätskurven vom Ansatz MR 52 mit Siliplast LP65.

Die Viskositätskurven in Abb. 5.9 zeigen strukturviskoses Verhalten, d.h. die Viskosität nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit ab. Mit Zunahme des Feststoffgehaltes steigt die Viskosität entsprechend an. Der Binder Siliplast LP65 weist eine Viskosität von 34 mPa s auf, der Feedstock mit 55,0 Vol.-% eine Viskosität von 0,4 Pa s, der Feedstock mit dem Fest-

stoffgehalt von 65,0 Vol.-% eine Viskosität von 3,7 Pa s und für den Feedstock mit dem höchsten Feststoffgehalt von 69,0 Vol.-% beträgt die Viskosität 16,7 Pa s. Der Feedstock mit 69,0 Vol.-% weist für das Heißgießen eine recht hohe Viskosität auf und wäre nur noch bedingt verarbeitbar, z.B. bei Verwendung offener Negativwerkzeuge aus Silikon mit großer Füllöffnung und damit einer großen Fläche zum Evakuieren des Feedstocks während der Formgebung.

Vergleichend zur Abb. 5.9 zeigt Abb. 5.11, dass hier Feedstocks mit noch höheren Feststoffgehalten aufgrund des gröberen MR 52-Ausgangspulvers dispergiert und rheologisch untersucht werden konnten. Dabei weisen die einzelnen Feedstocks bei gleichen Feststoffgehalten niedrigere Viskositäten auf. Bei Verwendung des gleichen Binders (Viskosität von 34 mPa s) wurden beim Feedstock mit 55,0 Vol.-% eine Viskosität von 0,3 Pa s, beim Feedstock mit 65,0 Vol.-% eine Viskosität von 0,7 Pa s und beim Feedstock mit dem höchsten Feststoffgehalt von 77,5 Vol.-% eine Viskosität von 12,9 Pa s gemessen.

Die Dispergierung der MR 52-Feedstocks bei Feststoffgehalten zwischen 55,0 und 62,5 Vol.-% konnte nicht optimiert werden. D.h., dass die Dispergierung im Dissolver nicht beim „Doughnut-Effekt“ erfolgte. Durch den niedrigen Feststoffgehalt wurde der Feedstock sehr langsam gerührt, um Spritzen und Schaumbildung zu verhindern. Spritzen kann zu Verlusten der Matrixflüssigkeit und Schaumbildung zum Einschließen von Gasblasen im Feedstock führen. Eingeschlossene Gasblasen sind nur sehr schwer wieder zu entfernen und führen zu Gefügefehlern bei der Formgebung. Deshalb erfolgte die Dispergierung der niedrigviskosen Feedstocks im Dissolver bei sehr kleinen Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rührers. Ein Vergleich der aufgenommenen Viskositätskurven der Feedstocks bei 60,0 und 62,5 Vol.-% zeigt, dass beide die gleiche Viskosität aufweisen. Die Dispergierung der Feedstocks erfolgte durch portionsweise Zugabe des Pulvers in den aufgeschmolzenen Binder bis zur Einstellung des entsprechenden Feststoffgehaltes. Nach der Dispergierzeit (vergleichbar für alle eingestellten Feststoffgehalte: 25 – 30 Minuten) erfolgte die Aufnahme der rheologischen Kennwerte. Wiederholungsmessungen bestätigten das gleiche rheologische Verhalten der Feedstocks mit 60,0 und 62,5 Vol.-%. Ursachen dafür sind im schlechten Dispergieren des Ausgangspulvers in den Binder zu sehen, so dass es während der Dispergierung zur Agglomeration des Pulvers kam. Die Viskosität ist in Feedstocks mit Agglomeraten höher, da Agglomerate Binderflüssigkeit einschließen, welche dann dem Gesamtsystem fehlt. Dies führt zu einer höheren Viskosität im Feedstock als in Suspensionen mit homogen verteilten Primärpartikeln.

Nach der Dispergierung und rheologischen Messung des Feedstocks mit 60,0 Vol.-% wurde das System über Nacht im Trockenschrank bei leicht reduzierter Temperatur gelagert (85°C, um das Entweichen vom Binder zu verhindern) und am nächsten Tag auf einen Feststoffgehalt von 62,5 Vol.-% erhöht. Erklären lässt sich die gleiche Viskosität bei erhöhtem Feststoffgehalt damit, dass durch weitere Zugabe von Pulver und der weiteren Dispergierung die Agglomerate zerstört wurden. Hier lässt sich vermuten, dass durch die niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten des Dissolvers die Dispergierzeit bei 60,0 Vol.-% nicht ausreichend war. Dieses Problem wurde bei weiterer Erhöhung des Feststoffgehaltes und bei weiterer Zwischenlagerung des Feedstocks im Trockenschrank sowie bei der Dispergierung weiterer Systeme nicht mehr beobachtet.

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt sind für das zweite Bindersystem Brij 72/Paraffin in Abb. 5.13 für Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver sowie im Vergleich dazu in Abb. 5.15 mit dem MR 52-Pulver dargestellt. Auch hier wurden Ausschnitte der Viskositätskurven für den Bereich bis 5 Pa s in Abb. 5.14 bzw. Abb. 5.16 dargestellt.

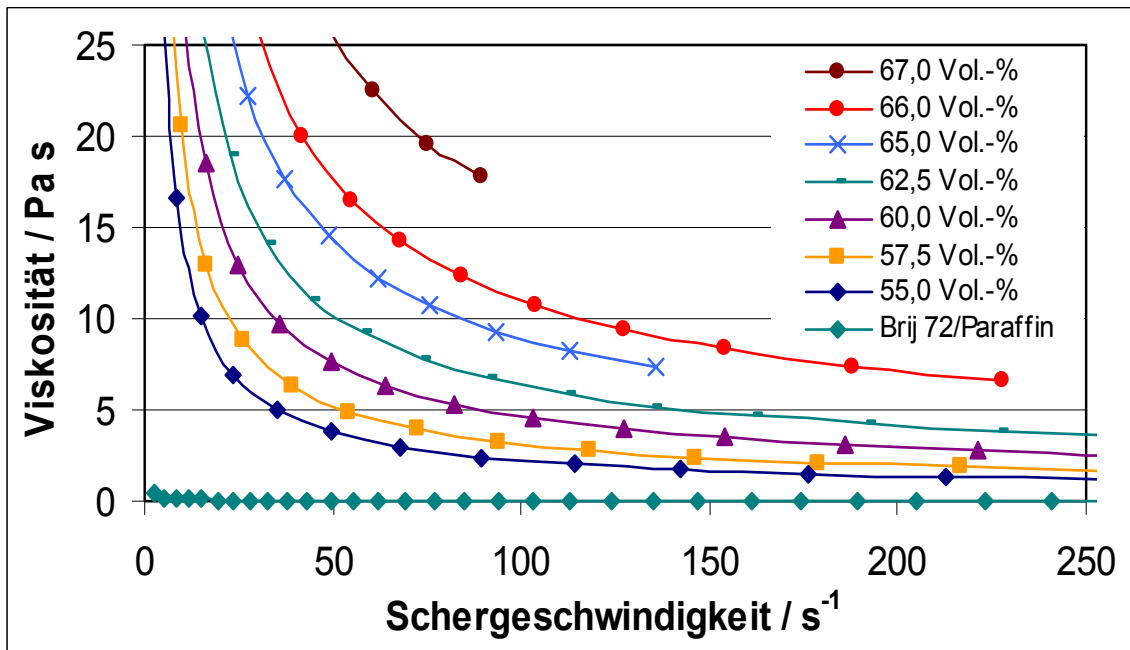


Abb. 5.13: Viskositätskurven vom Ansatz RC-SP mit Brij 72/Paraffin.

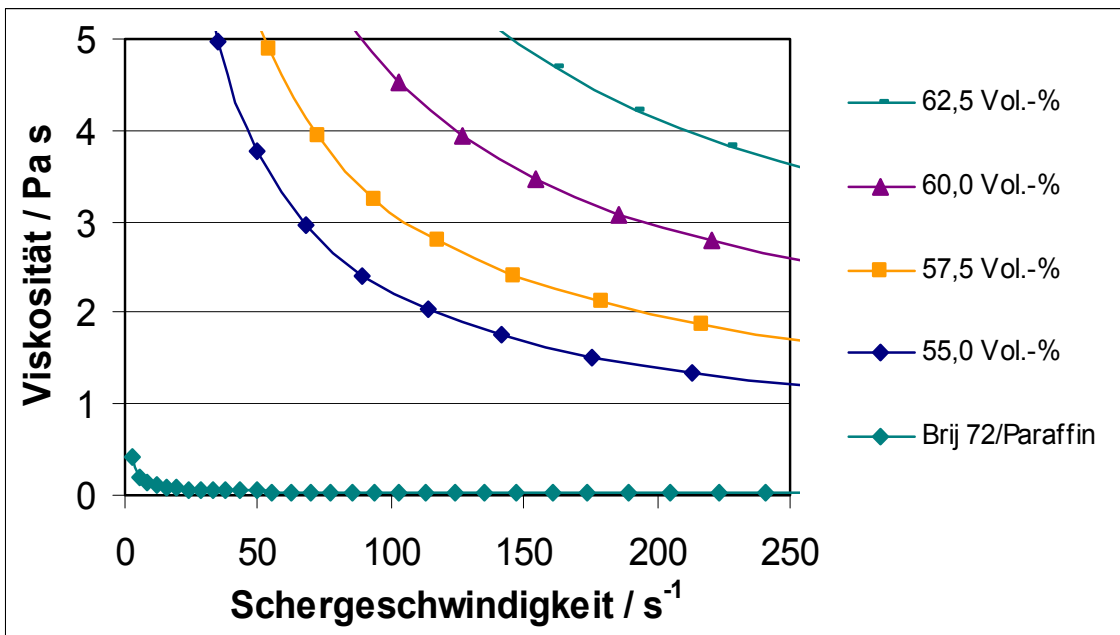


Abb. 5.14: Ausschnitt der Viskositätskurven vom Ansatz RC-SP mit Brij 72/Paraffin.

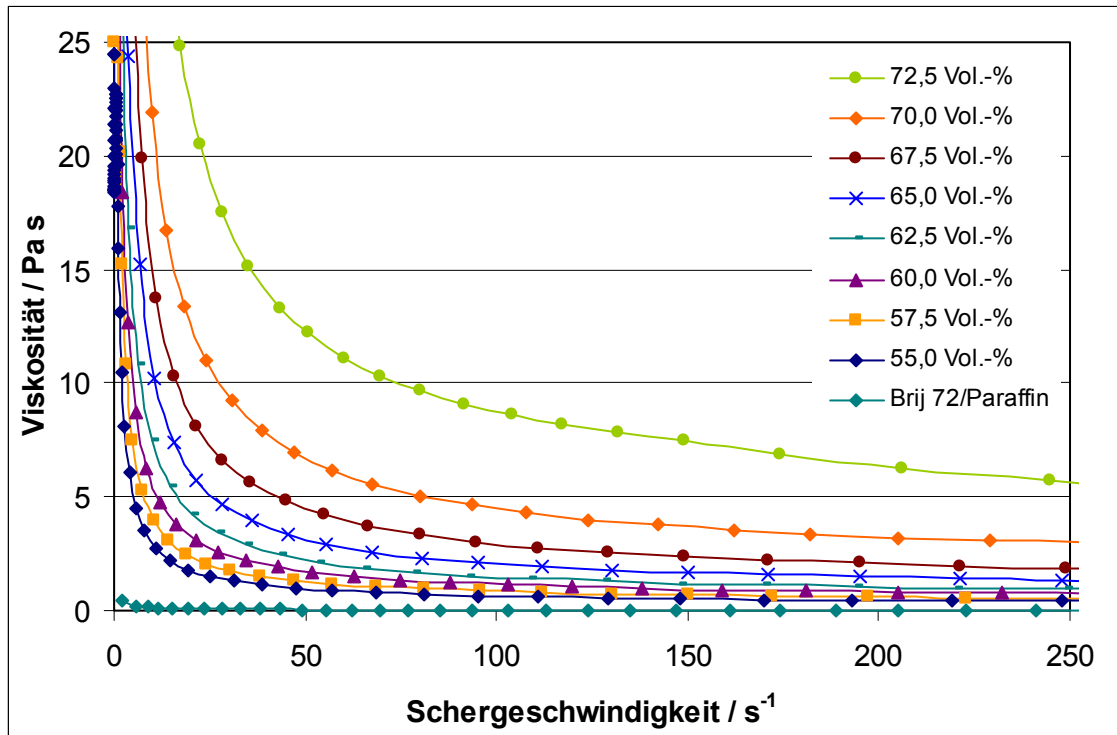


Abb. 5.15: Viskositätskurven vom Ansatz MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

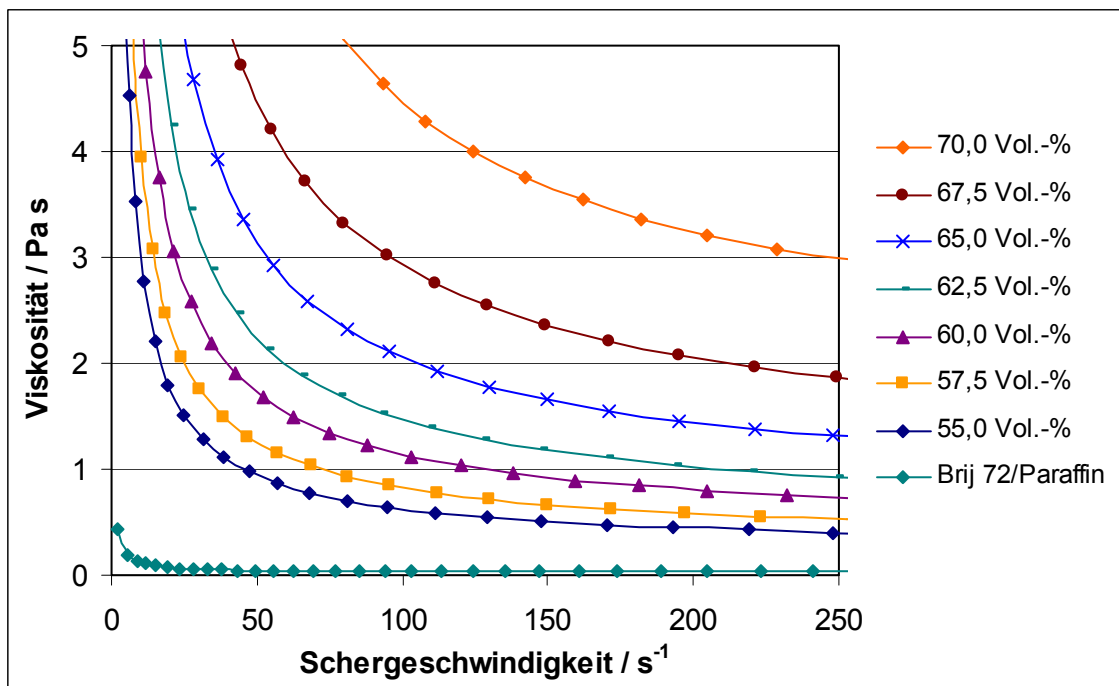


Abb. 5.16: Ausschnitt der Viskositätskurven vom Ansatz MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

Wie aus Abb. 5.13 und Abb. 5.15 hervorgeht, zeigen auch diese beiden Systeme strukturviskoses Verhalten, aber im Vergleich zum Binder Siliplast LP65 weisen die einzelnen Feed-

stocks bei gleichen Feststoffgehalten höhere Viskositäten auf. Für den Binder Brij 72/Paraffin beträgt die Viskosität ebenfalls 34 mPa s. Der RC-SP-Ansatz weist bei einem Feststoffgehalt von 55,0 Vol.-% eine Viskosität von 2,3 Pa s, bei 65,0 Vol.-% von 9,0 Pa s und bei dem höchsten noch dispergierbaren Feststoffgehalt von 67,0 Vol.-% bei einer Scherrate von $89,5 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von 17,8 Pa s auf. Die Viskositätskurve konnte nur bis zur Scherrate von $89,5 \text{ s}^{-1}$ reproduzierbar bestimmt werden. Bei weiterer Erhöhung der Schergeschwindigkeit kam es aufgrund der hohen Fliehkräfte im Messspalt zwischen Kegel und Platte zu Masseverlusten.

Mit dem MR 52-Pulver weist der Feedstock bei 55,0 Vol.-% eine Viskosität von 0,6 Pa s, bei 65,0 Vol.-% 2,1 Pa s und beim höchsten Feststoffgehalt von 72,5 Vol.-% 8,8 Pa s auf. Wie schon beim Siliplast LP65 beobachtet wurde, können mit dem MR 52-Pulver im Vergleich zum feineren RC-SP-Pulver höhere Feststoffgehalte in den Feedstocks dispergiert werden und dementsprechend weisen die Feedstocks bei gleichen Feststoffgehalten auch niedrigere Viskositäten auf.

Die Untersuchungen bestätigten die Erwartungen, dass außer der Feststoffkonzentration auch die Größe der Feststoffpartikel die Fließeigenschaften der keramischen Suspensionen beeinflussen. Der Anstieg der Viskosität in Feedstocks mit abnehmender Partikelgröße ist also ein allgemeines Phänomen. Die Viskosität erhöht sich, da mit abnehmender Partikelgröße die Partikelwechselwirkungen zunehmen. Messungen der Partikelgrößenverteilung vom RC-SP- und MR 52-Pulver zeigten, dass beide Pulver monomodal verteilt sind. Vom RC-SP-Pulver wurden als d_{50} -Wert $0,54 \mu\text{m}$ und vom MR 52-Pulver als d_{50} -Wert $1,3 \mu\text{m}$ ermittelt. Zusätzlich zur Feststoffkonzentration und zur Partikelgröße wirkt sich die Partikelform auch auf den Fließwiderstand aus. Auf die eingesetzten Pulver mit ihren Partikelgrößenverteilungen und Partikelform wird im Kapitel Pulvermischungen mit Brij 72/Paraffin (5.2.5) eingegangen.

5.1.5.1 Auswertung der Fließgrenze

Um die Fließgrenzen der einzelnen Feedstocks in beiden Systemen besser diskutieren zu können, zeigen Abb. 5.17 und Abb. 5.18 die ermittelten Deformationskurven der Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65. Abb. 5.19 und Abb. 5.20 zeigen die entsprechenden Deformationskurven für die Brij 72/Paraffin-Systeme. Um die Kurvenverläufe über einen großen Bereich sichtbar zu machen, wurde die doppel-logarithmische Darstellung gewählt. Wie bereits oben diskutiert wurde, weisen die untersuchten Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver einen Fließgrenzenwert auf. Dieser ist in Feedstocks mit Brij 72/Paraffin zu höheren Schubspannungswerten verschoben (4 – 57 Pa für Siliplast LP65 und 45 – 357 Pa für Brij 72/Paraffin).

Die Untersuchungen der MR 52-Feedstocks zeigten, dass unabhängig vom eingesetzten Binder zwei Fließpunkte auftraten. Diese zwei Fließpunkte müssen deshalb auf das verwendete MR 52-Pulver und seine Pulvermorphologie zurückgeführt werden. Die ermittelten Fließpunkte liegen vergleichbar für beide Bindersysteme in zwei Deformationsbereichen. Für den ersten Fließpunkt treten große Streuungen im Deformationsbereich aufgrund der kleinen Schubspannungswerte auf, so dass diese im Bereich von 1% – 80% für Siliplast LP65 bzw. um 1% für Brij 72/Paraffin liegen. Auf die Schwankungsbreite der Ergebnisse zur Fließ-

grenzenermittlung wurde in den Ergebnissen zur Wiederholbarkeit rheologischer Messungen (Kapitel 5.1.4) bereits eingegangen. Der zweite Fließgrenzenwert wird für Siliplast LP65 um 1000% und für Brij 72/Paraffin etwas höher im Bereich von 3000 – 8000% ermittelt. Im Vergleich dazu liegt die Fließgrenze von RC-SP mit Brij 72/Paraffin im Deformationsbereich von 1 – 5%. In Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9 sind die nach Auswertung der Deformationskurven ermittelten Fließgrenzen bzw. Fließpunkte zusammengefasst.

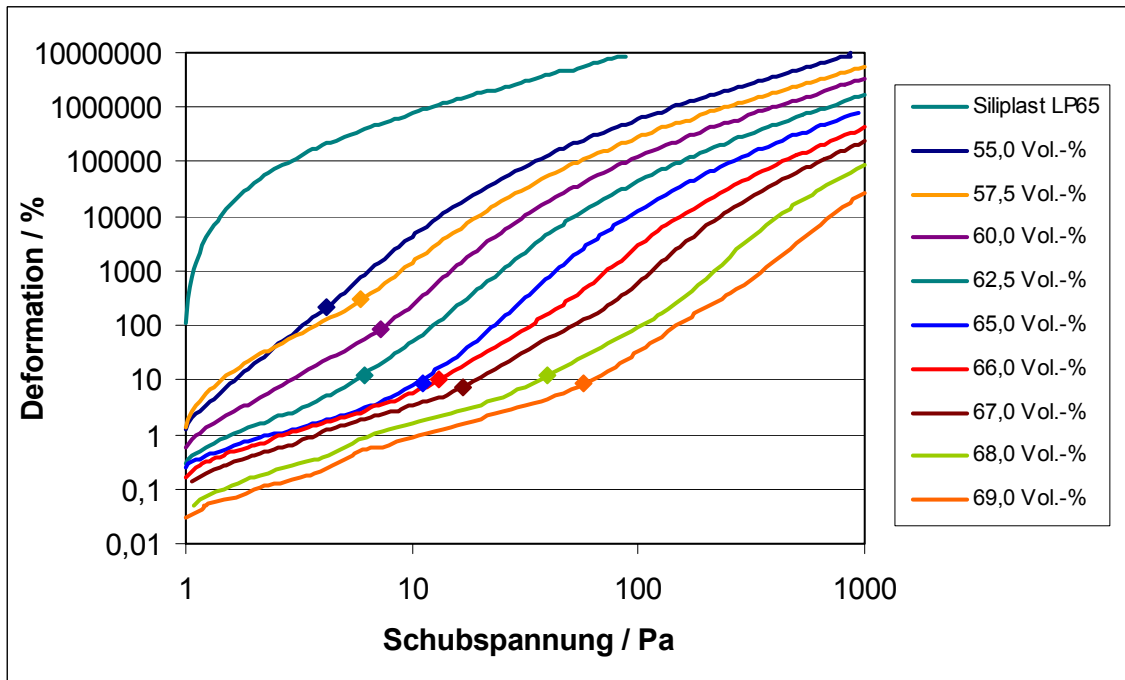


Abb. 5.17: Deformationskurven vom Ansatz RC-SP mit Siliplast LP65.

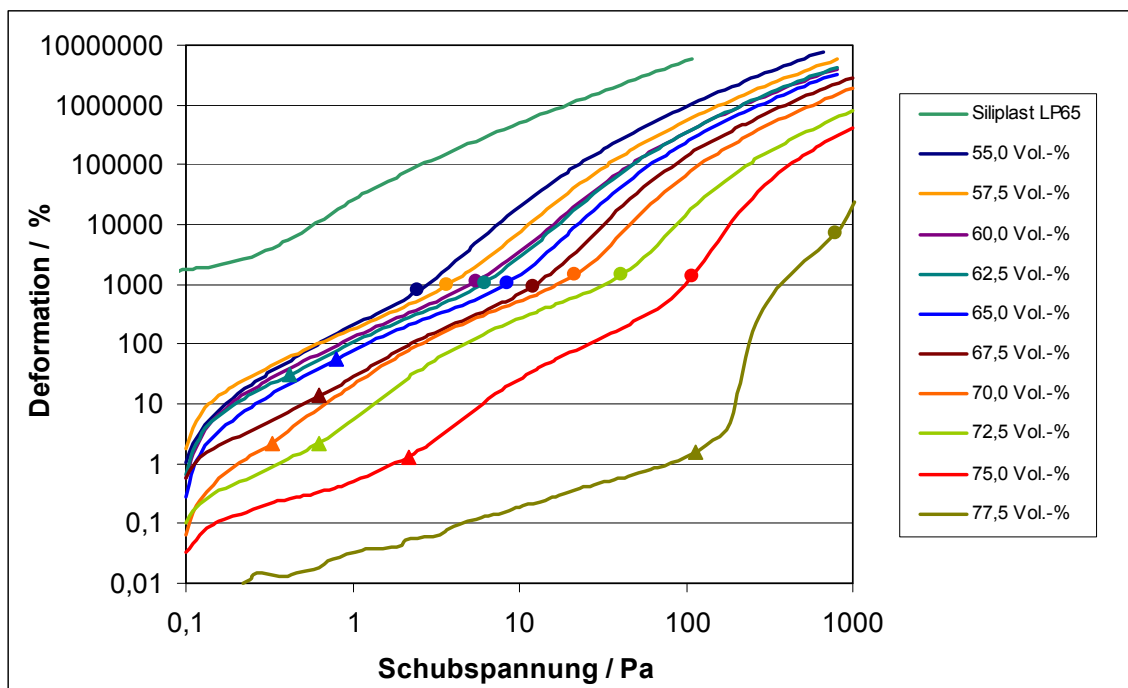


Abb. 5.18: Deformationskurven vom Ansatz MR 52 mit Siliplast LP65.

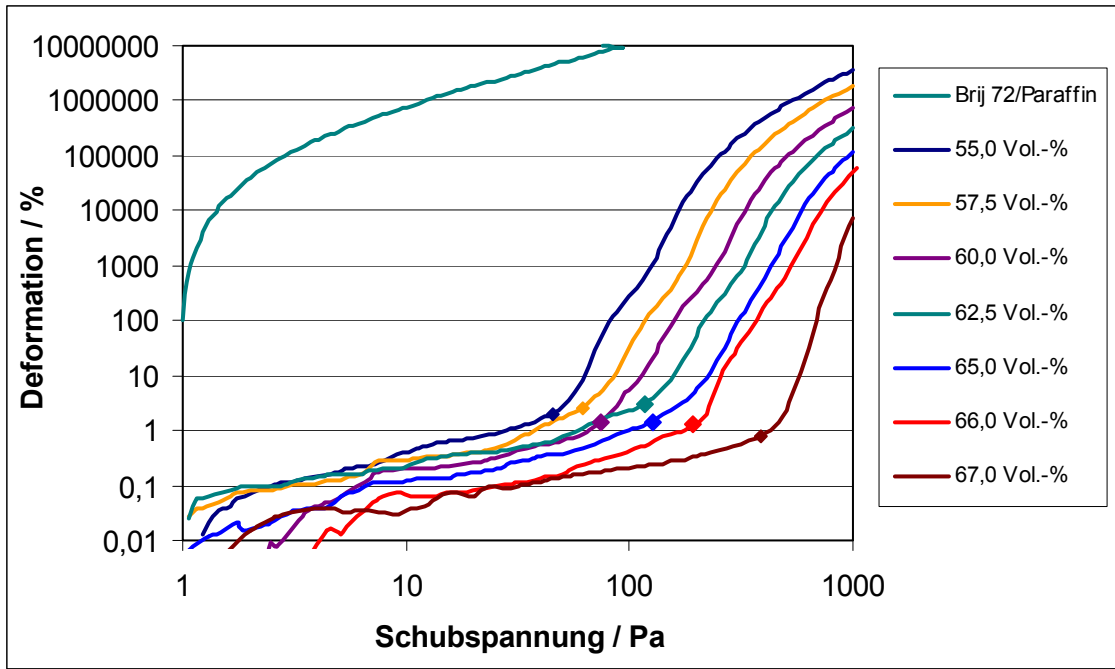


Abb. 5.19: Deformationskurven vom Ansatz RC-SP mit Brij 72/Paraffin.

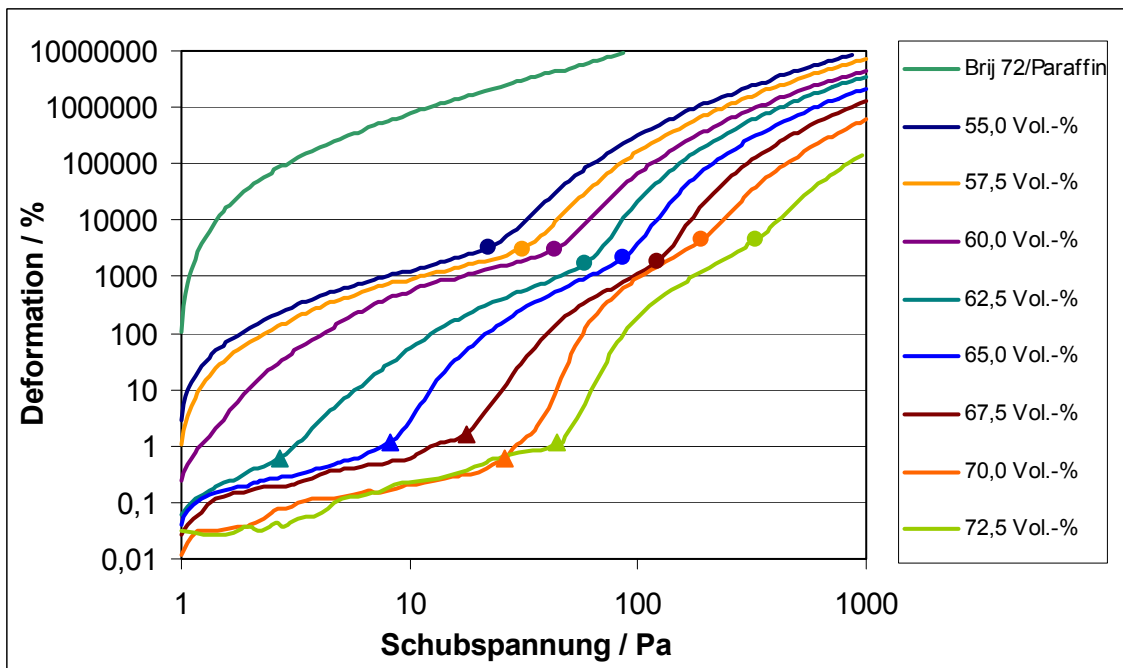


Abb. 5.20: Deformationskurven vom Ansatz MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

Tabelle 5.8: Fließgrenzen für die RC-SP-Systeme.

Feststoffgehalt / Vol.-%	Siliplast LP65 Fließgrenze / Pa	Brij 72/Paraffin Fließgrenze / Pa
0 (reiner Binder)	-	-
55,0	4	45
57,5	6	59
60,0	7	87
62,5	6	120
65,0	11	125
66,0	13	199
67,0	17	357
68,0	40	-
69,0	57	-

Tabelle 5.9: Fließgrenzen für die MR 52-Systeme.

Feststoffgehalt / Vol.-%	Siliplast LP65 Fließpunkt ① / Pa	Siliplast LP65 Fließpunkt ② / Pa	Brij 72/Paraffin Fließpunkt ① / Pa	Brij 72/Paraffin Fließpunkt ② / Pa
0 (reiner Binder)	-	-	-	-
55,0	-	3	-	22
57,5	-	4	-	31
60,0	-	6	-	43
62,5	0,4	6	3	58
65,0	0,8	8	8	86
67,5	0,6	12	18	121
70,0	0,3	22	26	190
72,5	0,6	41	45	329
75,0	2,2	109	-	-
77,5	113	791	-	-

Zusätzlich wurden Feedstocks mittels Oszillationsmessungen bezüglich ihrer viskosen und elastischen Anteile charakterisiert. Dabei wurde zunächst der linear-viskoselastische Bereich über den Amplituden-Sweep ermittelt. Die Messungen wurden durchgeführt, um einen Vergleich zur Fließgrenzenbestimmung mittels Rotation zu erhalten und lieferten die Größen Verlust- und Speichermodul. Das Auftreten der zwei Fließpunkte in MR 52-Feedstocks, die über Rotationsversuche ermittelt wurden, konnten anhand der Oszillationsmessungen bestä-

tigt werden. Diese Messungen erfolgten am Rotationsrheometer bei der Firma Physica, so dass die ermittelten Fließgrenzwerte aufgrund einer unterschiedlichen Vorscherung der Proben nur qualitativ vergleichbar sind.

In Abb. 5.21 sind die Oszillationsmessungen mit dem Speichermodul $G'(\tau)$ und dem Verlustmodul $G''(\tau)$ für die MR 52-Feedstocks mit Brij 72/Paraffin und mit Siliplast LP65 abgebildet. Solange die Kurven vom Speicher- und Verlustmodul auf einem konstant hohen Plateauwert verlaufen, ist die Struktur der untersuchten Substanzen stabil. Bei einem Abfall der Speichermodulkurve vor der Verlustmodulkurve wird der LVE-Bereich verlassen. Der über Rotation ermittelte zweite Fließpunkt konnte auch durch Oszillation nachgewiesen werden und entspricht dem Punkt, ab dem die Verlustmodulkurve deutlich über der Speichermodulkurve liegt. Stärker ausgeprägt werden die zwei Fließpunkte im Brij 72/Paraffin-Feedstock deutlich. Im MR 52 / Siliplast LP65-Feedstock fallen im Amplitudentest mit steigender Deformation bzw. Schubspannung beide Kurven nicht stetig ab. Die Verlustmodulkurve steigt nach einem Absinken wieder an, was darauf hinweist, dass vor dem endgültigen Zusammenbrechen der internen Struktur ein erhöhter Anteil an Deformationsenergie als Strukturveränderungsarbeit verbraucht wird [74]. Dieses Ansteigen zeigt, dass der LVE-Bereich verlassen wurde und der Bereich der irreversiblen Deformation beginnt.

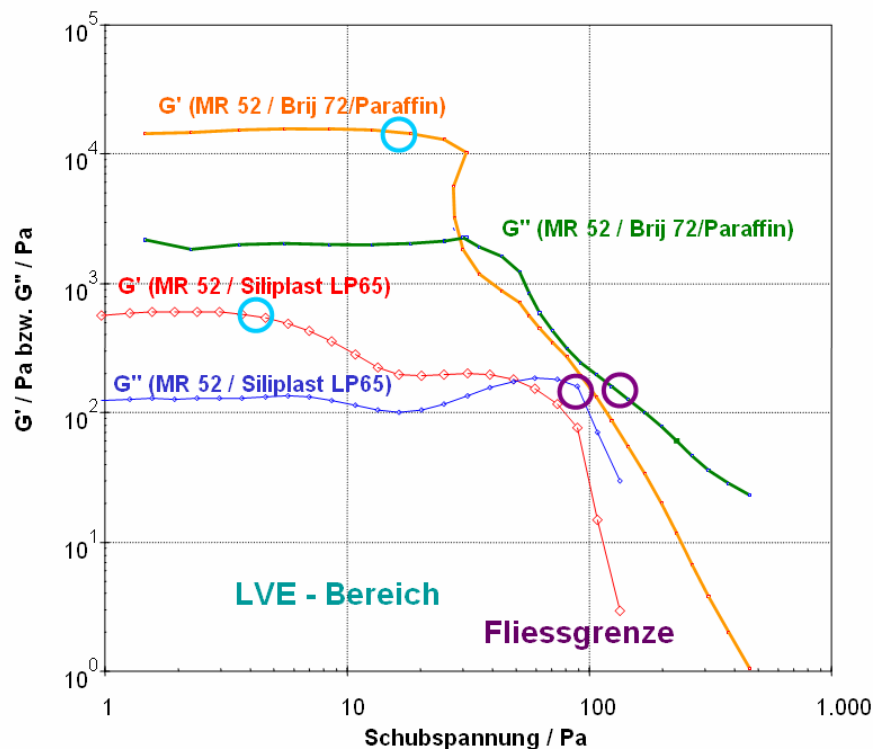


Abb. 5.21: $G'(\tau)$ und $G''(\tau)$ von zwei MR 52-Feedstocks verschiedener Bindersysteme.

5.1.5.2 Auswertung der Fließkurven nach dem Herschel-Bulkley-Modell

Um das rheologische Verhalten der oben dargestellten Systeme in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und von der Partikelgröße mathematisch zu beschreiben, wurden die Fließkurven mit Hilfe des Herschel-Bulkley-Modells (Gl. 2.13) ausgewertet. In Abb. 5.22 und Abb. 5.23 sind die Ergebnisse der Ansätze mit Siliplast LP65 dargestellt. Dabei zeigen die schwarzen Quadrate die Messkurven und die roten Linien die Fit-Ergebnisse.

Zur Auswertung der Messdaten wurde jeweils eine Messkurve mit dem entsprechenden Modell gefittet. Dabei basiert die nichtlineare Regressionsmethode des Auswerteprogrammes „Origin“ (Microcal Software, Inc.) auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus und stellt den Algorithmus der nichtlinearen Approximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate dar.

In der graphischen Darstellung sind in Abb. 5.22 nicht die vollständigen zur Auswertung herangezogenen Fließkurven dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein Ausschnitt bis zu Schergeschwindigkeiten von 600 s^{-1} und Schubspannungswerten von ebenfalls 600 Pa gewählt.

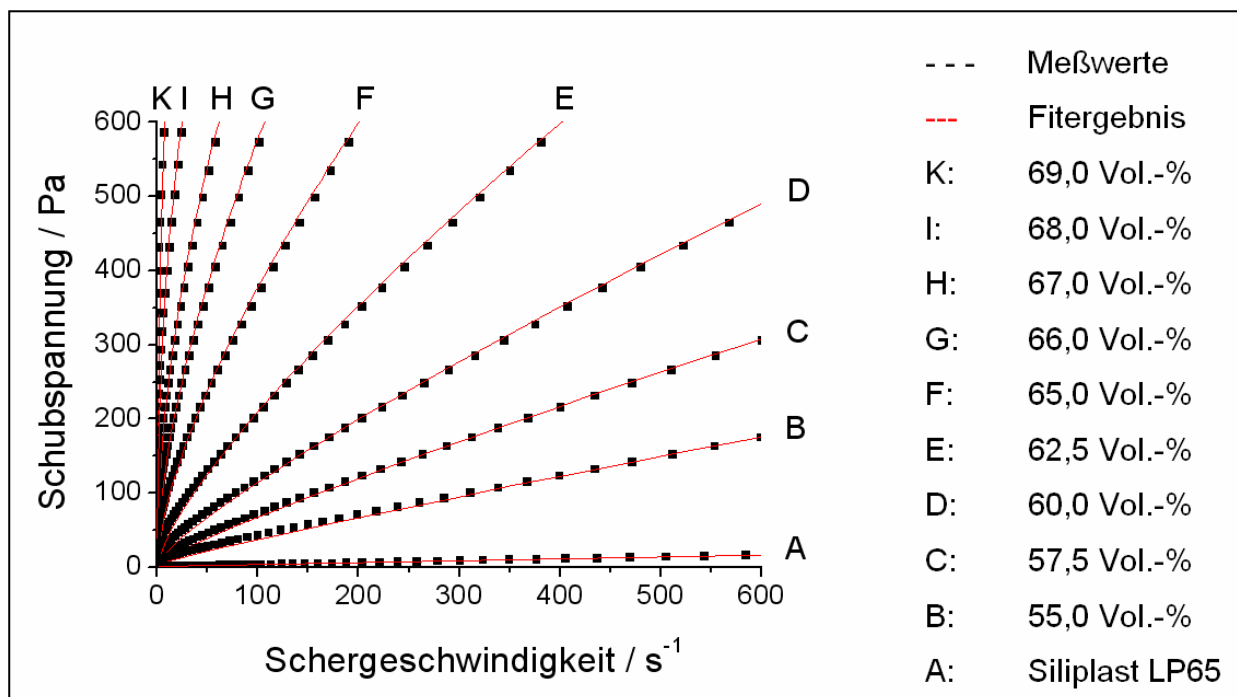


Abb. 5.22: Fließkurven vom Ansatz RC-SP mit Siliplast LP65 nach Herschel-Bulkley.

Abweichend zu den vollständig gemessenen Fließkurven sind bei der mathematischen Auswertung des Systems MR 52 / Siliplast LP65 nur die Kurvenverläufe bis zu einer Schubspannung von 156 Pa berücksichtigt (Abb. 5.23). Bei hohen Scherraten traten Turbulenzen in der Scherströmung auf, die einen Kurvenanstieg anzeigten und damit scherverdickendes Verhalten, also Dilatanz, vortäuschten, so dass die verkürzten Messkurven zur Auswertung eingesetzt wurden. Treten Turbulenzen in der Scherströmung auf, nimmt der Fließwiderstand der Messprobe aufgrund von Sekundärströmungen zu, so dass man davon ausgehen

kann, dass das scherverdickende Verhalten aufgrund von Turbulenzen in diesen niedrigviskosen Feedstocks nur vorgetäuscht wurde.

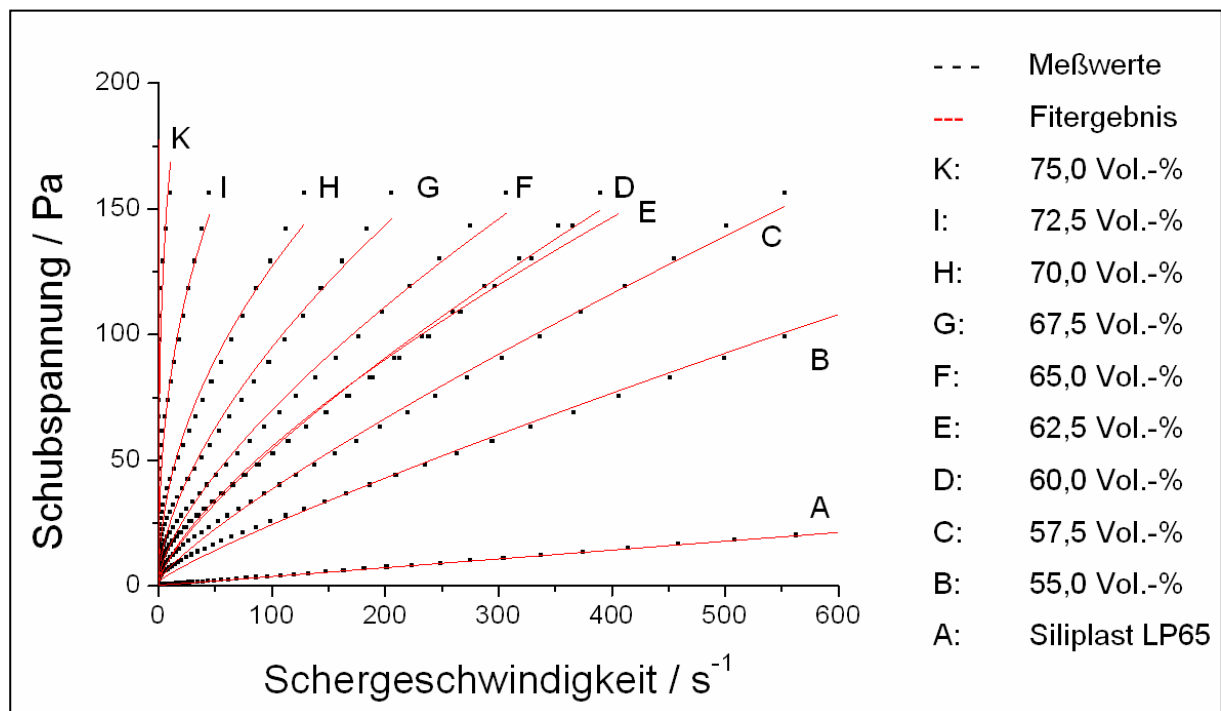


Abb. 5.23: Fließkurven vom Ansatz MR 52 mit Siliplast LP65 nach Herschel-Bulkley.

In Tabelle 5.10 sind die Fit-Ergebnisse vom System RC-SP mit Siliplast LP65 für den Binder und die einzelnen Feststoffgehalte gegenübergestellt. Für das Auswertemodell wurde für jeden Feststoffgehalt die Fließgrenze τ_0 als gemessener Wert und damit als Konstante eingesetzt. Bei der Auswertung der Fließkurven mit variablem Fließgrenzenwert konnten keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse ermittelt werden. Der Fließindex n und der Konsistenzfaktor K bestimmen den Anstieg der Fließkurve. Die Viskositätskurven zeigten strukturviskoses Fließverhalten, so dass der Fließindex n kleiner als 1 sein muss. Vergleicht man das Bestimmtheitsmaß R^2 für die einzelnen Feststoffgehalte, dann wird deutlich, dass R^2 größer 0,99 beim Fit des System RC-SP / Siliplast LP65 ist und damit das ausgewählte Herschel-Bulkley-Modell die Messkurven optimal beschreibt.

In Tabelle 5.11 sind die Fit-Ergebnisse vom System MR 52 mit Siliplast LP65 ebenfalls für den Binder und die einzelnen Feststoffgehalte zusammengefasst. Wurde bei der Auswertung der Fließkurven vergleichbar zum System mit RC-SP verfahren und die Fließgrenze τ_0 als gemessener Wert eingesetzt, dann sinkt R^2 für Feststoffgehalte größer als 70,0 Vol.-% auf 0,19. Für die gemessenen Feststoffgehalte 75,0 und 77,5 Vol.-% sind die Fit-Ergebnisse nicht angegeben, da das Modell hier durch die Wahl der verkürzten Fließkurven aufgrund der hohen Fließgrenzen keine sinnvollen Ergebnisse lieferte. Die gemessenen Fließgrenzen betragen für 75,0 Vol.-% 109 Pa und für 77,5 Vol.-% 791 Pa.

Weiterführende Untersuchungen zur Ermittlung der Fließgrenzen bei Systemen mit dem MR 52-Pulver zeigten, dass unabhängig vom eingesetzten Binder zwei Fließpunkte auftreten. Um dieses Phänomen zu klären, wurden Oszillationsmessungen durchgeführt, die die mittels

Rotation erhaltenen Ergebnisse bestätigten (Kapitel 5.1.5.1). Bei der Auswertung aller Messkurven mit dem MR 52-Pulver wurde deutlich, dass zwei Fließpunkte auftreten, sich diese aber ausgeprägter in Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin bei höheren Viskositäten zeigten. Deshalb wurde die Fließgrenzenbestimmung im System mit Siliplast LP65 unter diesem Gesichtspunkt wiederholt. Dabei wurde festgestellt, dass in den aufgenommenen Deformationskurven erst ab einem Feststoffgehalt von 62,5 Vol.-% zwei Fließpunkte gemessen wurden. Zwischen 55,0 und 60,0 Vol.-% muss der erste Fließgrenzenwert auch auftreten, wurde aber durch einen Messbeginn ab einer Schubspannung von 0,1 Pa nicht mit erfasst. Deshalb erfolgte die Auswertung der aufgenommenen Fließkurven mit dem Herschel-Bulkley-Modell mit dem ersten Fließpunkt. Abweichend davon wurde für 55,0 – 60,0 Vol.-% die Fließgrenze τ_0 als Variable verwendet. Die Fit-Ergebnisse sind in der Tabelle 5.12 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Herschel-Bulkley-Konstanten vom System RC-SP / Siliplast LP65.

Feststoffgehalt / Vol.-%	τ_0 / Pa	K	n	R ²
0 (reiner Binder)	-	0,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,9996
55,0	4 ± 0	0,49 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,9997
57,5	6 ± 0	1,05 ± 0,02	0,89 ± 0,01	0,9997
60,0	7 ± 0	2,25 ± 0,06	0,84 ± 0,01	0,9994
62,5	6 ± 0	5,85 ± 0,17	0,77 ± 0,01	0,9989
65,0	11 ± 0	15,7 ± 0,5	0,68 ± 0,01	0,9982
66,0	13 ± 0	33,3 ± 1,0	0,62 ± 0,01	0,9973
67,0	17 ± 0	63,1 ± 2,0	0,54 ± 0,01	0,9956
68,0	40 ± 0	124 ± 5	0,47 ± 0,01	0,9905
69,0	57 ± 0	234 ± 7	0,42 ± 0,01	0,9928

Tabelle 5.11: Herschel-Bulkley-Konstanten vom System MR 52 / Siliplast LP65.

Feststoffgehalt / Vol.-%	τ_0 / Pa	K	n	R ²
0 (reiner Binder)	-	0,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,9996
55,0	3 ± 0	0,38 ± 0,02	0,88 ± 0,01	0,9978
57,5	4 ± 0	0,67 ± 0,05	0,86 ± 0,01	0,9955
60,0	6 ± 0	1,03 ± 0,11	0,83 ± 0,02	0,9901
62,5	6 ± 0	1,11 ± 0,13	0,81 ± 0,02	0,9879
65,0	8 ± 0	1,49 ± 0,23	0,80 ± 0,03	0,9764
67,5	12 ± 0	2,17 ± 0,49	0,78 ± 0,05	0,9478
70,0	21 ± 0	2,27 ± 1,09	0,84 ± 0,11	0,8086
72,5	41 ± 0	2,88 ± 3,33	0,98 ± 0,33	0,1934

Tabelle 5.12: Herschel-Bulkley-Konstanten vom System MR 52 / Siliplast LP65 mit korrigierter Fließgrenze τ_0 .

Feststoffgehalt / Vol.-%	τ_0 / Pa	K	n	R ²
0 (reiner Binder)	-	0,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,9996
55,0	1,7 ± 0,2	0,43 ± 0,03	0,86 ± 0,01	0,9981
57,5	2,0 ± 0,3	0,84 ± 0,06	0,82 ± 0,01	0,9969
60,0	2,1 ± 0,4	1,56 ± 0,11	0,76 ± 0,01	0,9956
62,5	0,4 ± 0	2,16 ± 0,14	0,70 ± 0,01	0,9941
65,0	0,8 ± 0	3,38 ± 0,22	0,66 ± 0,01	0,9931
67,5	0,6 ± 0	6,54 ± 0,39	0,58 ± 0,01	0,9911
70,0	0,3 ± 0	13,2 ± 0,6	0,49 ± 0,01	0,9906
72,5	0,6 ± 0	29,5 ± 0,8	0,43 ± 0,01	0,9877
75,0	2,2 ± 0	73,4 ± 1,9	0,37 ± 0,01	0,9529

Ein Vergleich der Fit-Ergebnisse vom System MR 52 mit Siliplast LP65 in Tabelle 5.11 und Tabelle 5.12 zeigt, dass das System über das Herschel-Bulkley-Modell mit dem korrigierten Fließgrenzenwert besser beschrieben wird. Das Bestimmtheitsmaß R² weist für die dargestellten Feedstocks bis zu einem Feststoffgehalt von 75,0 Vol.-% einen Wert größer 0,95 auf. Die Kurvenauswertung des Feedstocks von 77,5 Vol.-% ergab keine verwertbaren Ergebnisse, so dass das Fit-Ergebnis nicht dargestellt wurde.

Der Fließindex n zeigt für einen Feststoffgehalt von 0, also der reinen Matrixflüssigkeit (Siliplast LP65), einen Wert von 0,98, so dass fast von einer newtonschen Flüssigkeit ausgegangen werden kann. Mit Zunahme des Feststoffgehaltes sinkt der Fließindex n im RC-SP-System beim höchsten Feststoffgehalt von 69,0 Vol.-% auf 0,42, während er im MR 52-System für 75,0 Vol.-% einen Wert von 0,37 erreicht. Im Gegensatz zum Fließindex n steigt der Konsistenzfaktor K mit der Viskosität im RC-SP-System von 0 auf 234 an, während er im MR 52-System nur auf 73 ansteigt. Der Fließindex n ist zusammenfassend für alle vier untersuchten Systeme in Abb. 5.27 und der Konsistenzfaktor K in Abb. 5.28 dargestellt.

Ein Vergleich der scheinbaren Fließgrenzen für das RC-SP- und das MR 52-System auf der Basis von Siliplast LP65 zeigt, dass die gemessenen Fließkurven mit dem RC-SP-Pulver aufgrund der Verwendung von feinerem Pulver höhere Fließgrenzen τ_0 als die Fließkurven mit dem MR 52-Pulver aufzeigen. Besonders deutlich wird der Unterschied, wenn vom MR 52-System der erste Fließpunkt mit τ_0 -Werten im Bereich von 0 – 2 Pa zum Vergleich herangezogen wird.

In Abb. 5.24 und Abb. 5.25 sind die Ergebnisse der über das Herschel-Bulkley-Modell ausgewerteten Fließkurven mit Brij 72/Paraffin dargestellt. Dabei zeigen die schwarzen Quadrate die Messkurven und die roten Linien die Fit-Ergebnisse. Zur Auswertung wurden in beiden Systemen die vollständigen Kurvenverläufe herangezogen.

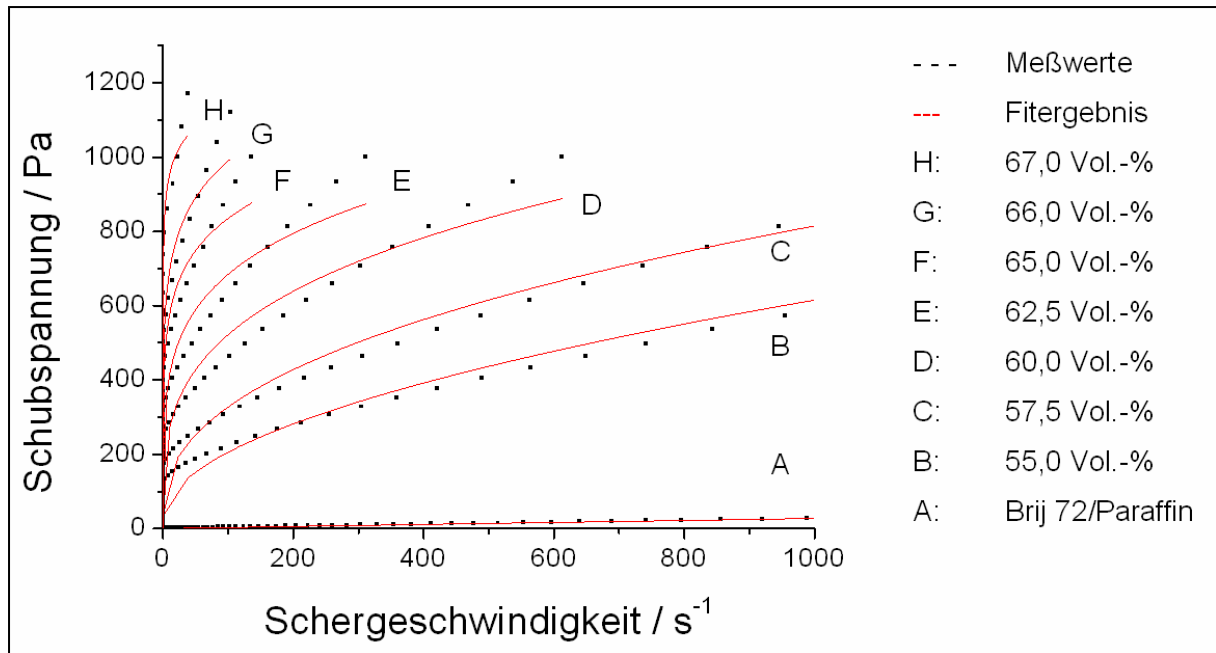


Abb. 5.24: Fließkurven vom Ansatz RC-SP mit Brij 72/Paraffin nach Herschel-Bulkley.

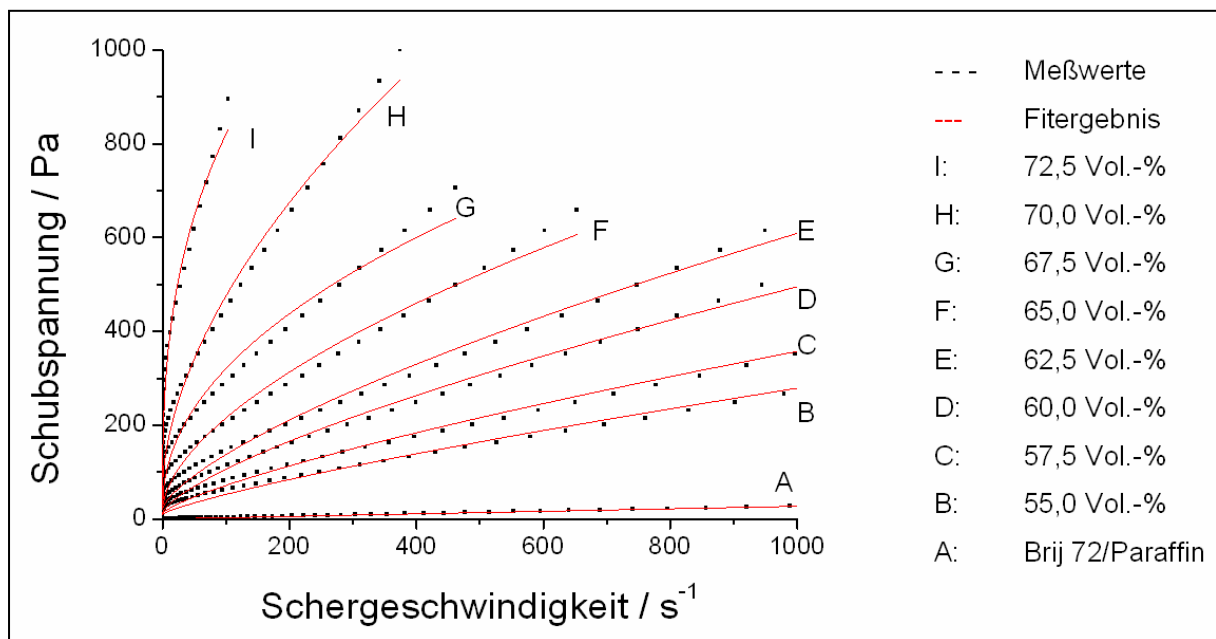


Abb. 5.25: Fließkurven vom Ansatz MR 52 mit Brij 72/Paraffin nach Herschel-Bulkley.

In Tabelle 5.13 und Tabelle 5.14 sind die Ergebnisse der untersuchten Systeme mit Brij 72/Paraffin gegenübergestellt. Das RC-SP-System wird über das Herschel-Bulkley-Modell mit steigendem Feststoffgehalt nur unzureichend beschrieben. Das Bestimmtheitsmaß R^2 sinkt ab einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% auf Werte kleiner 0,90. Der Fließindex n ist im Vergleich zum Ansatz mit RC-SP / Siliplast LP65 bei gleichen Feststoffgehalten kleiner, also strukturviskoser. Für den Binder beträgt $n = 0,98$ und sinkt auf 0,32 bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% ($R^2 = 0,88$). Der Fließindex n steigt zwischen

65,0 und 67,0 Vol.-% durch die schlechte Beschreibung der Fließkurven mit dem gewählten Modell auf Werte von 0,41 (mit $R^2 = 0,28$) wieder an. Der Konsistenzfaktor K steigt von 0 auf 174 (65,0 Vol.-%).

Für die Auswertung der aufgenommenen Fließkurven vom System MR 52 mit Brij 72/Paraffin wurde wieder für die Fließgrenze der erste Fließpunkt herangezogen. Da für die Feststoffgehalte 55,0 – 60,0 Vol.-% der erste Fließpunkt nicht erfasst wurde, wurde für diese Feedstocks die Fließgrenze τ_0 als Variable verwendet. Vergleichbar zu den Fitergebnissen der Feedstocks mit RC-SP auf der Basis von Brij 72/Paraffin verschlechtert sich R^2 mit zunehmendem Feststoffgehalt, beträgt aber für den höchsten Feststoffgehalt von 72,5 Vol.-% noch 0,99, so dass das System mit dem Herschel-Bulkley-Modell zufrieden stellend beschrieben wird. Der Fließindex n nimmt mit zunehmendem Feststoffgehalt ab und beträgt für 72,5 Vol.-% 0,39, während der Konsistenzfaktor K bei gleichem Feststoffgehalt auf 132 ansteigt.

Ein Vergleich der Fehlerangaben in den Tabellen zeigt, dass sich eine Abnahme von R^2 auf den Fließindex n nur gering auswirkt, während der Konsistenzfaktor K beispielsweise im RC-SP-System mit einer Zunahme des Feststoffgehaltes auch eine Zunahme der Standardabweichungen durch die schlechtere Beschreibung der Fließkurve mit dem gewählten Modell aufweist.

Ein Vergleich der scheinbaren Fließgrenzen für die untersuchten Systeme auf der Basis von Brij 72/Paraffin zeigt auch hier, dass die gemessenen Fließkurven mit dem RC-SP-Pulver höhere Fließgrenzen τ_0 als die Fließkurven mit dem MR 52-Pulver aufzeigen.

Ein Vergleich der Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver für einen Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% zeigt, dass die Fließgrenze im Brij 72/Paraffin-Ansatz 125 Pa und im Siliplast LP65-Ansatz 11 Pa beträgt. Der Konsistenzfaktor K steigt auf 174 im Vergleich zu 16 an und der Fließindex n fällt auf 0,32 zu 0,68.

Die Feedstocks mit Brij 72/Paraffin weisen bei gleichen Feststoffgehalten höhere Viskositätswerte und höhere Fließgrenzen auf als mit Siliplast LP65. Auch die Fließkurven sind strukturviskoser. Die Fit-Ergebnisse der Feedstocks mit dem MR 52-Pulver bestätigen die oben genannten Ergebnisse vom RC-SP-Vergleich. Für einen Feststoffgehalt von 72,5 Vol.-% steigt im MR 52-Ansatz mit Brij 72/Paraffin τ_0 (von 0,6 auf 45 Pa) und K (von 30 auf 132) deutlich an, während die Auswertung von n zeigt, dass die Feedstocks strukturviskoser sind (0,43 bzw. 0,39).

Die Auswertung der Fit-Ergebnisse ist durch das Auftreten von zwei Fließpunkten in MR 52-Systemen erschwert, da der erste Fließpunkt bei niedrigen Feststoffgehalten nicht gemessen und daher als Variable verwendet wurde. Die Auswertung über das gewählte Modell zeigt aber, dass die Beschreibung der Pulver-Binder-Systeme über die drei ermittelten Parameter Fließgrenze, Fließindex und Konsistenzfaktor erfolgen kann.

Tabelle 5.13: Herschel-Bulkley-Konstanten vom System RC-SP / Brij 72/Paraffin.

Feststoffgehalt / Vol.-%	τ_0 / Pa	K	n	R ²
0 (reiner Binder)	-	0,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,9996
55,0	45 ± 0	12,6 ± 1,6	0,55 ± 0,02	0,9827
57,5	59 ± 0	30,0 ± 4,1	0,47 ± 0,02	0,9728
60,0	87 ± 0	61,8 ± 9,4	0,41 ± 0,03	0,9524
62,5	120 ± 0	92 ± 17	0,39 ± 0,04	0,9034
65,0	125 ± 0	174 ± 23	0,32 ± 0,03	0,8768
66,0	199 ± 0	173 ± 38	0,36 ± 0,06	0,7689
67,0	357 ± 0	194 ± 111	0,41 ± 0,18	0,2762

Tabelle 5.14: Herschel-Bulkley-Konstanten vom System MR 52 / Brij 72/Paraffin.

Feststoffgehalt / Vol.-%	τ_0 / Pa	K	n	R ²
0 (reiner Binder)	-	0,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,9996
55,0	10,0 ± 1,2	1,07 ± 0,12	0,80 ± 0,02	0,9936
57,5	11,7 ± 1,5	1,81 ± 0,21	0,76 ± 0,02	0,9922
60,0	13,1 ± 1,8	3,46 ± 0,41	0,71 ± 0,02	0,9899
62,5	2,7 ± 0	7,8 ± 1,0	0,63 ± 0,02	0,9822
65,0	8,2 ± 0	18,2 ± 1,9	0,54 ± 0,02	0,9812
67,5	17,6 ± 0	36,3 ± 3,2	0,46 ± 0,02	0,9805
70,0	25,9 ± 0	52,0 ± 4,3	0,48 ± 0,02	0,9832
72,5	45,4 ± 0	132 ± 5	0,39 ± 0,01	0,9881

Eine Zusammenfassung der Fließgrenzwerte τ_0 in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt erfolgte über die Exponentialgleichung (Gl. 5.1). Zur Beschreibung der Systeme sind die Fit-Kurven in Abb. 5.26 und die Parameter in Tabelle 5.15 zusammengefasst. Die gemessenen bzw. ermittelten Fließgrenzwerte sind als Quadrate dargestellt. Die untersuchten RC-SP-Systeme sind über die Exponentialgleichung gut beschreibbar. Dabei wurden mit Brij 72/Paraffin höhere Werte ermittelt als mit Siliplast LP65. Für die MR 52-Pulver ist die Auswertung mit Siliplast LP65-Systemen nicht sinnvoll. Die gemessenen bzw. über die Herschel-Bulkley-Auswertung ermittelten Fließgrenzen liegen im Bereich 0,3 - 2,2 Pa, so dass dieser Fließgrenzenverlauf nicht in der Tabelle angegeben ist. Die Fließgrenze ist unabhängig vom Feststoffgehalt sehr niedrig, so dass das System auch über das Potenzgesetz (Gl. 2.12) beschreibbar ist. Für MR 52 mit Brij 72/Paraffin wird eine Beschreibung des Fließgrenzenverlaufes in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt durch die Verwendung der gemessenen und variablen Werte ebenfalls erschwert. Das Bestimmtheitsmaß R² von 0,81 liegt

in der gleichen Größenordnung des Fließgrenzenverlaufes vom RC-SP-System mit Brij 72/Paraffin.

Exponential-Gleichung: $\tau_0 = A_1 e^{A_2 \phi}$ (Gl. 5.1)

mit A_1 : Konstante, die die Eigenschaften des Binders beschreibt; A_2 : Konstante, die die Eigenschaften des Pulvers und die Wechselwirkungen zwischen Pulver und Binder beschreibt; ϕ : Feststoffgehalt.

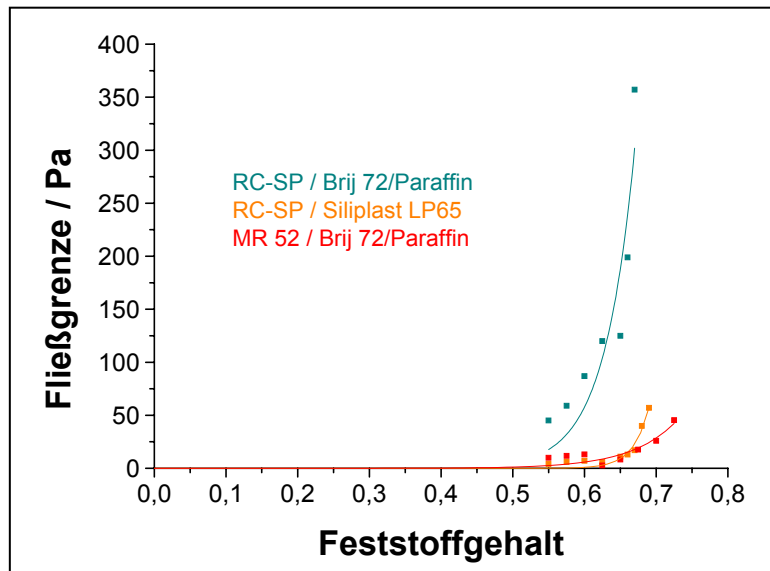


Abb. 5.26: Fließgrenze τ_0 der untersuchten Systeme.

Tabelle 5.15: Fit-Parameter der Pulver-Binder-Systeme für die Fließgrenze τ_0 .

System	A_1	A_2	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	$4 \cdot 10^{-5}$	$23,63 \pm 6,25$	0,8396
RC-SP / Siliplast LP65	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$45,69 \pm 5,60$	0,9445
MR 52 / Brij 72/Paraffin	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$15,82 \pm 3,56$	0,8067

Für die untersuchten Systeme wurde der Fließindex n in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in Abb. 5.27 abgebildet. Die über das Herschel-Bulkley-Modell ermittelten Fit-Daten sind dabei als Quadrate und die über die Boltzmann-Gleichung (Gl. 5.2) mit den Grenzwerten $A_3 = 1$ und $A_4 = 0$ ermittelten Kurven über Linien dargestellt. Über die Boltzmann-Gleichung wird der Verlauf vom Fließindex n in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt ϕ zwischen 1 und 0 beschrieben. Die ermittelten Daten ermöglichen eine Beschreibung des Fließindex n als Funktion vom Feststoffgehalt und sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Boltzmann-Gleichung:
$$n = \frac{A_3 - A_4}{1 + e^{(\phi - \phi_0)/d\phi}} + A_4 \quad (\text{Gl. 5.2})$$

mit A_3, A_4 : Grenzwerte, ϕ : Feststoffgehalt, ϕ_0 : charakteristischer ϕ -Wert, der den Wendepunkt an der Stelle $((A_3 - A_4) / 2) + A_4$ beschreibt (gilt für $A_3 > A_4$).

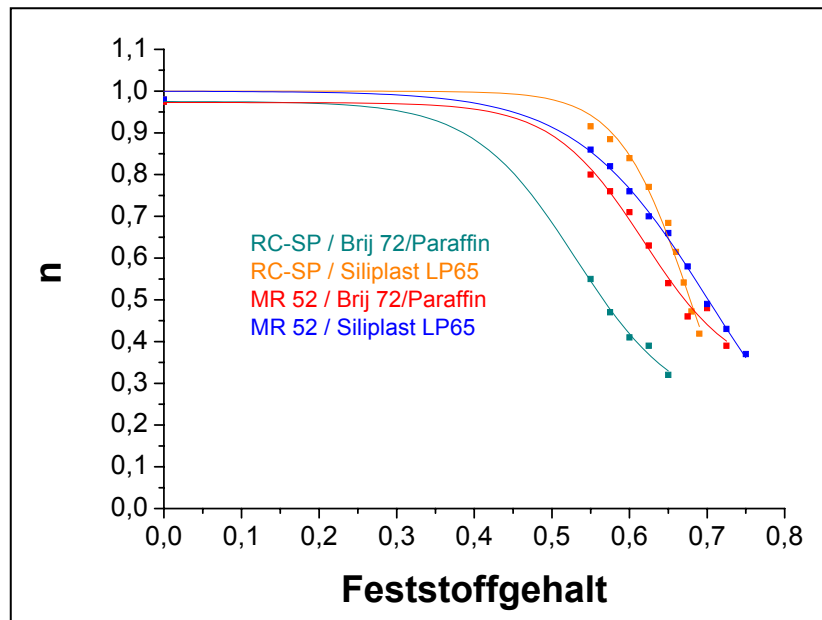


Abb. 5.27: Fließindex n für die untersuchten Systeme.

Tabelle 5.16: Fit-Parameter der Pulver-Binder-Systeme für den Fließindex n .

System	A_3	A_4	ϕ_0	$d\phi$	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	0,975	0,225	$0,530 \pm 0,017$	$0,066 \pm 0,034$	0,9975
RC-SP / Siliplast LP65	1	0	$0,678 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,003$	0,9890
MR 52 / Brij 72/Paraffin	0,973	0,308	$0,618 \pm 0,017$	$0,059 \pm 0,013$	0,9880
MR 52 / Siliplast LP65	1	0	$0,702 \pm 0,002$	$0,085 \pm 0,002$	0,9970

Mit Zunahme des Feststoffgehaltes nimmt der Fließindex n für alle untersuchten Systeme ab. Das heißt, die Strukturviskosität der Systeme nimmt zu. Für Brij 72/Paraffin-Systeme erfolgt diese Zunahme bei niedrigeren Feststoffgehalten als für die Siliplast LP65-Systeme. Ausgeprägte Strukturviskosität zeigt das RC-SP-System. Während sich in den RC-SP-Systemen der Fließindex n von Brij 72/Paraffin zu Siliplast LP65 deutlich zu höheren Feststoffgehalten verschiebt, liegen die MR 52-Systeme eng zusammen. Bei einer Zunahme des Feststoffgehaltes gegen ϕ_{krit} liegen die Grenzwerte vom Fließindex n im Bereich von 0,42 – 0,37.

Vergleichbar zum Fließindex n wurde der Konsistenzfaktor K , der für die untersuchten Systeme über die Auswertung mittels Herschel-Bulkley ermittelt wurde, in Abb. 5.28 dargestellt. Dabei sind die Herschel-Bulkley-Fit-Daten als quadratische Symbole und die über die Exponentialfunktion (Gl. 5.3) ermittelten Fit-Kurven als Linien abgebildet. Zur Beschreibung der Systeme sind die Parameter in Tabelle 5.17 zusammengefasst.

$$\text{Exponential-Gleichung: } K = A_5 e^{A_6 \phi} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

mit A_5 : Konstante, die die Eigenschaften des Binders beschreibt; A_6 : Konstante, die die Eigenschaften des Pulvers und die Wechselwirkungen zwischen Pulver und Binder beschreibt; ϕ : Feststoffgehalt.

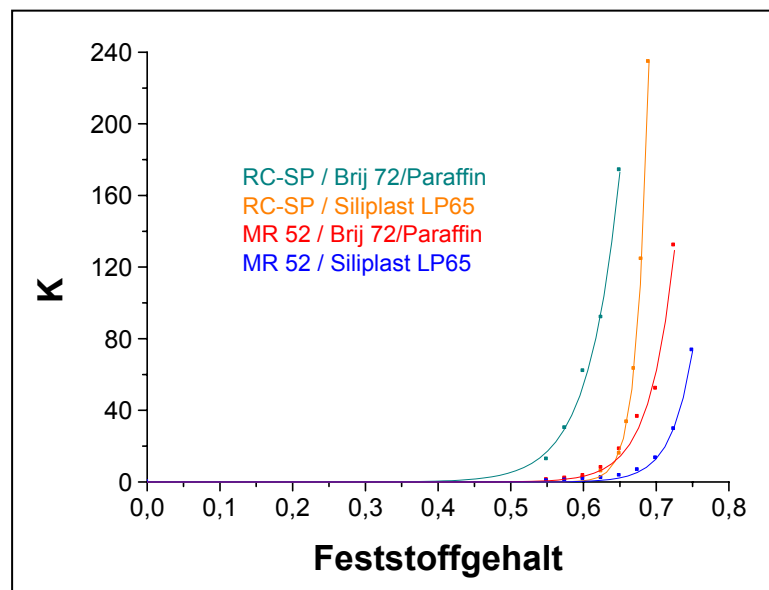


Abb. 5.28: Konsistenzfaktor K für die untersuchten Systeme.

Tabelle 5.17: Fit-Parameter der Pulver-Binder-Systeme für den Konsistenzfaktor K .

System	A_5	A_6	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	0,00005	$23,21 \pm 1,18$	0,9950
RC-SP / Siliplast LP65	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$64,51 \pm 0,61$	0,9997
MR 52 / Brij 72/Paraffin	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$29,54 \pm 1,93$	0,9887
MR 52 / Siliplast LP65	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$34,48 \pm 0,82$	0,9984

Der Konsistenzfaktor K steigt in den RC-SP-Systemen ab einem Feststoffgehalt von 60,0 Vol.-% mit Brij 72/Paraffin und ab 65,0 Vol.-% mit Siliplast LP65 stark an. Für die MR 52-Systeme wird diese Zunahme erst ab einem Feststoffgehalt größer 65,0 Vol.-% deutlich. Unabhängig vom verwendeten Pulver steigt der Konsistenzfaktor K als Maß für die absolute Größe der Viskosität in Brij 72/Paraffin-Systemen bei niedrigeren Feststoffgehalten als für die Siliplast LP65-Systeme an.

5.1.5.3 Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes nach dem Krieger-Dougherty-Modell

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Viskosität von Feststoffgehalt und Partikelgröße für die oben dargestellten vier Systeme über das Krieger-Dougherty-Modell (Gl. 2.16) ermittelt werden. In Abb. 5.29 sind die relativen Viskositäten der vier untersuchten Systeme bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} über dem Feststoffgehalt aufgetragen. Die entsprechenden Viskositätswerte wurden aus Abb. 5.9, Abb. 5.11, Abb. 5.13 und Abb. 5.15 (bzw. den entsprechenden Messdaten) entnommen. Die relative Viskosität wurde durch Bildung des Quotienten aus Feedstock- und Binderviskosität (Matrixflüssigkeit) bei gleicher Schergeschwindigkeit ermittelt. Die Messdaten sind durch quadratische Symbole und die gefitteten Kurvenverläufe durch Linien dargestellt. In Tabelle 5.18 sind die nach dem Krieger-Dougherty-Modell ermittelten Parameter (kritischer Feststoffgehalt ϕ_{krit} und intrinsische Viskosität $[\eta]$) im Vergleich zum maximal gemessenen Feststoffgehalt ($\phi_{\text{m gemessen}}$) für alle vier Systeme dargestellt. Für das System RC-SP mit Brij 72/Paraffin wurde für die Auswertung die Viskositätskurve bis zu einer Scherrate von 100 s^{-1} extrapoliert und ist in der Tabelle mit * gekennzeichnet. Auf diese Ergebnisse wird in der Auswertung zur Tabelle 5.19 noch eingegangen.

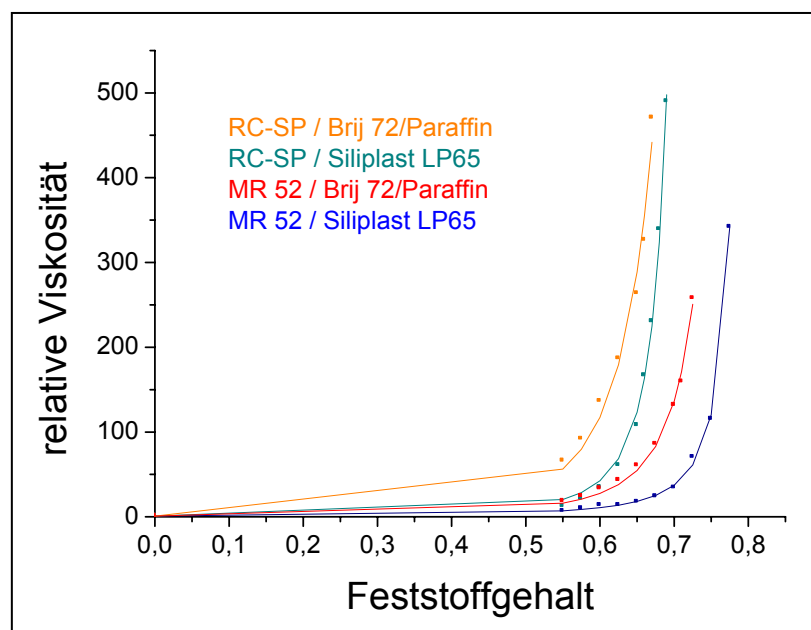


Abb. 5.29: Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt nach Krieger-Dougherty.

Tabelle 5.18: Ermittlung der Krieger-Parameter bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} .

System	$\phi_{\text{m gemessen}}$	ϕ_{krit}	$[\eta]$	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin*	0,670	0,849	4,02	0,9823
RC-SP / Siliplast LP65	0,690	0,742	2,45	0,9966
MR 52 / Brij 72/Paraffin	0,725	0,824	2,70	0,9942
MR 52 / Siliplast LP65	0,775	0,810	1,92	0,9987

Wie aus Abb. 5.29 deutlich wird, steigt die relative Viskosität in den RC-SP-Systemen ab einem Feststoffgehalt von 60,0 Vol.-% stark an. Für die MR 52-Systeme wird diese Zunahme erst ab 65,0 Vol.-% deutlich. Die Auswertung der gemessenen Fließkurven der reinen Binder zeigte, dass sie vergleichbares strukturviskoses Verhalten mit Viskositäten von 34 mPa s aufwiesen. Nach der Dispergierung mit den jeweiligen Pulvern bildeten die Feedstocks auf der Basis gleicher Binder auch vergleichbares Viskositätsverhalten aus. In den Feedstocks mit Siliplast LP65 können höhere Feststoffgehalte eingestellt werden, so dass im Feedstock mit RC-SP-Pulver bei 69,0 Vol.-% die relative Viskosität 490 und im Feedstock mit MR 52-Pulver 342 beträgt (77,5 Vol.-%). Ein Vergleich der ermittelten Viskositätswerte zeigte für MR 52-Feedstocks niedrigere Werte als für RC-SP-Feedstocks bei gleichem Feststoffgehalt, so dass die relativen Viskositäten der MR 52-Kurven (bei beiden Bindern) deutlich unter denen der RC-SP-Kurven liegen.

Der kritische Feststoffgehalt ϕ_{krit} ist der Feststoffgehalt, ab dem kein Fließen im Feedstock mehr möglich wird. Ein Vergleich des maximal dispergier- und messbaren Feststoffgehaltes im Feedstock ($\phi_{\text{m gemessen}}$) mit dem über das Krieger-Dougherty-Modell ermittelten kritischen Feststoffgehalt (ϕ_{krit}) zeigt, dass durch das verwendete Modell die Systeme auf der Basis von Siliplast LP65 praxisnäher als mit Brij 72/Paraffin beschrieben werden. Das ermittelte Bestimmtheitsmaß R^2 ist größer 0,98, so dass die experimentellen Daten für alle vier Systeme durch das Modell sehr gut beschrieben werden. Jedoch zeigten die rheologischen Untersuchungen, dass in der Praxis der maximal messbare Feststoffgehalt in den Systemen mit Brij 72/Paraffin viel niedriger liegt, als über das Modell für den Kurvenverlauf ermittelt wird. Dispergiert und rheologisch gemessen wurde das System RC-SP mit Brij 72/Paraffin bis 67,0 Vol.-%, der kritische Feststoffgehalt beträgt aber 84,9 Vol.-%. Auch das System MR 52 mit Brij 72/Paraffin zeigt diesen Trend in der Auswertung mit dem Krieger-Dougherty-Modell. Während das System bis maximal 72,5 Vol.-% gemessen wurde, liefert das Modell einen kritischen Feststoffgehalt von 82,4 Vol.-%. Im Vergleich dazu wurde das MR 52-System mit Siliplast LP65 bis 77,5 Vol.-% gemessen, der kritische Feststoffgehalt beträgt 81,0 Vol.-%.

Neben der Konzentration der festen Phase, der mittleren Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung hängt laut PAHL et al. die relative Viskosität auch von der Partikelform, der Schergeschwindigkeit und den hydrodynamischen Kräften sowie von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln selbst und den Partikeln und der Flüssigkeit ab [125]. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ wird als effektiver Formfaktor verstanden, welcher die suspendierten Partikel unter Schereinwirkung beschreibt. Obwohl ϕ_{krit} und $[\eta]$ in der Krieger-Dougherty-Gleichung zwei signifikante Parameter sind, die den Grad der Agglomeration in der Suspension anzeigen, so steht doch besonders $[\eta]$ in Beziehung mit dem hydrodynamischen Volumen der suspendierten Partikel. OKADA et al. gehen von gut dispergierten sphärischen Partikeln bei einem Wert von 2,5 aus, während sich der Wert für agglomerierte Systeme erhöht [126]. In rheologischen Untersuchungen mit Al_2O_3 - und ZrO_2 -Spritzgußmassen zeigten sie, dass in ihren Feedstocks die Aluminiumoxid-Partikel im Binder mit $\phi_{\text{krit}} = 75,0$ Vol.-% und $[\eta] = 2,51$ gut dispergiert vorlagen, während die Zirkoniumoxid-Partikel mit $\phi_{\text{krit}} = 66,0$ Vol.-% und $[\eta] = 3,45$ agglomeriert vorlagen. Zudem erhöhte sich der Grad der Agglomeration der Zirkoniumoxid-Partikel mit einer Abnahme des Feststoffgehaltes ($\phi_{\text{krit}} = 57,0$ Vol.-% und $[\eta] = 4,21$), so dass im Dispergierprozess die Agglomerate durch ein Aufmahlen der festen Phase durch weitere Erhöhung der Feststoffkonzentration in hochgefüllten Systemen zerstört wurden. Die verwendeten Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver wiesen sphärische Partikel mit einer ver-

gleichbaren Partikelgrößenverteilungsbreite von 0,1 – 3 μm und d_{50} -Werten von 0,50 bzw. 0,43 μm auf.

Ein Vergleich der in Tabelle 5.18 ermittelten Parameter ϕ_{krit} und $[\eta]$ zeigt, dass in den beiden Systemen mit Siliplast LP65 gut dispergierte Partikel mit $[\eta] = 2,45$ im RC-SP-System und $[\eta] = 1,92$ im MR 52-System vorlagen. Die Brij 72/Paraffin-Systeme deuten dann mit einem leicht erhöhten Wert von 2,70 (MR 52) und einem deutlich höheren Wert von 4,02 (RC-SP) auf agglomerierte Systeme hin.

SURI et al. untersuchten agglomerierte und deagglomerierte Wolfram-Feedstocks mit einem Feststoffgehalt von 60,0 Vol.-%, die mit unterschiedlicher Aufbereitungstechnik für den Hochdruckspritzguss plastifiziert wurden [124]. Dabei zeigten sie in rheologischen Messungen, dass in agglomerierten Feedstocks die Viskosität höhere Werte als in deagglomerierten Feedstocks aufwies. Für agglomerierte Systeme ermittelten sie einen kritischen Feststoffgehalt von 63,0 Vol.-% im Vergleich zu 66,0 Vol.-% für deagglomerierte Systeme. Vergleichbar zu OKADA et al. beobachteten sie die gleiche Beziehung zwischen der Viskosität und der Packungsdichte agglomerierter Partikel. Die Feedstock-Viskosität (η) und damit auch die relative Viskosität des Systems (η_r) nimmt mit einer Erhöhung des Feststoffgehaltes (ϕ) zu. Mit einer Erhöhung des kritischen Feststoffgehaltes (ϕ_{krit}) nehmen η und η_r jedoch ab. Diese Änderungen werden durch die Krieger-Dougherty-Gleichung ausgedrückt. Dabei wirkt sich eine Erhöhung im Verhältnis ϕ/ϕ_{krit} auf die Feedstock-Viskosität und damit auf die relative Viskosität des Systems aus. Der Term $1-(\phi/\phi_{\text{krit}})$ wird auch als Mobilitätsparameter definiert, welcher den Bewegungsraum von Partikeln in der Suspension beschreibt [126].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Systeme auf der Basis von Siliplast LP65 durch das Krieger-Dougherty-Modell praxisrelevant beschrieben werden. Im RC-SP-System liegt dabei ϕ_{krit} mit 74,2 Vol.-% aufgrund der kleineren Partikelgröße der Ausgangspulver deutlich niedriger als im MR 52-System mit 81,0 Vol.-%.

Bei einer statistischen Anordnung von sphärischen Pulverpartikeln mit einer monodispersen Verteilung gilt, dass eine Packungsdichte von 0,64 erhalten wird [80]. Die in dieser Arbeit eingesetzten Pulver weisen keine sphärischen Partikel auf und sind monomodal verteilt. In Messungen zur Partikelgrößenverteilung wurden für das RC-SP-Pulver als d_{10} -Wert 0,37 μm , als d_{50} -Wert 0,54 μm und als d_{90} -Wert 0,71 μm bzw. für das MR 52-Pulver als d_{10} -Wert 0,98 μm , als d_{50} -Wert 1,3 μm und als d_{90} -Wert 1,8 μm ermittelt. Damit konnte gezeigt werden, dass in praktischen Anwendungen höhere Packungsdichten im Bereich von 0,670 - 0,775 erzielt wurden. Ursachen hierfür liegen in der Partikelgrößenverteilung sowie in der Abweichung von der idealen Kugelform, die mitunter zu höheren Packungsdichten führen kann.

DONEV et al. untersuchten in diesem Zusammenhang das Packungsverhalten von Ellipsoiden [127]. Sie bestätigten dabei sowohl experimentell als auch mit einem Simulationsalgorithmus, dass durch ellipsoide Partikelformen die Packungsdichte auf Werte von 0,68 - 0,71 erhöht werden kann.

Im Folgenden wird beispielhaft für die beiden RC-SP-Systeme die Abhängigkeit der Parameter ϕ_{krit} und $[\eta]$ von der Scherrate überprüft. Vom RC-SP-System mit Brij 72/Paraffin wurde

dafür die relative Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt bei Scherraten von 50, 70, 80, 100 und 200 s^{-1} ermittelt und über das Krieger-Dougherty-Modell die Parameter ϕ_{krit} und $[\eta]$ bestimmt. In Tabelle 5.19 sind die ermittelten Ergebnisse und in Abb. 5.30 die Messdaten (quadratische Symbole) mit den gefitteten Kurven (Linien) gegenübergestellt.

Tabelle 5.19: Ermittlung der Krieger-Parameter für RC-SP mit Brij 72/Paraffin.

Schergeschwindigkeit / s^{-1}	ϕ_{krit}	$[\eta]$	R^2
50	$0,880 \pm 0,058$	$4,49 \pm 0,56$	0,9778
70	$0,857 \pm 0,052$	$4,18 \pm 0,50$	0,9771
80	$0,846 \pm 0,049$	$4,05 \pm 0,48$	0,9769
100	$0,969 \pm 0,029$	$5,07 \pm 0,24$	0,9979
100 korrigiert	$0,849 \pm 0,043$	$4,02 \pm 0,42$	0,9823
200	$0,879 \pm 0,030$	$4,08 \pm 0,23$	0,9979

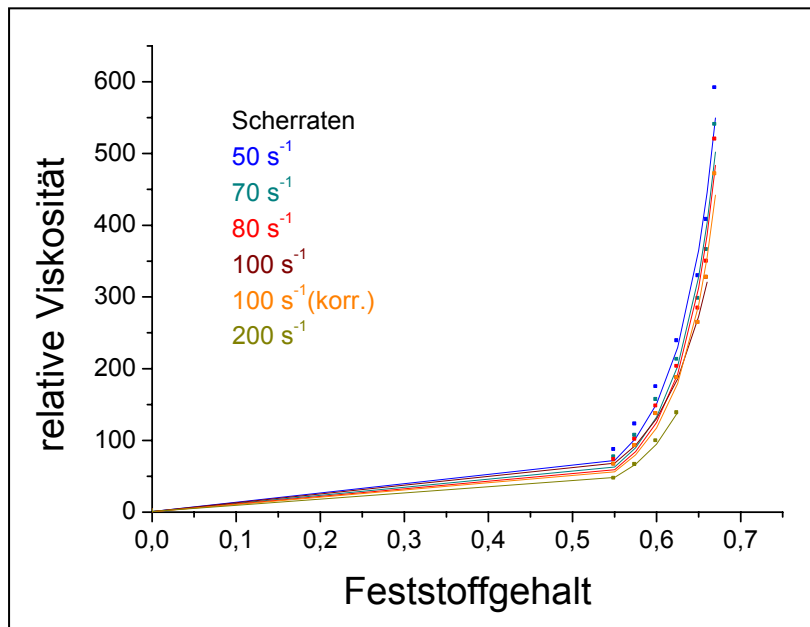


Abb. 5.30: Scherraten-Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt für RC-SP mit Brij 72/Paraffin (Scherraten 50 – 200 s^{-1}).

Bei hohen Scherraten konnte zur Auswertung der experimentell aufgenommenen Kurven nicht auf die gleiche Anzahl von Messpunkten zurückgegriffen werden. Die Messungen wurden schubspannungsgesteuert bis 1000 Pa, davon abweichend auch höher, aufgenommen, um die Viskositätswerte bis zu einer Scherrate von 100 s^{-1} zu ermitteln.

Der maximal messbare Feststoffgehalt im Feedstock betrug 67,0 Vol.-%. Bei diesem hochgefüllten Feedstock konnte die Fließkurve nur bis zu einer Scherrate von 89,5 s^{-1} reproduzierbar aufgenommen werden. Diese Schergeschwindigkeit entsprach dabei einer Schubspannung von 1590 Pa. Zur Auswertung mittels Krieger-Dougherty wurden für die Scherraten 50, 70 und 80 s^{-1} die Daten der Feststoffgehalte bis 67,0 Vol.-% und für 100 und 200 s^{-1} nur bis 66,0 Vol.-% berücksichtigt. Ein kritischer Feststoffgehalt von 96,9 Vol.-%

(Scherrate von 100 s^{-1}) ist für das untersuchte System unrealistisch. Dabei wird eine Schwäche des Fit deutlich, obwohl die gefittete Kurve mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99 optimal die gemessenen Daten wiedergibt. Deshalb wurde die Viskositätskurve bis zu einer Scherrate von 100 s^{-1} extrapoliert und der so erhaltene Wert mit der Bezeichnung "100 korrigiert" für diese Scherrate mit berücksichtigt.

Ein klarer Trend der in Tabelle 5.19 dargestellten Ergebnisse ist aufgrund der geringen Unterschiede nur schwer zu erkennen, so dass für den kritischen Feststoffgehalt ϕ_{krit} ein Mittelwert von $0,862 \pm 0,016$ und für die intrinsische Viskosität $[\eta]$ von $4,16 \pm 0,19$ bei den hier untersuchten Scherraten mit dem Wert für die korrigierte Scherrate 100 s^{-1} ermittelt wurden.

Für das System RC-SP mit Siliplast LP65 wurden die relativen Viskositäten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt bei Scherraten von 10, 80, 100 und 200 s^{-1} ermittelt und über das Krieger-Dougherty-Modell die Parameter ϕ_{krit} und $[\eta]$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.20 und in Abb. 5.31 zusammengefasst. Die Messdaten sind durch quadratische Symbole und die gefitteten Kurven durch Linien dargestellt.

In diesem System zeigen die ermittelten Parameter eine Abhängigkeit von der Scherrate zwischen 10 und 100 s^{-1} durch eine Zunahme des kritischen Feststoffgehaltes von 72,1 auf 74,2 Vol.-% und für die intrinsische Viskosität von 2,11 auf 2,45. Bei einer Scherrate von 200 s^{-1} sinkt ϕ_{krit} auf 71,5 Vol.-% und $[\eta]$ auf 2,07. R^2 liegt für die vier untersuchten Scherraten bei größer 0,99.

Eine Scherratenabhängigkeit des kritischen Feststoffgehaltes und der intrinsischen Viskosität wurden von De KRUIF et al. bestimmt [128]. Der experimentell ermittelte kritische Feststoffgehalt wies dabei für niedrige Scherraten ($\rightarrow 0$) den Wert 0,63 und für hohe Scherraten ($\rightarrow \infty$) 0,71 auf.

Tabelle 5.20: Ermittlung der Krieger-Parameter für RC-SP mit Siliplast LP65.

Schergeschwindigkeit / s^{-1}	ϕ_{krit}	$[\eta]$	R^2
10	$0,721 \pm 0,002$	$2,11 \pm 0,04$	0,9979
80	$0,738 \pm 0,004$	$2,39 \pm 0,06$	0,9965
100	$0,742 \pm 0,005$	$2,45 \pm 0,06$	0,9966
200	$0,715 \pm 0,007$	$2,07 \pm 0,08$	0,9962

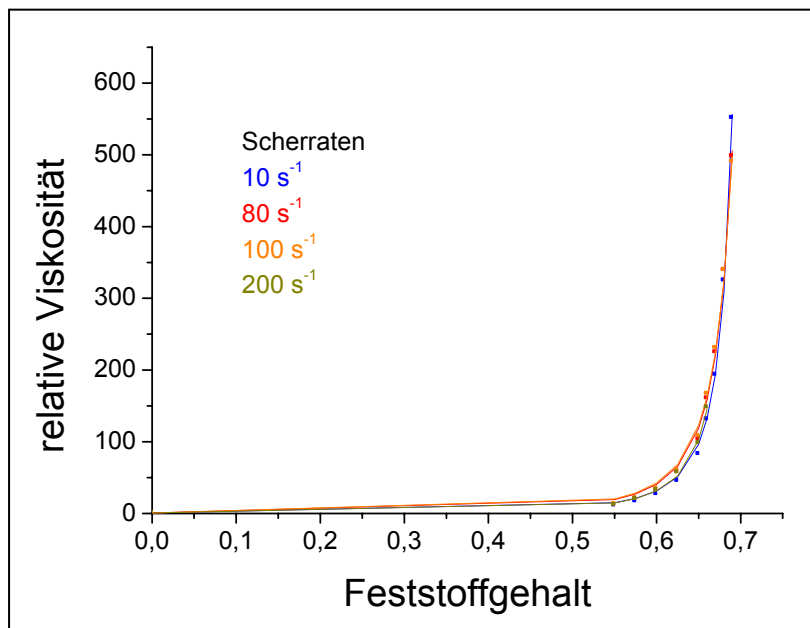


Abb. 5.31: Scherraten-Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt für RC-SP mit Siliplast LP65 (Scherraten 10 – 200 s⁻¹).

Die Auswertung der Brij 72/Paraffin-Systeme über das Krieger-Dougherty-Modell zeigte, dass durch das Modell die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt nur unzureichend beschrieben wird, so dass im Folgenden zur Auswertung neben dem Mooney- und Eilers-Modell auch die Quemada-Gleichung zur Beschreibung der Kurvenverläufe herangezogen wird.

Die Ergebnisse der vier untersuchten Systeme über das Mooney-Modell (Gl. 2.20) sind in Tabelle 5.21 und in Abb. 5.32 dargestellt. Die Fit-Ergebnisse zeigen für die Brij 72/Paraffin-Systeme einen ermittelten kritischen Feststoffgehalt von größer 100 Vol.-%. Obwohl R^2 und die Kurvenanpassung an die Messpunkte eine gute Beschreibung der Systeme liefern, ist das Modell für die Auswertung nicht geeignet. Zusätzlich erfolgte die Auswertung auch nach Gl. 2.19, deren praktische Anwendung von AGOTE et al. mit dem Formfaktor 2,5 für die Auswertung von Porzellan-Feedstocks durchgeführt wurde [84]. In den vorliegenden Systemen wurde dabei der gleiche Trend der Messdatenanpassung mit Werten über 100 Vol.-% ermittelt, so dass die Ergebnisse hier nicht dargestellt sind.

Tabelle 5.21: Ermittlung der Mooney-Parameter bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹.

System	$\phi_{m \text{ gemessen}}$	ϕ_{krit}	$[\eta]$	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	0,670	1,160 ± 0,101	3,84 ± 0,42	0,9805
RC-SP / Siliplast LP65	0,690	0,872 ± 0,007	1,88 ± 0,05	0,9986
MR 52 / Brij 72/Paraffin	0,725	1,040 ± 0,033	2,30 ± 0,15	0,9912
MR 52 / Siliplast LP65	0,775	0,926 ± 0,010	1,23 ± 0,06	0,9969

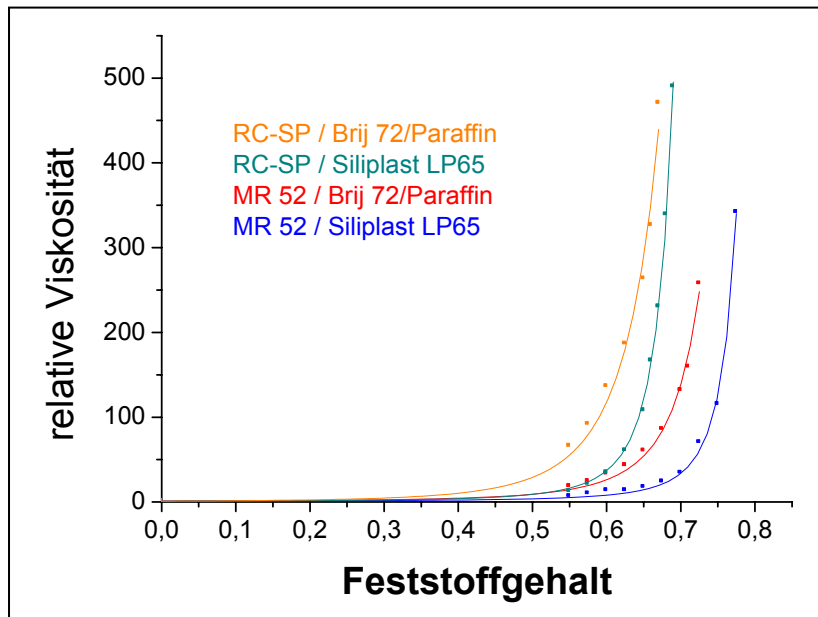


Abb. 5.32: Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt nach Mooney.

Vergleichbar zur Mooney-Auswertung erfolgte eine weitere Untersuchung der vier Systeme mit dem Eilers-Modell nach (Gl. 2.21) und zusätzlich nach (Gl. 5.4). Letztere berücksichtigt nach PAHL et al. einen Formfaktor k , der vergleichbar mit der intrinsischen Viskosität ist und Abweichungen von gleichgroßen sphärischen Partikeln beinhaltet [125]. Im Folgenden sind nur die Ergebnisse nach (Gl. 5.4) in Tabelle 5.22 und in Abb. 5.33 zusammengefasst. Beide Eilers-Formeln ergaben einen unterschiedlichen Verlauf von $\eta_r(\phi_{krit})$. Die Messwerte wurden dabei nur nach (Gl. 5.4) im Bereich niedriger Feststoffgehalte vernünftig beschrieben.

$$\text{Eilers: } \eta_r = 1 + \left(\frac{k \phi \phi_{krit}}{\phi_{krit} - \phi} \right)^2 \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Ein Vergleich zur Auswertung der Systeme mit dem Krieger-Dougherty-Modell (Tabelle 5.18) zeigt, dass mittels Eilers für die Brij 72/Paraffin-Systeme niedrigere kritische Feststoffgehalte ermittelt werden, während in den Systemen mit Siliplast LP65 für RC-SP der Wert um 1,1% niedriger liegt und für MR 52 gleich geblieben ist. Der k -Wert beträgt zwischen 1,00 und 2,97 und liegt damit im Vergleich zur intrinsischen Viskosität, die über das Krieger-Dougherty-Modell ermittelt wurde, ebenfalls niedriger. R^2 zeigt mit Werten größer 0,99 eine gute Anpassung vom Modell an die Messdaten. Eine Ausnahme bildet das System RC-SP mit Brij 72/Paraffin. Der kritische Feststoffgehalt wurde mit 75,5 Vol.-% ermittelt und liegt damit über dem RC-SP-System mit Siliplast LP65, was mit praktischen Beobachtungen nicht übereinstimmt. Nach Gl. 2.21 wurde ϕ_{krit} mit 69,7 Vol.-% bei einem R^2 von 0,748 ermittelt. Das Ergebnis spiegelt praktische Beobachtungen besser wider. Diese Ergebnisse sind, wie oben geschrieben, aufgrund der schlechten Kurvenanpassung nicht dargestellt.

Tabelle 5.22: Ermittlung der Eilers-Parameter bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} .

System	ϕ_m gemessen	ϕ_{krit}	k	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	0,670	$0,755 \pm 0,011$	$2,97 \pm 0,19$	0,9968
RC-SP / Siliplast LP65	0,690	$0,731 \pm 0,003$	$1,72 \pm 0,09$	0,9947
MR 52 / Brij 72/Paraffin	0,725	$0,796 \pm 0,004$	$1,82 \pm 0,08$	0,9965
MR 52 / Siliplast LP65	0,775	$0,811 \pm 0,001$	$1,00 \pm 0,03$	0,9987

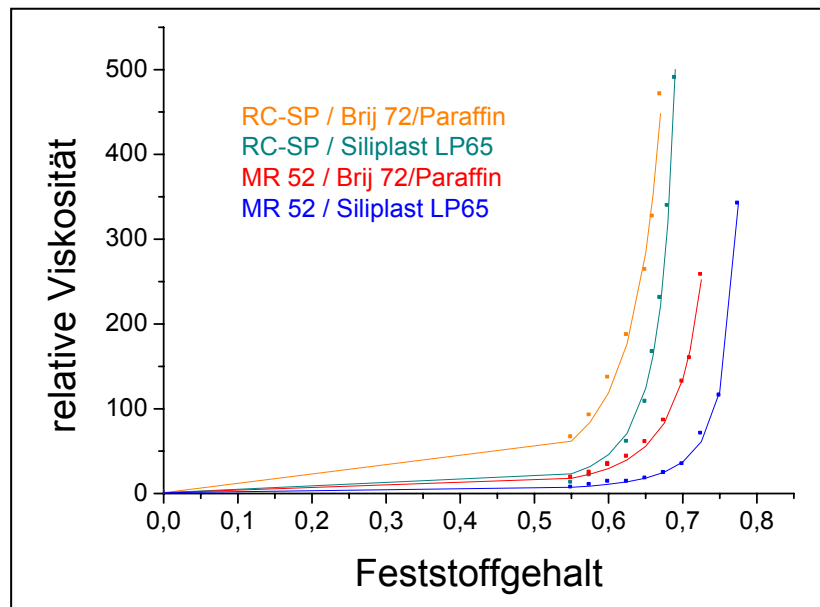


Abb. 5.33: Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt nach Eilers.

Die Quemada-Gleichung (Gl. 2.18) stellt eine Vereinfachung der Krieger-Dougherty-Gleichung zur Ermittlung des kritischen Feststoffgehaltes dar. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 5.23 und in Abb. 5.34 zusammengefasst. Ein Vergleich der Ergebnisse von den bisher untersuchten Modellen zeigt, dass die Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes mittels der Quemada-Gleichung die experimentell ermittelten Werte am besten wiedergibt. Aus der Abbildung werden Abweichungen der gefitteten Kurven von den Messdaten in den Brij 72/Paraffin-Systemen deutlich, besonders mit dem RC-SP-Pulver, hier beträgt R^2 nur 0,81. Die Siliplast LP65-Systeme werden mit R^2 von 0,98 bzw. 0,99 zufrieden stellend angepasst. Der kritische Feststoffgehalt liegt in den Systemen mit RC-SP-Pulver um ca. 3,0 Vol.-% und mit MR 52-Pulver um ca. 4,5 Vol.-% höher als der maximal messbare Feststoffgehalt.

Tabelle 5.23: Ermittlung der Quemada-Parameter bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} .

System	ϕ_m gemessen	ϕ_{krit}	R^2
RC-SP / Brij 72/Paraffin	0,670	$0,701 \pm 0,002$	0,8059
RC-SP / Siliplast LP65	0,690	$0,722 \pm 0,001$	0,9805
MR 52 / Brij 72/Paraffin	0,725	$0,772 \pm 0,001$	0,9666
MR 52 / Siliplast LP65	0,775	$0,820 \pm 0,001$	0,9915

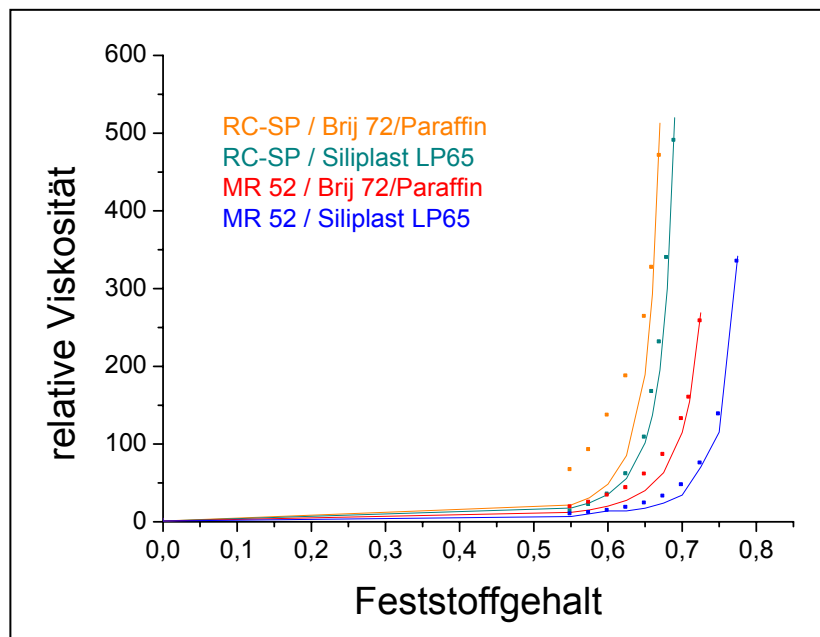


Abb. 5.34: Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt nach Quemada.

Das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Partikelgröße wurde in diesem Kapitel an Feedstocks aus MR 52- und RC-SP-Pulvern mit zwei Bindersystemen untersucht. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Auswertung der Systeme über das Herschel-Bulkley-Modell eine Anpassung der Messdaten für die Siliplast LP65-Systeme mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,99 bzw. geringeren R^2 -Werten bei Feststoffgehalten größer 72,5 Vol.-% in MR 52-Feedstocks zeigte. Im Vergleich dazu wurden für die Brij 72/Paraffin-Systeme nur MR 52-Feedstocks mit guter Anpassung an das gewählte Modell mit R^2 -Werten im Bereich von 0,999 bis 0,988 beschrieben.

Die Auswertung von Fließindex n und Konsistenzfaktor K zeigten eine Abhängigkeit vom Feststoffgehalt. Eine Zunahme der Strukturviskosität erfolgte für Brij 72/Paraffin-Systeme bei niedrigeren Feststoffgehalten als in Siliplast LP65-Systemen. Ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten wurde für das System RC-SP / Brij 72/Paraffin deutlich. Für die Systeme konnte mit einer Zunahme des Feststoffgehaltes hin zu ϕ_{krit} für den Fließindex n ein Bereich von 0,42 - 0,37 ermittelt werden.

Die Untersuchungen zur Fließgrenzenbestimmung zeigten höhere τ_0 -Werte in RC-SP-Systemen. Unabhängig vom Pulver wurden höhere Fließgrenzenwerte mit dem Binder Brij 72/Paraffin gemessen. In Oszillationsmessungen wurde das Auftreten von zwei Fließgrenzen in MR 52-Systemen unabhängig vom eingesetzten Binder bestätigt, welches auf die Pulvermorphologie des MR 52-Pulvers zurückzuführen ist.

Die Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes in diesen Systemen über das Krieger-Dougherty-Modell zeigte einen vergleichbaren Trend wie die Auswertung der Fließkurven mittels des Herschel-Bulkley-Modells. Die Systeme auf der Basis von Siliplast LP65 konnten besser über die gewählten Modelle als die entsprechenden Brij 72/Paraffin-Systeme beschrieben werden. In den Siliplast LP65-Systemen wurden kritische Feststoffgehalte von 74,2 Vol.-% für das RC-SP-Pulver und 81,0 Vol.-% für das MR 52-Pulver mit R^2 -Werten größer 0,99 ermittelt. In den Brij 72/Paraffin-Systemen wurde ein zu hoher kritischer Feststoffgehalt errechnet. Die Ermittlung des kritischen Feststoffgehaltes erfolgte außer nach dem Mooney- und Eilers-Modell auch mit der Quemada-Gleichung. Dabei konnten mit der Quemada-Gleichung kritische Feststoffgehalte im Vergleich zu den maximal dispergier- und messbaren Feststoffgehalten ermittelt werden, die für RC-SP-Systeme ca. 3,0 Vol.-% und für MR 52-Systeme ca. 4,5 Vol.-% höher lagen. Für die Systeme mit dem RC-SP-Pulver betrug damit der kritische Feststoffgehalt mit Siliplast LP65 72,2 Vol.-% und 70,1 Vol.-% mit Brij 72/Paraffin bzw. mit dem MR 52-Pulver und Siliplast LP65 82,0 Vol.-% sowie mit Brij 72/Paraffin 77,2 Vol.-%.

5.1.6 Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur und Zeit

Die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für Feedstocks mit dem MR 52-Pulver auf der Basis beider Bindersysteme untersucht. Die Viskositätskurven wurden dabei in einem Temperaturintervall von 100°C bis 64°C bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} durch Messpunktaufnahme im Abstand einer halben Minute bestimmt. In Tabelle 5.24 sind die Viskositätswerte der einzelnen Feedstocks vom System MR 52 / Siliplast LP65 und in Tabelle 5.25 vom System MR 52 / Brij 72/Paraffin bei Temperaturen von 65°C, 90°C und 98°C gegenübergestellt. Die Aufnahme der Viskositätskurve vom Feedstock mit einem Feststoffgehalt von 72,5 Vol.-% erfolgte nur bis zu einer Temperatur von 79°C reproduzierbar, so dass der logarithmische Viskositätswert bei einer Temperatur von 64°C über die ermittelte Geradengleichung extrapoliert wurde.

Tabelle 5.24: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das System MR 52 mit Siliplast LP65.

Feststoffgehalt / Vol.-%	Viskosität / Pa s		
	65°C	90°C	98°C
0 (reiner Binder)	0,008	0,005	0,004
55,0	0,32	0,21	0,19
60,0	0,76	0,47	0,43
65,0	0,99	0,62	0,55
70,0	2,2	1,3	1,1
75,0	7,2	3,8	3,3

Tabelle 5.25: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das System MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

Feststoffgehalt / Vol.-%	Viskosität / Pa s		
	65°C	90°C	98°C
0 (reiner Binder)	0,011	0,005	0,005
55,0	0,89	0,59	0,53
60,0	1,7	1,1	0,98
65,0	3,2	2,0	1,8
70,0	7,5	4,4	3,8
72,5	14,5 (extrapoliert)	8,3	7,2

Die Feedstock-Viskosität nimmt erwartungsgemäß bei einer Temperaturzunahme ab. Sie beträgt beispielsweise im Feedstock MR 52 / Siliplast LP65 mit einem Feststoffgehalt von 70,0 Vol.-% bei 65°C 2,2 Pa s und sinkt bei einer Temperatur von 98°C auf 1,1 Pa s. Wie bereits mehrfach diskutiert wurde, weisen die Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin bei gleichem Feststoffgehalt höhere Viskositäten auf. So beträgt im Feedstock MR 52 / Brij 72/Paraffin mit einem Feststoffgehalt von ebenfalls 70,0 Vol.-% bei 65°C die Viskosität 7,5 Pa s und sinkt bei einer Temperatur von 98°C auf 3,8 Pa s. Mit Zunahme des Feststoffgehaltes nimmt die Feedstock-Viskosität bei gleicher Temperatur zu.

Die eingesetzten Binder waren bei einer Temperatur von 90°C mit 5 mPa s sehr niedrigviskos, so dass die Viskositätskurven in Abhängigkeit von der Temperatur mit den Kegel-Platte-Messsystemen CP 25-2 und CP 50-2 gemessen wurden. Dabei konnte durch den Messsystem-Wechsel die bereits mit dem Messsystem CP 25-2 erhaltene geringe Streuung der Messwerte nicht weiter verringert werden. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse für die reinen Binder- und Feedstock-Viskositäten beruhen deshalb ausschließlich auf Messungen mit dem Kegel-Platte-Messsystem CP 25-2.

Die Viskosität der keramischen Feedstocks ändert sich verhältnismäßig stark mit der Temperatur und ist für den untersuchten Temperaturbereich mit der Viskositätsänderung von Fluiden vergleichbar. Im Unterschied zu Gasen wächst jedoch die Viskosität nicht mit der Temperatur, sondern nimmt im Gegenteil ab. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der Fluide bei niedrigeren Temperaturen stärker ausgeprägt sind, wodurch auch die innere Reibung zwischen den sich bewegenden Schichten erhöht wird. Mit der Erhöhung der Temperatur werden infolge der aktiveren Wärmebewegung der Moleküle ihre Anziehungskräfte geschwächt. Dementsprechend sinkt auch die Viskosität der keramischen Feedstocks. Die Abhängigkeit der Feedstock-Viskosität von der Temperatur kann durch die Arrhenius-Gleichung (2.11) beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie E_a ist die zur Überwindung der intermolekularen Wechselwirkungskräfte notwendige Energie. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie, was durch einen Gewinn an freiem Volumen erklärt werden kann. Oberhalb der Einfriertemperatur von Polymerschmelzen entsteht mit steigender Temperatur ein so genanntes freies Volumen, welches den Molekülketten Platzwechsel, d.h. Fließen ermöglicht [77, 129]. Das Verhalten der Polymerschmelzen ist hier analog zu den eingesetzten niedrig schmelzenden Paraffinen und Wachsen zu sehen.

Aus Gleichung 2.11 ergibt sich folgende Beziehung:

$$\ln \eta = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

mit η : Viskosität, A : Konstante, E_a : Aktivierungsenergie, R : allgemeine Gaskonstante und T : Temperatur.

Aus den aufgenommenen Messdaten der untersuchten Feedstocks und Binder wurde der natürliche Logarithmus der Viskositätswerte über der reziproken Kelvin-Temperatur für die MR 52-Feedstocks mit Siliplast LP65 in Abb. 5.35 sowie auf der Basis von Brij 72/Paraffin in Abb. 5.36 dargestellt. Die Konstante A und die Aktivierungsenergie der Feedstocks wurden anhand der Regressionsgerade der Messwerte nach (Gl. 5.5) ermittelt und in Tabelle 5.26 und Tabelle 5.27 zusammengefasst. Dabei entspricht die Konstante A in der graphischen Darstellung bei $1/T = 0$ dem Ordinatenwert und der Quotient $-(E_a/R)$ dem Anstieg der Geraden. Zusätzlich ist der über das Herschel-Bulkley-Modell ermittelte Fließindex n für beide Bindersysteme (übernommen aus Tabelle 5.12 und 5.14) in den Tabellen angegeben.

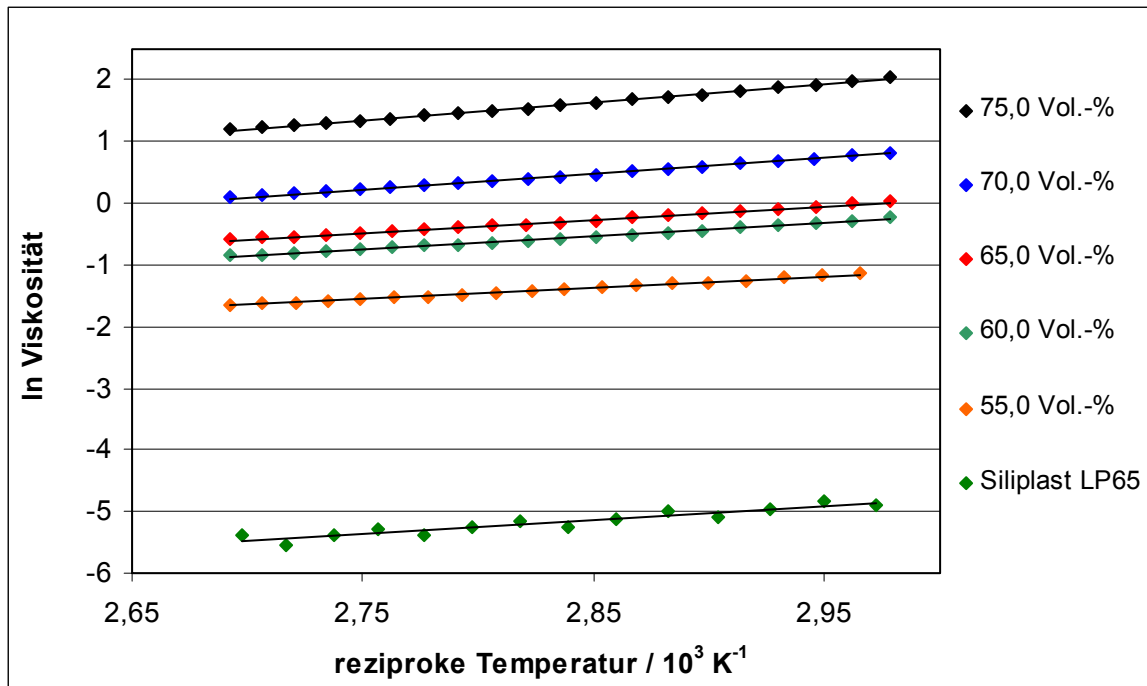


Abb. 5.35: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim System MR 52 mit Siliplast LP65.

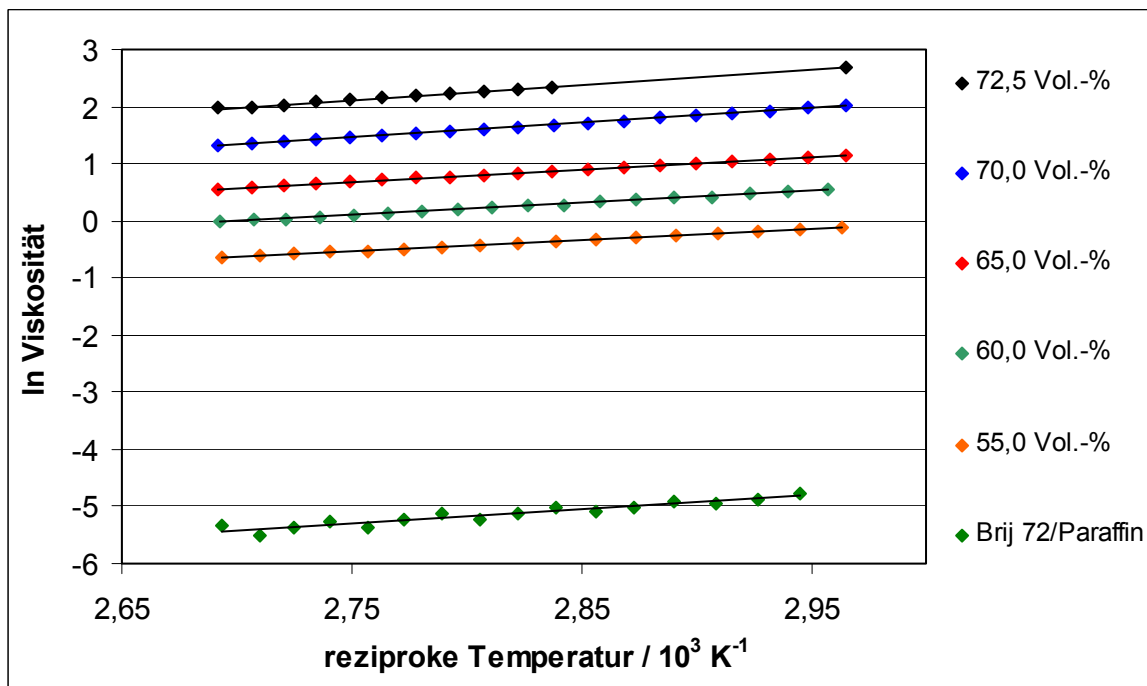


Abb. 5.36: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim System MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

Tabelle 5.26: Ermittlung der Arrhenius-Parameter für das System MR 52 mit Siliplast LP65.

Feststoffgehalt / Vol.-%	A	$ E_a $ / (kJ/mol)	R^2	n
0 (reiner Binder)	$9,27 \cdot 10^{-6}$	18,8	0,8989	0,98
55,0	$1,18 \cdot 10^{-3}$	15,7	0,9956	0,86
60,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	17,8	0,9964	0,76
65,0	$1,64 \cdot 10^{-3}$	17,9	0,9974	0,66
70,0	$1,26 \cdot 10^{-3}$	20,9	0,9973	0,49
75,0	$1,23 \cdot 10^{-3}$	24,3	0,9975	0,37

Tabelle 5.27: Ermittlung der Arrhenius-Parameter für das System MR 52 mit Brij 72/Paraffin.

Feststoffgehalt / Vol.-%	A	$ E_a $ / (kJ/mol)	R^2	n
0 (reiner Binder)	$4,97 \cdot 10^{-6}$	20,9	0,9105	0,98
55,0	$2,57 \cdot 10^{-3}$	16,4	0,9990	0,80
60,0	$3,19 \cdot 10^{-3}$	17,7	0,9994	0,71
65,0	$5,76 \cdot 10^{-3}$	17,7	0,9992	0,54
70,0	$4,41 \cdot 10^{-3}$	20,8	0,9988	0,48
72,5	$6,77 \cdot 10^{-3}$	21,5	0,9984	0,39

Die Werte für die Aktivierungsenergie liegen für Feedstocks mit MR 52 und Siliplast LP65 zwischen 15,7 und 24,3 kJ/mol. Dabei nimmt E_a mit einer Erhöhung des Feststoffgehaltes systematisch zu. Das Bestimmtheitsmaß R^2 zeigt mit Werten größer 0,99 für die Feedstocks mittels der Arrhenius-Gleichung eine gute Beschreibung, während die Binderauswertung dem größten Fehlereinfluss mit R^2 von 0,90 unterliegt und die ermittelte Aktivierungsenergie deshalb nicht zum Vergleich herangezogen wird. Die Feedstocks mit einem Feststoffgehalt von 60,0 und 65,0 Vol.-% zeigen vergleichbare Aktivierungsenergien mit 17,8 bzw. 17,9 kJ/mol. In Kapitel 5.1.5 wurde in der Diskussion der Viskositätskurven aufgezeigt, dass der Feedstock mit 60,0 Vol.-% durch Einschluss von Agglomeraten die gleichen Viskositätswerte wie der Feedstock mit 62,5 Vol.-% aufwies. Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie bedeutet dies, dass der hier ermittelte Wert für 60,0 Vol.-% zu hoch ist. Die untersuchten Feedstocks weisen mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie auch eine Zunahme in ihrem strukturviskosen Verhalten auf, das sich durch eine Abnahme des Fließindex n ausdrückt.

Die Auswertung der Viskositätskurven für die Feedstocks mit Brij 72/Paraffin zeigt ebenfalls eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Feststoffgehalt. Dabei liegen die Werte für Feststoffgehalte von 55,0 – 72,5 Vol.-% im Bereich von 16,4 – 21,5 kJ/mol mit R^2 -Werten von 0,99. Der reine Binder wird auch hier wie bei Siliplast LP65 nur unzureichend beschrieben, so dass er in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt wird. Auch mit dem Binder Brij 72/Paraffin zeigen die Feedstocks mit 60,0 und 65,0 Vol.-% die gleiche

Aktivierungsenergie. Jedoch konnten in diesen Feedstocks weder Agglomeration noch gleiche Viskositätswerte bei vorangegangenen Messungen beobachtet werden. Auch für diese Feedstocks nimmt die Aktivierungsenergie mit der Strukturviskosität der Feedstocks zu.

Ein Vergleich der Feedstocks beider Bindersysteme zeigt, dass die Aktivierungsenergie für Feedstocks mit gleichem Feststoffgehalt ähnliche Werte aufweist. So entspricht ein Feststoffgehalt von 55,0 Vol.-% 15,7 bzw. 16,4 kJ/mol, 60,0 und 65,0 Vol.-% entsprechen ca. 17,8 kJ/mol und 70,0 Vol.-% entspricht wiederum einer Aktivierungsenergie von 20,9 bzw. 20,8 kJ/mol.

Vergleichbare Arbeiten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der eingesetzten Binder und Feedstocks sowie systematische Untersuchungen des Einflusses der Feststoffkonzentration sind in der Literatur nicht zu finden. Die meisten Literaturbeispiele behandeln verschiedene Feedstocks für den Einsatz im keramischen Spritzguss.

In den Arbeiten von GERMAN wird ebenfalls bestätigt, dass die Erhöhung des Feststoffgehaltes in Feedstocks zum einen zu einer Viskositätserhöhung führt als auch zu einer deutlichen Zunahme der Aktivierungsenergie [130]. Beispielsweise erhöht sich in einer Eisen-Polyethylen-Mischung mit einer Zunahme des Feststoffgehaltes von 59,0 auf 64,0 Vol.-% die Aktivierungsenergie von 17,0 auf 20,0 kJ/mol.

Von AGOTE et al. wurden die Aktivierungsenergien von Porzellan-Feedstocks auf der Basis eines kommerziellen Binders bestehend aus Polyethylen, Polyesteramid und Polysiloxanen ermittelt [84]. Dabei wurde kein Zusammenhang zwischen dem Feststoffgehalt und der Aktivierungsenergie gefunden. Für die untersuchten Feedstocks wurden ähnliche E_a -Werte wie für den reinen Binder mit 31,0 kJ/mol (Scherrate von 100 s^{-1}) ermittelt.

Ein weiteres Beispiel für einen Feedstock mit Einsatz im keramischen Spritzguss wird von MACA et al. auf der Basis von Ceroxid (53,0 Vol.-%) und einer Bindermischung aus Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Copolymer, Paraffinwachs und Stearinsäure beschrieben [131]. Die Temperaturabhängigkeit der Feedstock-Viskosität wurde im Temperaturbereich von $100 - 160^\circ\text{C}$ untersucht. Dabei konnte eine Aktivierungsenergie von 15,0 kJ/mol bei einer Scherrate von 200 s^{-1} im Vergleich zu 12,9 kJ/mol bei 1000 s^{-1} ermittelt werden.

ATTARIAN et al. untersuchten das rheologische Verhalten von Aluminosilikaten mit einem Feststoffgehalt von 59,0 Vol.-% in Polyethylenwachs mit Zugabe von Stearinsäure und unterschiedlichen Anteilen an EVA-Copolymeren in einem Temperaturbereich von $90 - 120^\circ\text{C}$ [132]. Bei einer Scherrate von 100 s^{-1} führte die Zunahme an EVA-Copolymeren von 3 auf 8 Gew.-% im Binder zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie von 14,6 auf 6,8 kJ/mol.

TRUNEC et al. beschreiben den Einfluss der Pulverkonditionierung durch verschiedene Mahlprozesse auf das Fließverhalten von Zirkoniumoxid-Feedstocks [133]. Als Binder wurde ein Gemisch bestehend aus EVA, Paraffinwachs und Stearinsäure verwendet. Für unbehandeltes Pulver wurden Aktivierungsenergien von 24,1 kJ/mol (49,0 Vol.-%) und 28,7 kJ/mol (52,5 Vol.-%) ermittelt. Für vorgemahltes Pulver wurde in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt kein Unterschied in der Aktivierungsenergie gemessen (24,0 und 24,1 kJ/mol).

EDIRISINGHE et al. untersuchten Siliziumnitrid-Feedstocks auf der Basis von Polypropylen und mikrokristallinem Wachs [134]. Bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% (1,95 Gew.-% Stearinsäure), einer Scherrate von 108 s^{-1} und einer Temperatur im Bereich von $195 - 225^\circ\text{C}$ betrug die Aktivierungsenergie $7,4 \text{ kJ/mol}$, die durch Zugabe von mikrokristallinem Wachs auf $1,4 \text{ kJ/mol}$ gesenkt wurde. EDIRISINGHE et al. zeigten, dass durch Variation der Binderzusammensetzung die Aktivierungsenergie beeinflusst wurde ($1,4 - 28,2 \text{ kJ/mol}$).

DUFAUD et al. untersuchten PZT-Mischungen auf der Basis niedrig viskoser, photopolymerisierbarer Epoxyacrylate für Anwendungen in der Stereolithographie [135]. Eine eindeutige Aussage zur Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Feststoffgehalt erfolgte nicht. Für die Suspensionen wurden Werte in einem Bereich gleicher Größenordnungen ($35,3 - 41,5 \text{ kJ/mol}$) unabhängig vom PZT-Gehalt ($40 - 83 \text{ Gew.-%}$) ermittelt. DUFAUD et al. vermuten eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom eingesetzten Binder ($32,0 \text{ kJ/mol}$).

Laut GERMAN weisen Wachse und Öle niedrigere Aktivierungsenergien auf als Polymere [130]. Für Paraffinwachs mit einer Viskosität von 9 mPa s wird ein E_a -Wert von $4,4 \text{ kJ/mol}$ angegeben. In Tabelle 5.1 sind für Spritzgussverfahren typische Binder mit ihren Viskositätswerten, Aktivierungsenergien und Schmelztemperaturen nach GERMAN zusammengestellt. Die E_a -Werte von Bindermischungen sind dabei abhängig von ihrer Zusammensetzung. Für eine Mischung aus 90% Polyethylen und 10% Stearinsäure wird E_a mit $32,0 \text{ kJ/mol}$ angegeben.

Tabelle 5.28: Rheologische Bindereigenschaften [130].

Material	Viskosität / Pa s	E_a / (kJ/mol)	Temperatur / K	Schmelztemp. / K
Paraffinwachs	0,009	4,4	373	332
Carnaubawachs	0,021	12,3	383	357
Polyethylenwachs	0,81	19,0	383	≥ 375
Polypropylen	420	33,0	503	423
Stearinsäure	0,007	-	383	347

In der Summe bleibt festzuhalten, dass die in der Literatur beschriebenen Arbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität nur anhand von wenigen Beispielen erfolgten und der Einfluss des Feststoffgehaltes nicht systematisch untersucht wurde.

Die Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit wurde für Feedstocks mit dem MR 52- sowie dem RC-SP-Pulver auf der Basis beider Bindersysteme untersucht. Bei einer Temperatur von 90°C wurde das Strukturabbau- und Strukturauflaufverhalten der Feedstocks durch einen Sprungversuch bestimmt. Dabei konnte für die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Feedstocks kein thixotropes Verhalten nachgewiesen werden.

In Abb. 5.37 ist der Strukturabbau und –aufbau von vier untersuchten Feedstocks dargestellt. Mit Ausnahme vom RC-SP-Feedstock auf der Basis von Brij 72/Paraffin, der einen Feststoff-

gehalt von 66,0 Vol.-% aufweist, wurden die beiden MR 52-Feedstocks und der RC-SP-Feedstock mit Siliplast LP65 mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% rheologisch untersucht. Die aufgenommenen Kurven weisen im ersten Messabschnitt (0 – 40 s) eine hohe Viskosität auf. Während der Belastungsphase (Erhöhung der Schergeschwindigkeit) wird die Struktur abgebaut (40 – 80 s). Die Viskosität der Feedstocks springt dabei innerhalb der nächsten Messpunktaufnahme (2 s) vom hohen auf den niedrigen Viskositätswert und baut die Struktur während der Ruhephase (80 – 120 s), also nach Ende der Scherbelastung, sofort (innerhalb der nächsten Messpunkterfassung von 2 s) wieder auf.

Während der Ruhephase verlaufen die Viskositätskurven der Feedstocks RC-SP mit Brij 72/Paraffin und MR 52 mit Brij 72/Paraffin nicht auf einem konstant hohen Viskositätswert, sondern nehmen systematisch ab. Die Viskositätsabnahme sowie der Strukturaufbau über die Ausgangsviskosität hinaus werden durch eine niedrigere Schergeschwindigkeit als vorgegeben (kleiner $0,1 \text{ s}^{-1}$) verursacht. Während der Messung der Viskositätskurve regelt das Gerät nach, um eine konstante Schergeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$ einzustellen. Durch Abweichungen von diesem Wert (kleiner $0,1 \text{ s}^{-1}$) reagiert die Feedstock-Viskosität mit entsprechend höheren Werten.

Für die Feedstocks MR 52 mit Brij 72/Paraffin (55,0 - 72,5 Vol.-%) wurde das Viskositätsverhalten ebenfalls in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt untersucht. Dabei wurde in der Ruhephase eine höhere Schergeschwindigkeit von 1 s^{-1} und in der Belastungsphase von unverändert 100 s^{-1} vorgegeben. Aus den in Abb. 5.38 dargestellten Viskositätskurven wird ebenfalls keine Zeitabhängigkeit der Feedstocks deutlich, auch verlaufen die Viskositätskurven auf einem relativ konstanten Viskositätsniveau. Mit Zunahme des Feststoffgehaltes weisen die Feedstocks entsprechend höhere Viskositätswerte auf.

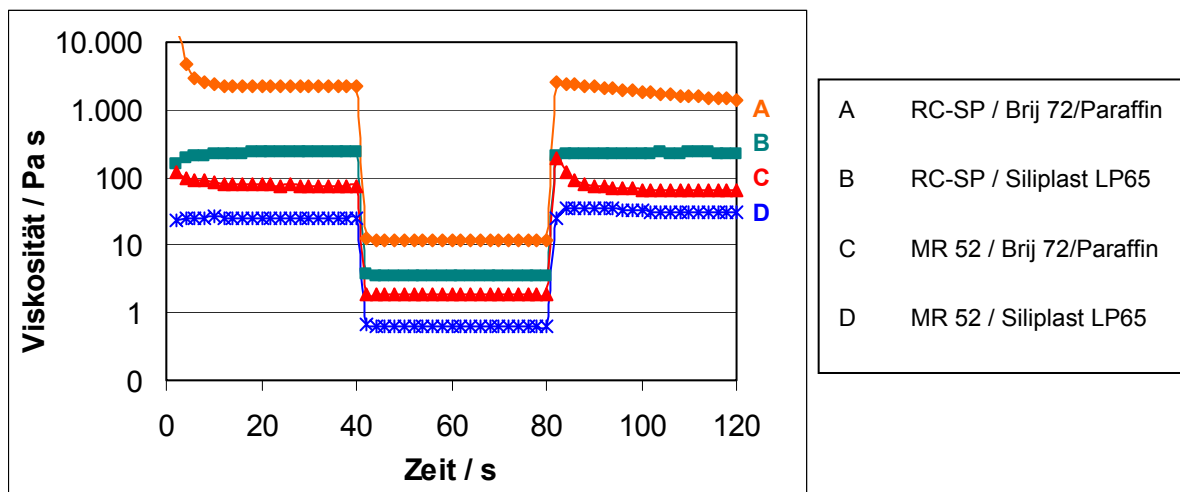


Abb. 5.37: Sprungversuch der Feedstocks bei einer Scherbelastung von $0,1 / 100 / 0,1 \text{ s}^{-1}$.

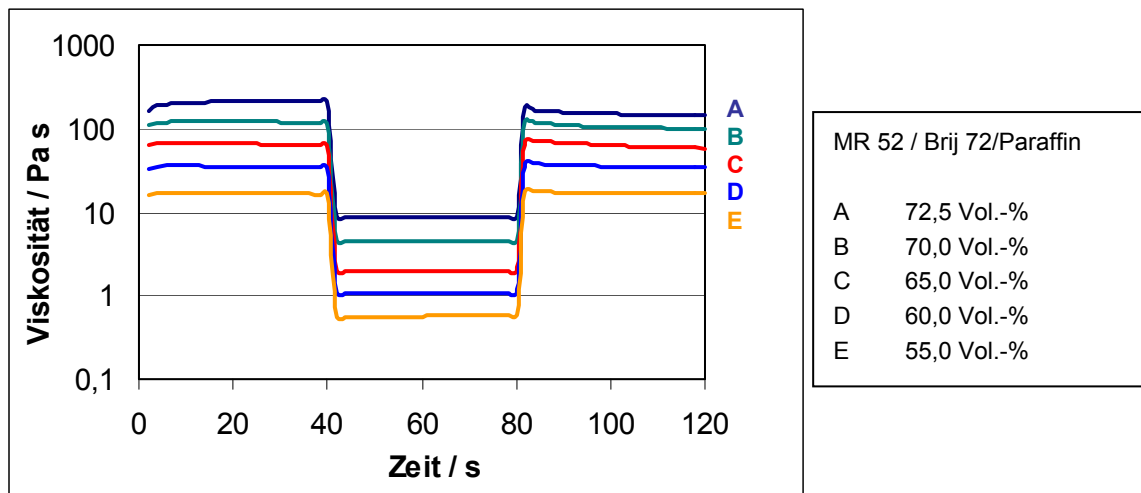


Abb. 5.38: Sprungversuch vom System MR 52 / Brij 72/Paraffin (Scherrate 1 / 100 / 1 s⁻¹).

5.1.7 Fazit rheologische Eigenschaften

In diesem Kapitel konnte der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung und deren Aufbereitung auf die rheologischen Feedstock-Eigenschaften gezeigt werden. Es wurden Feedstocks bestehend aus drei Al₂O₃-Pulvern bzw. Al₂O₃-Pulvermischungen und verschiedenen Bindersystemen mit sehr hohen Feststoffgehalten hergestellt und rheologisch bewertet. Bei der Herstellung der Al₂O₃-Feedstocks konnte durch Verwendung verschiedener Ausgangspartikelgrößen, durch Einsatz verschiedener organischer Bindersysteme, durch die Änderung des Feststoffanteils und durch Temperaturänderung Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften genommen werden.

Mit dem größten in der Arbeit verwendeten Pulver MR 52 wurden Feedstocks mit Siliplast LP65 bei Feststoffgehalten bis zu 77,5 Vol.-% sowie mit Brij 72/Paraffin bis zu 72,5 Vol.-% rheologisch untersucht. Mit dem feinsten Pulver RC-SP betrug der im Feedstock maximal eingestellte Feststoffgehalt für Siliplast LP65 69,0 Vol.-% und für Brij 72/Paraffin 67,0 Vol.-%.

Während hohe Feststoffgehalte im Feedstock angestrebt werden, um die Schwindung der Bauteile beim Sintern zu minimieren, müssen diese Feedstocks aber dennoch eine ausreichende Fließfähigkeit für die weitere Verarbeitung mittels Heißgießen aufweisen. Ist die Viskosität im Feedstock zu hoch, kann es bei der Formgebung von Mikrobauteilen mit filigranen Strukturen zu einer unvollständigen Formfüllung und damit zu einem Lufteinschluss innerhalb der Strukturen kommen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Pulver-Binder-Systeme eignen sich für die Formgebung von Mikrobauteilen durch Heißgießen nur bedingt, d.h., dass zum Teil Feedstocks mit so hohen Feststoffgehalten dispergiert wurden, die zwar eine rheologische Charakterisierung zulassen, aber für das Heißgießen zu hohe Viskositätswerte aufweisen. Die Viskositätsgrenze für die Formgebung der Feedstocks liegt nach praktischen Erfahrungen

bei ca. 10 Pa s. Dabei kann dieser vorgegebene Wert in Abhängigkeit von der Bauteilgeometrie und durch Variation der zu nutzenden Negativform geringfügig verschoben werden, z.B. durch einen unterschiedlichen Aufbau der Formen. Auswahlkriterien dafür sind die Größe der Angussöffnung, die herzustellende Bauteildicke sowie die zur Verfügung stehende Evakuierungsfläche für den heißzugießenden Feedstock.

Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 verhielten sich bei gleichem Feststoffgehalt niedrigviskoser als mit Brij 72/Paraffin. Unabhängig vom Binder wiesen die Feedstocks mit dem größten in der Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Pulver MR 52 ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) die niedrigsten Viskositäten auf. Beispielsweise betrug die Viskosität für MR 52 mit Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% nur 1,3 Pa s und mit Brij 72/Paraffin 1,9 Pa s. In Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver ($d_{50} = 0,54 \mu\text{m}$) betrug die Viskosität bei gleichem Feststoffgehalt (65,0 Vol.-%) mit Siliplast LP65 hingegen 6,6 Pa s und mit Brij 72/Paraffin 9,7 Pa s.

Für das Heißgießen von Mikrobauteilen eignen sich auf der Basis von Siliplast LP65 die MR 52-Feedstocks bis zu einem Feststoffgehalt von 75,0 Vol.-% mit Viskositätswerten kleiner 5 Pa s, sowie die RC-SP-Feedstocks bis zu einem Feststoffgehalt von 67,0 Vol.-% mit Viskositätswerten kleiner 8 Pa s. Auf der Basis von Brij 72/Paraffin können die MR 52-Feedstocks bis zu einem Feststoffgehalt von 72,5 Vol.-% (< 10 Pa s) sowie die RC-SP-Feedstocks bis 65,0 Vol.-% (< 10 Pa s) verarbeitet werden.

Weiterhin eignen sich für das Heißgießen die untersuchten CT 3000 SG-Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme (65,0 Vol.-% Feststoffgehalt) sowie die Pulvermischungen mit den Pulvern MR 52 und RC-SP bzw. MR 52 (P4) / MR 52 (P8) mit Brij 72/Paraffin. Die untersuchten Pulvermischungen (65,0 Vol.-% Feststoffgehalt) zeigen bei hohen Scherraten ein niedrigviskoses Fließverhalten, so dass sie neben dem Heißgießen auch für die Formgebung von Mikrobauteilen auf der Niederdruckspritzguss-Anlage sehr gut geeignet sind. Dieses Verhalten zeigt auch der MR 52-Feedstock mit Brij 72/Paraffin.

In der vorliegenden Arbeit wird ein mehrschichtig aufgebauter Mikrowärmeübertrager entwickelt, der aus den einzelnen Wärmeübertragerteilen im Grünzustand gefügt und anschließend im System entbindert wird. Sowohl für das Grünfügen als auch für das Entbindern des Systems wird eine ausgeprägte Fließgrenze im Feedstock benötigt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass in Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin hohe Fließgrenzen erzielt werden, die sich auf das Entbindern fragiler Mikrobauteile positiv auswirken. Dabei wiesen die Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver bei gleichen Feststoffgehalten die höchsten scheinbaren Fließgrenzen auf, während mit dem MR 52-Pulver zwei Fließpunkte ermittelt wurden. Die Auswertung der Deformationskurven von Feedstocks mit dem Binder Siliplast LP65 ergab, dass diese Feedstocks eine sehr niedrige Fließgrenze aufweisen, welche ein Grünfügen von Wärmeübertrager-Komponenten unmöglich macht.

Wird eine hohe Fließgrenze im Feedstock für die Weiterverarbeitung von Grünbauteilen z.B. über das Grünfügen erforderlich, können Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 nicht eingesetzt werden. Hier müssen Feedstocks mit dem Binder Brij 72/Paraffin ausgewählt werden. Für die Herstellung von Wärmeübertrager-Kanalplatten mit einer Dicke von 1,5 mm bietet sich der MR 52-Feedstock auf der Basis von Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt

von 65,0 Vol.-% an. Der Feedstock weist mit einer Viskosität von 1,9 Pa s ein niedrigviskoses Fließverhalten und zwei Fließpunkte (2 Pa und 66 Pa) auf. Weiterhin eignen sich für das Grünfügen von Wärmeübertragern die untersuchten Pulvermischungen aus MR 52 und RC-SP in verschiedenen Mischungsverhältnissen, die Pulvermischung MR 52 (P4) / MR 52 (P8) sowie der RC-SP-Feedstock mit Brij 72/Paraffin aufgrund der hohen Fließgrenzen. Dabei sollte zur optimalen Formfüllung während der Formgebung die RC-SP-Feedstock-Viskosität von 9,7 Pa s (65,0 Vol.-%) durch Reduzierung des Feststoffgehaltes beispielsweise auf 60,0 Vol.-% verringert werden.

In diesem Kapitel konnte neben einer guten Wiederholbarkeit rheologischer Ergebnisse bei Einsatz gleicher Dispergiertechnik auch die bedingte Reproduzierbarkeit rheologischer Ergebnisse von Feedstocks, die durch verschiedene Dispergiersysteme hergestellt wurden, gezeigt werden. Bei der Auswertung der Viskositäts- und Deformationskurven wurde deutlich, dass die Ergebnisse mit ihren Absolutwerten wiederholbar gemessen wurden, aber die ermittelten Fließpunkte gerade im Bereich niedriger Schubspannungswerte einem größeren Fehler unterliegen als im Bereich größerer Schubspannungswerte.

Das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Partikelgröße wurde in diesem Kapitel an Feedstocks aus MR 52- und RC-SP-Pulvern mit zwei Bindersystemen untersucht. Die Auswertung der aufgenommenen Fließkurven erfolgte für die vier Pulver-Binder-Systeme über das Herschel-Bulkley-Modell, was einem pseudoplastischen Fließmodell entspricht. Dabei wurden die Systeme auf der Basis von Siliplast LP65 durch das gewählte Modell sehr gut, jedoch mit Brij 72/Paraffin nur das MR 52-System gut beschrieben. Mit steigendem Feststoffanteil sinkt der Fließindex, d.h., die Strukturviskosität der Systeme nimmt zu. Der Konsistenzfaktor als Maß für die absolute Größe der Viskosität steigt jedoch. Ausgeprägtes strukturviskoses Fließverhalten zeigen die Systeme auf der Basis von Brij 72/Paraffin.

Die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Feststoffgehalt ließ sich mit Hilfe der Krieger-Dougherty-Gleichung praxisnäher für Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 beschreiben. Diese Auswertung ermöglichte die Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes im Feedstock und die intrinsische Viskosität (Formfaktor). Das ermittelte Bestimmtheitsmaß mit Werten größer 0,98 zeigte, dass die experimentellen Daten durch das Modell sehr gut beschrieben werden. In der Praxis liegt jedoch der maximal messbare Feststoffgehalt in den Systemen mit Brij 72/Paraffin viel niedriger, als er über das Modell für den Kurvenverlauf ermittelt wird. Die Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes über die Quemada-Gleichung gibt die experimentell ermittelten Werte am besten wieder. Die Siliplast LP65-Systeme werden sehr gut beschrieben, während in den Brij 72/Paraffin-Systemen Abweichungen der gefitteten Kurven von den Messdaten deutlich werden. Der kritische Feststoffgehalt nimmt mit zunehmender Ausgangspartikelgröße zu. Zusätzlich können höhere kritische Feststoffgehalte in Feedstocks mit Siliplast LP65 erreicht werden. Der kritische Feststoffgehalt liegt in den Systemen mit RC-SP-Pulver um ca. 3,0 Vol.-% und mit MR 52-Pulver um ca. 4,5 Vol.-% höher als der maximal messbare Feststoffgehalt.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur zeigte für die untersuchten Feedstocks eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Feststoffgehalt. Die Feedstock-

Viskosität nahm erwartungsgemäß bei einer Temperaturzunahme ab. Eine Zeitabhängigkeit der Viskosität konnte für die untersuchten Systeme nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich für die Formgebung von Mikrobauteilen die untersuchten Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme bis zu Feedstock-Viskositäten von ca. 10 Pa s eignen.

Für den Aufbau des Mikrowärmeübertragers und damit für die Formgebung von Mikrowärmeübertrager-Komponenten eignen sich aufgrund der erforderlich hohen Fließgrenzen nur Feedstocks mit Brij 72/Paraffin. Dabei sollte die Feedstock-Viskosität wegen der geringen Kanalplattendicke bei Kanalplattenabmessungen von ca. 26 x 26 mm deutlich geringer als 10 Pa s sein. Um eine optimale Formgebung zu gewährleisten, bieten sich der MR 52-Feedstock mit 65,0 Vol.-% Feststoffgehalt, der RC-SP-Feedstock mit 60,0 Vol.-% sowie die Pulvermischungen aus MR 52 / RC-SP und MR 52 (P4) / MR 52 (P8) mit 65,0 Vol.-% Feststoffgehalt an.

Es wurde gezeigt, dass das Herschel-Bulkley-Modell zur Auswertung der Fließkurven eingesetzt werden kann. Dabei beschreibt das Modell unabhängig von der Ausgangspartikelgröße die Fließkurven mit dem Binder Siliplast LP65 am besten. Für die Auswertung der relativen Viskosität in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Partikelgröße beschreibt die Quemada-Gleichung die untersuchten Systeme praxisrelevant, während das Krieger-Dougherty-Modell nur die Systeme auf der Basis von Siliplast LP65 praxisnah beschreibt.

5.2 Formgebung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung auf die Formgebung keramischer Mikrobauteile mittels Heißgießen und Niederdruckspritzguss diskutiert. In den rheologischen Messungen konnte eine Abhängigkeit der Feedstock-Eigenschaften von ihrer Zusammensetzung und der eingesetzten Aufbereitungstechnik festgestellt werden. Wie sich dieser Einfluss auf die gesinterten Al_2O_3 -Mikrobauteile und damit auf die Formgebung keramischer Mikrowärmeübertrager-Bauteile auswirkt, wurde mittels Dichtebestimmung, Ermittlung der linearen Schwindungswerte und Gefügeanalyse charakterisiert. Für die Aufnahme der materialspezifischen Kennwerte wurden Bauteile in Quaderform mit den Abmessungen 30 x 15 x 5 mm genutzt. Im Mittel wurden vier Bauteile pro Feststoffgehalt und Sintertertemperatur zur Auswertung herangezogen. Teilweise wurde zur Überprüfung der Messergebnisse die Anzahl auf acht Bauteile erhöht. Zur Ermittlung der Schwindungswerte wurden pro Bauteil jeweils zwei Messpunkte berücksichtigt. In diesem Kapitel ist in den Tabellen neben dem Mittelwert die Standardabweichung mit (n-1)-Gewichtung angegeben.

Ziel der Untersuchungen war es, Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme zur Formgebung von mikrostrukturierten Bauteilen und filigranen Teststrukturen einzusetzen und die Abformergebnisse zu bewerten.

Hohe Feststoffgehalte im Feedstock werden angestrebt, um die Schwindung der Bauteile zu minimieren. Für die Formgebung von Mikrobauteilen müssen die Feedstocks aber noch eine ausreichende Fließfähigkeit aufweisen. Dazu wurde der Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Bauteildichte am Beispiel von RC-SP-Feedstocks mit sehr hohen Feststoffgehalten untersucht.

Ziel der Dispergierung von Pulvermischungen ist es, durch unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen im Feedstock die Dichte der gesinterten Bauteile auf Werte über die der reinen Ausgangsmaterialien zu erhöhen. Zum Einsatz kamen in dieser Arbeit Mischungen aus MR 52- und RC-SP-Pulver in verschiedenen Mischungsverhältnissen und zwei unterschiedlich fein gemahlene MR 52-Pulver (P4/P8) im Verhältnis 90:10. Für den Aufbau von Mikrowärmeübertragern durch Fügen von Grünbauteilen sind hohe Fließgrenzen im Feedstock erforderlich, so dass dafür nur Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin eingesetzt wurden. Am Beispiel vom MR 52-Feedstock wurden für die Herstellung von Mikrowärmeübertrager-Komponenten die beiden Formgebungsmethoden Heißgießen und Niederdruckspritzguss untersucht.

Abschließend werden am Ende des Kapitels Messungen zur stoffabhängigen Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der hergestellten Keramiken in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur, Kornmorphologie, Porosität und der Messtemperatur diskutiert.

5.2.1 Feedstocks mit Siliplast LP65

Für die Feedstock-Optimierung wurden zuerst, wie bei der Auswertung der rheologischen Messergebnisse (Kapitel 5.1.1), die drei Al_2O_3 -Pulver RC-SP, CT 3000 SG und MR 52 mit dem Binder Siliplast LP65 untersucht und ausschließlich mittels Heißgießen verarbeitet. Dabei wurde in den Feedstocks zunächst jeweils der höchste noch durch Heißgießen

verarbeitbare Feststoffgehalt eingestellt. Im MR 52-Ansatz betrug der maximal dispergier- und verarbeitbare Feststoffgehalt 74,8 Vol.-%. Im Vergleich zu diesem hohen Feststoffgehalt, der aufgrund des größten in dieser Arbeit verwendeten Ausgangspulvers ermöglicht wurde, konnte mit dem CT 3000 SG- und dem RC-SP-Pulver jeweils ein Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% dispergiert werden. Die Bauteile aus dem MR 52-Ansatz zeigten mit 8,2% die geringste Schwindung und konnten bei einer Sintertemperatur von 1700°C zu 98% verdichtet werden.

Für die beiden Ansätze mit den Pulvern RC-SP und CT 3000 SG beträgt die Schwindung ca. 11,6%. Dabei zeigten die Untersuchungen, dass die Bauteile in der Höhe weniger als in der Länge und Breite schwinden. Die Höhenschwindung weist im RC-SP-Ansatz starke Schwankungen auf, die Standardabweichung beträgt hier 1,2%. Die ermittelten Dichten der Bauteile liegen für den RC-SP-Ansatz nach Sinterung bei 1550°C zwischen 95% und 98%. Der CT 3000 SG-Ansatz wurde bei einer Sintertemperatur von 1700°C zu 96 - 98% dicht gesintert. Die Feedstocks aus den Pulvern RC-SP und CT 3000 SG wurden jeweils mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% dispergiert. Dieser Feststoffgehalt entspricht 89,2 Gew.-%. Die Messung des Masseverlustes bietet eine gute Kontrolle für die Vollständigkeit des Entbinderprozesses. Bei gleicher Einwaage variiert für die Feedstocks aus den Pulvern RC-SP und CT 3000 SG der Masseverlust zwischen 10,5% bzw. 10,8%. Der MR 52-Feedstock wurde mit 74,8 Vol.-% dispergiert und entspricht damit 92,9 Gew.-%. Hier entspricht der Masseverlust 7,3%. Eine Differenz im Masseverlust zur Einwaage der Ausgangskomponenten ist auf eine Massenzunahme des Grünkörpers durch Luftfeuchtigkeit vor dem Entbindern zurückzuführen. Die wesentlichen Eigenschaften der aus diesen drei Feedstocks gefertigten Bauteile sind in Tabelle 5.29 zusammengestellt.

Tabelle 5.29: Bauteile auf der Basis von Siliplast LP65-Feedstocks.

Pulver	RC-SP	CT 3000 SG	MR 52
Feststoffgehalt / Vol.-%	65,0	65,0	74,8
Feststoffgehalt / Gew.-%	89,2	89,2	92,9
Sintertemperatur / °C	1550	1700	1700
Schwindung / %			
Länge	11,6 ± 0,5	11,6 ± 0,2	8,4 ± 0,2
Breite	11,5 ± 0,1	11,6 ± 0,3	8,2 ± 0,5
Höhe	10,4 ± 1,2	11,3 ± 0,2	8,2 ± 0,4
Masseverlust / %	10,5 ± 0,1	10,8 ± 0,1	7,3 ± 0,1
Dichte / %	96,5 ± 1,4	96,9 ± 0,9	98,0 ± 0,2

In Abb. 5.39 bis Abb. 5.41 sind die Gefügaufnahmen der thermisch geätzten Al₂O₃-Proben dargestellt. Alle drei Feedstocks wurden im Dissolver der Firma VMA-Getzmann dispergiert und unter gleichen Bedingungen weiter verarbeitet. Das betrifft die Evakuierung der Feedstocks vor der Formgebung, das anschließende Entbindern und das Sintern der Bauteile, so dass die hier dargestellten Gefügaufnahmen bezüglich des eventuell entstandenen

Abriebs und dem damit verbundenem reduzierten Kornwachstum miteinander vergleichbar sind. Beim Vergleich der drei Proben wird deutlich, dass beim kleinsten eingesetzten Pulver (RC-SP) auch die Korngröße am kleinsten ist. Beim CT 3000 SG- und MR 52-Pulver sind die Korngrößen vergleichbar, beide weisen vereinzelt Riesenkornwachstum auf. Bei allen Gefügeaufnahmen werden intrakristalline Poren deutlich.

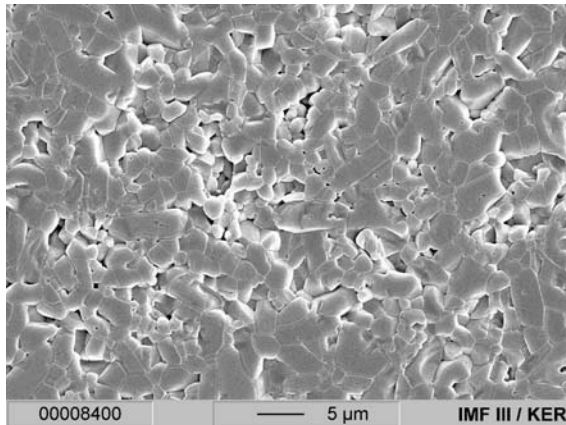


Abb. 5.39: Gefügeaufnahme von RC-SP / Siliplast LP65.

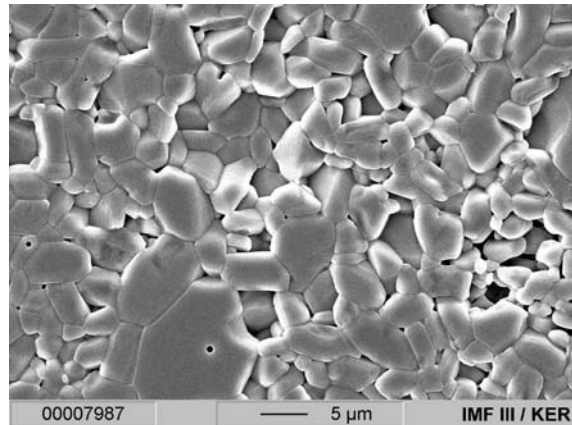


Abb. 5.40: Gefügeaufnahme von CT 3000 SG / Siliplast LP65.

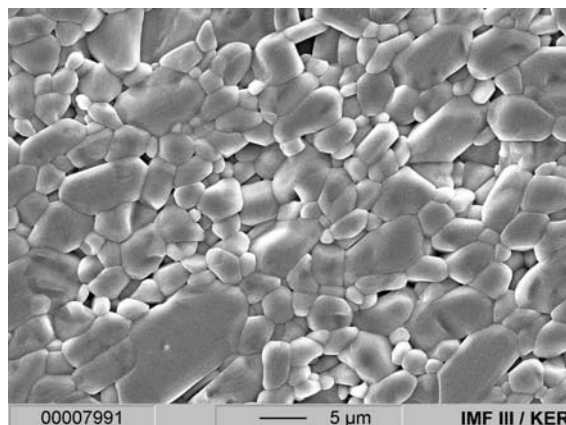


Abb. 5.41: Gefügeaufnahme von MR 52 / Siliplast LP65.

Neben den höchsten noch durch Heißgießen verarbeitbaren Feststoffgehalten sind die eingesetzten Pulver auch vergleichend mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% dispergiert und verarbeitet wurden. Zusätzlich wurde eine Mischung aus den Pulvern MR 52- und CT 3000 SG im Verhältnis 50:50 Gew.-% und ein vorgemahlenes CT 3000 SG-Pulver mit dem Binder Siliplast LP65 untersucht. Die mit diesen Ansätzen erzielten Bauteileigenschaften sind in Tabelle 5.30 zusammengefasst.

Hierbei zeigt sich, dass die gesinterten Bauteile Dichten im Bereich von 95 - 98% mit Standardabweichungen von bis zu 1,4% und Schwindungen von 11 - 12% aufweisen. Die erzielte Dichte der Bauteile aus dem vorgemahlenden CT 3000 SG-Ansatz liegt mit $95,4 \pm 1,0\%$ am niedrigsten. Bei der Feedstock-Dispergierung wurde beobachtet, dass sich

das vorgemahlene CT 3000 SG-Pulver schlechter im Binder dispergieren ließ als das ungemahlene Pulver, so dass eine Ursache für die schlechteren Dichtewerte im Vormahlen des Pulvers durch Agglomerat-Bildung gesehen wird. Der Feedstock mit CT 3000 SG-Pulver wies eine niedrigere Viskosität als mit vorgemahlenem Pulver auf, was auf ein agglomeriertes Pulver hinweist. Beim Vergleich der Schwindungswerte für die einzelnen Ansätze wird deutlich, dass die Bauteile in der Höhe weniger als in Länge und Breite schwinden. Die Standardabweichung beträgt hierbei zwischen 0,2% und 1,2%.

Tabelle 5.30: Bauteile auf der Basis von Siliplast LP65, die mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% im Feedstock dispergiert wurden.

Pulver	MR 52	MR 52 / CT 3000 SG	CT 3000 SG	CT 3000 SG, vorgemahlen	RC-SP
Sinter- temperatur / °C	1700	1700	1700	1700	1550
Schwindung / %					
Länge	11,6 ± 0,4	11,1 ± 0,2	11,6 ± 0,2	11,9 ± 0,4	11,6 ± 0,5
Breite	11,9 ± 0,2	10,8 ± 0,5	11,6 ± 0,3	12,5 ± 0,1	11,5 ± 0,1
Höhe	11,0 ± 0,7	11,1 ± 0,8	11,3 ± 0,2	11,2 ± 0,6	10,4 ± 1,2
Masseverlust / %	10,9 ± 0,1	11,0 ± 0,1	10,8 ± 0,1	11,2 ± 0,1	10,5 ± 0,1
Dichte / %	97,0 ± 1,4	97,2 ± 0,1	96,9 ± 0,9	95,4 ± 1,0	96,5 ± 1,4

5.2.2 Reproduzierbarkeit der Dispergiermethoden

Die rheologischen Untersuchungen zeigten, dass der Feedstock CT 3000 SG / Siliplast LP65, der mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% im Dissolver der Firma VMA-Getzmann dispergiert wurde, eine geringfügig niedrigere Viskosität aufwies als der gleiche mit dem Rührer aufbereitete Feedstock. Die weitere Verarbeitung der Feedstocks erfolgte analog zu den bisherigen Arbeiten. Dies umfasste die Formgebung der Bauteile (Quader), deren Entbinderung und Sintern. In Tabelle 5.31 sind beispielhaft die Ergebnisse bei Einsatz unterschiedlicher Dispergiermethoden (Rührer und Dissolver) dargestellt.

So wies z.B. ein Bauteil, dessen Feedstock mittels Rührer dispergiert wurde, bei einer Sinter-temperatur von 1600°C einen Masseverlust von 11,4% auf, während bei anderen Probestücken, deren Feedstock mittels Dissolver dispergiert wurde, bei gleicher Sinter-temperatur der Masseverlust 10,8% betrug. Eine mögliche Ursache für die Massenverlust-Differenz wird in der unterschiedlich langen Lagerung der Bauteile nach der Formgebung bis zur Weiterverarbeitung, dem Entbindern, gesehen. Eine Massenzunahme durch Luftfeuchtigkeit würde diese Differenz erklären. Die erreichten Schwindungen in der Länge, Breite und Höhe sowie die gemessenen Dichten, die in Tabelle 5.31 gegenübergestellt sind, sind für beide Sinter-temperaturen und eingesetzte Dispergiermethoden miteinander vergleichbar.

Zur Aufnahme der Schwindungs- und Dichtewerte wurden neben Quadern auch weitere mikrostrukturierte Bauteile mit integrierten Kanälen bzw. Serpentinstrukturen aus dem Rühransatz hergestellt. Dabei konnte der zuvor beschriebene Trend bestätigt werden.

Tabelle 5.31 Vergleich der Eigenschaften gefertigter Bauteile aus den Ansätzen CT 3000 SG mit Siliplast LP65 bei Einsatz verschiedener Dispergiermethoden.

Dispergiervverfahren	Rührer	Dissolver	Rührer	Dissolver
Sintertemperatur / °C	1600	1600	1700	1700
Schwindung / %				
Länge	11,7 ± 0,1	11,7 ± 0,2	11,4 ± 0,3	11,6 ± 0,2
Breite	11,2 ± 0,9	11,6 ± 0,2	11,3 ± 0,0	11,6 ± 0,3
Höhe	11,9 ± 0,4	11,3 ± 0,3	11,3 ± 0,7	11,3 ± 0,2
Masseverlust / %	11,4	10,8 ± 0,1	10,8	10,8 ± 0,1
Dichte / %	98,1	96,3 ± 1,9	97,7	96,9 ± 0,9

In Abb. 5.42 bis Abb. 5.45 sind Gefügaufnahmen thermisch geätzter Proben, deren Feedstocks unterschiedlich dispergiert und bei 1600°C bzw. 1700°C gesintert wurden, gegenübergestellt. Bei höherer Sintertemperatur wird in beiden Ansätzen größeres Kornwachstum deutlich. Vereinzelt Riesenornwachstum, also diskontinuierliches Kornwachstum, wurde in allen untersuchten Proben beobachtet. Der Einschluss von kleinen Poren in der Kornmitte tritt hauptsächlich in den Proben vom Dissolveransatz auf. SALMANG et al. beschreiben für das kontinuierliche Kornwachstum, dass Poren und Einschlüsse in den Grenzflächen liegen, während beim diskontinuierlichen Kornwachstum diese sich innerhalb der Körner befinden [136]. Eine weitere Verringerung der Porosität ist dann sehr erschwert. Die Zugabe von MgO kann dabei ein diskontinuierliches Kornwachstum unterdrücken.

Im Vergleich zu den CT 3000 SG-Gefügaufnahmen zeigen Abb. 5.46 und Abb. 5.47 ein reduziertes Kornwachstum vom MR 52-Gefüge beim Dissolveransatz gegenüber dem Gefüge beim Rühransatz. Diese Feedstocks wurden ebenfalls mit Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 74,8 Vol.-% dispergiert. Die nach dem Kreisverfahren ermittelte Korngröße beträgt beim Rühransatz 6,5 µm und beim Dissolveransatz 3,2 µm. PETZOLD beschreibt in [137] im Gegensatz zu SALMANG et al., dass ein kontrolliertes Kornwachstum und die Bildung vieler kleiner Poren in der Kornmitte auf die Gegenwart von wachstumsbremsenden Oxiden zurückzuführen sind. Zusätze von Fremdoxiden wie z.B. MgO, Fe₂O₃ oder Cr₂O₃ wirken schon in geringen Anteilen auf das Kornwachstum und damit auf das Gefüge regulierend. Auch MUNRO spricht von einer Verdichtung und kontrolliertem Kornwachstum während des Sinterns durch Zugabe von Additiven [138].

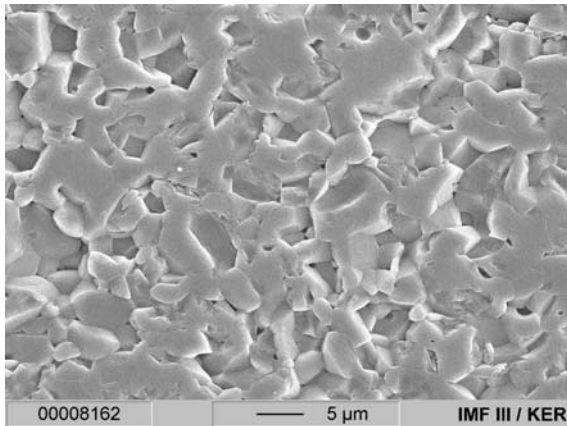


Abb. 5.42: Rühransatz CT 3000 SG, 1600°C.

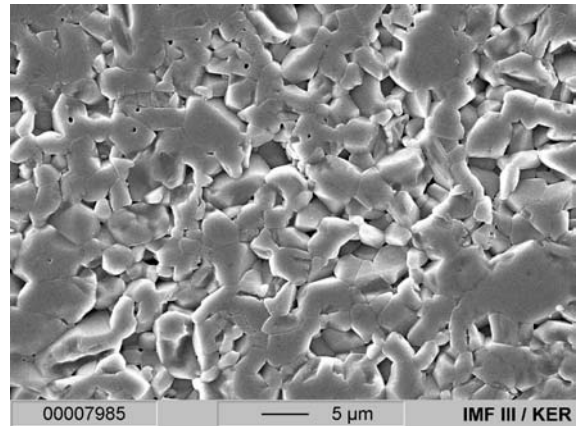


Abb. 5.43: Dissolveransatz CT 3000 SG, 1600°C.

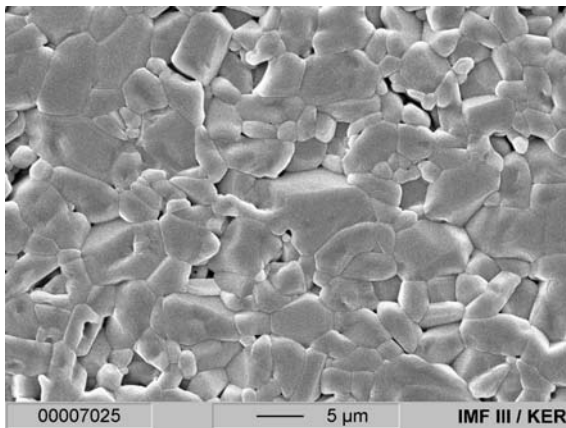


Abb. 5.44: Rühransatz CT 3000 SG, 1700°C.

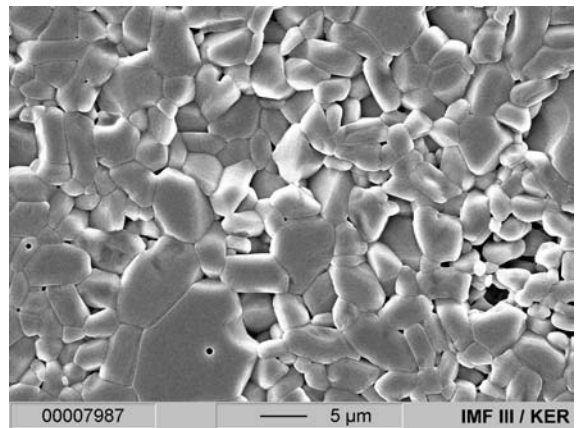


Abb. 5.45: Dissolveransatz CT 3000 SG, 1700°C.

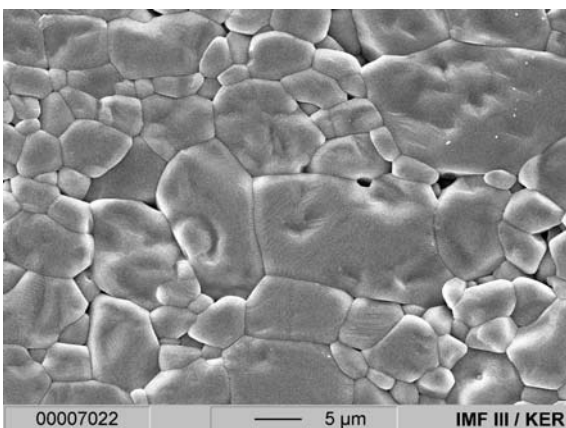


Abb. 5.46: Rühransatz MR 52, 1700°C.

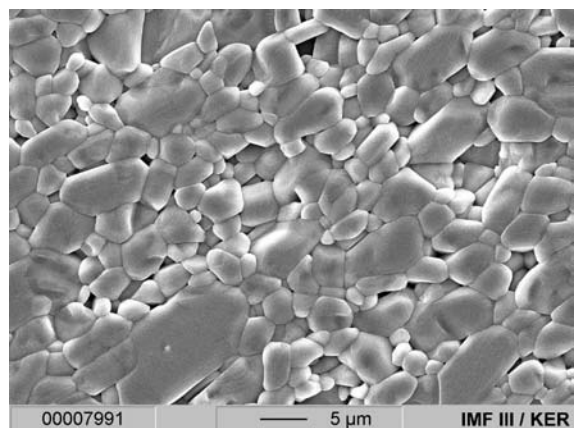


Abb. 5.47: Dissolveransatz MR 52, 1700°C.

Beim Dispergieren des MR 52-Pulvers in den Binder Siliplast LP65 im Dissolver wurde durch eine Graufärbung des Feedstocks Abrieb beobachtet. Ein Vergleich der im Dissolver der

Firma VMA-Getzmann dispergierten Feedstocks zeigte, dass die Graufärbung beim größten Pulver MR 52 am stärksten und beim Pulver CT 3000 SG weniger ausgeprägt sichtbar wurde. Für das RC-SP-Pulver mit der niedrigsten Partikelgröße wurde keine Verfärbung beobachtet.

Fremdoxide können entweder im Pulver enthalten sein oder als Abrieb entstehen. Die unterschiedlichen Feedstock-Färbungen lassen sich auch auf die im Pulver enthaltenen Zusatzstoffe wie MgO und Fe₂O₃ und auf die Pulvereigenschaften wie die Partikelgröße zurückführen. Betrachtet man die eingesetzten Ausgangspulver, wird deutlich, dass das RC-SP-Pulver die geringsten Verunreinigungen aufweist (0,0003% Mg, 0,0002% Cr und 0,0008% Fe), während das CT 3000 SG-Pulver und das MR 52-Pulver ca. 0,1% MgO und 0,02% bzw. 0,04% Fe₂O₃ aufweisen. Zusätzlich zu den enthaltenen Verunreinigungen wirkt sich der Abrieb reduzierend auf das Kornwachstum aus. Dabei wurden in den Gefügeaufnahmen keine intrakristallinen Poren beobachtet.

Im Vergleich zum MR 52 ist der Abrieb beim CT 3000 SG-Feedstock geringer. Dadurch lässt sich erklären, dass sich das Kornwachstum von den im Rührer bzw. im Dissolver dispergierten Feedstocks nicht veränderte. Beide Ansätze wiesen bei einer Sintertemperatur von 1700°C eine Korngröße von ca. 3,8 µm auf. Der RC-SP-Feedstock wurde nur im Dissolver dispergiert, so dass hier kein Vergleich zum Rühransatz erfolgen kann.

Das reduzierte Kornwachstum beim MR 52-Ansatz lässt sich nur auf den während der Feedstock-Dispergierung entstandenen Abrieb zurückführen, welcher sich durch den eingesetzten Edelstahlbecher, die Dissolverscheibe und die Aluminiumoxid-Masse gebildet hat. Die Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (Fa. Terrachem GmbH, Mannheim) untersucht. Dabei wurden die Elemente Eisen, Chrom und Nickel in Konzentrationen < 0,1% nachgewiesen.

Die erzielten Ergebnisse aus dem Rühransatz mit MR 52 bei 1700°C sind mit denen aus dem Dissolveransatz bei 1700°C (Tabelle 5.32) vergleichbar, lediglich die Schwindung in der Höhe weicht beim Rühransatz stärker ab. Betrachtet man beim Dissolveransatz die Ergebnisse der beiden Sintertemperaturen, weisen die bei 1700°C gesinterten Bauteile eine größere Schwindung verbunden mit einer höheren Verdichtung auf als die bei 1600°C gesinterten Bauteile.

Tabelle 5.32: Schwindungs- und Dichtewerte der gesinterten Bauteile aus den Ansätzen MR 52 mit Siliplast LP65.

Dispergiervverfahren Sintertemperatur / °C	Dissolver 1600	Rührer 1700	Dissolver 1700
Schwindung / %			
Länge	7,7 ± 0,4	8,5 ± 0,1	8,4 ± 0,2
Breite	7,9 ± 0,3	8,7 ± 0,3	8,2 ± 0,6
Höhe	7,2 ± 0,7	7,8 ± 0,5	8,2 ± 0,4
Dichte / %	97,2 ± 0,4	98,1 ± 0,1	98,1 ± 0,2

Die Schwindungen, Sinterdichten und Gefügeaufnahmen der mittels Rührer und Dissolver aufbereiteten Feedstocks zeigen, dass mit dem neuen Dispergiersystem Heißgießmassen optimal aufbereitet werden können. Zusätzlich zur Dispergierung kann auch die Redispergierung von Feedstocks im Dissolver in kurzer Zeit agglomeratfrei erfolgen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, die Feedstockmenge nach den Erfordernissen auszulegen.

Da die Feedstocks mit dem Binder Siliplast LP65 nicht über einen längeren Zeitraum temperaturstabil sind, müssen sie bei Raumtemperatur außerhalb des Trockenschrankes gelagert werden und können im Dissolver in kurzer Zeit erwärmt und agglomeratfrei redispergiert werden. Von den redispergierten Feedstocks wurden vor ihrer Weiterverarbeitung die Fließ- und Viskositätskurven erneut aufgenommen und mit den Ergebnissen unmittelbar nach der Herstellung verglichen. Dabei wurden die unmittelbar nach der Dispergierung erhaltenen Fließkurven reproduziert. Das bedeutet, dass damit für die Formgebung von Probekörpern reproduzierbare Eigenschaften vorliegen.

5.2.3 Feedstocks mit Brij 72/Paraffin

Für die Feedstock-Optimierung mit dem Binder Brij 72/Paraffin wurden ebenfalls die drei Al_2O_3 -Pulver RC-SP, CT 3000 SG und MR 52 mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% untersucht. Die Schwindungs- und Dichtewerte der gesinterten Bauteile aus den Feedstocks der reinen Ausgangspulver sind für eine Sintertemperatur von 1700°C in Tabelle 5.33 zusammengefasst. Die Feedstocks RC-SP und MR 52 wurden im Dissolver dispergiert, abweichend dazu der CT 3000 SG-Feedstock mit dem Rührer.

In den Ansätzen mit RC-SP- und MR 52-Pulver beträgt die Schwindung in Länge und Breite 11,6% bzw. 11,1%. Die Höhenschwindung fällt mit 10,8% bzw. 10,9% in beiden Ansätzen geringer aus, die Standardabweichungen weisen aber mit 0,9% bzw. 0,6% auf stärkere Schwankungen hin. Damit schwinden die Bauteile in der Höhe weniger als in Länge und Breite. Während der Sinterung wurden diese Bauteile zu 95% bzw. 94% verdichtet. Der CT 3000 SG-Ansatz weist bei gleicher Sintertemperatur eine weitgehend isotrope Schwindung von ca. 12,6% und eine Dichte von 96% auf.

Die Viskosität vom MR 52-Ansatz beträgt bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% 1,9 Pa s und ist im Vergleich zu den beiden anderen Feedstocks sehr niedrigviskos, die mit Viskositäten von ca. 10 Pa s heißgegossen wurden. Für die beiden letztgenannten Feedstocks wird aufgrund ihrer hohen Viskosität bereits die Grenze der Verarbeitung mittels Heißgießen erreicht. Die Bauteildichten der drei gesinterten Feedstocks liegen jedoch in vergleichbaren Größenordnungen.

In Abb. 5.48 bis Abb. 5.50 sind Gefügeaufnahmen der thermisch geätzten Al_2O_3 -Proben dargestellt. In der Gefügeaufnahme der RC-SP-Probe werden Riesenkornwachstum durch die hohe Sintertemperatur und eingeschlossene Poren in den Körnern deutlich. Die Gefügeaufnahmen der CT 3000 SG- und MR 52-Probe zeigen vergleichbares Kornwachstum, beide weisen Riesenkornwachstum auf. Intrakristalline Poren sind in diesen Aufnahmen nur in der CT 3000 SG-Probe zu sehen, wurden aber in weiteren Gefügeaufnahmen der MR 52-Proben

ebenfalls beobachtet. Auf das Vorhandensein intrakristalliner Poren wurde bereits in Kapitel 5.2.2 eingegangen.

Tabelle 5.33: Bauteile auf der Basis von Brij 72/Paraffin (mit 65,0 Vol.-% Feststoff im Feedstock).

Pulver	RC-SP	CT 3000 SG	MR 52
Schwindung / %			
Länge	$11,6 \pm 0,2$	$12,4 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,1$
Breite	$11,6 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,2$	$11,1 \pm 0,4$
Höhe	$10,8 \pm 0,9$	$12,7 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,6$
Masseverlust / %	$11,0 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
Dichte / %	$95,0 \pm 0,4$	$95,9 \pm 0,4$	$94,0 \pm 0,4$
Sintertemperatur / °C	1700	1700	1700

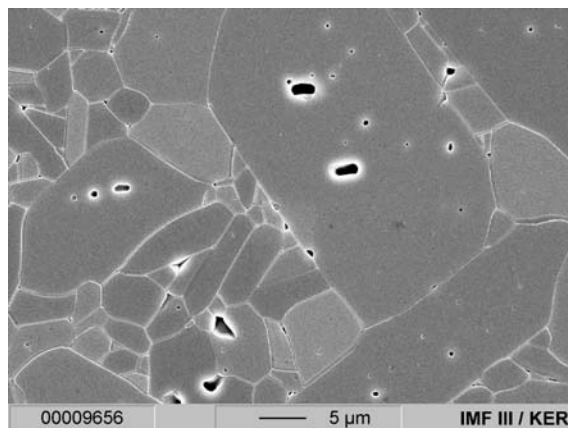


Abb. 5.48: Gefügeaufnahme von RC-SP / Brij 72/Paraffin.

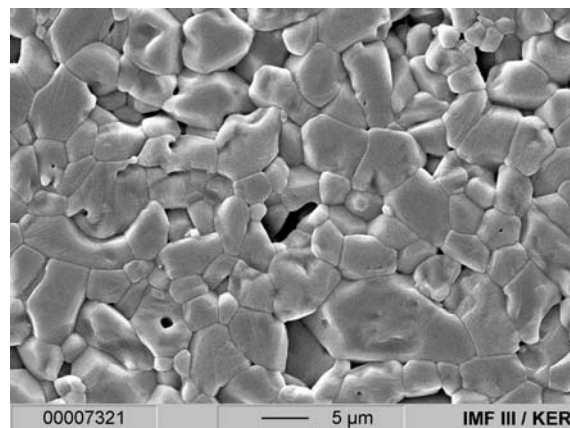


Abb. 5.49: Gefügeaufnahme von CT 3000 SG / Brij 72/Paraffin.

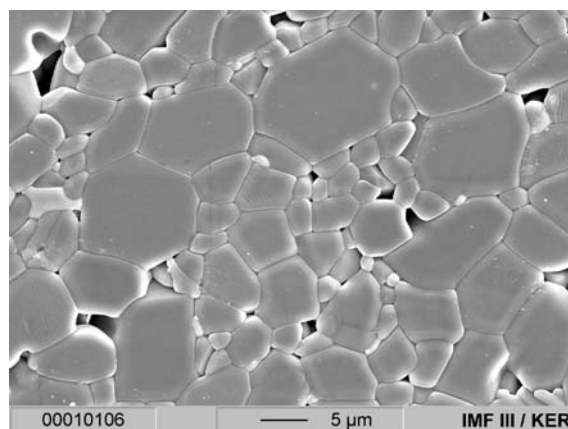


Abb. 5.50: Gefügeaufnahme von MR 52 / Brij 72/Paraffin.

Beim Vergleich der Messergebnisse mit denen vom Siliplast LP65 (Tabelle 5.30) wird deutlich, dass die gesinterten Bauteile hier niedrigere Dichten aufweisen. Bei gleichem Feststoffgehalt verhalten sich Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 niedrigviskoser als Feedstocks mit Brij 72/Paraffin. Die Viskosität der Feedstocks spielt beim Heißgießen eine große Rolle. Entscheidend ist, wie gut der Spritzling während der Formgebung evakuiert werden kann, d.h. eingeschlossene Luft dabei noch entfernt wird. Das Heißgießen von Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 hat jedoch einen Nachteil. Bei hochgefüllten Feedstocks bildet sich während der Evakuierung oberflächlich eine Haut, was zur Folge hat, dass die Masse bereits beim Evakuieren oberflächlich erstarrt. Die Messergebnisse zeigten aber, dass Bauteile der Ansätze mit Siliplast LP65 besser verdichtet wurden. Damit sind Ursachen für die niedrigeren Bauteildichten nicht allein in der höheren Feedstock-Viskosität zu sehen, sondern in einer Kombination aus der vorangegangenen Feedstock-Dispergierung, der Formfüllung während der Formgebung und dem anschließenden Sinterprozess.

Eine anisotrope Schwindung wurde für die Referenzbauteile aus Feedstocks basierend auf beiden Bindersystemen nachgewiesen. Dabei unterlagen die Bauteile in der Höhe niedrigeren Schwindungswerten als in Länge und Breite. Die Schwindungsanisotropie ist auf die Bauteilgeometrien zurückzuführen, bei denen die Bauteilhöhe die niedrigsten Abmessungen aufwies. Jedoch wurde in Bauteilen, die hauptsächlich aus Feedstocks mit dem CT 3000 SG-Pulver mit beiden Bindersystemen hergestellt wurden, auch eine isotrope Schwindung nach Aufbereitung der Feedstocks mit dem Rührer ermittelt. Auch die Bauteile aus der Pulvermischung MR 52 / CT 3000 SG mit Siliplast LP65, deren Feedstock ebenfalls mit dem Rührer dispergiert wurde, wiesen eine isotrope Schwindung auf, sowie Bauteile, die aus dem MR 52-Feedstock mit 74,8 Vol.-% im Dissolver aufbereitet wurden.

Ursachen für das Auftreten von Schwindungsanisotropie werden z.B. nach [139] und [140] im eingesetzten Formgebungsverfahren, der Partikelgeometrie und der Formengeometrie gesehen. KRUG et al. untersuchten das Sinterverhalten von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Feedstocks mit Einsatz im Spritzguss [139]. Ein ausgeprägtes anisotropes Schwindungsverhalten wurde dabei für Bauteile aus dem Al_2O_3 -Pulver CT 3000 SG ermittelt. So wurde eine Zunahme der Partikelorientierung mit dem Spritzdruck parallel zur Formenwand beobachtet. ZHANG et al. bestätigten in Untersuchungen keramischer Feedstocks mit zwei verschiedenen Al_2O_3 -Pulvern den Einfluss der Partikelmorphologie auf Defekte und das Schwindungsverhalten während des Sinter-Prozesses [140].

Da für die Formgebung der untersuchten Referenzbauteile die gleichen Silikonformen genutzt wurden, lässt sich zusammenfassend feststellen, dass ein isotropes und anisotropes Schwindungsverhalten der hergestellten CT 3000 SG-Bauteile auf die unterschiedlich eingesetzte Dispergiertechnik zurückzuführen sind.

5.2.4 Abhängigkeit der Sinterdichte vom Feststoffgehalt

Der RC-SP-Feedstock wurde auf der Basis von Brij 72/Paraffin mit verschiedenen Feststoffgehalten bei Sintertemperaturen von 1550 – 1700°C untersucht. Die Formgebung von Grünbauteilen erfolgte mit offenen Silikonformen, so dass zur Formfüllung und Evakuierung eine

große Oberfläche zur Verfügung stand. Dadurch konnten die Feedstocks auf der Basis eines feinen Pulvers mit Feststoffgehalten von 65,0 – 67,0 Vol.-% über das Heißgießen verarbeitet werden. Die Schwindungs- und Dichtewerte der gesinterten RC-SP-Bauteile wurden von jeweils vier quaderförmigen Bauteilen pro Feststoffgehalt und Sintertertemperatur ermittelt. Untersucht wurden Bauteile mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% bei Sintertemperaturen von 1550°C, 1600°C und 1700°C. Die Bauteile mit einem Feststoffgehalt von 66,0 Vol.-% wurden bei Temperaturen von 1600°C und 1700°C gesintert und die Bauteile mit 67,0 Vol.-% nur bei 1700°C.

In Tabelle 5.34 sind die ermittelten Schwindungs- und Dichtewerte der Bauteile aus den Feedstocks mit den drei Feststoffgehalten und entsprechender Sintertertemperatur dargestellt. Mit Zunahme des Feststoffgehaltes von 65,0 auf 67,0 Vol.-% nimmt die Schwindung der Bauteile (bei 1700°C) in Länge und Breite von 11,6% auf ca. 11,3% ab. Die ermittelte Höhenschwindung zeigte bei allen untersuchten Bauteilen starke Schwankungen, was auf eine ungleichmäßige Nachbearbeitung der Grünbauteile von Hand nach der Entformung und damit auf eine erschwerte Ermittlung der Schwindungswerte zurückzuführen ist. Mit einer Erhöhung der Sintertertemperatur wurden in den Bauteilen die Dichten geringfügig gesteigert. Die Bauteile aus dem Feedstock mit 65,0 Vol.-% wiesen bei einer Sintertertemperatur von 1550°C die niedrigsten Dichten mit $94,6 \pm 0,2\%$ auf. Die größten Dichten ($96,3 \pm 0,2\%$) wurden erwartungsgemäß in Bauteilen aus dem Feedstock mit 67,0 Vol.-% Feststoffgehalt beobachtet, die bei 1700°C verdichtet wurden.

In Abb. 5.51 - Abb. 5.54 sind Aufnahmen einer entbinderten RC-SP-Probe mit 65,0 Vol.-% dargestellt. Dabei wird deutlich, dass während der Formgebung das Bauteil ungleichmäßig verdichtet wurde. Diese Ungleichmäßigkeiten innerhalb der Probe sind auf den Einschluss von Luft während der Formgebung bzw. schon während der Dispergierung zurückzuführen. Während der Formgebung wurde der Feedstock in die Silikonform gefüllt. Dabei wurde Luft eingeschlossen, die in Form der langgestreckten Poren innerhalb der Probe verblieben ist. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes im Feedstock wurde im Randbereich der Silikonform die eingeschlossene Luft besser als im Inneren der Probe durch die Evakuierung der gefüllten Silikonform entfernt. Neben eingeschlossenen Poren ist in den Aufnahmen keine Agglomeration der Pulverpartikel zu erkennen.

Weiterführende Untersuchungen am Mikroskop an den im Anschluss gesinterten Proben bestätigten die bereits in der entbinderten Probe festgestellten Dichtegradienten unabhängig vom eingestellten Feststoffgehalt und der Sintertertemperatur.

In Abb. 5.55 - Abb. 5.60 sind Gefügeaufnahmen der thermisch geätzten RC-SP-Bauteile mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% für die untersuchten Sintertemperaturen dargestellt sowie in Abb. 5.61 und Abb. 5.62 mit 66,0 Vol.-% bzw. 67,0 Vol.-% bei einer Sintertertemperatur von 1700°C.

Die untersuchten Proben weisen bei 65,0 Vol.-% mit Erhöhung der Sintertertemperatur eine Zunahme im Kornwachstum auf. Dabei wird neben den eingeschlossenen Poren in der Kornmitte auch vereinzelt Riesenkornwachstum deutlich. In den Gefügeaufnahmen werden die Poren und deren ungleichmäßige Verteilung über den gewählten Probenausschnitt deutlich.

Die Proben mit unterschiedlichen Feststoffgehalten, die bei 1700°C gesintert wurden, zeigen ebenfalls Riesenkornwachstum und intrakristalline Poren.

Zur Ermittlung der Porosität und Porenverteilung wurden die Proben mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% auch mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Dabei wurde für die Bestimmung ein repräsentativer Probenausschnitt gewählt, der sowohl den Randbereich als auch die Probenmitte beinhaltet. Die Messergebnisse bestätigten zum einen die über das Auftriebsverfahren ermittelten Dichten mit Werten im Bereich von 95,0% - 96,2%, zum anderen aber auch den Trend einer geringfügigen Abnahme des Porenvolumens und der offenen Porosität mit einer Erhöhung der Sintertemperatur. Das Porenvolumen der Probe betrug bei einer Sintertemperatur von 1550°C 3,93 mm³/g und wurde mit Erhöhung der Sintertemperatur auf 1700°C geringfügig verringert (2,57 mm³/g), vergleichbar zur Abnahme der ermittelten offenen Porositätswerte der Proben (1,5% -1,0%).

Tabelle 5.34: RC-SP-Bauteile auf der Basis von Brij 72/Paraffin (mit 65,0 – 67,0 Vol.-% Feststoff im Feedstock).

Feststoffgehalt / Vol.-%		1550°C	1600°C	1700°C
65,0	Schwindung / %			
	Länge	11,6 ± 0,3	11,5 ± 0,3	11,6 ± 0,2
	Breite	11,3 ± 0,3	11,5 ± 0,3	11,6 ± 0,1
	Höhe	10,8 ± 0,5	10,7 ± 0,8	10,8 ± 0,9
	Dichte / %	94,6 ± 0,2	94,5 ± 0,2	95,0 ± 0,4
	Masseverlust / %	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1
66,0	Schwindung / %			
	Länge	-	11,1 ± 0,2	11,2 ± 0,3
	Breite		11,0 ± 0,4	11,5 ± 0,3
	Höhe		10,1 ± 0,7	10,2 ± 1,3
	Dichte / %	-	95,3 ± 0,3	95,9 ± 0,1
	Masseverlust / %	-	10,4 ± 0,1	10,5 ± 0,1
67,0	Schwindung / %			
	Länge	-	-	11,1 ± 0,1
	Breite			11,4 ± 0,4
	Höhe			10,7 ± 0,8
	Dichte / %	-	-	96,3 ± 0,2
	Masseverlust / %	-	-	10,1 ± 0,1

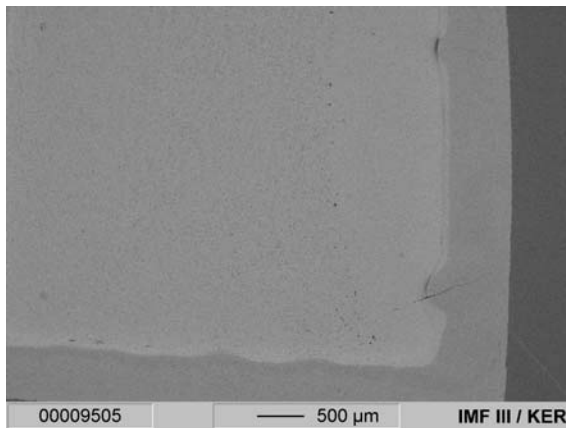


Abb. 5.51: RC-SP mit 65 Vol.-% entbindert.

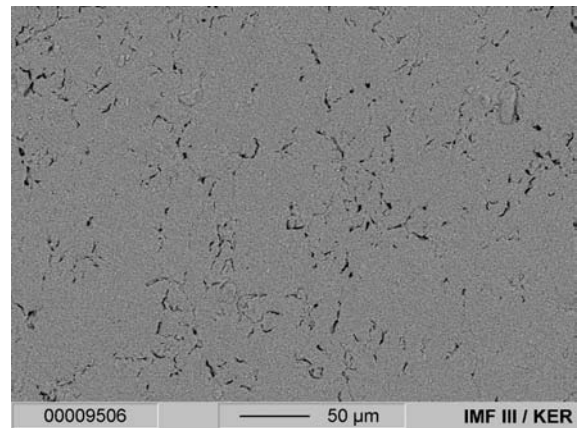


Abb. 5.52: RC-SP mit 65 Vol.-% entbindert (Vergrößerung aus Abb. 5.51).

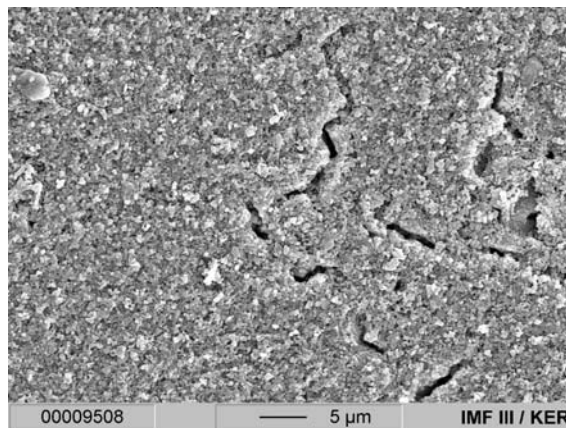


Abb. 5.53: RC-SP mit 65 Vol.-% entbindert (Vergrößerung aus Abb. 5.52).

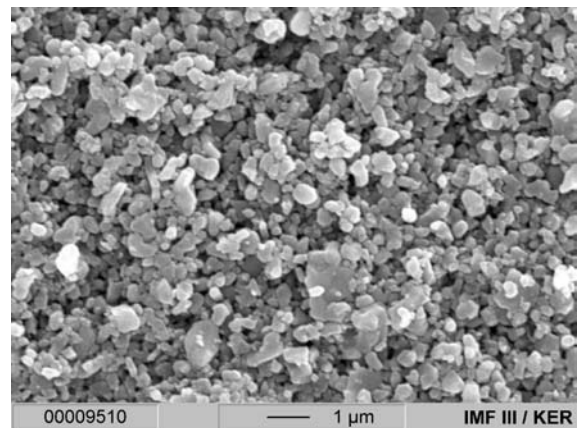


Abb. 5.54: RC-SP mit 65 Vol.-% entbindert (Vergrößerung aus Abb. 5.53).

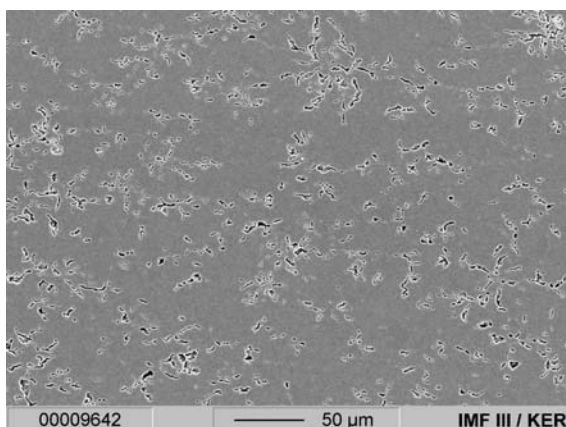


Abb. 5.55: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1550°C.

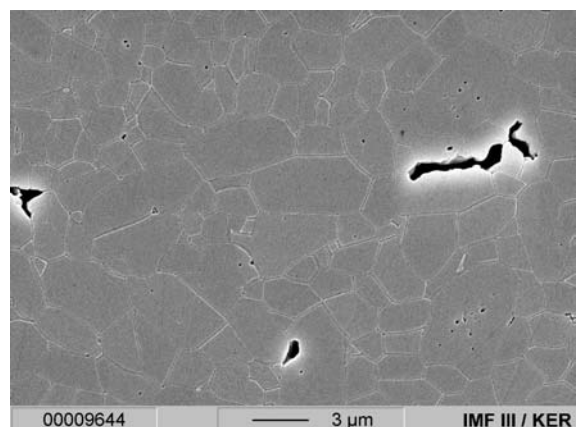


Abb. 5.56: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1550°C (Vergrößerung aus Abb. 5.55).

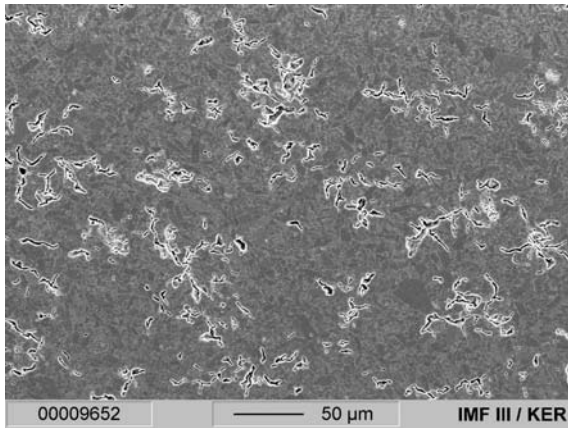


Abb. 5.57: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1600°C.

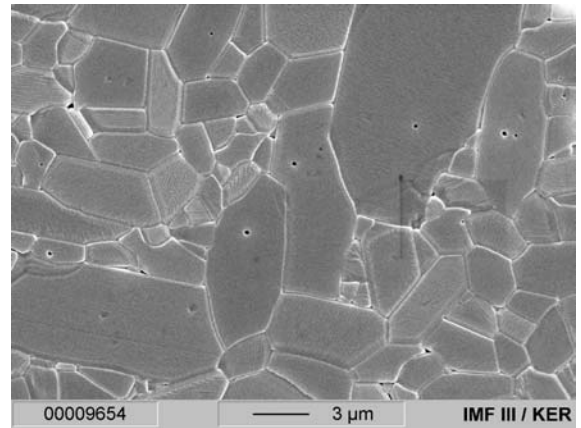


Abb. 5.58: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1600°C (Vergrößerung aus Abb. 5.57).

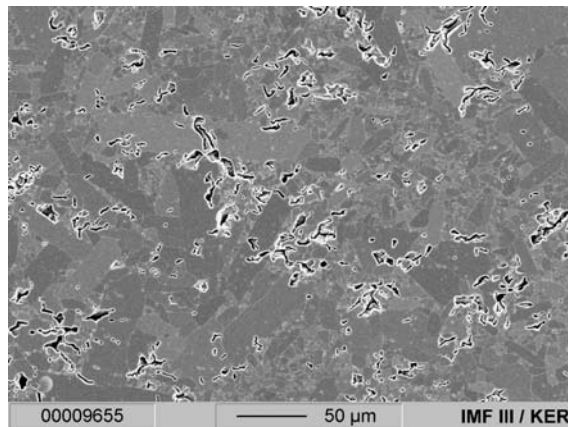


Abb. 5.59: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1700°C.

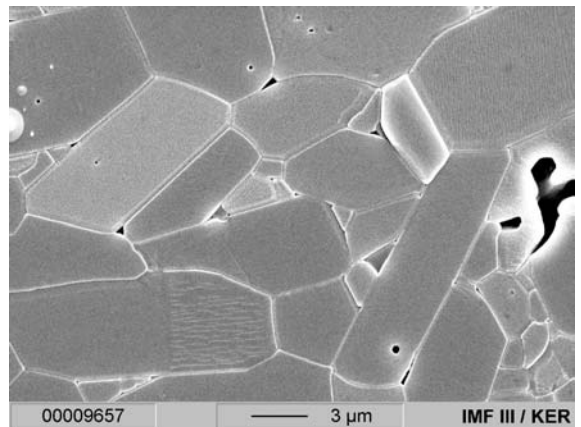


Abb. 5.60: RC-SP mit 65 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1700°C (Vergrößerung aus Abb. 5.59).

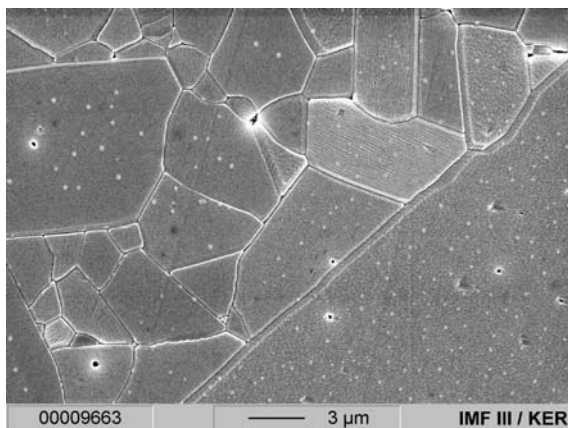


Abb. 5.61: RC-SP mit 66 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1700°C.

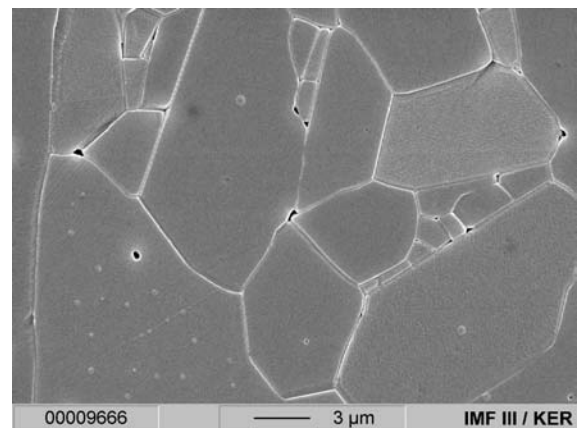


Abb. 5.62: RC-SP mit 67 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1700°C.

5.2.5 Pulvermischungen mit Brij 72/Paraffin

Ziel der Dispergierung von Pulvermischungen war es, durch unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen im Feedstock die Dichte der gesinterten Bauteile zu erhöhen. Die rheologischen Untersuchungen der Feedstocks mit unterschiedlichen Pulveranteilen auf der Basis von Brij 72/Paraffin zeigten strukturviskoses Fließverhalten mit einer deutlichen Verringerung der Viskosität bei hohen Scherraten und ausgeprägten Fließgrenzen.

Die Untersuchungen der Pulvermischungen wurden mit MR 52 / RC-SP im Verhältnis 73:27 Gew.-% begonnen und mit 80:20 Gew.-% fortgeführt. Die Feedstocks aus den Pulvermischungen wurden mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% untersucht. Die damit hergestellten Bauteile weisen bei einer Sintertemperatur von 1600°C Dichten von 88,5% bzw. 88,0% auf. Dabei betragen die in den Bauteilen ermittelten offenen Porositäten noch bis zu 5,8%. Um die Dichte in den Bauteilen zu erhöhen, wurden weitere Feedstocks mit Pulveranteilen 90:10 Gew.-% aus MR 52- und RC-SP-Pulver sowie aus zwei unterschiedlich fein gemahlener MR 52-Pulvern (P4/P8) hergestellt. Für die aus diesen Feedstocks heißgegossenen Bauteile wurden die Dichten ermittelt, nachdem sie bei 1600°C und 1700°C gesintert wurden. Dabei konnte die Dichte nur für Bauteile aus den beiden MR 52-Pulvern (P4/P8) bei einer Sintertemperatur von 1700°C deutlich auf 94% erhöht werden. Die bei 1600°C gesinterten Bauteile weisen Dichten von 87% auf. Die Pulvermischung MR 52 mit RC-SP (90:10%) wurde bei 1700°C nur zu 89% verdichtet.

In Tabelle 5.35 sind die ermittelten Schwindungen und Sinterdichten der untersuchten Bauteile mit Brij 72/Paraffin bei einer Sintertemperatur von 1600°C und in Tabelle 5.36 für 1700°C zusammengestellt. Die Bauteile aus dem MR 52 (P4) / MR 52 (P8)-Feedstock weisen bei 1700°C gesintert eine höhere durchschnittliche Schwindung von ca. 11,4% auf, verbunden mit einer höheren Verdichtung als die Bauteile, die nur bis 1600°C gesintert wurden und dabei einer durchschnittlichen Schwindung von 9,1% unterliegen. Eine bessere Verdichtung mit einer Zunahme der Sintertemperatur wird ebenfalls in den Bauteilen aus MR 52 / RC-SP im Verhältnis 90:10% beobachtet. Hier tritt der Effekt aber nicht so stark ausgeprägt auf.

Ein Vergleich der Dichtewerte der bei 1600°C gesinterten Bauteile zeigt, dass mit einer Zunahme des RC-SP-Pulvers im Feedstock die Bauteildichte geringfügig gesteigert werden konnte. Die Bauteildichte ist mit einer Erhöhung der Sintertemperatur auf 1700°C noch weiter steigerbar.

Ein Vergleich der Schwindungsergebnisse zeigt, dass die Bauteile aus den Pulvermischungen in der Höhe mehr als in Länge und Breite schwinden. Die Schwindung beträgt für die einzelnen bei 1600°C gesinterten Ansätze durchschnittlich 9,1% sowie bei 1700°C für die Bauteile aus der MR 52 (P4) / MR 52 (P8)-Pulvermischung durchschnittlich 11,4% bzw. bei der schlechter verdichteten MR 52 / RC-SP-Mischung ca. 9,7%.

Tabelle 5.35: Bauteile der Pulvermischungen mit Brij 72/Paraffin bei einer Sintertemperatur von 1600°C.

Pulvermischung Verhältnis	MR 52 / MR 52 90:10%	MR 52 / RC-SP 90:10%	MR 52 / RC-SP 80:20%	MR 52 / RC-SP 73:27%
Schwindung / %				
Länge	9,0 ± 0,2	8,7 ± 0,2	9,1 ± 0,1	9,2 ± 0,1
Breite	8,9 ± 0,3	8,7 ± 0,2	9,2 ± 0,3	9,2 ± 0,4
Höhe	9,4 ± 0,2	9,0 ± 0,3	9,7 ± 0,3	9,5 ± 0,3
Masseverlust / %	11,1 ± 0,1	11,0 ± 0,1	11,1 ± 0,1	11,1 ± 0,1
Dichte / %	87,3 ± 0,7	86,8 ± 0,2	88,0 ± 0,3	88,5 ± 0,3

Tabelle 5.36: Bauteile der Pulvermischungen mit Brij 72/Paraffin bei einer Sintertemperatur von 1700°C.

Pulvermischung Verhältnis	MR 52 / MR 52 90:10%	MR 52 / RC-SP 90:10%
Schwindung / %		
Länge	11,3 ± 0,2	9,6 ± 0,2
Breite	11,3 ± 0,4	9,6 ± 0,2
Höhe	11,6 ± 0,2	9,8 ± 0,3
Masseverlust / %	11,1 ± 0,1	11,0 ± 0,1
Dichte / %	94,3 ± 0,2	89,2 ± 0,7

In Abb. 5.63 und Abb. 5.64 sind Gefügaufnahmen der thermisch geätzten Proben aus den beiden Pulvermischungen MR 52 (P4) / MR 52 (P8) und MR 52 / RC-SP im Verhältnis 90:10%, die bei 1700°C gesintert wurden, gegenübergestellt. Dabei zeigen die Aufnahmen ein größeres Kornwachstum mit vielen zwischen den großen Körnern verteilten kleinen Körnern im Gefüge der MR 52 (P4) / MR 52 (P8)-Mischung. Auch die bessere Verdichtung der Probe wird deutlich. In der MR 52 / RC-SP-Probe ist die gesinterte Korngröße im Vergleich zur MR 52-Pulvermischung kleiner, vereinzelt wurde Riesenkorngwachstum beobachtet.

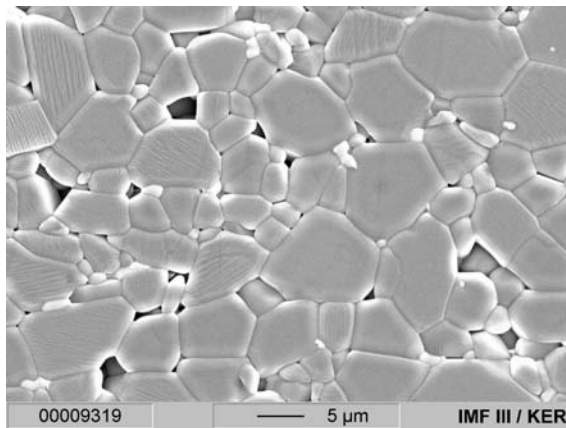


Abb. 5.63: MR 52 (P4) / MR 52 (P8) im Verhältnis 90:10% (1700°C).

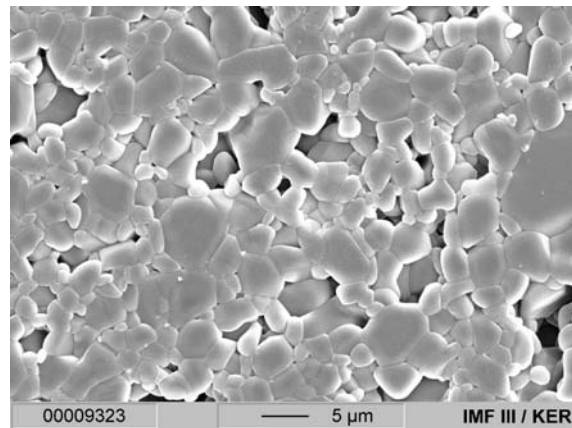


Abb. 5.64: MR 52 / RC-SP im Verhältnis 90:10% (1700°C).

Durch Verwendung mehrmodaler Pulver kann die Packungsdichte theoretisch erhöht werden. Wie McGEARY [70] und CUMBERLAND [71] beschreiben, kann die Packungsdichte ideal sphärischer Partikel auf maximal 86% gesteigert werden, wenn das optimale Durchmesser Verhältnis von großen zu kleinen Kugeln mindestens 6,5 beträgt. Das hier erreichte Partikelgrößenverhältnis der eingesetzten MR 52- und RC-SP-Pulver beträgt nach Herstellerangaben jedoch nur 3,9. In eigenen Messungen wird sogar nur ein Partikelgrößenverhältnis von 2,4 und für die MR 52-Pulvermischung (P4/P8) von 2,3 bestimmt.

Eine weitere Ursache für die niedrigen Dichten ist in der Partikelform der Ausgangspulver zu sehen. Wie aus Abb. 4.1 und Abb. 4.3 deutlich wurde, weisen die eingesetzten Pulver keine Kugelform auf, sondern sind unregelmäßig geformt, mitunter plättchenförmig. Zusätzlich dazu überschneidet sich der Feinanteil vom MR 52-Pulver mit dem Grobanteil vom RC-SP-Pulver, wie aus Abb. 5.65 hervorgeht, wo die gemessenen Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Ausgangspulver vergleichend gegenübergestellt sind. Dabei entsprechen dem RC-SP-Pulver die roten und dem MR 52-Pulver die blauen Kurven. Beide Pulver sind monomodal verteilt. Für das RC-SP-Pulver wurde als d_{50} -Wert 0,54 μm und für das MR 52-Pulver als d_{50} -Wert 1,3 μm ermittelt. Während das RC-SP-Pulver eine sehr enge Partikelgrößenverteilung aufweist, ist das MR 52-Pulver mit einem d_{10} -Wert von 0,98 μm und einem d_{90} -Wert von 1,8 μm etwas breiter verteilt.

Durch die Herstellung von Pulvermischungen wurde versucht, die Bauteildichte über die Dichte der reinen Ausgangsmaterialien zu steigern, was jedoch nicht gelang. Die Bauteildichten konnten durch Erhöhung der Sinter Temperatur auf 1700°C zwar erhöht werden, weisen aber dennoch Werte auf, die unterhalb der Dichten der reinen Ausgangsmaterialien liegen. Neben dem sich als ungünstig herausgestellten Partikelgrößenverhältnis und der Partikelform beeinflusst zusätzlich auch die eingesetzte Formgebungsmethode das Verdichtungsergebnis.

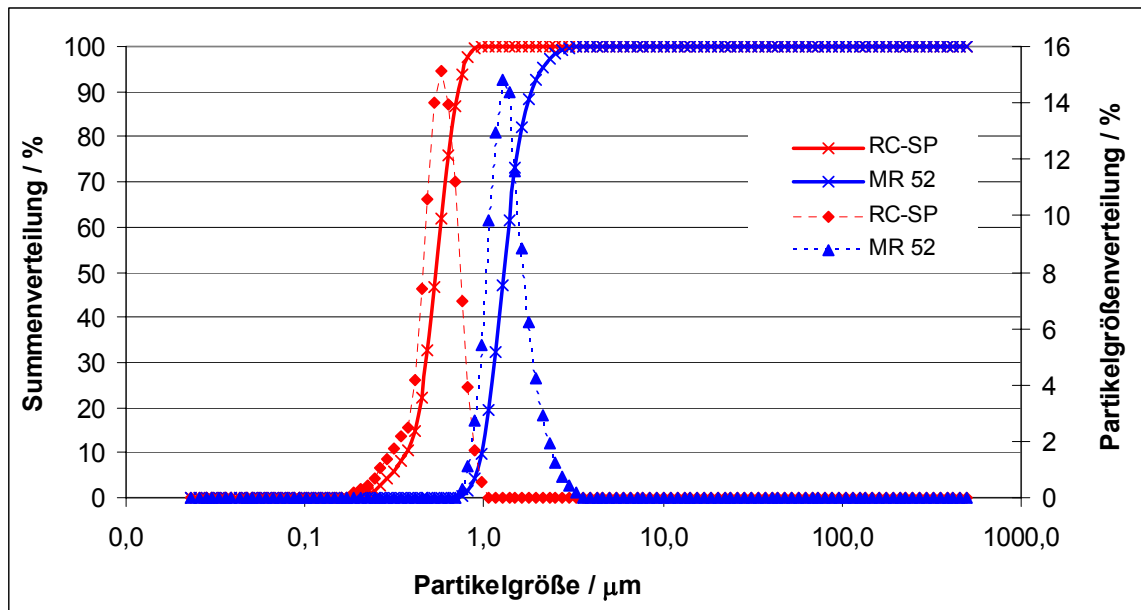


Abb. 5.65: Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver RC-SP und MR 52.

5.2.6 Abhängigkeit der Sinterdichte von der Formgebungsmethode

Die Formgebung von Mikrowärmeübertrager-Kanalplatten sowie Deck- und Bodenplatten erfolgte sowohl über das Heißgießen als auch auf der GOCERAM-Niederdruckspritzgussanlage. Die Wärmeübertrager-Kanalplatten wiesen eine Dicke von 1,5 mm auf und die Deck- bzw. Bodenplatten, die im Folgenden als Deckplatten bezeichnet werden, eine Dicke von 5,2 mm. Der MR 52-Feedstock auf der Basis von Brij 72/Paraffin wurde mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% über beide Formgebungsmethoden verarbeitet.

Der Feedstock wurde mittels Dissolver dispergiert. Im Anschluss wurden aus einem Teil der Masse mittels Heißgießen Quader hergestellt und vergleichbar zu den auf der Anlage gespritzten Wärmeübertrager-Kanalplatten und -Deckplatten entbindert und bei einer Temperatur von 1700°C gesintert. Die Dichtebestimmung der gesinterten Bauteile erfolgte über die Auftriebsmethode, bei der zuvor die zu untersuchenden Bauteile in destilliertem Wasser evakuiert wurden [113, 114]. Damit konnte ein Einschluss von Luftblasen zwischen den Kanälen der Wärmeübertrager-Kanalplatten während der Aufnahme der Messwerte zur Ermittlung der Bauteildichten ausgeschlossen werden. Die über das Heißgießen abgeformten Quader wurden zu $94,0 \pm 0,4\%$ verdichtet (Tabelle 5.33).

In Tabelle 5.37 sind die Sinterdichten der aus diesem Ansatz mittels Niederdruckspritzguss hergestellten Wärmeübertrager-Kanalplatten und -Deckplatten einem MR 52-Ansatz gleicher Zusammensetzung, der über das Heißgießen zu Wärmeübertrager-Bauteilen verarbeitet wurde, gegenübergestellt. Der MR 52-Ansatz wurde im Laufe der Arbeiten zur Entwicklung einer Fügemethode für den Aufbau der Wärmeübertrager mehrmals hergestellt, so dass hier die gleichen Bauteilgeometrien zum Vergleich der Sinterdichten herangezogen wurden. Zur Ermittlung der Sinterdichten wurden jeweils die Messwerte von acht Wärmeübertrager-Kanalplatten sowie von fünf über Niederdruckspritzguss und zwei über das Heißgießen hergestellten Wärmeübertrager-Deckplatten gemittelt.

Die Bauteildichten konnten durch Verarbeitung der Masse auf der Niederdruckspritzgussanlage deutlich erhöht werden und betragen für die hergestellten Kanalplatten $97,8 \pm 0,2\%$ und für die Deckplatten $96,2 \pm 0,3\%$. Die Dichteerhöhung kann auf die Formgebung des evakuierten Feedstocks unter Druck zurückgeführt werden. Zusätzlich wird bei der Formfüllung der Einschluss von Luft im Grünkörper verhindert. In Abb. 5.66 bis Abb. 5.69 sind Gefügaufnahmen thermisch geätzter Proben dargestellt. Dabei wurden die dargestellten Proben aus einem Feedstock sowohl über das Heißgießen (Quader) als auch über den Niederdruckspritzguss (Wärmeübertrager-Kanalplatte) verarbeitet. Die Aufnahmen zeigen eine deutliche Verringerung der Porengröße im Gefüge der Kanalplatte verbunden mit einem größeren Kornwachstum als im Gefüge vom manuell hergestellten Quader.

Tabelle 5.37: Vergleich der Dichtewerte unterschiedlicher Formgebungsmethoden.

	Wärmeübertrager-Kanalplatten	Wärmeübertrager-Deckplatten
Heißgießen	$90,6 \pm 0,7\%$	$91,2 \pm 1,2\%$
Niederdruckspritzguss	$97,8 \pm 0,2\%$	$96,2 \pm 0,3\%$

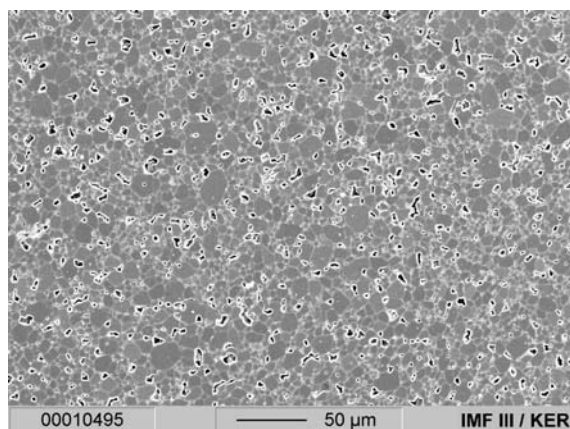


Abb. 5.66: MR 52 – Heißgießen.

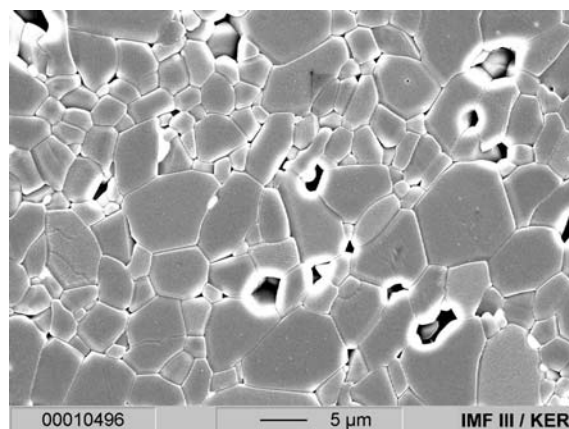


Abb. 5.67: MR 52 – Heißgießen
(Vergrößerung aus Abb. 5.66).

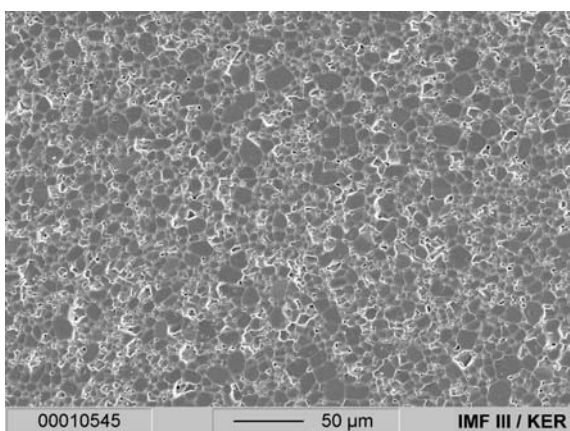


Abb. 5.68: MR 52 – Niederdruckspritzguss.

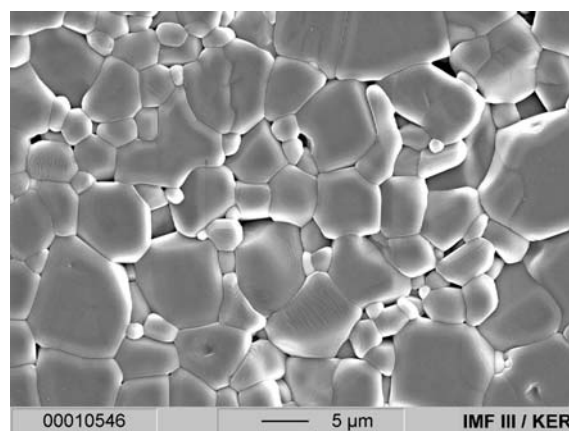


Abb. 5.69: MR 52 – Niederdruckspritzguss
(Vergrößerung aus Abb. 5.68).

Im Laufe der Arbeiten zur Entwicklung und zum Aufbau von Mikrowärmeübertragern wurden verschiedene Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin über das Heißgießen verarbeitet. Verwendet wurde u.a. ein RC-SP-Feedstock mit 65,0 Vol.-% zur Herstellung von Wärmeübertrager-Bauteilen. Dabei betrug die ermittelte Dichte von vier gesinterten Kanalplatten $94,4 \pm 0,7\%$ und für drei gesinterte Deckplatten $94,0 \pm 0,4\%$. Auffällig bei der Formgebung von Wärmeübertrager-Bauteilen aus diesem Feedstock war, dass nur mit einem unmittelbar zuvor dispergierten Feedstock Bauteile fehlerfrei abformbar waren. Wurde der Feedstock im Trockenschrank bis zur Weiterverarbeitung gelagert, dann war es ohne erneute Dispergierung im Dissolver nicht möglich, fehlerfreie Kanalplatten herzustellen, was auf den hohen Feststoffgehalt und die rheologischen Eigenschaften des Feedstocks zurückzuführen ist.

5.2.7 Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit

Für den Einsatz mikrofluidischer Bauteile als Wärmeübertrager ist die Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Materialien eine wichtige Größe. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ der eingesetzten keramischen Materialien wurde deren Temperaturleitfähigkeit a gemessen und im Anschluss über die spezifische Wärmekapazität c_p von Aluminiumoxid sowie die Dichte ρ des keramischen Materials als Funktion der Temperatur nach (Gl. 5.1) berechnet. Die spezifische Wärmekapazität von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der Temperatur wurde Tabellenwerten aus [138] entnommen. Für die Dichte wurde jeweils der probenspezifisch ermittelte Wert bei Raumtemperatur, der über die Auftriebsmethode ermittelt wurde, eingesetzt.

$$\lambda(T) = a(T) \rho(T) c_p(T) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Die Temperaturleitfähigkeit der keramischen Materialien wurde mit der Laser-Flash-Apparatur LFA 427 der Fa. Netzsch mittels Impulsmethode bestimmt. Zur Messung wurden Probengeometrien der Größe 4 x 4 mm mit einer Dicke von 1,5 mm eingesetzt. Untersucht wurden Proben aus den Al_2O_3 -Ausgangspulvern MR 52 und RC-SP bei 28°C, 100°C und 750°C sowie Proben aus dem CT 3000 SG-Pulver und der Pulvermischung MR 52 / RC-SP (90:10%) bei 28°C. Die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eingesetzten Materialien wurden mittels Heißgießen aus verschiedenen Feedstocks hergestellt. Dabei wurden Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme verwendet, um die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Kornmorphologie, der Porosität, der Sintertemperatur und der Messtemperatur zu bestimmen.

In Tabelle 5.38 sind die ermittelten Wärmeleitfähigkeitswerte der untersuchten keramischen Materialien zusammengefasst. Eine graphische Darstellung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten zeigt Abb. 5.70.

Tabelle 5.38: Wärmeleitfähigkeit der untersuchten keramischen Materialien.

Pulver	MR 52	MR 52	RC-SP	RC-SP	MR 52 / RC-SP	CT 3000 SG
Binder	Brij 72/ Paraffin	Siliplast LP65	Brij 72/ Paraffin	Siliplast LP65	Brij 72/ Paraffin	Brij 72/ Paraffin
Feststoffgehalt / Vol.-%	65,0	74,8	65,0	65,0	65,0	65,0
Sinter- temperatur / °C	1700	1700	1700	1550	1700	1700
Dichte / %	95,8	98,0	93,9	97,7	88,0	96,0
Wärmeleitfähig- keit / (W/m K)						
28°C	30,9	31,9	32,4	34,6	26,1	36,1
100°C	27,0	27,5	27,8	28,5		
750°C	9,1	9,1	8,8	9,4		

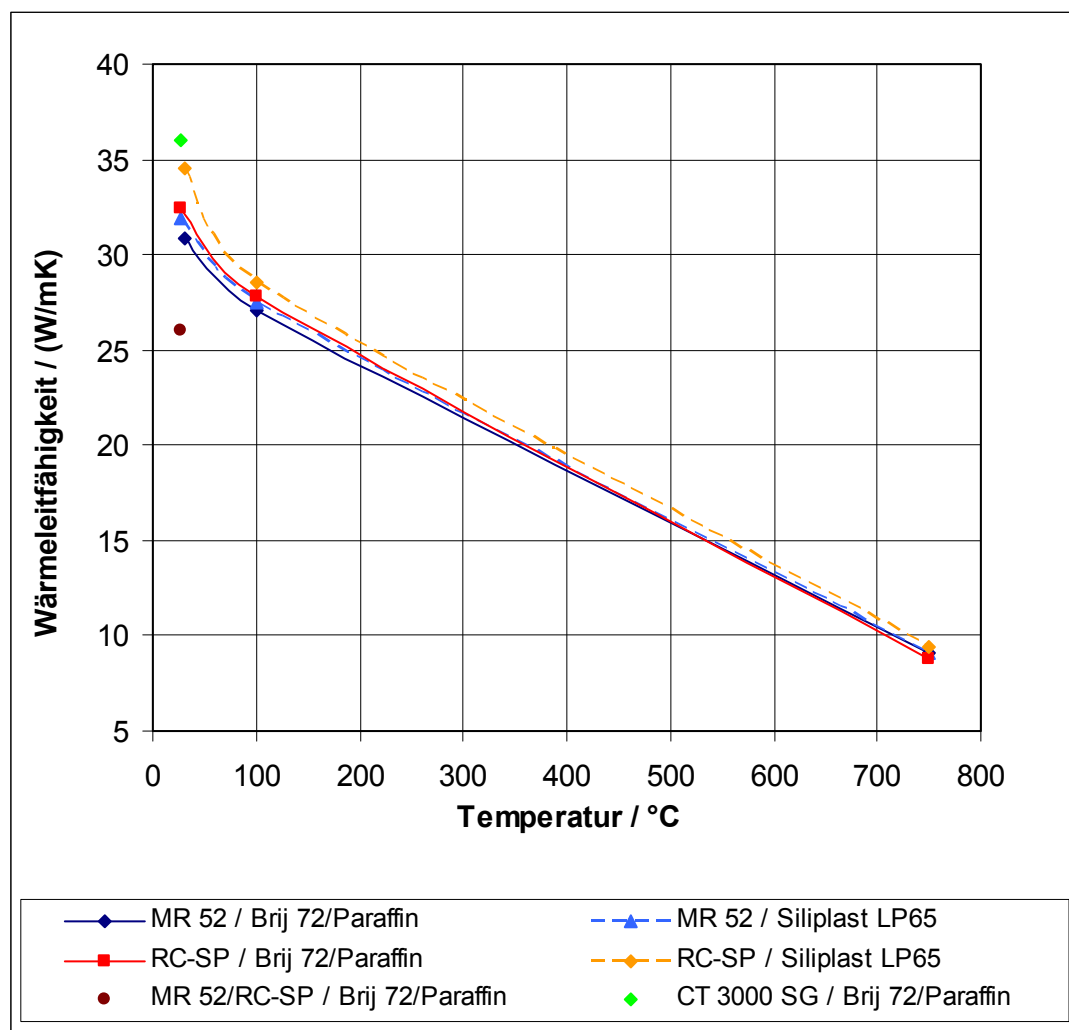


Abb. 5.70: Wärmeleitfähigkeit der untersuchten keramischen Materialien.

Die Wärmeleitfähigkeiten der MR 52- und RC-SP-Proben unterscheiden sich am deutlichsten im unteren Temperaturbereich bei 28°C, wo sie Werte zwischen 30,9 W/m K und 34,6 W/m K annehmen. Bei 100°C differieren die Wärmeleitfähigkeiten nur noch um maximal 1,5 W/m K bei Absolutwerten zwischen 27,0 W/m K und 28,5 W/m K, und bei 750°C liegt die Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 8,8 – 9,4 W/m K. Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von MUNRO angegebenen Werten für Aluminiumoxid-Keramik [138]. Für eine Temperatur von 20°C wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 33,0 W/m K, für 500°C 11,4 W/m K und für 1000°C 7,2 W/m K angegeben.

Die höchsten Wärmeleitfähigkeiten weisen die RC-SP / Siliplast LP65-Proben und die CT 3000 SG / Brij 72/Paraffin-Proben auf. Die mit Abstand geringste Wärmeleitfähigkeit wird von der MR 52 / RC-SP-Probe auf der Basis von Brij 72/Paraffin mit 26,1 W/m K bei 28°C erreicht, bedingt durch die niedrige Dichte und damit einer großen Porosität in der Probe.

Die Wärmeleitfähigkeit wird bei Verwendung des gleichen Pulvers mit einer Erhöhung der Dichte geringfügig verbessert, z.B. mit MR 52-Pulver von 30,9 auf 31,9 W/m K (bei 28°C) und mit RC-SP-Pulver von 32,4 auf 34,6 W/m K (bei 28°C). Bei gleicher Materialdichte steigt die Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Korngröße, wie ein Vergleich der MR 52-Proben mit den RC-SP-Proben zeigt.

5.2.8 Herstellung mikrostrukturierter Bauteile

In Abb. 5.71 bis Abb. 5.84 sind REM-Aufnahmen der Urmodelle den gesinterten mikrostrukturierten Bauteilen, die aus unterschiedlichen Feedstocks hergestellt wurden, gegenübergestellt. Zur Abformung der Mikrobauteile wurden die in Tabelle 5.39 aufgelisteten Feedstocks verwendet. Zum Einsatz kamen dabei Feedstocks aus den Pulvern RC-SP, MR 52 und der Pulvermischung MR 52 (P4) / MR 52 (P8) auf der Basis beider Bindersysteme mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-%. Die RC-SP-Mikrobauteile wurden bei 1550°C bzw. 1600°C gesintert, während die Mikrobauteile aus den beiden MR 52-Feedstocks bei 1700°C gesintert wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Abbildungs-Unterschriften mit den Feedstock-Nummern aus Tabelle 5.39 versehen.

Als Urmodelle kamen Modellgeometrien der Fa. EnvisionTec und der Fa. microTEC zum Einsatz, die durch verschiedene Rapid-Prototyping-Methoden erstellt wurden. In Abhängigkeit vom eingesetzten Stereolithographie-Verfahren weisen die Urmodelle unterschiedliche Qualitäten in Oberfläche und Strukturgenauigkeit auf, so dass Fehler in der Urform über das Heißgießen in die gesinterte Keramikstruktur überführt wurden. Der Aufbau der Urmodelle erfolgte von der Fa. microTEC in 10 µm-Schritten mit lateraler Auflösung von ca. 5 µm und von der Fa. EnvisionTec in 50 µm-Schritten mit einer Pixelgröße von 74 x 74 µm². Die Modellstrukturen enthielten dabei verschiedene Testgeometrien mit Strukturdimensionen bis zu 100 µm auf einem Bauteil der Kantenlänge 10 mm bzw. 20 mm sowie Aspektverhältnisse bis fünf.

Tabelle 5.39: Verwendete Feedstocks zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile.

Feedstock-Nummer	Feedstock	Sintertemperatur / °C
1	RC-SP / Siliplast LP65	1600
2	RC-SP / Brij 72/Paraffin	1550
3	MR 52 / Brij 72/Paraffin	1700
4	MR 52 (P4) / MR 52 (P8) / Brij 72/Paraffin	1700

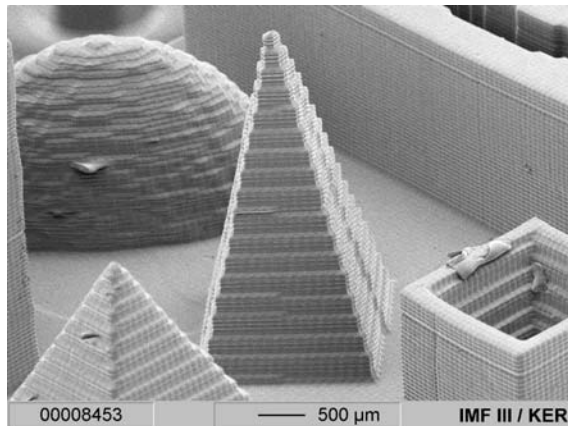


Abb. 5.71: Pyramidenstruktur Urmodell (Fa. EnvisionTec).

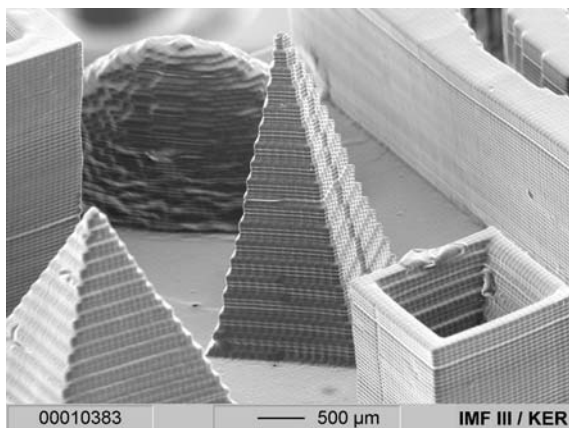


Abb. 5.72: Pyramidenstruktur aus dem Feedstock 1.

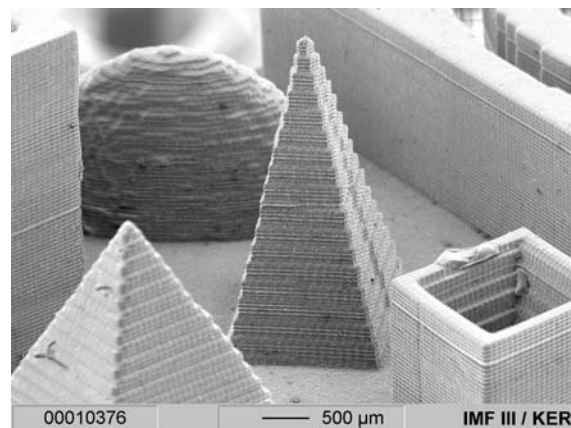


Abb. 5.73: Pyramidenstruktur aus dem Feedstock 4.

Ein Vergleich der Abbildungen zeigt, dass die Urmodelle mit verschiedenen Teststrukturen (Schnecken-, Pyramiden- und Kegelstrukturen) durch das Heißgießen mit verschiedenen Feedstocks originalgetreu abgeformt wurden.

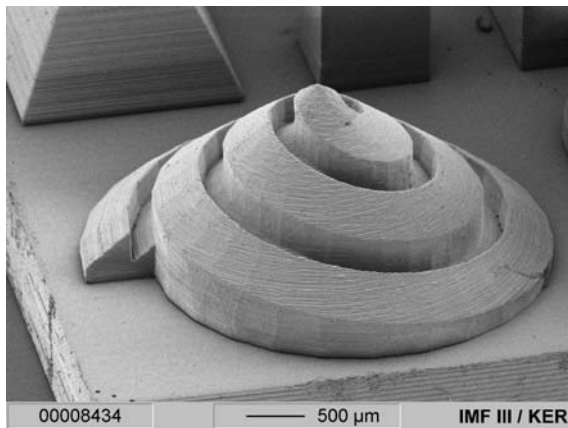


Abb. 5.74: Schneckenstruktur Urmodell (Fa. microTEC).

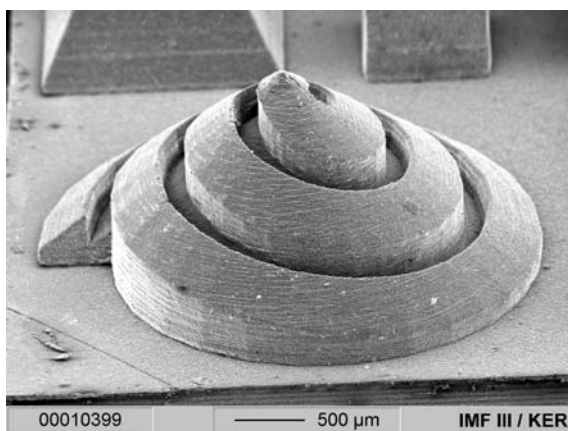


Abb. 5.75: Schneckenstruktur aus dem Feedstock 1.

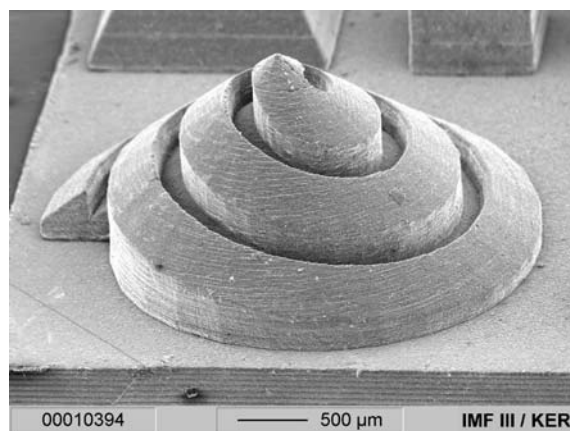


Abb. 5.76: Schneckenstruktur aus dem Feedstock 4.

In Abb. 5.77 werden in der Kegelstruktur des Urmodells die acht 50 µm-Schichten deutlich, mit denen jede 400 µm-Stufe aufgebaut ist. Unterschiede in der Abformqualität der gesinteren Mikrobauteile werden in den Abb. 5.78 bis Abb. 5.80 deutlich. In den Mikrobauteilen aus den RC-SP-Feedstocks (1 und 2) sind die Kegelstrukturänder der einzelnen Stufen mit dem Urmodell vergleichbar, während in der MR 52-Abformung (Feedstock 3) durch die höhere Sintertemperatur das größere Kornwachstum verbunden mit einer Abrundung der Stufenränder deutlich wird. Die unterschiedliche Sintertemperatur von 1550°C bzw. 1600°C wirkte sich nicht auf die Abformqualität der beiden RC-SP-Mikrobauteile aus. Gesinterte Mikrobauteile aus RC-SP-Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 wiesen eine glänzende Bauteiloberfläche auf, die auch in den hier dargestellten Abbildungen deutlich wird.

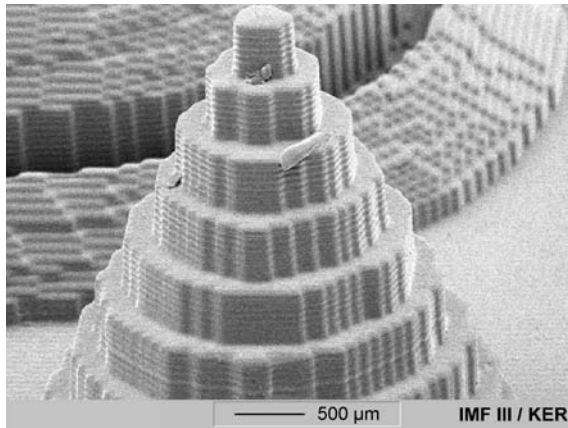


Abb. 5.77: Ausschnitt aus der Kegelstruktur (Urmodell, Fa. EnvisionTec).

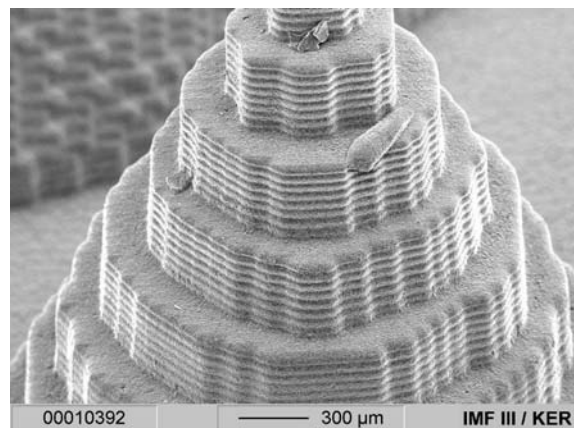


Abb. 5.78: Kegelstruktur aus dem Feedstock 3.

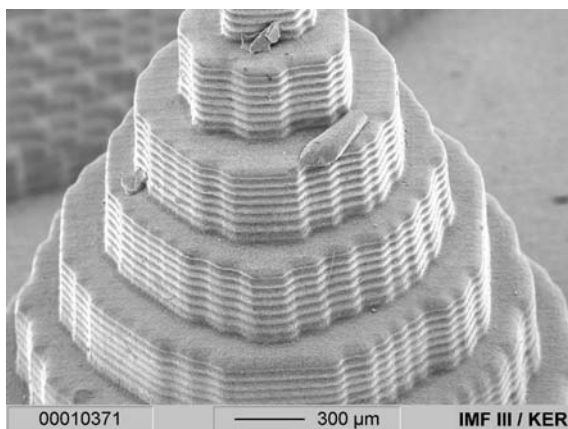


Abb. 5.79: Kegelstruktur aus dem Feedstock 2.

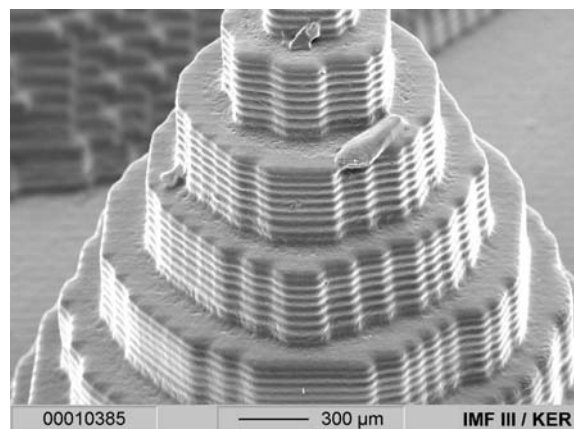


Abb. 5.80: Kegelstruktur aus dem Feedstock 1.

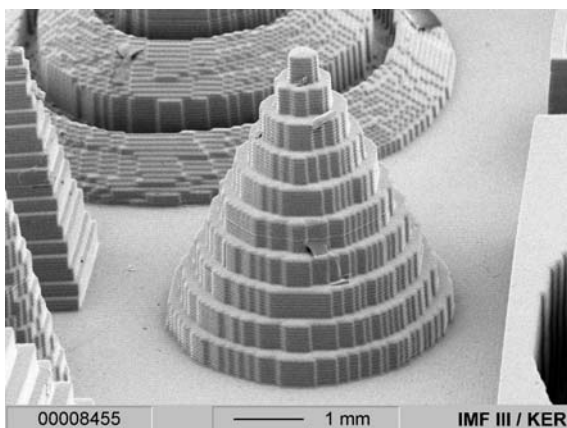


Abb. 5.81: Kegelstruktur (Urmodell, Fa. EnvisionTec).

Schwierigkeiten bei der Abformung der Mikrostrukturen können mit hochgefüllten Feedstocks auftreten, indem z.B. bei der Formfüllung Luft in der Silikonform eingeschlossen wird, die auch bei der Evakuierung der Formen nicht mehr entfernt wird. Dies führt in der heißgegossenen Keramik zu abgerundeten Pyramidenspitzen. Ein weiteres Problem trat teilweise bei der Entformung der Grünbauteile auf, indem die filigranen Kegel- oder Pyramidenspitzen durch ein Verkanten beim Entformen abbrachen. In Abb. 5.82 bis Abb. 5.84 sind diese negativen Abformergebnisse dargestellt.

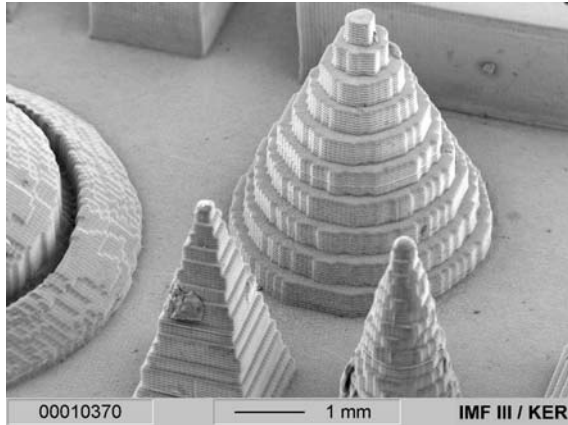


Abb. 5.82: Kegel- und Pyramidenstrukturen aus dem Feedstock 2.

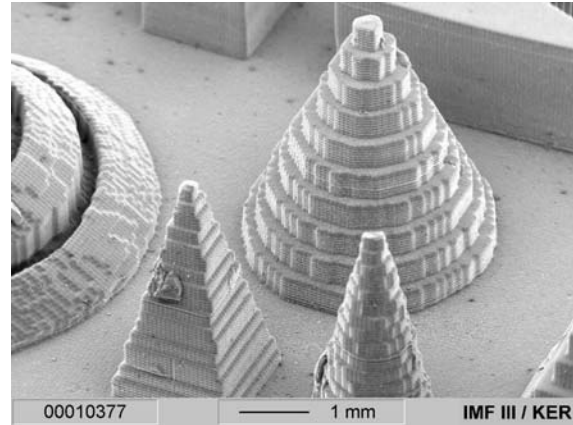


Abb. 5.83: Kegel- und Pyramidenstrukturen aus dem Feedstock 4.

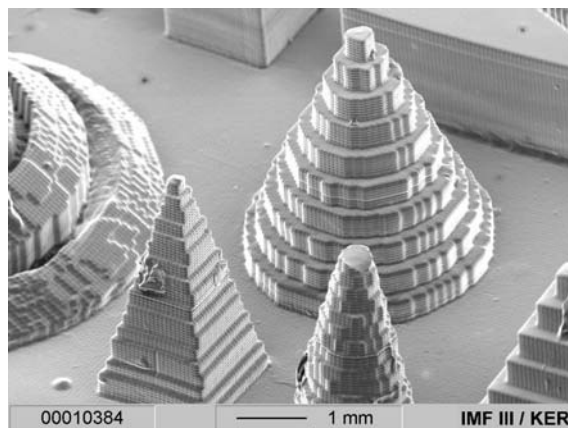


Abb. 5.84: Kegel- und Pyramidenstrukturen aus dem Feedstock 1.

5.2.9 Fazit Formgebung

Im vorliegenden Kapitel "Formgebung" wurde der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung, der Feedstock-Aufbereitung und der Formgebungsmethode auf die Bauteileigenschaften wie lineare Schwindung, Sinterdichte und Gefüge aufgezeigt. Aus den Feedstocks beider Bindersysteme (Siliplast LP65 und Brij 72/Paraffin) wurden mikrostrukturierte Bauteile und filigrane Teststrukturen mit hoher Abformgenauigkeit bei Aspektverhältnissen bis fünf hergestellt.

Die Referenzbauteile, die aus den Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 hergestellt wurden, wiesen mit Werten im Bereich von 95 – 98% höhere Dichten auf als die Bauteile aus Feedstocks mit Brij 72/Paraffin, die nur zu 94 – 96% verdichtet wurden. Die Bauteilschwindungen erwiesen sich als abhängig vom eingestellten Feststoffgehalt im Feedstock und betrugen für Bauteile aus den reinen Ausgangspulvern (65,0 Vol.-% Feststoffgehalt) 11,0 - 12,5%. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes von 74,8 Vol.-% wurde in den Bauteilen aus dem Feedstock MR 52 mit Siliplast LP65 hingegen nur eine Schwindung von 8,2% ermittelt.

Es konnte zudem eine anisotrope Schwindung der Referenzbauteile aus Feedstocks basierend auf beiden Bindersystemen nachgewiesen werden, wobei die Bauteile in der Höhe zumeist einer niedrigeren Schwindung als in Länge und Breite unterlagen. Die Schwindungsanisotropie ist auf die Bauteilgeometrien zurückzuführen, bei denen die Bauteilhöhe die niedrigsten Abmessungen aufwies. Jedoch wurde in Bauteilen, die hauptsächlich aus Feedstocks mit dem CT 3000 SG-Pulver mit beiden Bindersystemen hergestellt wurden, auch eine isotrope Schwindung ermittelt. Gleiches gilt für die Pulvermischung MR 52 / CT 3000 SG mit Siliplast LP65 und für Bauteile vom MR 52 / Siliplast LP65-Ansatz bei einem Feststoffgehalt von 74,8 Vol.-%.

Außerdem wurde für die Bauteile aus allen untersuchten Pulvermischungen mit MR 52 / RC-SP und MR 52 (P4) / MR 52 (P8) eine größere Höhenschwindung der Bauteile ermittelt. Ein Vergleich der gesinterten Bauteile, deren Feedstocks mittels Rührer bzw. Dissolver plastifiziert wurden, zeigte, dass eine gute Reproduzierbarkeit bei Einsatz verschiedener Dispergiermethoden erreicht wird.

Am Beispiel von Bauteilen aus den Feedstocks RC-SP mit Brij 72/Paraffin wurde die Abhängigkeit der Sinterdichte vom Feststoffgehalt gezeigt. Untersucht wurden dabei Feedstocks mit sehr hohen Feststoffgehalten, mit denen bereits die Grenze der Verarbeitung mittels Heißgießen erreicht wird. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit einer Zunahme des Feststoffgehaltes von 65,0 auf 67,0 Vol.-% die Schwindung der Bauteile, die z.B. bei 1700°C gesintert wurden, in der Länge und Breite von 11,6% auf ca. 11,3% abnahm, die Höhenschwindung sich jedoch nur geringfügig von 10,8% auf 10,7% änderte und dabei mit 0,9 bzw. 0,8% höheren Standardabweichungen unterlag. Mit einer Erhöhung der Sinter Temperatur von 1550°C auf 1700°C wurde in den Bauteilen mit 65,0 Vol.-% die Dichte geringfügig von $94,6 \pm 0,2\%$ auf $95,0 \pm 0,4\%$ gesteigert, während durch eine Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 67,0 Vol.-% eine weitere Dichtesteigerung in den Bauteilen auf $96,3 \pm 0,2\%$ erzielt wurde. Die Gefügaufnahmen der entbinderten und gesinterten Bauteile zeigten, dass bei der Formgebung der Bauteile aus diesen hochgefüllten Feedstocks eine ungleichmäßige Verdichtung der Grünkörper erfolgte, was zu Dichtegradienten in den gesinterten Bauteilen führte.

Des Weiteren zeigte sich, dass es nicht möglich ist, die Dichten von Bauteilen auf der Basis von Brij 72/Paraffin durch die Herstellung von Pulvermischungen auf Werte über die der reinen Ausgangsmaterialien zu erhöhen. In den Untersuchungen dazu bestätigte sich, dass die gewählten MR 52- und RC-SP-Pulver ein ungünstiges Partikelgrößenverhältnis zueinander sowie keine Kugelform aufwiesen. Obwohl beide Pulver monomodal verteilt sind, kam mit dem MR 52-Pulver ein etwas breiter verteiltes Pulver zum Einsatz. Die Messung der

Partikelgrößenverteilung zeigte, dass sich der Grobanteil vom RC-SP-Pulver mit dem Feinanteil vom MR 52-Pulver überlappte. Durch Erhöhung der Sinter Temperatur von 1600°C auf 1700°C wurde im MR 52 / RC-SP-Ansatz (im Verhältnis 90:10%) die Bauteildichte von $86,8 \pm 0,2\%$ auf $89,2 \pm 0,7\%$ erhöht, während für die Pulvermischung MR 52 (P4) / MR 52 (P8) im gleichen Mischungsverhältnis eine Dichtesteigerung von $87,3 \pm 0,7\%$ auf $94,3 \pm 0,2\%$ erreicht wurde.

Am Beispiel der Mikrowärmeübertrager-Kanalplatten und -Deckplatten wurden die erzielten Bauteildichten in Abhängigkeit von den eingesetzten Formgebungsmethoden verglichen. Dabei zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Bauteildichte durch die Verarbeitung der Feedstocks auf der Niederdruckspritzgussanlage auf Werte von $97,8 \pm 0,2\%$ (Mikrowärmeübertrager-Kanalplatten).

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte vor dem Hintergrund der vorgesehenen Wärmeübertragerfunktion an Bauteilen, die aus verschiedenen Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme über das Heißgießen hergestellt wurden. Die Messergebnisse zeigten, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Materialien bei 28°C mit Werten von 26,1 bis 36,1 W/m K deutlicher als bei 100°C (27,0 – 28,5 W/m K) und 750°C (8,8 - 9,4 W/m K) unterscheiden. Dabei konnte der Einfluss von Bauteildichte und Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit am Beispiel der Probe MR 52 / RC-SP bei 28°C mit nur 26,1 W/m K sowie der Einfluss der Korngröße an Hand der RC-SP / Siliplast LP65-Probe gezeigt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass aus den Feedstocks beider Bindersysteme (Siliplast LP65 und Brij 72/Paraffin) mikrostrukturierte Bauteile und filigrane Teststrukturen mit vergleichbar hoher Abformgenauigkeit bei Aspektverhältnissen bis zu fünf hergestellt wurden.

Für die Formgebung von Mikrowärmeübertrager-Komponenten wurden der MR 52- und der RC-SP-Feedstock auf der Basis von Brij 72/Paraffin verwendet. Dabei wurde der MR 52-Feedstock mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% sowohl mittels Heißgießen als auch auf der Niederdruckspritzgussanlage sowie der RC-SP-Feedstock mit 60,0 Vol.-% nur mittels Heißgießen verarbeitet. Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung zeigten, dass die beiden ausgewählten Feedstocks sich für den Einsatz als Wärmeübertragermaterial sehr gut eignen.

Die Pulvermischungen wurden aufgrund der erzielten niedrigen Sinterdichten nicht für die Formgebung von Mikrowärmeübertrager-Komponenten eingesetzt.

Wird ein Feedstock mit zu hohem Feststoffgehalt und damit einer zu hohen Viskosität verarbeitet, besteht bereits während der Dispergierung sowie bei der Formgebung der Grünbauteile die Gefahr von Lufteinschluss, welcher dann zu Dichtegradienten in den gesinterten Bauteilen führt. Der Vergleich der eingesetzten Formgebungsmethoden zeigte, dass die Grünbauteile auf der Niederdruckspritzgussanlage bei einer Formgebung unter Druck besser verdichtet werden als über das Heißgießen.

5.3 Fertigung und Prüfung der Mikrowärmeübertrager

Ziel der Arbeit war es, basierend auf den Feedstock-Untersuchungen einen keramischen Mikrowärmeübertrager für den Einsatz in der Mikroverfahrenstechnik zu entwickeln, herzustellen und auf seine Leistungsfähigkeit hin zu testen.

Daneben wird in diesem Kapitel das Fügen der Mikrowärmeübertrager erarbeitet. Es werden mehrere Verfahren, nämlich das Fügen von Grünbauteilen mit und ohne Lösungsmittel, das Grünfügen mit Siebdruckpaste und das Fügen im Sinterzustand mit Glaslot und Siebdruckpaste, untersucht und bewertet.

Nach einer Prüfung der gefügten Mikrowärmeübertrager auf ihre Dichtheit wurde die Anschlusstechnik für die Medienzuführung und -abführung erarbeitet, damit die Mikrowärmeübertrager auf dem Leistungsteststand in einen Messkreis eingebaut werden konnten. Des Weiteren werden die Ergebnisse von zwei keramischen Mikrowärmeübertragern, die zur Abkühlung von warmem Wasser eingesetzt wurden, aufgezeigt und diskutiert.

5.3.1 Fertigung der Mikrowärmeübertrager

Für die Fertigung der einzelnen Wärmeübertragerteile wurde die Rapid-Prototyping-Prozesskette verwendet (Kapitel 4.3). Die Herstellung der keramischen Mikrokomponenten (Kanalplatte je Passage mit spiegelbildlicher Anordnung sowie Deck- bzw. Bodenplatte) begannen mit dem Design der 3D-CAD-Modelle. Mit diesen Daten wurden in der Stereolithographieanlage schichtweise dreidimensionale Bauteile erzeugt, welche als Urmodelle zur Verfügung standen. Diese wurden in Silikon umkopiert und direkt als Werkzeuge für das manuelle Heißgießen bzw. auf der Niederdruckspritzgussanlage eingesetzt. Eine Prinzipskizze eines Gegenstrom-Mikrowärmeübertragers mit zwei Platten pro Passage wurde bereits in Abb. 3.3 dargestellt.

Die Arbeiten zur Formgebung und zum Fügen der Wärmeübertragerteile wurden mit verschiedenen Feedstocks aus MR 52- und RC-SP-Pulver mit beiden Bindersystemen durchgeführt. Zielführend konnten die beiden folgenden Feedstocks eingesetzt werden.

Der eine Feedstock bestehend aus dem MR 52-Pulver mit Brij 72/Paraffin wurde sowohl manuell als auch auf der GOCERAM-Niederdruckspritzgussanlage zu Wärmeübertragerteilen verarbeitet, während der zweite Feedstock mit dem RC-SP-Pulver, ebenfalls auf der Basis von Brij 72/Paraffin, nur manuell abgeformt wurde.

Während der Arbeiten zur Formgebung und zum Fügen wurde es erforderlich, den Anguss der einzelnen Wärmeübertragerteile sowie das Design bezüglich der Außenmaße zu überarbeiten. Es zeigte sich, dass zu wenig keramisches Material um die Mediendurchgangsbohrungen zum Fügen zur Verfügung stand. Zusätzlich musste in der Wärmeübertrager-Deckplatte der Durchmesser für die Fixierung der Aluminiumoxid-Röhrchen geringfügig verringert werden, damit diese beim Fügen mit Glaslot kein Spiel aufweisen. Da innerhalb der Rapid-Prototyping-Prozesskette Stereolithographieurmodelle und als Negativwerkzeuge Silikonformen verwendet wurden, konnten sehr schnell und kostengünstig die erforderlichen Designänderungen realisiert werden, die in Abb. 5.85 am Beispiel der Mikrowärmeüber-

trager-Deckplatte dargestellt sind. Die Deckplatten wurden aus RC-SP-Feedstocks gefertigt. Links ist der Deckel nach der Überarbeitung des Designs bzgl. der Außenmaße und der Medienanschlüsse im Vergleich zur ursprünglichen Version rechts abgebildet.



Abb. 5.85: Schnelle Realisierung von Designänderungen am gesinterten Deckel.

5.3.2 Fügen der Mikrowärmeübertrager

Das Fügen von keramischen Komponenten ermöglicht die Herstellung komplex geformter Bauteile. Für das Fügen der einzelnen Wärmeübertragerteile wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Wege evaluiert. Diese unterscheiden sich durch das Fügen von Grünbauteilen und das Fügen von gesinterten Bauteilen.

Beim Grünfügen zeigen die Ergebnisse, dass es möglich ist, Grünbauteile, die über das Heißgießen hergestellt werden und damit den Binder noch enthalten, warm zu fügen bzw. dabei zusätzlich verschiedene Lösungsmittel zu verwenden. Das Fügen von gesinterten Bauteilen erfolgt unter Verwendung von Glaslot, welches ebenfalls zum Fügen der Aluminiumoxid-Röhrchen zum Einsatz kommt. Aus dem Glaspulver wird eine wässrige Suspension hergestellt, mit der die zu fügenden Teile beschichtet und anschließend keramisiert werden. Entscheidend für den Erfolg des Fügeprozesses wirkt sich sowohl beim Grünfügen als auch beim Fügen gesinterner Bauteile die Verwendung planparalleler Kanalplatten aus.

5.3.2.1 Entwicklung der Grünfügetechnik für den Mikrowärmeübertrager

Die Verwendung von Feedstocks mit ausgeprägten Fließgrenzen spielt beim Grünfügen eine entscheidende Rolle, denn die Fließgrenze im Feedstock verbessert die Formstabilität der Grünbauteile beim Fügen und beim Entbindern. Das Fügen der einzelnen Wärmeübertragerteile im Grünzustand wurde an paraffinbasierten MR 52- und RC-SP-Grünanteilen sowie an Teilen aus den Mischungen dieser beiden Pulver erprobt. Das Grünfügen wurde durch Erwärmen der gestapelten Grünbauteile unmittelbar am Schmelzpunkt vom verwendeten Paraffin und unter einem Duckaufbau von ca. 8 kg durchgeführt. Anschließend wurde der Wärmeübertragerblock entbindert und gesintert.

Das Fehlen einer ausgeprägten Fließgrenze, wie es bei Verwendung von Feedstocks mit dem Binder Siliplast LP65 der Fall war, führte zu Deformationen in den Wärmeübertrager-Kanalplatten und zum Zusammensacken der unteren Platten im Stapel.

Bei Verwendung der Feedstocks auf Basis des Binders Brij 72/Paraffin wurden Unterschiede beim Fügen in Abhängigkeit vom eingesetzten Pulver beobachtet. Für MR 52-Feedstocks konnte das Fügen reproduziert werden, während für die Feedstocks mit dem RC-SP-Pulver das Fügen um den Schmelzpunkt von Paraffin keine zufrieden stellenden Ergebnisse lieferte.

In Abb. 5.86 und Abb. 5.87 sind Querschnitt-Aufnahmen von grüngefügten Multikanalplättchen und Wärmeübertrager-Kanalplatten mit dichten und undichten Fügestellen dargestellt. Die in Abb. 5.86 gezeigten Ergebnisse entstanden in Vorversuchen, wobei hier noch nicht die Urformen der Wärmeübertrager-Kanalplatten sondern Multikanalplättchen genutzt wurden, wie sie z.B. für einen keramischen Mikroreaktor bereits zum Einsatz kamen [14]. Dafür wurde ein vorhandenes Stereolithographie-Teil nachbearbeitet, um eine vergleichbare Plattendicke zum Fügen voraussetzen zu können. Aus der Urform wurde über Silikonabformung ein Heißgießwerkzeug gefertigt. Die weitere Vorgehensweise zur Herstellung der Grünbauteile war vergleichbar. Die heißgegossenen und anschließend entformten Kanalplatten wurden gestapelt und über Erwärmen und leichtem Druckaufbau gefügt. Die Aufnahmen zeigen, dass es mit dieser Methode möglich war, die Teile zu fügen.

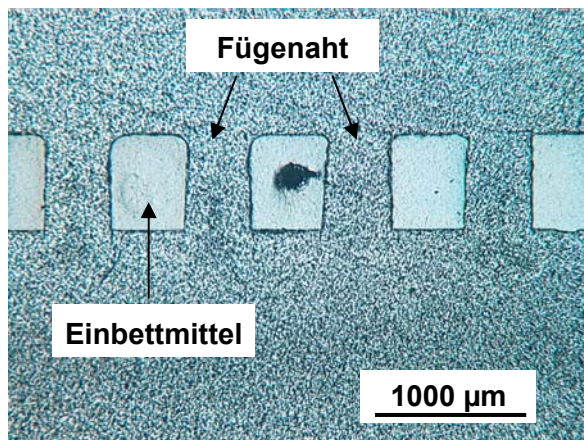


Abb. 5.86: Grüngefügte Multikanalplättchen (Querschnitt-Aufnahme).

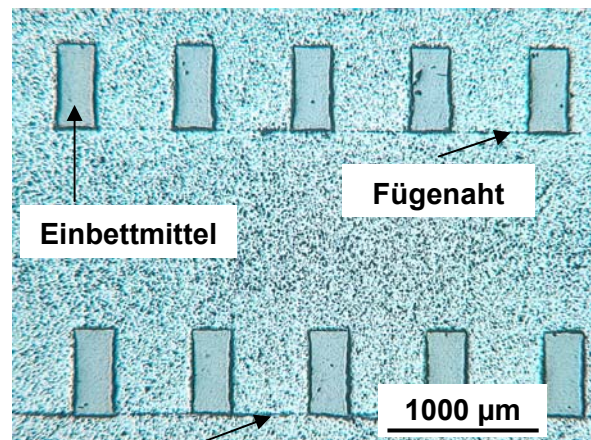


Abb. 5.87: Grüngefügte Kanalplatten (Querschnitt-Aufnahme).

Allerdings konnten diese Ergebnisse nicht ohne Fehlstellen reproduziert werden, so dass das Grünfügen mit einem zusätzlichen Lösungsmittel (Terpentin) fortgeführt wurde. Die Abb. 5.88 und Abb. 5.89 zeigen Ergebnisse des Grünfügens unter Verwendung des Lösungsmittels. Dabei spiegeln die Mikroskop-Aufnahmen zwei Bereiche des Wärmeübertrager-Blockes wieder, nämlich ein Fügeergebnis aus der Mitte und eines vom Rand des Bauteils.

Der Boden der Grünbauteile wurde vor dem Stapeln mit dem Lösungsmittel benetzt. Im gefügten Verbund sind neben dichten Bereichen auch undichte Stellen aufgetreten. Die Ursache dafür ist in der Formgebung der heißgegossenen Platten zu sehen. Während der Entwicklungsarbeiten wiesen abgeformte Platten ungleiche Bodendicken auf oder waren leicht verzogen, so dass für das Fügen keine optimalen Bedingungen vorlagen.

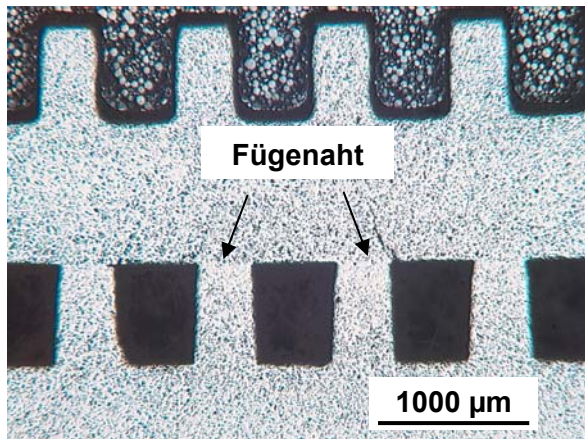


Abb. 5.88: Mit Lösungsmittel gefügte Kanalplatten (Ausschnitt der Probenmitte).

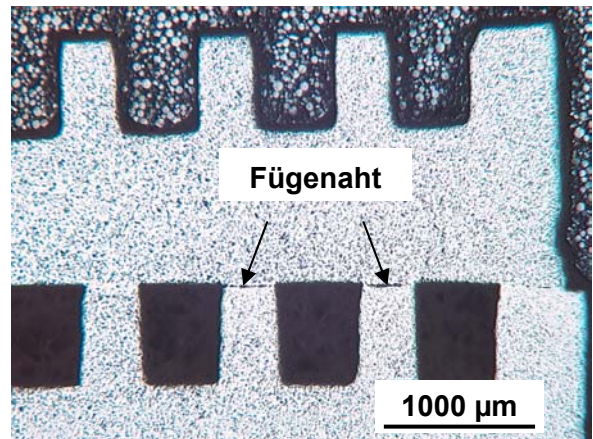


Abb. 5.89: Mit Lösungsmittel gefügte Kanalplatten (Ausschnitt vom Probenrandbereich).

Anschließende Durchflusstests der gesinterten Systeme mit Wasser bei einem Druck kleiner 1 bar zeigten, dass durch das Fügen der Grünbauteile wasserdichte Wärmeübertrager hergestellt werden konnten.

Weiterführende Mikroskop-Untersuchungen an undichten Bauteilen zeigten Risse im Inneren des Blocks auf, die von außen nicht sichtbar waren. Die Risse im Inneren führten zu Querverbindungen zwischen der warmen und kalten Passage. Dass diese Fügemethode noch nicht reproduzierbar ist, zeigte sich auch in weiteren Drucktests an grüngefügten Wärmeübertragern. Dabei hielten die Fügestellen zwischen den Kanalplatten dem Versuch, einen Druck von 5 bar aufzubauen, nicht stand. Als positives Ergebnis beim Druckaufbau und Zerreißen der Kanalplatten genau an der Fügestelle konnte festgestellt werden, dass die Strukturen der Kanalplatten beim Fügen der Grünteile am Schmelzpunkt vom Binder nicht deformiert wurden (Abb. 5.90).

Aus diesen Ergebnissen wurde deutlich, dass die Fügestellen nur auf punktuellen Versinterungen im Gefüge basierten. Eine mögliche Ursache ist im Verzug der zu fügenden Kanalplatten zu sehen, der beim Entformen der Grünbauteile aus dem Werkzeug entstand.

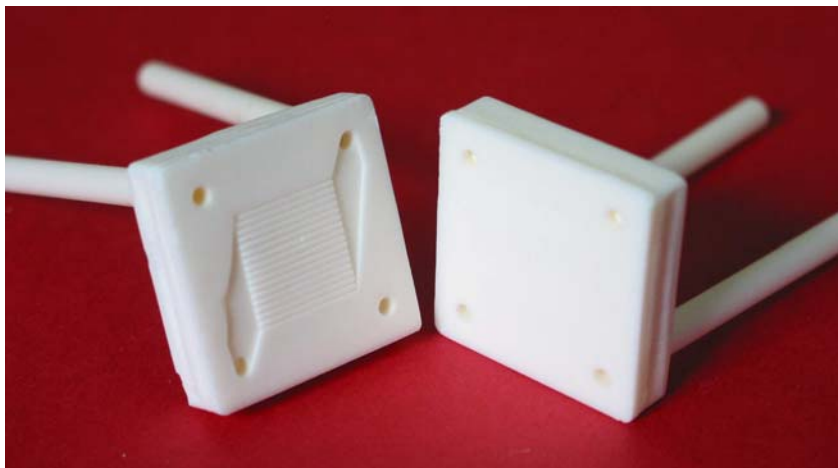


Abb. 5.90: Grüngefügter Wärmeübertrager nach Druckaufbauversuchen.

Ein weiteres Problem trat dadurch auf, dass die genutzten Stereolithographie-Teile schon leicht verzogen waren und teilweise auch bedingt durch den Herstellungsprozess leicht hochgezogene Ecken aufwiesen, die beim Aufbau der Teile durch ein zu grob gewähltes Stützgitter entstanden. Bei Verwendung der Rapid-Prototyping-Prozesskette setzt sich dieser Fehler in der Urform bis zum gesinterten Keramikbauteil fort. Diese hochgezogenen Ecken führten zu fehlendem Material im Boden der abgeformten Wärmeübertragerteile, so dass beim Fügen die Ränder der zu stapelnden Bauteile Kerben aufwiesen und damit das Abdichten der einzelnen Passagen nicht mehr möglich wurde (Abb. 5.91).

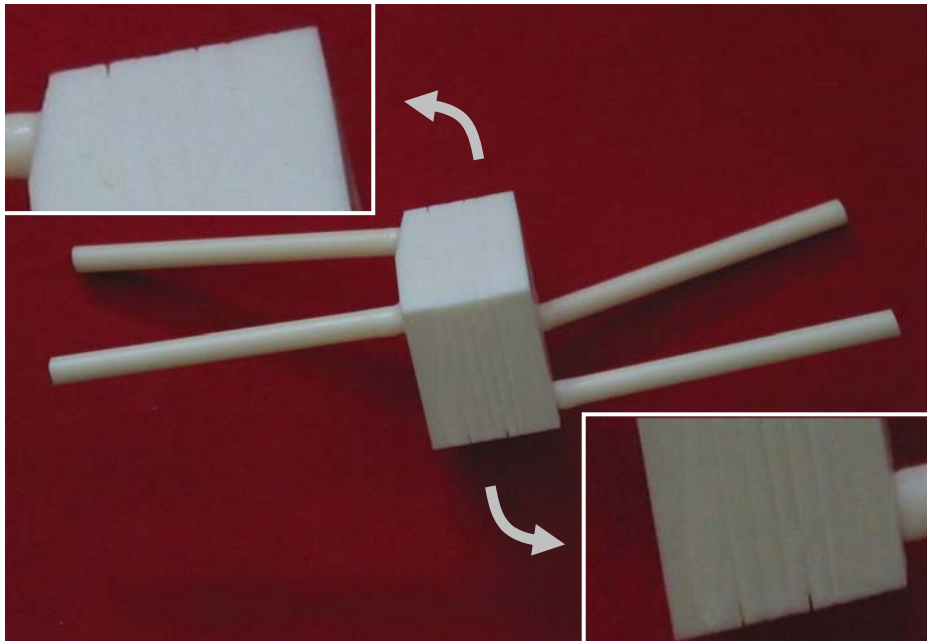


Abb. 5.91: Grünegefügter Wärmeübertrager mit undichten Randbereichen.

Da die bisherigen Versuche, die Wärmeübertragerteile im Grünzustand zu fügen, nicht erfolgreich waren, wurde ein Versuch unternommen, die Teile mittels Siebdruckpaste zu fügen. Ziel war es, die Wärmeübertragerteile gleichmäßig auf der Siebdruckanlage beschichten zu können, anschließend zu stapeln und dann im Verbund zu entbindern und zu sintern, damit durch flächenmäßige Beschichtung eine geschlossene Fügenschicht entsteht.

In Vorversuchen wurde die Siebdruckpaste, welche das gleiche MR 52-Pulver wie die zu fügenden Wärmeübertragerteile enthielt, von Hand verarbeitet. Dabei wurden die Teile mit Siebdruckpaste beschichtet, die aus dem MR 52-Feedstock auf der Basis von Brij 72/Paraffin hergestellt wurden. Bisher wurden nach dem Entbindern bzw. Sintern nur Wärmeübertrager mit Rissen in einer der gefügten Kanalplatten (Abb. 5.92) erhalten. Versuche, diese Risse ausschließen zu können, scheiterten an zu vielen Fehlereinflüssen.

So traten beim Entbindern Probleme mit dem genutzten Ofen auf. Auch die Versuche, die Risse durch zu schnelles Aufheizen oder Abkühlen der Bauteile beim Sintern ausschließen zu können, schlugen fehl. Aus Abb. 5.93 wird aber deutlich, dass die Verbindungsstellen der mit Siebdruckpaste gefügten Teile nicht mehr nur auf punktuell Verbund beruhen,

sondern flächenmäßig ausgeführt wurden. Um zu klären, warum in Durchflusstests der mit Siebdruckpaste gefügten Wärmeübertrager das Wasser auf der Gegenpassage der Medienzuführung austrat, wurde ein gefügter Wärmeübertrager mechanisch geöffnet. Dabei war neben einem Riss parallel zu den Kanälen auch ein Riss quer zu den Kanälen im Bereich der Volumenstrom-Zuführung zu erkennen. Durch diese Risse konnte das Wasser aus der einen Passage in die andere gelangen. Des Weiteren war das Versintern der Stege mit der darüber liegenden Platte deutlich sichtbar. Eine explizite Erklärung, warum es beim Entbindern oder Sintern von grüngefügten Teilen mit Siebdruckpaste zu Spannungen innerhalb der Kanalplatten kommt, konnte trotz umfangreicher Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden.

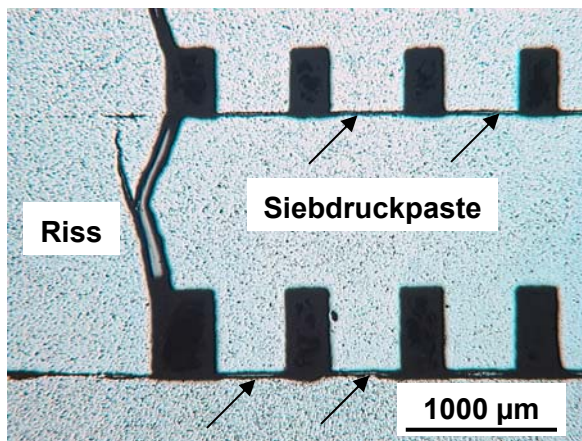


Abb. 5.92: Risse in mittels Siebdruckpaste grüngefügten Kanalplatten.

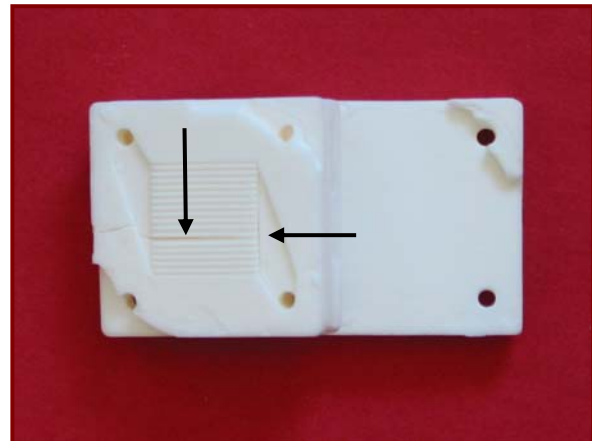


Abb. 5.93: Risse in mechanisch geöffnetem Wärmeübertrager nach Fügen mit Siebdruckpaste.

5.3.2.2 Entwicklung der Füge-technik mit Hilfe von Glaslot

Da das Fügen von Grünbauteilen nicht die erwarteten Ergebnisse lieferte, wurde das Fügen über gesinterte Wärmeübertragerteile erprobt. Dazu wurden die einzeln gesinterten Kanalplatten (Abb. 5.94) und Deck- bzw. Bodenplatten in einem separaten Schritt planparallel geschliffen, bevor das Glaslot als wässrige Suspension verarbeitet, aufgetragen und im Anschluss bis 1300°C keramisiert wurde.

Verwendet wurden zum Fügen von gesinterten Teilen die MR 52- und RC-SP-Feedstocks mit einem Feststoffgehalt von 65,0 bzw. 60,0 Vol.-%. Als Binder enthielten die Feedstocks Brij 72/Paraffin.

Der Vorteil des Fügens mit Glaslot besteht zum einen in der Möglichkeit, einzelne gesinterte Kanalplatten nachbearbeiten zu können, um die Planparallelität im Wärmeübertragersystem gewährleisten zu können. Zum anderen ist es möglich, kleinere Stapel grün zu fügen und dann zum Gesamtsystem mit Glaslot zusammensetzen. Ein erstes Ergebnis vom Fügen mit Glaslot ist in Abb. 5.95 dargestellt. Die Mikroskopaufnahme der Kanalquerschnitte zeigt, dass die Platten dicht gefügt sind und dass das Glaslot nicht in die Kanäle eingedrungen ist.



Abb. 5.94: Gesinterte Kanalplatten vor dem Fügen ins Gesamtsystem.

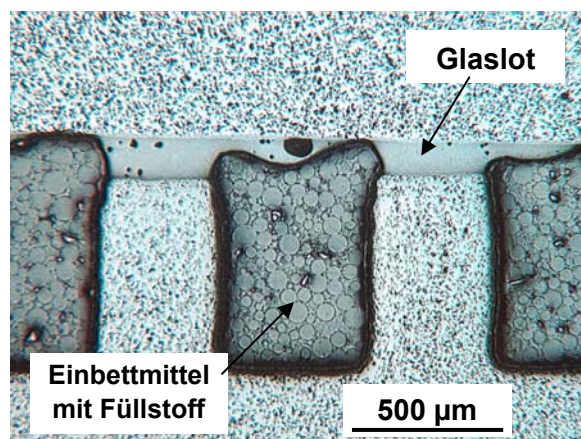


Abb. 5.95: Ausschnitt Glaslot-gefügter Kanalplatten.

In Abb. 5.94 sind zwei spiegelbildlich aufgebaute Wärmeübertrager-Kanalplatten abgebildet. Innerhalb der Kanalplatten sind die Strukturen als Vertiefungen ausgeführt. Für das Fügen ist entscheidend, dass eine Abdichtung nach außen und zur nächsten Passage erfolgt. Es ist davon auszugehen, dass undichte Fugestellen innerhalb einer Passage, also zwischen Stegen und der darüber liegenden Deckplatte, keine Probleme beim Einsatz des Wärmeübertragers bringen werden, denn hier tritt das Medium nicht nach außen bzw. es kommt nicht mit dem Medium der anderen Passage in Berührung. Versuche zum Druckaufbau in den gefügten Wärmeübertragern zeigten, dass die so gefügten Wärmeübertrager wasserdicht waren, jedoch bei der Prüfung mit Gas nur ein geringer Druck zwischen den Passagen aufgebaut werden konnte. Das bedeutet, dass das Prüfgas aus der einen Passage in die andere gelangte, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Kanalplatten innerhalb einer Passage nicht vollständig abgedichtet wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Wärmeübertrager aus maximal drei Kanalplatten pro Passage aufgebaut. Verwendet wurden neben den MR 52-Feedstocks, die manuell zu

Wärmeübertragerteilen abgeformt wurden, auch die auf der Heißgießanlage hergestellten Bauteile sowie die manuell abgeformten RC-SP-Bauteile. Als Prototypen kamen auf dem Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager am Institut für Mikroverfahrenstechnik zwei Wärmeübertrager zum Einsatz, die mittels Glaslot gefügt wurden. Dies waren zum einen der im Folgenden bzgl. der Fügeergebnisse detaillierter untersuchte Wärmeübertrager Typ 1 sowie ein weiterer aus RC-SP (Typ 2), der mit einer Kanalplatte pro Passage gefügt wurde. Die Wärmeübertrager wurden zur Abkühlung von warmem Wasser bei einem Systemdruck von 8 bar eingesetzt.

Abb. 5.96 bis Abb. 5.98 zeigen einen Schnitt durch den Wärmeübertrager Typ 1, welcher als Prototyp auf dem Leistungsprüfstand zum Einsatz kam. Die Bauteile wurden aus dem MR 52-Feedstock mit Brij 72/Paraffin bei einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% auf der GOCERAM-Niederdruckspritzgussanlage hergestellt, im Anschluss entbindert, bei 1700°C gesintert und nachträglich planparallel geschliffen. Der Mikrowärmeübertrager wurde mit zwei Kanalplatten pro Passage aufgebaut und mittels Glaslot gefügt. Die Ausschnitte wurden über die gesamte Strukturierungsbreite der Kanalplatten entnommen. Aus den Aufnahmen wird deutlich, dass das Glaslot während des Auftragens oder während der Keramisierung auch in die Kanäle gelangt ist, was in Vorversuchen nicht beobachtet wurde. Das Verlaufen des Fugematerials führt zu verringerten Kanalhöhen oder dem vollständigen Verlust von Kanälen und damit zu erhöhtem Druckverlust beim Betrieb des Wärmeübertragers sowie zur Verringerung der nutzbaren Wärmeübertragungsfläche.

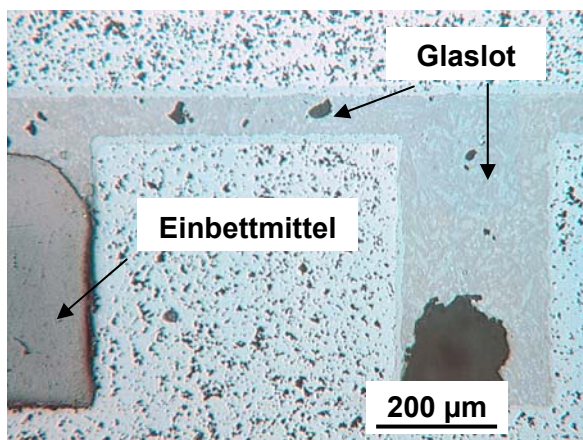


Abb. 5.96: Glaslot-gefügter Randbereich der Kanalplatte.

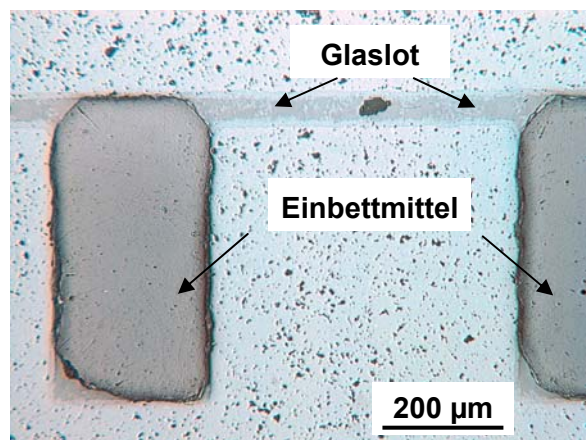


Abb. 5.97: Glaslot-gefügter Ausschnitt 1 aus der Kanalplattenmitte.

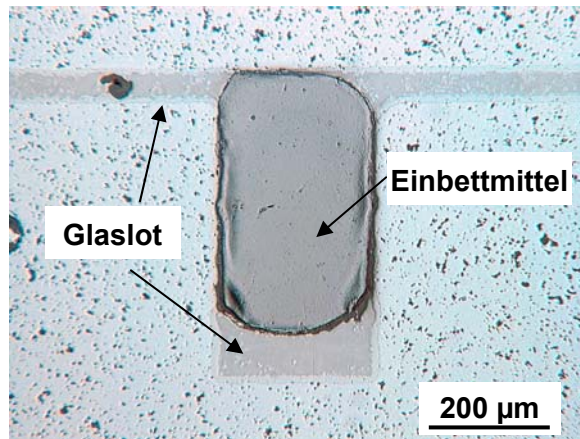


Abb. 5.98: Glaslot-gefügter Ausschnitt 2 aus der Kanalplattenmitte.

Die Ergebnisse zum Fügen von gesinterten Wärmeübertragerteilen mit Glaslot zeigen zwei Probleme auf. Zum einen konnte in den Dichtigkeitsversuchen mit Gas zwischen den Passagen kein sehr hoher Druck aufgebaut werden und zum anderen lief das Glaslot während der Beschichtung oder der Keramisierung mitunter in die Kanäle.

Daher wurden weiterführende Versuche zum Fügen gesinterner Teile mit Siebdruckpaste durchgeführt. Der Vorteil liegt ebenso wie beim Fügen von Grünbauteilen im gleichmäßigen Beschichten der Teile auf der Siebdruckanlage, so dass die Stege dabei innerhalb einer Passage ebenfalls beschichtet werden. Ziel ist es, die Dichtigkeit des Gesamtsystems in den Passagen zueinander zu gewährleisten.

Gegenüber dem bisher durchgeführten Fügen mit Glaslot liegt der Vorteil beim Siebdruck in der besseren Dosierungsmöglichkeit des Fügемaterials, wobei noch zu klären ist, ob nicht sogar das Glaslot selbst über Siebdruck verarbeitet werden kann. Hierzu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur die Vorversuche durchgeführt, um zu ermitteln, ob die gesinterten Bauteile über Siebdruckpaste zu beschichten sind.

Zum Fügen mit Siebdruckpaste wurden zwei gesinterte Quader aus MR 52 mit der Paste beschichtet und gesintert. Ein Ergebnis dazu ist in Abb. 5.99 dargestellt. Die Schichtdicke der aufgetragenen und gesinterten Siebdruckpaste beträgt in der dargestellten Abbildung nur 7 bis 8 μm. Messungen an weiteren Proben ergaben Dicken zwischen 6 μm und 38 μm. Vergleichend dazu beträgt die Dicke der Siebdruckschicht in den grüngefügten Wärmeübertragerteilen (Abb. 5.92) ca. 10 μm bis 20 μm. Beim Fügen von gesinterten Bauteilen mit Glaslot konnte im Bereich der Stege eine Dicke von ca. 40 μm festgestellt werden (Abb. 5.96 – Abb. 5.98).

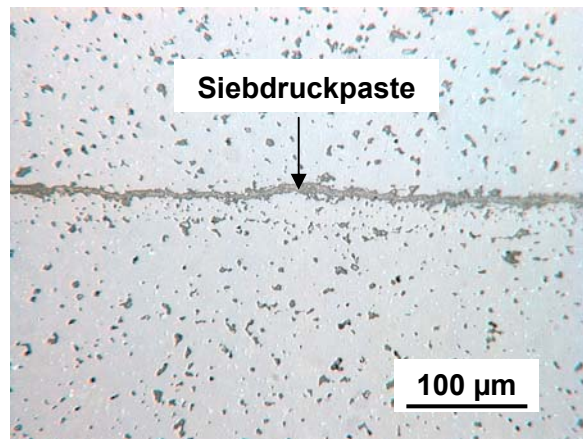


Abb. 5.99: Referenzbauteile nach dem Fügen mit Siebdruckpaste.

5.3.3 Anschlusstechnik und Integration in die Versuchsanlage

Um die Medienzu- und Abführung des Wärmeübertragers realisieren zu können, wurden in der Deck- bzw. Bodenplatte Aluminiumoxid-Röhrchen bis zu einer Tiefe von 2 mm eingelassen. Dazu wurden in einem separaten Arbeitsschritt die Aluminiumoxid-Röhrchen in den bereits gefügten Wärmeübertrager über Glaslot eingefügt und keramisiert. Bestehende Erfahrungen beim Fügen von Medienzu- und Abführung an einen keramischen Mikroreaktor bestätigten sich auch beim Mikrowärmeübertrager in der Form, dass ein einmaliges Beschichten der Fügestellen nicht ausreichend ist, so dass dieser Arbeitsschritt mehrfach wiederholt werden musste. In anschließenden Durchflusstests bei einem Druck kleiner 1 bar wurden die Wärmeübertrager auf ihre Dichtigkeit mit Wasser getestet.

Zur Adaption der Aluminiumoxid-Röhrchen an die Verschraubungen des Leistungsprüfstandes für Mikrowärmeübertrager wurden vier Adapter aus Teflonschlauch (5 mm Innendurchmesser) und Swagelok-Anschraubverbindungen verwendet. Da die Keramikröhrchen sehr hart und spröde sind, konnten die Schneidringe der Swagelok-Verschraubungen nicht direkt auf die Röhrchen gezogen werden. Der Teflonschlauch wurde über das Aluminiumoxid-Röhrchen geschoben und mit einer Klemmringverschraubung auf das Röhrchen gepresst. Der Wärmeübertrager Typ 1 (Abb. 5.100) aus MR 52 mit zwei Kanalplatten pro Passage wurde als Prototyp auf dem Leistungsteststand eingebaut. Bei Druckbeaufschlagungen auf dem Überdruckteststand konnten mit der Verbindung zwischen Aluminiumoxid-Röhrchen und Verschraubung 8 bar, was dem Betriebsdruck auf dem Leistungsprüfstand entsprach, und 20 bar gehalten werden. Die Passagen zueinander waren jedoch schon mit Gas bei einem Druck unterhalb von 4 bar undicht. Bei weiterer Erhöhung des Druckes auf 30 bar löste sich ein Adapter vom Röhrchen, so dass noch keine endgültige Aussage zum maximalen Druckaufbau im keramischen Wärmeübertrager erfolgen kann. Durch das Lösen des Adapters kam es zum Aufprall des Wärmeübertragers an die Wand der Druckkammer, was ein Abscheren der Medienanschlüsse zur Folge hatte.

Für die Versuche zur Abkühlung von heißem Wasser sind die Adapter aus Teflonschlauch und Swagelok-Anschraubverbindungen einsetzbar, für höhere Temperaturen und für die Abkühlung von Gas muss sowohl die Adaption als auch die Fügetechnik überarbeitet werden.

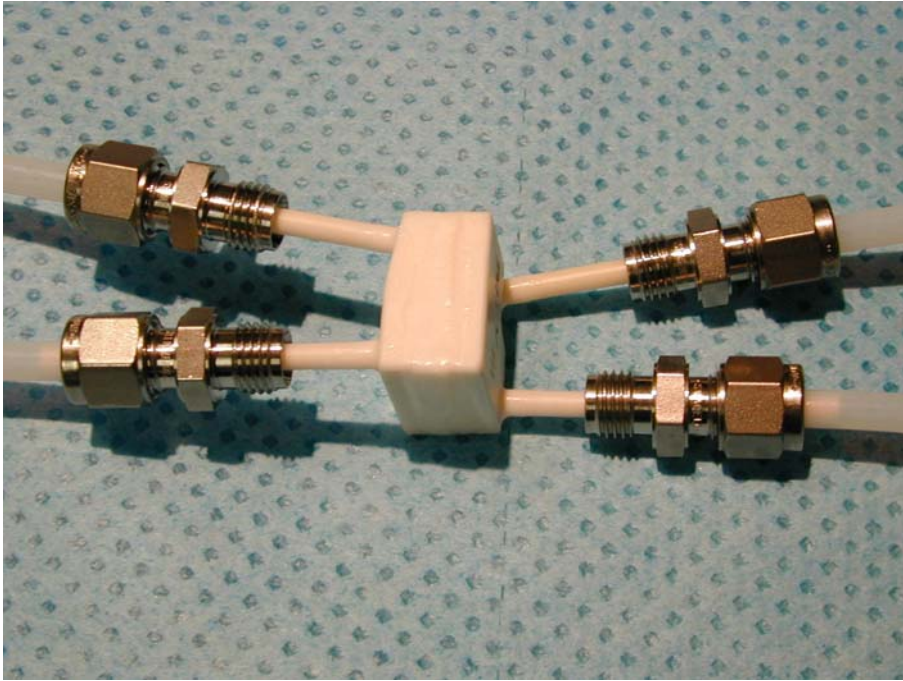


Abb. 5.100: Keramischer Mikrowärmeübertrager Typ 1 mit Anschlussadaptern.

5.3.4 Erprobung und Ermittlung der Kennwerte

In diesem Unterkapitel werden die Testergebnisse von zwei keramischen Mikrowärmeübertragern zur Abkühlung von warmem Wasser und die Ermittlung der Kennwerte beschrieben und diskutiert. Zuerst erfolgt die Auswertung der Versuche mit dem Wärmeübertrager aus MR 52 (Typ 1), der aus zwei Kanalplatten pro Passage aufgebaut wurde, danach die Auswertung des Wärmeübertragers aus RC-SP (Typ 2) mit einer Kanalplatte pro Passage.

5.3.4.1 Aufbau des Mikrowärmeübertragers Typ 1

Der Wärmeübertrager Typ 1 mit zwei Kanalplatten pro Passage wurde als Prototyp in Gegenstrombauweise aufgebaut und zur Ermittlung der Leistungsdaten im Leistungsprüfstand Mikrowärmeübertrager am Institut für Mikroverfahrenstechnik eingesetzt. Die Außenabmessungen der Kanalplatten (Abb. 5.94) betragen $26,7 \times 26,7$ mm bei einer Strukturierungsbreite von $12,6 \times 12,6$ mm. Die 17 Kanäle pro Platte waren je $250 \mu\text{m}$ breit. Die Stege wiesen in beiden Passagen eine Breite von $520 \mu\text{m}$ auf.

Durch das Nachschleifen der einzelnen Teile auf Planparallelität wurden pro Passage unterschiedliche Kanalhöhen und Plattendicken erhalten. Im Zusammenbau ergab sich für die Passage mit dem Kühlmedium eine Kanalhöhe von $420 \mu\text{m}$ und für die Passage mit dem abzukühlenden Wasser eine Kanalhöhe von $340 \mu\text{m}$. Die Dicke des Kanalbodens betrug für das Kühlmedium $895 \mu\text{m}$ und für die Gegenpassage $965 \mu\text{m}$. Die $5,1$ mm dicken Deck- und Bodenplatten dienten zur Aufnahme der Aluminiumoxid-Röhrchen, mit denen die Adaption an die Messmodule des Messkreises erfolgte. Gefügt wurde der Wärmeübertrager über Glaslot.

Im Anhang C, Tabelle A1 sind die geometrischen Daten des Mikrowärmeübertragers sowie im Anhang C, Tabelle A2 die berechneten Kanal- und Flächenwerte zusammengefasst. Die Differenz zwischen den theoretisch ermittelten und den experimentell vorliegenden Werten sind auf die unterschiedlichen Kanalhöhen in den beiden Passagen zurückzuführen.

Der hydraulische Durchmesser beträgt in der kalten Passage 313 μm und in der warmen Passage 288 μm (nach Gl. 2.22). Die wirksame Wärmeaustauschfläche entspricht der halben inneren Oberfläche und beträgt experimentell 535 mm^2 . Die Werte für die Kanalhöhen und die Plattenböden wurden für die Auswertung der Ergebnisse gemittelt. Die geometrischen Abmessungen der Kanalplatten wurden zuvor mittels optischer Messverfahren wie z.B. dem Messmikroskop und Messuhr mit anschließender Mittelwertbildung vermessen. Maximal durchgesetzt wurden im vorliegenden Mikrowärmeübertrager in der kalten Passage 110 kg/h und in der warmen Passage 80 kg/h.

5.3.4.2 Messung der Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 1

Der Mikrowärmeübertrager mit den Swagelok-Anschraubverbindungen wurde auf dem Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager (Abb. 5.101) in den Messkreis eingebaut. Als Fluid wurde in beiden Passagen vollentsalztes Wasser verwendet. In beiden Wasserkreisläufen wurden zum Umpumpen des Wassers Kreiselpumpen eingesetzt. Über die Wärmeübertrager-Deckplatte wurde das 95°C heiße Wasser eingeleitet und das aufgewärmte Kühlwasser herausgeführt. Analog dazu wurde über die Bodenplatte das abgekühlte heiße Wasser ausgeleitet und das Kühlwasser mit einer Eintrittstemperatur von 10°C in den Wärmeübertrager eingeleitet. Die Messung der Ein- und Ausgangstemperaturen erfolgte an den vier Medienzuführungen bzw. -abführungen über PT 100 Temperatursensoren. Die Ein- und Ausgangsdrücke wurden über Druckaufnehmer mit Digitalanzeige erfasst. Die Drucksensoren haben einen Messbereich von 0 bis 20 bar, der Messfehler ist kleiner als 0,2% des Messwertes. Der Systemdruck wurde separat über Druckaufnehmer für beide Kreisläufe kontrolliert.

Die Massenströme wurden symmetrisch über Durchflussmesser eingeregelt und in Schritten von 10 kg/h auf maximal 80 kg/h in beiden Passagen angehoben. Die Haltezeit pro Durchsatz betrug ca. 200 Sekunden. Während der gesamten Versuchszeit wurden die Massenströme, Drücke und Temperaturen erfasst. Diese Daten wurden gespeichert und mit einem speziellen Auswerteprogramm in die entsprechenden physikalischen Größen und Kennzahlen umgerechnet.

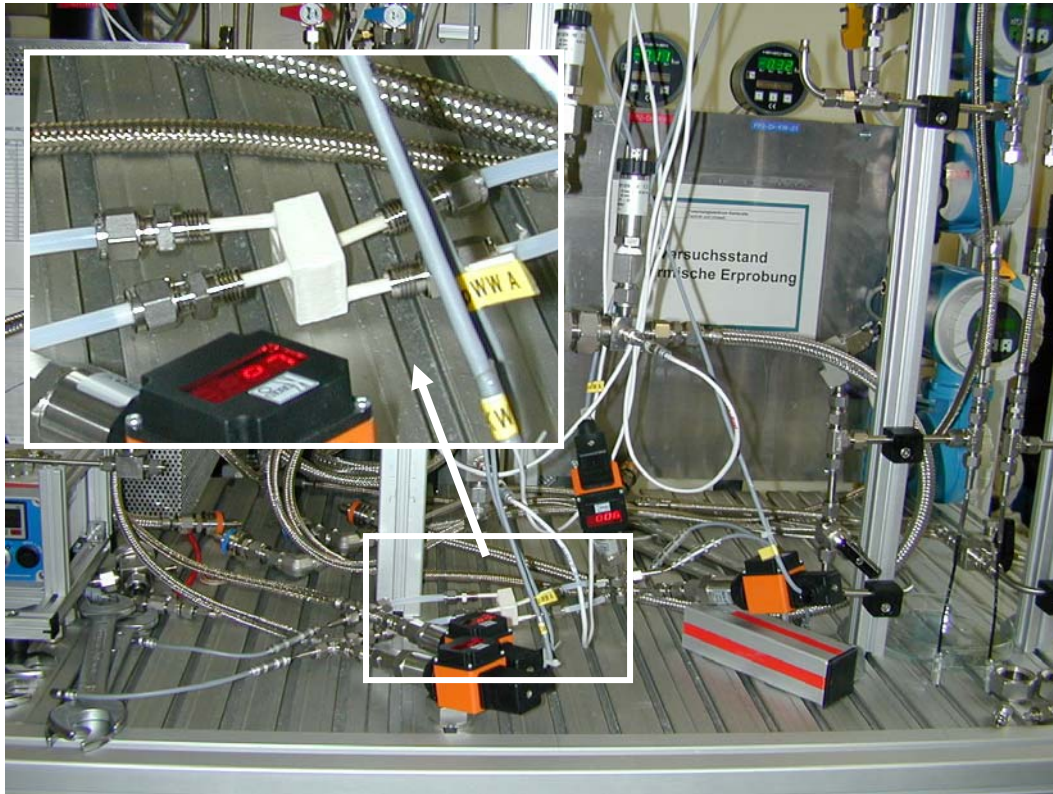


Abb. 5.101: Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager.

5.3.4.3 Versuchsauswertung und Ergebnisse des Mikrowärmeübertragers Typ 1

Die Massenströme wurden symmetrisch eingeregelt, beginnend mit dem kleinsten in der Anlage realisierbaren Massenstrom in der kalten Passage von 12,6 kg/h und in der warmen Passage von 12,4 kg/h. Dabei wurde nach einer stationären Prozesszeit eine Abkühlung des warmen Wassers von 93,7°C auf 75,8°C erhalten, während das Kühlmedium sich von 11°C auf 26,7°C erwärmte. Die Druckverluste am Ein- und Ausgang betragen 0,13 bar bzw. 0,15 bar. Für diesen ersten Massenstrom wurde ein Wirkungsgrad (nach Gl. 2.37) von 0,19 erreicht.

Mit Erhöhung der Massenströme auf 20,5 kg/h bzw. 20,9 kg/h verringerte sich der Wirkungsgrad auf 0,16 und damit auch die Abkühlung des heißen Wassers (80,9°C) bei einem geringfügigen Anstieg des Druckverlustes in den beiden Passagen. Bei weiterer Erhöhung der Massenströme bis auf den maximal durchgesetzten Massenstrom von 80,6 kg/h bzw. 78,8 kg/h steigt der Druckverlust in den beiden Passagen sehr stark an, der Wirkungsgrad beträgt nur noch 0,07. Obwohl Aluminiumoxid eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweist, liegt der Wirkungsgrad nur zwischen 0,07 und 0,19.

Neben den dicken Plattenböden, die als trennende Wand zwischen den Passagen liegen, sind Ursachen für den schlechten Wirkungsgrad auch in den hohen Massenströmen zu sehen. Die Versuche wurden auf dem Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager gefahren, an dem kleinere Massenströme mit der eingebauten Anlagentechnik nicht realisierbar

waren. Wie bereits in der Simulation der Kanalgeometrien diskutiert wurde, ist theoretisch eine Erhöhung des Wirkungsgrades mit einer deutlichen Verringerung des Massenstromes möglich.

Im Anhang C, Tabelle A3 sind die aus den Messwerten des Versuches berechneten Mittelwerte und die daraus berechneten Leistungsdaten des Gegenströmers zusammengefasst. Passage 1 steht für kaltes Wasser und Passage 2 für warmes Wasser. Neben den Massenströmen wurden die Temperaturen am Ein- und Ausgang (T_e und T_a) sowie die Drücke (p_e und p_a) der beiden Passagen als Messwerte erfasst. Da sich in Wärmeübertragern die Temperaturen der beiden Fluide beim Entlangströmen längs der Heizfläche infolge des Wärmeaustausches ändern, muss für die weiteren Berechnungen die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ϑ_m (nach Gl. 2.35) für Gegenstrom berücksichtigt werden. ϑ_m nimmt mit Abnahme des Wirkungsgrades systematisch zu. Vergleichbar zur Austrittstemperatur der warmen Seite (T_{wa}), die mit steigendem Durchsatz zunimmt, nimmt die Austrittstemperatur der kalten Seite (T_{ka}) ab.

Zwischen den gemessenen und nach Gl. 2.32 bzw. 2.33 berechneten Druckverlusten wird ein sehr großer Unterschied deutlich. Der experimentell ermittelte Druckabfall ist die Differenz der Gesamtdrücke pro Passage. Die durchgesetzten Massenströme im Wärmeübertrager verlieren mechanische Energie durch Reibung an den Wärmeaustausch- oder Begrenzungsflächen und durch innere Reibung infolge Geschwindigkeitsänderungen. In Abhängigkeit von den Massenströmen mit ihren Ein- und Austrittstemperaturen bestimmt der Energieverlust die Leistung des Wärmeübertragers. Die Ursache für den Unterschied des Druckverlustes zwischen den gemessenen und errechneten Werten ist im Aufbau des Wärmeübertragers zu suchen. In Abb. 5.96 bis Abb. 5.98 wurde ein Schnitt durch den hier getesteten Wärmeübertrager mit seinen Kanälen abgebildet. Dabei wird deutlich, dass mit der verwendeten Fügetechnik die Kanalgeometrie beeinträchtigt wird. Einige Kanäle waren vollständig mit Glaslot gefüllt, bei anderen führte das Fügen mit Glaslot zu einer verringerten Kanalhöhe. Damit liegen für die Berechnung des theoretischen Druckverlustes andere Kanalgeometrien und Strömungsverhältnisse vor, die zu einem höheren Druckverlust führen, als bisher angenommen wurde.

Die Temperaturverläufe der Ein- und Ausgangsmedien in Abhängigkeit vom Massenstrom sind in Abb. 5.102 dargestellt. Der experimentelle Verlauf des Druckverlustes in den beiden Passagen ist in Abb. 5.103 den theoretisch ermittelten Druckverlusten gegenübergestellt.

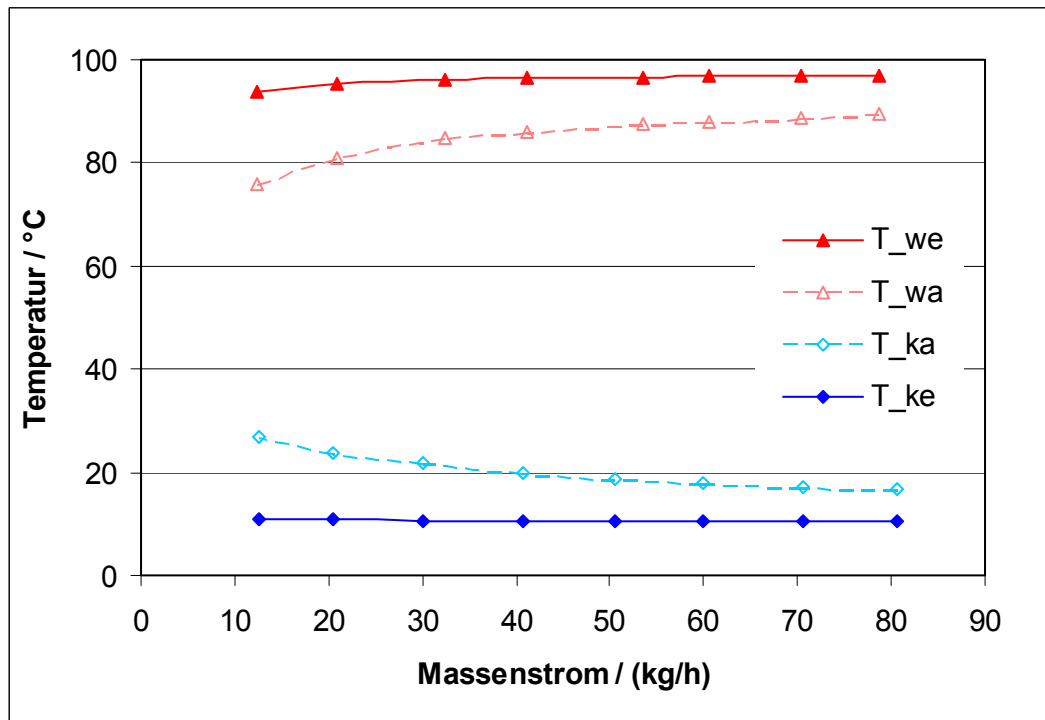


Abb. 5.102: Temperaturverläufe im Mikrowärmeübertrager Typ 1.

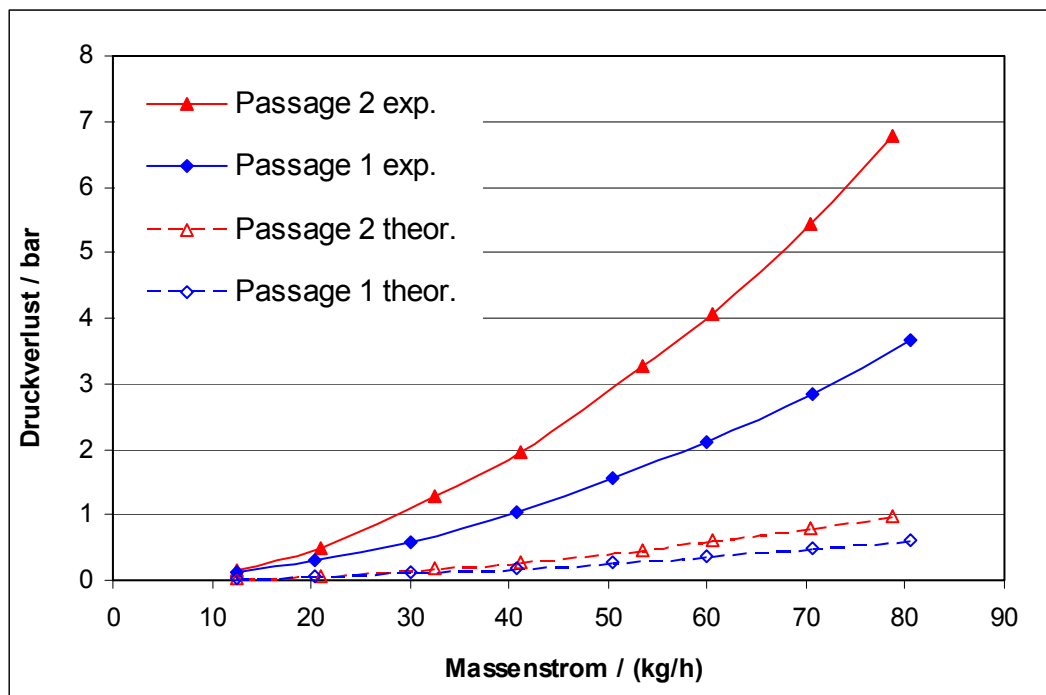


Abb. 5.103: Verlauf der Druckverluste im Mikrowärmeübertrager Typ 1.

Im Anhang C, Tabelle A4 sind weitere berechnete Leistungsdaten des Gegenströmerners zusammengefasst. Der Verlauf der Wärmeleistung in Abhängigkeit des Massendurchsatzes ist in Abb. 5.104 dargestellt. Bei einem Massenstrom von 12,6 kg/h beträgt die geringste übertragene Wärme 0,25 kW. Bei einer Steigerung des Massendurchsatzes steigt die Wärme-

leistung bis zur größten übertragenen Wärme von 0,64 kW bei einem Massenstrom von 80,6 kg/h an. Berechnet wurde die Leistung nach Gl. 2.34. Die Leistungsunterschiede zwischen der warmen und kalten Passage sind durch Wärmeverluste zu erklären. Der experimentelle Wärmedurchgangskoeffizient k_{exp} wurde nach Gl. 2.38 ermittelt und beträgt zwischen 7 und 15 kW/m² K. Der theoretisch ermittelte Wärmedurchgangskoeffizient konnte nach Gl. 2.40 über die Wärmeübergangskoeffizienten auf der kalten und warmen Seite berechnet werden. Der theoretische Wärmedurchgangskoeffizient liegt niedriger als der experimentell ermittelte mit Werten zwischen 5,3 und 11,0 kW/m² K (Abb. 5.105).

Der Wärmedurchgangskoeffizient kann nur wirksam vergrößert werden, indem von den Größen α_1 , α_2 und λ/s der kleinste Wert verbessert wird, z.B. durch eine Verringerung der Dicke des Plattenbodens, also der trennenden Wand zwischen den beiden Passagen. In der Praxis werden bei Wärmeübertragern als Material für die feste Wand meist metallische Werkstoffe verwendet, die einen hohen Wärmeleitkoeffizienten besitzen. Aluminiumoxid weist mit $\lambda = 25 \text{ W/m K}$ eine gute Wärmeleitfähigkeit auf. Daher stellt die Wand, also der trennende Boden zwischen den beiden Passagen, einen kleinen Widerstand dar. Ein erheblicher Widerstand kann jedoch auch durch feste Ansätze in Form von Schmutz oder Verkrustungen auftreten [108], die sich in Mikrostrukturen stärker als in Makrostrukturen auswirken. Im vorliegenden Fall wird in der Versuchszeit allerdings weniger mit Verschmutzungen und Verkrustungen zu rechnen sein.

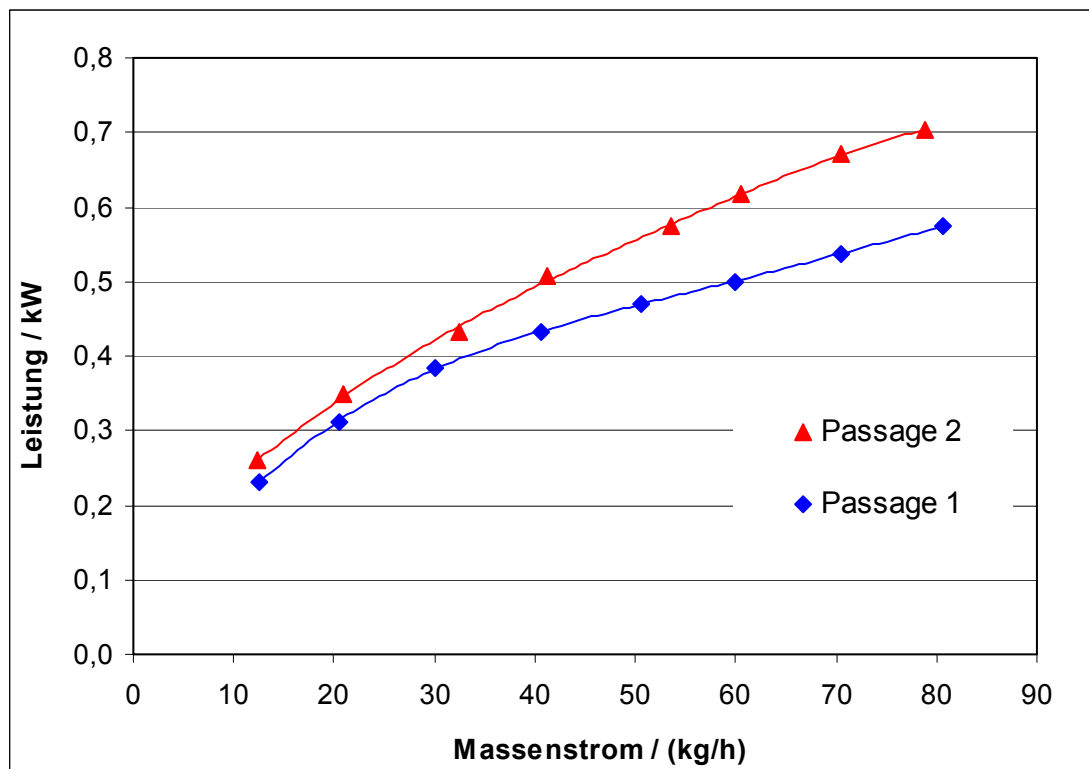


Abb. 5.104: Verlauf der Leistung im Mikrowärmeübertrager Typ 1.

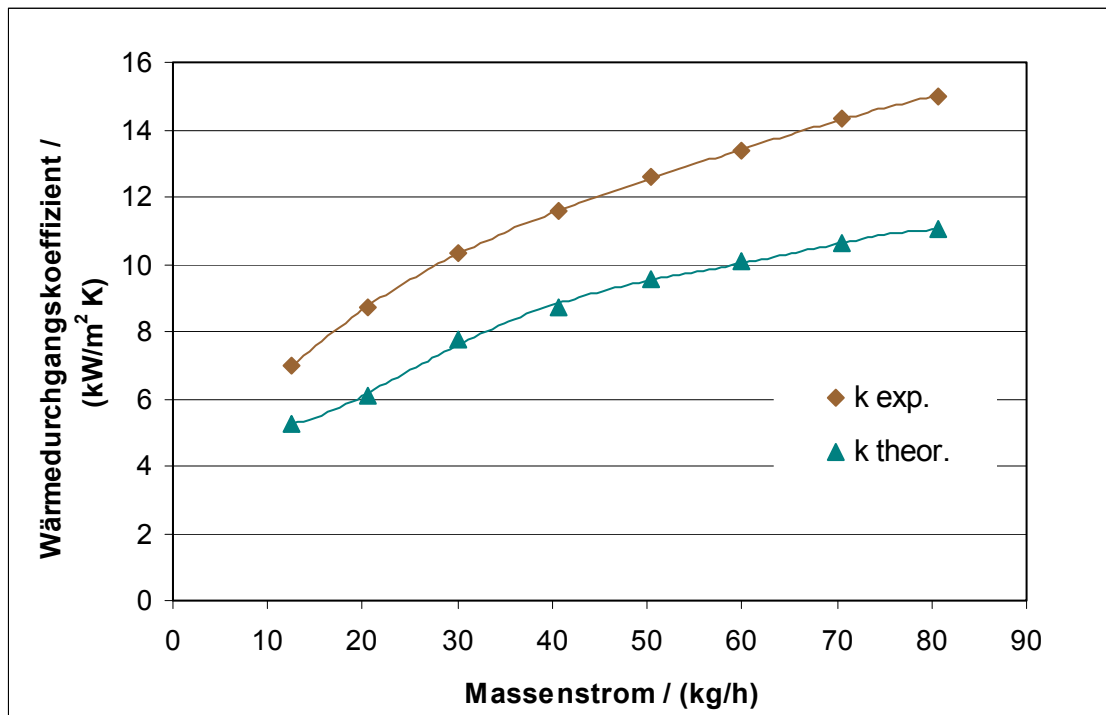


Abb. 5.105: Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten im Mikrowärmeübertrager Typ 1.

Einen größeren Einfluss auf die Verminderung der Wärmeübergangskoeffizienten üben die verringerten Kanalhöhen und die vollständig mit Glaslot gefüllten Kanäle aus.

Die Re-Zahlen wurden nach Gl. 2.26 bei der arithmetisch mittleren Temperatur einer Passage berechnet. In der Passage 1 beträgt die Re-Zahl zwischen 298 und 1665 mit mittleren Strömungsgeschwindigkeiten von $w = 1,0$ m/s bis $w = 6,3$ m/s. In der kalten Passage kann also von laminarem Fließverhalten ausgegangen werden, wohingegen in der warmen Passage das Fließverhalten vermutlich bei Strömungsgeschwindigkeiten $w = 1,2$ m/s bis $w = 7,9$ m/s von laminar auf turbulent umschlägt. Mit Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit sinkt die Verweilzeit in der warmen Passage von $\tau = 10$ ms auf $\tau = 1,6$ ms, vergleichbar zur Verweilzeit in der kalten Passage.

Mit Hilfe von Gl. 2.41 bzw. Gl. 2.45 konnten die Nusselt-Zahlen und daraus nach Gl. 2.46 die Wärmeübergangskoeffizienten berechnet werden. Der Wärmeübergangskoeffizient beträgt für die kalte Passage zwischen 12 kW/m²K und 24 kW/m²K und auf der warmen Seite zwischen 14 kW/m²K und 82 kW/m²K. Abb. 5.106 zeigt den Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten. Neben der Viskosität sind im Anhang C, Tabelle A4 auch die mittleren Temperaturen pro Passage angegeben.

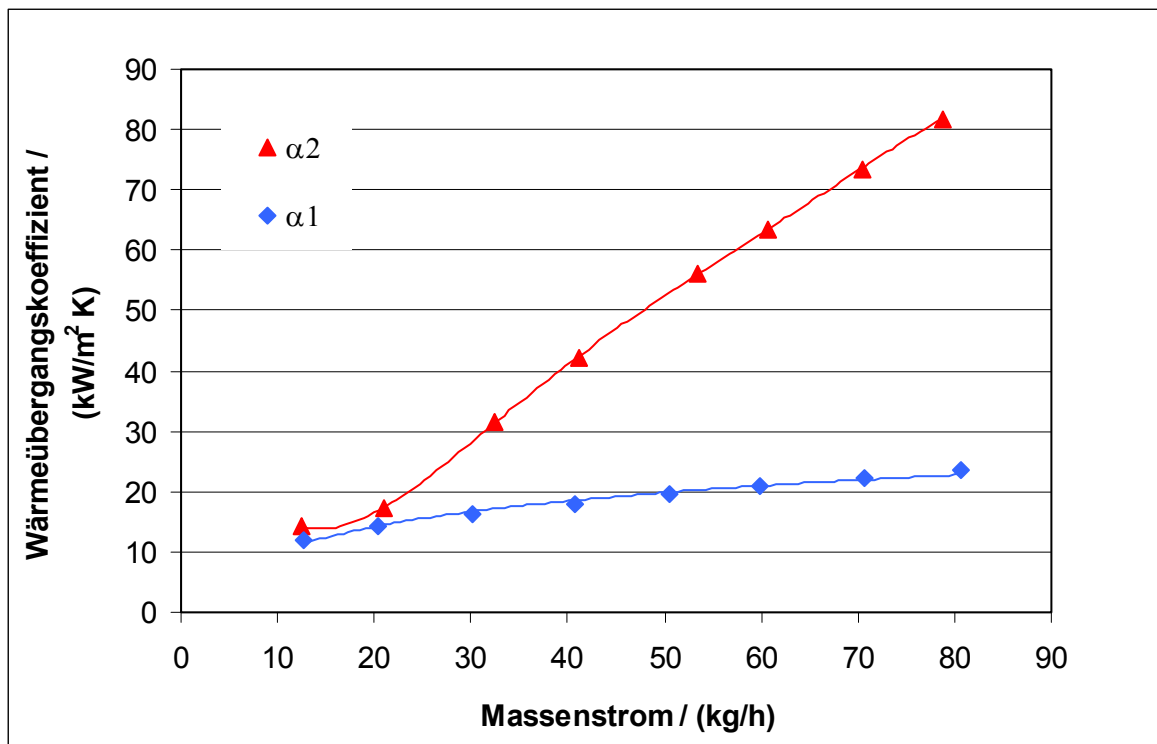


Abb. 5.106: Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten im Mikrowärmeübertrager Typ 1.

5.3.4.4 Einfluss des Durchsatzes auf den Mikrowärmeübertrager-Wirkungsgrad

Anhand des derzeit gültigen Designs (Kanalbreite: 250 μm , Stegbreite: 500 μm , Kanalhöhe: 500 μm , Bodenhöhe: 1000 μm) wurde der Einfluss des Massendurchsatzes im Kanal für die Abkühlung von 95°C warmen Wasser auf den Wärmeübertrager-Wirkungsgrad (Tabelle 5.40) simuliert. Bereits durchgeführte Simulationen zur Abkühlung von heißem Wasser (Kapitel 3.1, Tabelle 3.4) zeigten die Grenzen des Wärmeübertragers bei hohen Durchflüssen auf. Um einen hohen Wirkungsgrad von 0,70 mit der vorliegenden Geometrie zu erzielen, muss das abzukühlende Wasser mit einer Geschwindigkeit von 0,02 m/s durch den Kanal gepumpt werden. Dies entspricht einem Massenstrom von $4,1 \cdot 10^{-5}$ kg/s. Bei einem Massenstrom von $1,65 \cdot 10^{-3}$ kg/s erhöht sich die Geschwindigkeit auf 0,8 m/s mit einem Absinken des Wirkungsgrades auf 0,19.

Tabelle 5.40: Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Massendurchsatz.

Massenstrom / 10^{-3} (kg/s)	1,65	0,82	0,41	0,04
Volumenstrom / (mL/min)	100	50	25	2,5
Geschwindigkeit / (m/s)	0,8	0,4	0,2	0,02
Wirkungsgrad	0,19	0,28	0,40	0,70

Für die Herstellung der Wärmeübertragerteile wurde eine Urform je Design genutzt, so dass sich die Verwendung verschiedener Feedstocks auf die Schwindung der keramischen

Bauteile beim Sintern auswirkte. In Abhängigkeit von der zu nutzenden Fügetechnik wirkt sich beim Fügen mit Glaslot zusätzlich zur Schwindung der Keramik das nachträgliche Planschleifen auf die Kanalhöhe und die gesamte Plattendicke aus.

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Kanalbreite sowie Kanal- und Bodenhöhe wurde für einen Massenstrom von $4,1 \cdot 10^{-4}$ kg/s simuliert (Tabelle 5.41). Vergleichend dazu wurde die verwendete Wärmeübertrager-Geometrie der Passagen zueinander mit einem Abstand der Passagen von $880 \mu\text{m}$ für den zur Aufnahme der Kennwerte niedrigsten gemessenen Massenstrom von $3,46 \cdot 10^{-3}$ kg/s simuliert. Aufgrund des hohen Massendurchsatzes leistet der Wärmeübertrager nur noch einen theoretischen Wirkungsgrad von 0,16. Bei einer deutlichen Verringerung des Massendurchsatzes auf $4,1 \cdot 10^{-4}$ kg/s wäre theoretisch eine Steigerung des Wirkungsgrades mit der vorliegenden Kanalgeometrie auf 0,40 möglich.

Für die Simulation wurde nur ein Mikrokanal ohne Einfluss von Randeffekten betrachtet, so dass der theoretisch ermittelte Wirkungsgrad 0,16 beträgt. Die Medienzuführung im Einlaufbereich des Wärmeübertragers und in den einzelnen Passagen der Parallelkanäle blieb in der Simulation unberücksichtigt, so dass die Differenz zwischen theoretisch und experimentell ermitteltem Wirkungsgrad entsteht.

Tabelle 5.41: Theoretisch berechneter Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Geometrie.

Kanalbreite / μm	Stegbreite / μm	Kanalhöhe / μm	Bodenhöhe / μm	Massenstrom / 10^{-3} (kg/s)	Wirkungsgrad
250	500	500	1000	0,41	0,40
250	520	310	1000	0,41	0,37
250	520	420	880	0,41	0,39
250	520	310 / 420	880	3,46	0,16

5.3.4.5 Einfluss der Kanalhöhe auf den Druckverlust

Bei der Aufnahme der Kenndaten des Wärmeübertragers wurde zwischen gemessenem und theoretisch ermitteltem Druckverlust ein großer Unterschied deutlich. Die Ursache für den Druckunterschied wurde dabei im Aufbau des Wärmeübertragers und der eingesetzten Fügetechnik gesehen. Die Ergebnisse zum Fügen mittels Glaslot zeigen, dass in einigen Kanälen die Kanalhöhe durch das Fügematerial vermindert wurde bzw. es zum vollständigen Verlust von Kanälen durch das Ausfüllen mit Fügematerial kam.

In einem Mikrowärmeübertrager mit rechteckiger Kanalgeometrie fließen die Kanalhöhe und die Kanalbreite eines Mikrokanals sowie die Kanalanzahl in die Druckverlustberechnung nach Gl. 2.30 mit ein. Die theoretischen Druckverlustberechnungen basierten auf den Ausgangsgeometrien der Kanalplatten beider Passagen vor dem Fügen der Wärmeübertrager. Um die real vorliegende Kanalhöhe zu ermitteln, erfolgte eine Abschätzung des Druckverlustes beim maximalen Massendurchsatz der kalten Passage von $80,6 \text{ kg/h}$ mit Hilfe des reduzierten hydraulischen Durchmessers.

Die Kanalhöhe und –breite sowie die Kanalanzahl beeinflussen die Strömungsgeschwindigkeit, den hydraulischen Durchmesser und damit auch die Reynolds-Zahl. Um auf die reduzierte Kanalhöhe zu schließen, erfolgte die Abschätzung unter der Annahme, dass nur die Kanalhöhe, nicht aber die Kanalbreite beim Fügen beeinträchtigt wird. Es wird also davon ausgegangen, dass 34 Kanäle in der kalten Passage mit reduzierter Kanalhöhe vorliegen. Die Stoffwerte für die Dichte und die kinematische Viskosität wurden bei einer arithmetisch mittleren Temperatur vom maximalen Massendurchsatz verwendet.

Der Verlauf des Druckverlustes über der Kanalhöhe beim maximalen Massendurchsatz ist in Abb. 5.107 für die Passage 1 dargestellt. Dabei entspricht der experimentell ermittelte Druckverlust $\Delta p = 3,7$ bar einer Kanalhöhe von 195 μm . Damit wurde der hydraulische Durchmesser auf 70% reduziert.

Wird z.B. davon ausgegangen, dass durch das Fügen der Wärmeübertrager innerhalb der Passage zwei Kanäle vollständig blockiert wurden, liegen noch 32 Kanäle vor. Für diese Annahme entspricht der Druckverlust $\Delta p = 3,7$ bar einer reduzierten Kanalhöhe von 205 μm .

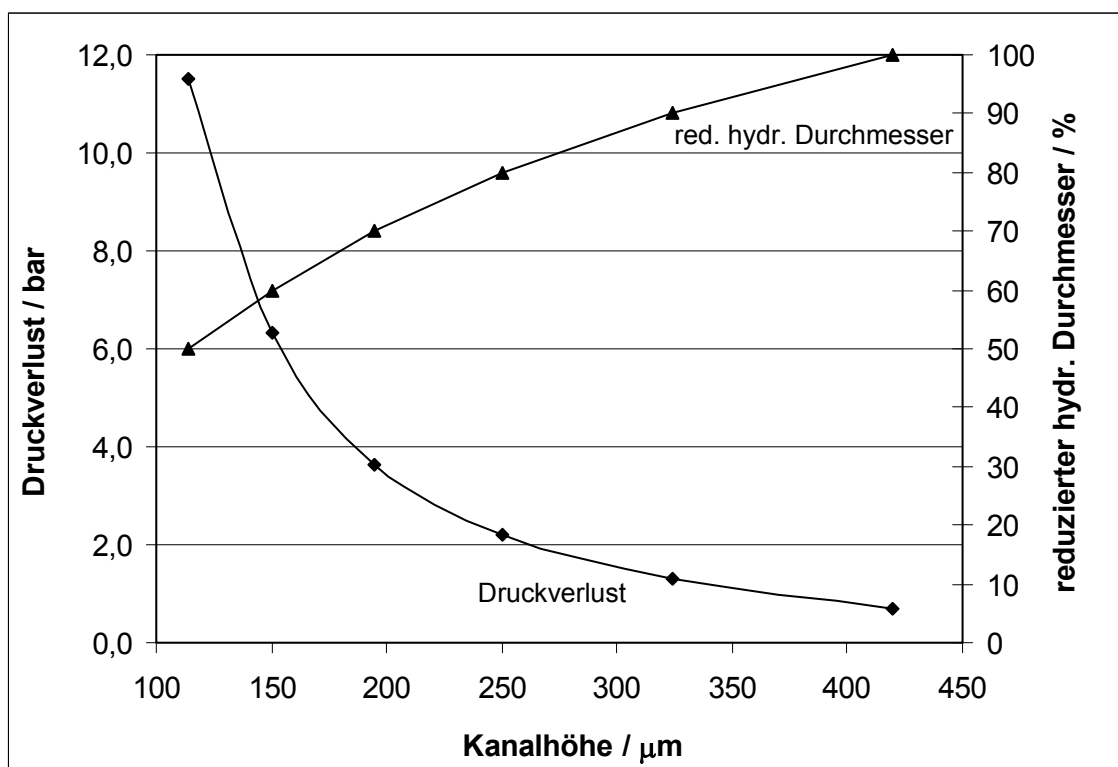


Abb. 5.107: Abschätzung des Druckverlustes.

5.3.4.6 Aufbau des Mikrowärmeübertragers Typ 2

Der Wärmeübertrager Typ 2 wurde mit nur einer Kanalplatte pro Passage in Gegenstrombauweise aufgebaut und zur Ermittlung der Leistungsdaten im Leistungsprüfstand Mikrowärmeübertrager am Institut für Mikroverfahrenstechnik eingesetzt. Die Außenab-

messungen der Kanalplatten betragen $26,7 \times 26,7$ mm mit einer Strukturierungsbreite von $12,7 \times 12,7$ mm. Die 17 Kanäle pro Platte waren je $250 \mu\text{m}$ breit. Die Stege wiesen in beiden Passagen eine Breite von $530 \mu\text{m}$ auf. Auch hier wurden durch das Nachschleifen der einzelnen Teile auf Planparallelität pro Passage unterschiedliche Kanalhöhen und Plattendicken erhalten.

Im Zusammenbau ergab sich für die Passage mit dem Kühlmedium eine Kanalhöhe von $230 \mu\text{m}$ und für die Passage mit dem abzukühlenden Wasser eine Kanalhöhe von $165 \mu\text{m}$. Die Dicke des Kanalbodens betrug für das Kühlmedium $1370 \mu\text{m}$ und für die Gegenpassage $1435 \mu\text{m}$. Der Wärmeübertrager Typ 2 weist im Zusammenbau nur eine Kanalplatte pro Passage mit verringerten Kanalhöhen und einem stärkeren Plattenboden zwischen den beiden Passagen auf als der Typ 1. Gefügt wurde der Wärmeübertrager ebenfalls über Glaslot.

Es muss davon ausgegangen werden, dass mit dem vorliegenden Wärmeübertrager geringere Massendurchsätze bei schlechterem Wirkungsgrad erzielt werden können. Die Simulation der vorliegenden Kanalgeometrie ergab für den niedrigsten Massendurchsatz einen theoretischen Wirkungsgrad von 0,12 und eine Wärmeübertragerleistung von 0,12 kW.

Im Anhang C, Tabelle A5 sind die geometrischen Daten des Mikrowärmeübertragers Typ 2 zusammengefasst sowie im Anhang C, Tabelle A6 die berechneten Kanal- und Flächenwerte.

Der hydraulische Durchmesser beträgt in der kalten Passage $240 \mu\text{m}$ und in der warmen Passage $199 \mu\text{m}$. Die Differenz entsteht durch die unterschiedlichen Kanalhöhen in den beiden Passagen, wie oben beschrieben. Die wirksame Wärmeaustauschfläche entspricht der halben inneren Oberfläche. Mit experimentell 191 mm^2 beträgt sie nur noch ein Drittel der Austauschfläche des bereits getesteten Wärmeübertragers Typ 1. Bedingt durch die kleine Wärmeaustauschfläche und dem sehr hohen Druckverlust konnten im vorliegenden Mikrowärmeübertrager in den beiden Passagen maximal nur etwa 18 kg/h durchgesetzt werden.

5.3.4.7 Messung der Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 2

Für den zweiten Mikrowärmeübertrager wurden ebenfalls vier Adapter aus Teflonschlauch mit Swagelok-Anschraubverbindungen verwendet, so dass der Mikrowärmeübertrager auf dem Leistungsprüfstand in den Messkreis eingebaut und vergleichbar zum ersten Prototypen getestet werden konnte. Über die Wärmeübertrager-Deckplatte wurde das 95°C heiße Wasser eingeleitet und das aufgewärmte Kühlwasser herausgeführt. Analog dazu wurde über die Bodenplatte das abgekühlte heiße Wasser ausgeleitet und das Kühlwasser mit einer Eintrittstemperatur von 9°C in den Wärmeübertrager eingeleitet. Die Durchsätze wurden symmetrisch eingeregelt. Die Messdaten (Massenströme, Drücke und Temperaturen) konnten aber nur für zwei Massenströme in beiden Passagen aufgenommen werden. Die Haltezeit für die eingestellten Massenströme betrug ca. 100 Sekunden.

5.3.4.8 Versuchsauswertung und Ergebnisse des Mikrowärmeübertragers Typ 2

Zwei Massenströme konnten in den beiden Passagen mit einer Abkühlung des warmen Wassers von 94,5°C auf 83,1°C bzw. 84,5°C realisiert werden. Der experimentell ermittelte Druckverlust betrug dabei in der kalten Passage 2,1 bar bzw. 5,3 bar. In der warmen Passage stieg Δp auf 3,7 bar bzw. 7,0 bar. In den Untersuchungen trat wie bei dem bereits ausgewerteten Mikrowärmeübertrager Typ 1 ein signifikanter Unterschied zwischen dem experimentell und dem theoretisch ermittelten Druckverlust auf.

Obwohl der hier beschriebene Wärmeübertrager Typ 2 im Anschluss nicht aufgesägt und mikroskopisch ausgewertet wurde, lässt sich die Ursache für den hohen Druckverlust ebenfalls in der eingesetzten Fügetechnik vermuten. Das Fügen der Wärmeübertragerteile mit Glaslot beeinträchtigte die Kanalgeometrie, so dass zur theoretischen Druckverlustberechnung ein reduzierter hydraulischer Durchmesser verwendet werden muss.

Der Wärmeübertrager-Wirkungsgrad beträgt für den ersten eingestellten Massendurchsatz 0,14, für den zweiten Massenstrom sinkt er auf 0,10. Im Wärmeübertrager Typ 2 wurde nur eine Kanalplatte mit verringerten Kanalhöhen eingesetzt. Zusätzlich dazu war die trennende Wand zwischen den Medien dicker ausgebildet als im Wärmeübertrager Typ 1. Dies führt zu einem schlechteren Wärmeübertrager-Wirkungsgrad.

Die Differenz zwischen dem theoretisch und experimentell ermittelten Wirkungsgrad entsteht durch vereinfachte Annahmen zur Durchführung der Simulationen. Dafür wurde jeweils ein halber Kanal pro Passage mit der trennenden Wand als Boden zwischen den Kanälen betrachtet, jedoch ohne Berücksichtigung der Einlaufbereiche.

Im Anhang C, Tabelle A7 sind die Messwerte des Versuches und die daraus berechneten Leistungsdaten des Gegenströmers zusammengefasst. Passage 1 steht für kaltes Wasser und Passage 2 für warmes Wasser. Neben den Massenströmen wurden die Temperaturen am Ein- und Ausgang (T_e und T_a) sowie die Drücke (p_e und p_a) der beiden Passagen als Messwerte erfasst. Auch mit diesem Wärmeübertrager konnten keine sehr hohen Leistungen übertragen werden. In der Passage 1 kann von laminarer Strömung ausgegangen werden. Die Re-Zahlen betragen 653 und 1012 bei Massenströmen von 10,9 kg/h bzw. 17,8 kg/h und Strömungsgeschwindigkeiten von 3,1 m/s bis 5,1 m/s. In der Passage 2 liegen Re-Zahlen von 3045 bzw. 4334 bei Strömungsgeschwindigkeiten von 5,1 m/s bis 7,1 m/s und sehr kurzen Verweilzeiten vor.

Da mit dem Wärmeübertrager Typ 2 nur zwei Massenströme vermessen werden konnten und die Auswertung der Ergebnisse, wie erwartet, schlechtere Leistungswerte als der Wärmeübertrager Typ 1 liefert, erfolgt keine weitere graphische Auswertung der aufgenommenen Daten.

5.3.5 Fazit Mikrowärmeübertrager-Fertigung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die über Heißgießen bzw. Niederdruckspritzgießen hergestellten Wärmeübertragerteile mit Hilfe von Glaslot zu funktionsfähigen Mikrowärmeübertragern gefügt wurden. Zur Integration der Mikrowärmeübertrager in die Versuchsanlage wurde eine geeignete Anschlusstechnik erarbeitet. Die Medienzuführung und -abführung im Mikrowärmeübertrager erfolgte über Aluminiumoxid-Röhrchen, die mittels Glaslot in die Deck- und Bodenplatte eingefügt und keramisiert wurden. Die Adaption der Aluminiumoxid-Röhrchen an die Verschraubungen des Leistungsteststandes wurde über Adapter aus Teflonschlauch und Swagelok-Anschraubverbindungen realisiert.

Bei Druckbeaufschlagungen auf dem Überdruckteststand konnten mit der Verbindung zwischen Wärmeübertrager Typ 1, Aluminiumoxid-Röhrchen und Verschraubungen maximal 30 bar gehalten werden. Bei weiterer Druckerhöhung löste sich ein Adapter vom Röhrchen, so dass noch keine endgültige Aussage zum Druckaufbau im keramischen Wärmeübertrager erfolgen kann. Der Betriebsdruck auf dem Leistungsprüfstand für Mikrowärmeübertrager betrug 8 bar.

Auf dem Leistungsprüfstand wurden zwei Mikrowärmeübertrager mit einer unterschiedlichen Anzahl von Kanalplatten pro Passage zur Abkühlung von 95°C warmen Wasser eingesetzt. Dabei wurde mit dem Wärmeübertrager Typ 1 für einen Kaltwasser-Massenstrom von 12,6 kg/h ein Wärmeübertrager-Wirkungsgrad von 0,19 erreicht, sowie mit dem Wärmeübertrager Typ 2 für einen Kaltwasser-Massenstrom von 10,9 kg/h ein Wärmeübertrager-Wirkungsgrad von 0,14. Mit dem vorliegenden Wärmeübertrager Typ 1 wurden Wärmedurchgangskoeffizienten von bis zu 15 kW/m²K erzielt. SCHUBERT et al. erzielen in Mikrowärmeübertragern Wärmedurchgangskoeffizienten von bis zu 54,5 kW/m²K [95] sowie FREITAG et al. in einem Mikrowärmeübertrager aus Glas Wärmedurchgangskoeffizienten bis zu 4,5 kW/m²K [7] (Kapitel 2.3).

Arbeiten zur Entwicklung einer Grünfügetechnik zeigten, dass Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 durch ihre fehlende Fließgrenze dafür nicht geeignet sind. Für MR 52-Feedstocks wurde auf der Basis von Brij 72/Paraffin eine Grünfügemethode entwickelt. Dabei hielten die Fügestellen einem Druckaufbau bis 5 bar stand. Bei weiterer Druckerhöhung rissen die gefügten Wärmeübertrager direkt an einer Fügestelle von zwei Kanalplatten, was auf eine unzureichende Versinterung der Kanalplatten, bedingt durch einen nur punktuellen Verbund, zurückzuführen war.

Die experimentellen Ergebnisse zeigten die Grenzen für Flüssigphasenanwendungen im Niedertemperaturbereich bei hohen Massendurchsätzen auf. Neben den hohen Massenströmen wirkte sich der fertigungsbedingte dicke Plattenboden zusätzlich negativ auf den Wärmeaustauschwirkungsgrad aus. Zuvor berechnete Simulationsergebnisse konnten in Versuchen zur Abkühlung von warmem Wasser bestätigt werden, so dass eine Wirkungsgradsteigerung von 0,16 auf 0,40 mit dem hier untersuchten Wärmeübertrager Typ 1 durch eine Verringerung der Massenströme realisierbar erscheint. Dafür müssten die Massenströme von 3,46 10⁻³ kg/s auf 4,1 10⁻⁴ kg/s reduziert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden für die endformnahe Fertigung von keramischen Mikrobauteilen auf der Basis von Aluminiumoxid der Einfluss der Feedstock-Zusammensetzung und deren Aufbereitung auf das Abform- und Sinterverhalten untersucht. Neben der Herstellung und rheologischen Bewertung der Feedstocks für die Formgebung keramischer Mikrobauteile konnte in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal ein mehrschichtig und ausschließlich aus Keramik aufgebauter, funktionsfähiger Mikrowärmeübertrager gefertigt werden, dessen Leistungsfähigkeit in experimentellen Versuchsreihen untersucht und bewertet wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass die rheologischen Eigenschaften der Feedstocks durch die eingesetzten Al_2O_3 -Pulver und verwendeten Bindersysteme beeinflusst wurden. Der MR 52-Feedstock auf der Basis von Siliplast LP65 wurde mit einem maximalen Feststoffgehalt von 74,8 Vol.-% dispergiert und wies dabei eine vergleichsweise niedrige Viskosität von 3,7 Pa s auf. Weiterhin wurden mit Siliplast LP65 Feedstocks aus drei Al_2O_3 -Pulvern und einer Pulvermischung mit einem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% im Feedstock dispergiert. Diese Feedstocks zeigten strukturviskoses Fließverhalten mit Viskositäten im Bereich von 1,3 - 6,8 Pa s.

Auf der Basis von Brij 72/Paraffin wurde für die untersuchten Feedstocks aus drei Ausgangspulvern und verschiedenen Pulvermischungen ebenfalls strukturviskoses Fließverhalten mit Viskositätswerten im Bereich von 1,9 – 9,9 Pa s ermittelt. Unabhängig vom eingesetzten Binder wiesen Feedstocks mit dem größten in der Arbeit verwendeten Pulver (MR 52) die niedrigsten Viskositätswerte auf. Auf der Basis von Siliplast LP65 konnten Feedstocks mit höheren Feststoffgehalten dispergiert werden. Ein Vergleich der Viskositätswerte am Beispiel vom Feedstock mit dem RC-SP-Pulver zeigt, dass sich Feedstocks mit Siliplast LP65 (6,6 Pa s) bei gleichem Feststoffgehalt von 65,0 Vol.-% niedrigviskoser als mit Brij 72/Paraffin (9,7 Pa s) verhalten.

Im Vergleich zu den Feedstocks mit Siliplast LP65, für die nur sehr niedrige Fließgrenzen ermittelt wurden, konnten für Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin (bis 65,0 Vol.-%) Fließgrenzen im Bereich von 2 – 125 Pa gemessen werden. Diese ausgeprägteren Fließgrenzen wirkten sich positiv auf die Entbinderstabilität der fragilen Mikrobauteile aus. Während in Feedstock mit dem RC-SP-Pulver ein Fließgrenzenwert ermittelt wurde, zeigten die aufgenommenen Deformationskurven von Feedstocks mit dem MR 52-Pulver das Auftreten von zwei Fließpunkten. In weiterführenden Untersuchungen zur Fließgrenzenermittlung konnte festgestellt werden, dass diese Fließpunkte in MR 52-Feedstocks unabhängig vom verwendeten Binder auftraten, aber in Brij 72/Paraffin-Feedstocks mit höheren Werten.

Die rheologischen Messergebnisse der Feedstocks, die über verschiedene Dispergiersysteme hergestellt wurden, waren nur bedingt reproduzierbar. Eine Verbesserung der Fließeigenschaften erfolgte durch eine Dispergierung im Dissolver besonders für hochgefüllte Feedstocks, indem die Dispergierung bei sehr hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten und zusätzlich, zur Verhinderung von Gaseinschluss im Feedstock, unter Vakuum erfolgen kann. Damit lagen für die Formgebung von Mikrobauteilen optimale Feedstock-Bedingungen vor.

Ergebnisse zur Wiederholbarkeit rheologischer Messungen wurden anhand der aufgenommenen Deformationskurven zur Ermittlung der Fließgrenzen und der Viskositätskurven diskutiert. Während am Beispiel von einem MR 52-Feedstock mit Siliplast LP65 (65,0 Vol.-%) eine geringe Streuung der Messdaten und damit eine hohe Wiederholbarkeit aufgezeigt wurde, konnte für den MR 52-Feedstock mit Brij 72/Paraffin (67,5 Vol.-%) nur eine bedingte Wiederholbarkeit im Kurvenverlauf bei niedrigen Schubspannungswerten nachgewiesen werden. Der scheinbare Fließgrenzenwert wird Messgeräte-abhängig ermittelt und unterliegt bei der Messung rheologischer Eigenschaften dem größten Fehlereinfluss. Dabei konnte gezeigt werden, dass der erste Fließpunkt in der Deformationskurve mit einem Messbeginn ab 0,1 Pa ermittelt, aber mit einem Messbeginn ab 1 Pa nicht nachgewiesen wurde.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt und von der Partikelgröße bestätigten die Erwartungen, dass außer der Feststoffkonzentration auch die Größe der Feststoffpartikel die Fließeigenschaften der keramischen Suspensionen beeinflussen. Dabei wurde ein Ansteigen der Viskosität in Feedstocks mit abnehmender Partikelgröße bedingt durch zunehmende Partikelwechselwirkungen erhalten. Eine mathematische Beschreibung der untersuchten Pulver-Binder-Systeme erfolgte über das Herschel-Bulkley-Modell. Dabei zeigten die Ergebnisse eine gute Beschreibung der Siliplast LP65-Systeme über die drei ermittelten Parameter Fließgrenze, Fließindex und Konsistenzfaktor, während für RC-SP-Feedstocks auf der Basis von Brij 72/Paraffin das System mit Zunahme des Feststoffgehaltes nur unzureichend beschrieben wurde. Für den Fließindex und Konsistenzfaktor konnte eine Abhängigkeit vom Feststoffgehalt nachgewiesen werden. Eine Zunahme der Strukturviskosität erfolgte für Brij 72/Paraffin-Systeme bei niedrigeren Feststoffgehalten als in Siliplast LP65-Systemen. Ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten wurde für das RC-SP-Pulver mit Brij 72/Paraffin deutlich. Für die untersuchten Systeme konnte mit einer Zunahme des Feststoffgehaltes gegen Φ_{krit} für den Fließindex ein Bereich von 0,42 - 0,37 ermittelt werden.

Zur Ermittlung des kritischen Feststoffgehaltes erfolgte die Auswertung rheologischer Messdaten mit Hilfe des Krieger-Dougherty-Modells. Dabei wurde festgestellt, dass auch hier die Siliplast LP65-Systeme praxisrelevanter durch das gewählte Modell beschrieben wurden. Durch Auswertung rheologischer Messdaten mit der Quemada-Gleichung konnten kritische Feststoffgehalte ermittelt werden, die die untersuchten Systeme praxisnah bewerteten. Dabei betrug der kritische Feststoffgehalt für RC-SP-Pulver mit Siliplast LP65 72,2 Vol.-% und mit Brij72/Paraffin 70,1 Vol.-% sowie für MR 52-Pulver mit Siliplast LP65 82,0 Vol.-% und mit Brij 72/Paraffin 77,2 Vol.-%.

Die Auswertung der Viskositätskurven in Abhängigkeit von der Temperatur zeigte für die untersuchten Feedstocks eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Feststoffgehalt. Eine Zeitabhängigkeit der Viskosität konnte für die untersuchten Systeme ausgeschlossen werden.

Aus den Feedstocks beider Bindersysteme (Siliplast LP65 und Brij 72/Paraffin) wurden mikrostrukturierte Bauteile und filigrane Teststrukturen mit vergleichbar hoher Abformgenauigkeit bei Aspektverhältnissen bis fünf hergestellt. Die Referenzbauteile, die aus den Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 abgeformt wurden, wiesen mit Werten im Bereich von 95 – 98% höhere Dichten auf als die Bauteile aus Feedstocks mit Brij 72/Paraffin,

die nur zu 94 – 96% verdichtet wurden. Die Bauteilschwindungen erwiesen sich als abhängig vom eingestellten Feststoffgehalt im Feedstock und betrugen für Bauteile aus den reinen Ausgangspulvern (65,0 Vol.-% Feststoffgehalt) 11,0 – 12,5%. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes von 74,8 Vol.-% wurde in den Bauteilen aus dem MR 52-Feedstock mit Siliplast LP65 hingegen nur eine Schwindung von 8,2% ermittelt.

Die Abhängigkeit der Sinterdichte vom Feststoffgehalt wurde am Beispiel von Bauteilen aus den Feedstocks RC-SP mit Brij 72/Paraffin gezeigt. Untersucht wurden dabei Feedstocks mit sehr hohen Feststoffgehalten, mit denen bereits die Grenze der Verarbeitung mittels Heißgießen erreicht wurde. Die Gefügaufnahmen der entbinderten und gesinterten Bauteile zeigten, dass bei der Formgebung der Bauteile aus diesen hochgefüllten Feedstocks eine ungleichmäßige Verdichtung der Grünkörper erfolgte, was zu Dichtegradienten in den gesinterten Bauteilen führte.

Am Beispiel der Mikrowärmeübertrager-Kanalplatten und –Deckplatten aus dem MR 52-Ansatz auf der Basis von Brij 72/Paraffin konnte eine deutliche Erhöhung der Bauteildichte auf Werte von 97,8% durch die Verarbeitung der Feedstocks auf der Niederdruckspritzgussanlage erreicht werden.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte vor dem Hintergrund der vorgesehenen Wärmeübertragerfunktion an Bauteilen, die aus verschiedenen Feedstocks auf der Basis beider Bindersysteme über das Heißgießen hergestellt wurden. Die Messergebnisse zeigten, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Materialien bei 28°C mit Werten von 26,1 bis 36,1 W/m K deutlicher als bei 100°C (27 – 28,5 W/m K) und 750°C (8,8 - 9,4 W/m K) unterscheiden. Dabei konnte der Einfluss der Bauteildichte sowie von Porosität und Korngröße auf die Wärmeleitfähigkeit gezeigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein komplex aufgebauter, keramischer Gegenstrom-Mikrowärmeübertrager geometrisch ausgelegt und anhand von vereinfachten Simulationsrechnungen der theoretische Wärmeübertrager-Wirkungsgrad abgeschätzt.

Zum Aufbau komplexer, mikrofluidischer Keramikbauteile wurden das Fügen von Grünbauteilen und das Fügen auf der Basis gesinterner Bauteile erarbeitet. Arbeiten zur Entwicklung der Grünfügetechnik zeigten, dass Feedstocks auf der Basis von Siliplast LP65 durch ihre fehlende Fließgrenze dafür nicht geeignet sind. Für MR 52-Feedstocks wurde auf der Basis von Brij 72/Paraffin eine Grünfügemethode entwickelt. In Tests zum Druckaufbau der grüngefügten Mikrowärmeübertrager hielten die Fügestellen einem maximalen Druck von 5 bar stand. Diese Fügestellen basierten nur auf punktueller Versinterung der zu fügenden Bauteile. Ursachen dafür wurden zum einen im Verzug der zu fügenden Kanalplatten gesehen, welcher auf das Entformen der Grünbauteile nach der Formgebung zurückzuführen war, sowie als Fehlerfortpflanzung der Urmodelle innerhalb der eingesetzten Rapid-Prototyping-Prozesskette. Mikrowärmeübertrager aus MR 52- und RC-SP-Feedstocks, die aus gesinterten Bauteilen mit Hilfe von Glaslot gefügt wurden, konnten als Prototypen eingesetzt und auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht werden.

Zur Integration der Mikrowärmeübertrager in die Versuchsanlage wurde die Anschlusstechnik erarbeitet. Die Medienzuführung und -abführung im Mikrowärmeübertrager erfolgte über

Aluminiumoxid-Röhrchen, die mittels Glaslot in die Deck- und Bodenplatte eingefügt und keramisiert wurden. Die Adaption der Aluminiumoxid-Röhrchen an die Verschraubungen des Leistungsteststandes wurde über Adapter aus Teflonschlauch und Swagelok-Anschraubverbindungen realisiert. Bei Druckstandsproben wurden mit der Verbindung zwischen Mikrowärmeübertrager, Aluminiumoxid-Röhrchen und Verschraubung 20 bar gehalten. Bei weiterer Druckerhöhung auf 30 bar zeigte sich die Verbindung zwischen Adapter und Aluminiumoxid-Röhrchen als Schwachstelle.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Mikrowärmeübertrager mit einer unterschiedlichen Anzahl von Kanalplatten pro Passage zur Abkühlung von 95°C warmen Wasser bei einem Systemdruck von 8 bar eingesetzt. Dabei wurde im Mikrowärmeübertrager Typ 1 mit zwei Platten pro Passage für einen Kaltwasser-Massenstrom von 12,6 kg/h ein Wärmeübertragerwirkungsgrad von 0,19 erreicht, sowie mit dem zweiten Prototyp mit einer Kanalplatte pro Passage für einen Kaltwasser-Massenstrom von 10,9 kg/h ein Wirkungsgrad von 0,14. Die experimentellen Ergebnisse zeigten die Grenzen für Flüssigphasenanwendungen im Niedertemperaturbereich bei hohen Massenströmen auf. Neben den hohen Massenströmen wirkte sich der fertigungsbedingte dicke Kanalplattenboden zusätzlich negativ auf den Wärmeübertrager-Wirkungsgrad aus. Zuvor berechnete Simulationsergebnisse konnten in Versuchen zur Abkühlung von warmem Wasser bestätigt werden, so dass eine Wirkungsgradsteigerung von 0,16 auf 0,40 mit dem entwickelten Mikrowärmeübertrager durch eine Verringerung der Massenströme realisierbar erscheint. Mit dem vorliegenden Mikrowärmeübertrager Typ 1 wurden Wärmedurchgangskoeffizienten bis 15 kW/m² K erreicht.

In der vorliegenden Arbeit wurden systematisch die materialspezifischen Voraussetzungen zur Herstellung komplexer, mikrofluidischer Keramikbauteile erarbeitet. Aufbauend auf den jetzt vorliegenden praktischen Erfahrungen mit dem entwickelten Mikrowärmeübertrager sollten die aufgezeigten Grenzen in der Aufbau- und Verbindungstechnik weiter verbessert werden. Mikroskop-Aufnahmen vom Querschnitt des eingesetzten Mikrowärmeübertragers zeigten, dass das Glaslot während dem Auftragen oder während der Keramisierung auch in die Mikrokanäle gelangt ist. Das Verlaufen des Fügmaterials führte zu verringerten Kanalhöhen oder dem vollständigen Verlust von Kanälen und damit zu erhöhtem Druckverlust beim Betrieb des Mikrowärmeübertragers sowie zur Verringerung der nutzbaren Wärmeübertragungsfläche. Gegenstand künftiger Untersuchungen sollten weiterführende Arbeiten zur Entwicklung der Fügetechnik mit bereits eingesetzten Fügmaterialien sein. Arbeiten auf der Basis von Siebdruckpaste konnten noch nicht optimiert werden, so dass keine gesinterten Mikrowärmeübertrager ohne Rissbildung erhalten wurden. Dabei sollte eine Beschichtung der zu fügenden Teile künftig auch auf der Siebdruckanlage erarbeitet werden.

Weiterer Entwicklungsbedarf wird auch im Ausbau der eingesetzten Verbindungstechnik gesehen. Die für die Abkühlung von warmem Wasser eingesetzten Adapter aus Teflonschlauch und Swagelok-Anschraubverbindungen eignen sich nicht für Hochtemperaturanwendungen.

7 Literatur

- [1] P. Woias, M. Richter, U. v. Schoenbeck, E. Yacoub-George, H. Wolf, T. Abel, S. Koch: A silicon microreactor for immunological applications, IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology, Springer, Berlin, 1998, 225-232.
- [2] R. Ruprecht, T. Hanemann, V. Piottter, J. Haußelt: Polymer materials for microsystem technologies, Microsystem Technologies 5 (1998), 44-48.
- [3] M. Heckeke, W. K. Schomburg: Review on micro molding of thermoplastic polymers, J. Micromech. Microeng. 14 (2004) R1-R14.
- [4] W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, K. Schubert, H. Martin: Gas to Gas Heat Transfer in Micro Heat Exchangers, Chem. Eng. Proc. 32 (1993) 33-43.
- [5] Th. Richter, W. Ehrfeld, A. Wolf, H. P. Gruber und O. Wörz, Fabrication of Micro-reactor Components by Electro Discharge Machining, IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology, Springer, Berlin, 1998, 158-168.
- [6] G. Wießmeier: Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen, Shaker Verlag, 1997.
- [7] A. Freitag, T.R. Dietrich, R. Scholz: Glass as a Material for Microreaction Technology, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 48-54.
- [8] D. Hülsenberg: Glasses for microsystems technology, Microelectronics Journal 28 (1997), 419-432.
- [9] D. Göhring, R. Knitter: Rapid Manufacturing keramischer Mikroreaktoren, Keramische Zeitschrift 53 (2001) [6], 480-484.
- [10] T. Moritz, R. Lenk, J. Adler: Ceramic Components in a Modular Microreaction System, Ceramic forum international: CFI-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 80 (2003) [9], E47-E48.
- [11] W. Bauer, R. Knitter: Formgebung keramischer Mikrokomponenten, Galvanotechnik 90 (1999) [11], 3122-3130.
- [12] R. Knitter und E. Günther: Entwicklung eines keramischen Mikrowärmetauschers, Werkstoffwoche 96, Stuttgart in: H. Schmidt, R. F. Singer (Ed.) Proc. Symposium 9, Neue Werkstoffkonzepte, DGM-Informationsgesellschaft-Verlag, Frankfurt (1997), S. 221-226.

-
- [13] P. M. Martin, D. W. Matson, W. D. Bennett, D. C. Stewart, C. C. Bonham: Laminated Ceramic Microfluidic Components for Microreactor Applications, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 410-415.
- [14] R. Knitter, D. Göhring, P. Risthaus, J. Haußelt: Microfabrication of ceramic microreactors, *Microsystem Technologies* 7 (2001) 85-90.
- [15] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe: *Microreactors – New Technology for Modern Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [16] K.-P. Jäckel: *Mikroreaktionstechnik – Vision und Realität*; Plenarvortragsskript auf der Achema 2000, Frankfurt.
- [17] V. Hessel, H. Löwe: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 1, *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002) [1-2], 17-30.
- [18] V. Hessel, H. Löwe: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 2, *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002) [3], 185-207.
- [19] V. Hessel, H. Löwe: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 3, *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002) [4], 381-400.
- [20] V. Hessel, H. Löwe, S. Hardt: *Chemical Micro Process Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
- [21] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns: *Chemie in Mikrostruktureaktoren*, *Angew. Chemie* 116 (2004), 410-451.
- [22] E. W. Becker, W. Ehrfeld: Das LIGA-Verfahren – Mikrofertigung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung, *Phys. Bl.* 44 (1988) (6), 166-170.
- [23] T. Schaller, W. Bier, G. Linder, K. Schubert: Mechanische Mikrostrukturierung metallischer Oberflächen. *F&M* 102 (1994) [5-6], 274-278.
- [24] W. Menz, J. Mohr: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Wiley-VCH – Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 1997.
- [25] R. Knitter, D. Göhring, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: Schnelle Fertigung mikrostrukturierter Keramikbauteile, *Keramische Zeitschrift* 51 (1999) [12], 1064-1069.
- [26] A. Gillner, M. Wehner, D. Hellrung, R. Poprawe: Laser Processes for Flexible Manufacturing of Fluidic Micro Reactors, IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: W. Ehrfeld (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 134-137.

- [27] V. Hessel, W. Ehrfeld, H. Freimuth, V. Haverkamp, H. Löwe, Th. Richter, M. Stadel, A. Wolf, Fabrication and Interconnection of Ceramic Microreaction Systems for High Temperature Applications, IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology, Springer, Berlin, 1998, 146-157.
- [28] R. Knitter, E. Günther, C. Odemer, U. Maciejewski: Ceramic microstructures and potential applications, *Microsystems Technologies* 2, (1996) 135-138.
- [29] F. Nöker, E. Beyer: Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik, *Keramische Zeitschrift* 44 (1992) [10], 677-681.
- [30] W. Bauer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: Micropatterning of Ceramics by Slip Pressing, *Ceramics International* 25 (1999), 201-205.
- [31] W. Bauer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: Mikrostrukturierung von keramischen Bauteilen im Wachszentrifugalgussverfahren, *Keramische Zeitschrift* 50 (1998) [6], 411-415.
- [32] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, R. Ruprecht, W. Bauer, V. Piotter und J. Haußelt: Pulverspritzgießen für die Mikrotechnik - Stand und Perspektiven, in: *Pulvermetallurgische Formgebung im Wandel*, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis (Hrsg.), Bd. 15, Hagen 1999, 185-204.
- [33] L. Merz, S. Rath, V. Piotter, R. Ruprecht, J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: Feedstock development for micro powder injection molding, *Microsystem Technologies* 8 (2002), 129-132.
- [34] M. Stadel, H. Freimuth, V. Hessel, M. Lacher: Abformung keramischer Mikrostrukturen durch die LIGA-Technik, *Keramische Zeitschrift* 48 (1996) [12], 1112-1117.
- [35] R. Lenk: Hot Moulding – An Interesting Forming Process, *Ceramic forum international: CFI-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 72 (1995) [10], 636-642.
- [36] D. Heon Lee, B. Derby: Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), 1069-1072.
- [37] M. Greul, R. Lenk: Near-Net-Shape Ceramic and Composite Parts by Multiphase Jet Solidification (MJS), *Proceedings of the 9th CIMTEC – World Ceramic Congress & Forum on New Materials*, Florence, Italy, June 14-19, 1998, in: *Ceramics: Getting into the 2000's – Part C*, Techna Srl, 1999, p. 41-48.
- [38] M. Greulich, M. Greul, T. Pintat: Fast, Functional Prototypes via Multiphase Jet Solidification. *Rapid Prototyping Journal* 1 (1995) [1], 20-25.

- [39] J. G. Heinrich: New Developments in the Solid Freeform Fabrication of Ceramic Components. Ceramic forum international: CFI-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 76 (1999) [5], 29-35.
- [40] Dong Guo, Long-tu Li, Kai Cai, Zhi-lun Gui, Ce-wen Nan: Rapid prototyping of piezoelectric ceramics via selective laser sintering and gelcasting, J. Am. Ceram. Soc., 87 [1] (2004), 17-22.
- [41] C. Hull: Apparatus for the Production of Three-Dimensional Objects by StereoLithography. U. S. Patent 4,575,330,1986.
- [42] <http://www.mathematik.uni-dortmund.de/lisiii/german/forschung.html>
<http://www.bci.uni-dortmund.de/tcb>
- [43] D. Göhring, R. Knitter, P. Risthaus, St. Walter, M. A. Liauw, P. Lebens: Gas-Phase Reactions in Ceramic Microreactors, IMRET 6: 6th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, LA, Topical Conf. Proceedings (2002), 55-60.
- [44] V. Winter und R. Knitter, Al₂O₃ / TiN as a Material for Micro Heaters, Micro Mat, 16.-18. April, Berlin, in: B. Michel, T. Winkler (eds.) Proceedings Micro Materials, ddp goldenbogen, Dresden, (1997) 1015-1017.
- [45] R. Knitter, R. Lurk, M. Rohde, S. Stolz, V. Winter: Heating Concepts for Ceramic Microreactors, in: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 5 (2001), Strasbourg, France, 86-93.
- [46] S. Stolz, W. Bauer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: Screen printed electroconductive ceramics, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), 1087-1090.
- [47] B. Alm, R. Lenk: Formgebung von Mikrobauteilen und Mikrostrukturen aus Keramik, Keramische Zeitschrift 52 (2000) [4], 312-315.
- [48] W. Bauer, R. Knitter, V. Piötter, R. Ruprecht: Pulverspritzgießen keramischer Mikrobauteile – Entwicklungen von Prototypen- und Massenfertigungsverfahren, FZK-Nachrichten, 34 (2002) [2-3], 229-235.
- [49] W. Ehrfeld, Cl. Gärtner, K. Golbig, V. Konrad, R. Hessel, H. Löwe, T. Richter und Ch. Schulz: Fabrication of Components and Systems for Chemical and Biological Microreactors, IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology, Springer, Berlin, 1998, 72-90.

- [50] M. Bayer: Organische Hilfsstoffe zur Herstellung plastischer Keramikmassen für die Spritzguss- und Strangpressformgebung, Technische Keramische Werkstoffe (Hrsg.: Prof. J. Kriegesmann), Kapitel 3.2.3.2., 10. Erg.-Lfg., Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, 1992, 18 S.
- [51] U. Haupt: Spritzgießen von keramischen Werkstoffen, Technische Keramische Werkstoffe (Hrsg.: Prof. J. Kriegesmann), Kapitel 3.4.8.0., 14. Erg.-Lfg., Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, 1993, 14 S.
- [52] L. J. Gauckler: Ingenieurkeramik II: Herstellung von Keramik, Band 2, Kapitel 13: Spritzguss, Vorlesung WS 2000/2001.
- [53] R. Ruprecht, T. Gietzelt, K. Müller, V. Piotter, J. Haußelt: Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics, *Microsystem Technologies* 8 (2002), 351-358.
- [54] I. Peltzman, M. Peltzman: Process, machinery, and tooling for hot molding of ceramics under low pressure, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* N 9-10 (1981), 1006-1010.
- [55] I. Peltzman, M. Peltzman: Improvements in machinery for hot-molding of ceramics under low pressure, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* N 10-12 (1982), 865.
- [56] P. O. Gribovski: SU-Urheberschein 91236, 8.9.1961 (in Russisch).
- [57] R. Lenk: Heißgießen von Keramik, Technische Keramische Werkstoffe (Hrsg.: Prof. J. Kriegesmann), Kapitel 3.4.8.1., 25. Erg.-Lfg., Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, 1995, 25 S.
- [58] R. Lenk: Heißgießen von Keramik, *Das Keramiker-Jahrbuch* 2002, 13-25.
- [59] R. Lenk, B. Alm, C. Richter: Complex Shaped Ceramic Components from Prototype to Small- or Medium-Sized Production Runs, *Powder Injection Technologies, Proceedings of the PIM 98, The International Conference on Powder Injection Molding of Metals and Ceramics, April 27-29, 1998, Penn State College, PA, USA, 415-424.*
- [60] R. Lenk, B. Alm, C. Richter: Keramische Bauteile: Von der Prototypenfertigung zur Kleinserie, *Ceramic forum international: CFI-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 76 (1999) [4], D12-D14.
- [61] R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, J. Haußelt: Manufacturing of Ceramic Micro-components by a Rapid Prototyping Process Chain, *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) [1-2], 49-54.
- [62] R. Lenk, B. Alm, J. Adler, M. Nebelung: DE-Patent 19733698 C1, 17.6.1999.

- [63] R. Lenk, B. Alm, R. Schreiber: Development of Thermoplastic Suspensions for Hot Moulding of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide, Proceedings of the 9th CIMTEC – World Ceramic Congress & Forum on New Materials, Florence, Italy, June 14-19, 1998, in: Ceramics: Getting into the 2000's – Part B, Techna Srl, 1999, p. 503-508.
- [64] M. Weber: Einführung in den Pulverspritzguss, Seminar Pulverspritzguss – Materialien, Verarbeitung, Wirtschaftlichkeit, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, März 1998, Würzburg.
- [65] J. Haußelt: Werkstoffprozesstechnik für Mikrokomponenten, HGF-Forschungsthemen 9 (1998): Material und Technologie, 34-35.
- [66] R. Emilio F. Quevedo Nogueira, A. Campos Bezerra, F. Claudioberto dos Santos, M. Rosimar de Sousa, W. Acchar: Low-Pressure Injection Molding of Alumina Ceramics Using a Carnauba Wax Binder: Preliminary Results, Key Engineering Materials Vols. 189-191 (2001) 67-72.
- [67] F. S. Ortega, R. G. Pileggi, P. Sepulveda, V. C. Pandolfelli: Optimizing Particle Packing in Powder Consolidation, The American Ceramic Society Bulletin, (1999), 106-111.
- [68] G. Y. Onoda, E. G. Liniger: Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset, The American Physical Society: Physical Review Letters 64 (1990) [22], 2727-2730.
- [69] T. Kauly, B. Keren, A. Siegmann, M. Narkis: Highly filled particulate thermoplastic composites, Journal of Materials Science 32 (1997) 693 - 699.
- [70] R. K. McGeary: Mechanical Packing of Spherical Particles, J. Am. Ceram. Soc. 44, (1961), 513 - 522.
- [71] D. J. Cumberland, R. J. Crawford: The Packing of Particles, Elsevier Science Publishers B. V. 1987.
- [72] G. Schramm: Bedingungen für Viskositätsmessungen, Rheology 91 (1991), 24-31.
- [73] G. Schramm: Einführung in Rheologie und Rheometrie, Gebrüder HAAKE GmbH, 1995.
- [74] T. Mezger: Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, Hannover, Vincentz, 2000, ISBN 3-87870-567-0.
- [75] A. Einstein: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann. Phys. 17 (1906), 549-560.

- [76] R. Moreno: Rheology, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN: 0-08-0431526, 8192-8197, 2001.
- [77] J. S. Reed: Principles of Ceramics Processing, A Wiley-Interscience Publication, 1994.
- [78] C. F. Ferraris: Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 104, (1999), 461-478.
- [79] I. M. Krieger, T. Dougherty: A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, Transactions of the Society of Rheology 3 (1959), 137-152.
- [80] L. J. Gauckler: Ingenieurkeramik II: Herstellung von Keramik, Band 2, Kapitel 11: Rheologie, Vorlesung WS 2000/2001.
- [81] W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström: Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 83, (2000), 1557-74.
- [82] D. Quemada: Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, Rheol. Acta 16 (1977), 82-94.
- [83] M. Mooney: The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles, J. Colloid. Sci. 6, (1951), 162-170.
- [84] I. Agote, A. Odriozola, M. Gutierrez, A. Santamaria, J. Quintanilla, P. Coupelle, J. Soares: Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), 2843-2853.
- [85] C. F. Ferraris: Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 104 (1999), 461-478.
- [86] H. Eilers: Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration, Kolloid-Z. 97, (1941), 313-321.
- [87] K. Schubert, W. Bier, J. Brandner, M. Fichtner, C. Franz. G. Linder: Mikrostrukturapparate für die chemische und thermische Verfahrenstechnik, Chemie Ingenieur Technik 70 (1998), 1073.
- [88] G. Veser, S. Chattopadhyay: Intrinsic reactor safety in catalytic microreactors: A case study, AIChE Annual Meeting, Nov 2-8, 2002, Indianapolis, Indiana, USA.
- [89] M. Fichtner, W. Benzinger, K. Hass-Santo, R. Wunsch, K. Schubert: Functional coatings for microstructure reactors and heat exchangers, in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology, Proceedings of IMRET 3, 90-101, Springer-Verlag, Berlin (2000).

- [90] K. Schubert, W. Bier, J. Brandner, M. Fichtner, C. Franz, G. Linder: Realization and Testing of Microstructure Reactors, Micro Heat Exchangers and Micromixers for Industrial Applications in Chemical Engineering, Proceedings of the 2nd International Conference on Microreaction Technology, IMRET 2, New Orleans, LA, USA (1998) 88-95.
- [91] J. Brandner, M. Fichtner, K. Schubert: Electrically heated microstructure heat exchangers and reactors: in: W. Ehrfeld (Ed.) Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology, Proceedings of IMRET 3, 607-616, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [92] J. Brandner, M. Fichtner, U. Schygulla, K. Schubert: Improving the efficiency of micro heat exchangers and reactors, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 244-249.
- [93] A. Wenka, M. Fichtner, K. Schubert: Investigation of the thermal properties of a micro heat exchangers by 3D fluid dynamics simulation, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 256-263.
- [94] J. Brandner: Entwicklung von Mikrostrukturreaktoren zum thermisch instationären Betrieb chemischer Reaktionen, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), Mai 2003.
- [95] K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla, A. Wenka: Microstructure Devices for Applications in Thermal and Chemical Process Engineering, Microscale Thermophysical Engineering 5 (2001), 17-39.
- [96] K. Schubert: Metallische Mikrostrukturapparate – neue Wege in der Verfahrenstechnik, FZK-Nachrichten, 34 (2002) [2-3], 119-128.
- [97] T. Stief: Numerische Untersuchungen des dynamischen Verhaltens von Mikrostrukturen im Hinblick auf die periodische Reaktionsführung, Dissertation, Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen (2001).
- [98] T. Stief: Numerische Untersuchungen zur optimalen Wärmeleitfähigkeit in Mikrowärmeübertragerstrukturen, Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) [12], 1539-1544.
- [99] T. Stief, O.-U. Langer, K. Schubert: Numerical Investigations on Optimal Heat Conductivity in Micro Heat Exchangers, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 314-321.
- [100] E. Marioth, S. Löbbecke, M. Scholz, F. Schnürer, T. Türcke, J. Antes, H.H. Krause, N. Lutz: Investigation of Microfluidics and Heat Transferability Inside a Microreactor Array Made of Glass, in: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 5 (2001), Strasbourg, France, 262-274.

- [101] A. Lohf, W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe: A Standardized Modular Microreactor System, in: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4 (2000), Atlanta, USA, 441-451.
- [102] W. Ehrfeld, H. Löwe, V. Hessel, T. Richter: Anwendungspotentiale für chemische und biologische Mikroreaktoren, Chemie Ingenieur Technik 69 (1997), 934-938.
- [103] C. Franz: Beschreibung des Leistungsprüfstandes für Mikrowärmeübertrager, Berechnungsgrundlagen für die Versuchsauswertung und Referenzversuche mit Wasser als Fluid, Interner Bericht HVT/EA-1, 1997.
- [104] Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hsgb.): VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. VDI Verlag, 8. Auflage, 1997.
- [105] W. Wagner: Wärmeaustauscher: Grundlagen, Aufbau und Funktion thermischer Apparate, 2. Auflage – Würzburg: Vogel, 1999 (Kamprath-Reihe).
- [106] R.K. Shah, A.L. London: Laminar flow forced convection in Ducts, Academic Press 1978.
- [107] W. Kays, A.L. London: Hochleistungswärmeübertrager Akademie Verlag, 1973.
- [108] S. Weiß, K.-E. Militzer, K. Gramlich: Thermische Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig - Stuttgart, 1993.
- [109] V. Heinzl, U. Imke, H. Sauter: Experimentelle und numerische Untersuchungen von Strömungsvorgängen und Wärmetransport in Mikrowärmetauschern, FZK-Nachrichten, 34 [2-3] 2002, 129-136.
- [110] P. Ehrhard, I. Meisel: Strömungs- und Transportprozesse in Mikrokanälen, FZK-Nachrichten, 34 [2-3] 2002, 137-142.
- [111] J.M. Commenge, L. Falk, J.P. Corriou, M. Matlosz: Optimal Design for Flow Uniformity in Microchannel Reactors, MICRO.tec 2000, Proc. Vol. 1, VDE-Verlag Berlin, 2000, 375-379.
- [112] Einführung in die Dispergiertechnologie mit dem Dissolver Dispermat, Innovative Dispergiersysteme, VMA-Getzmann GmbH, 2003.
- [113] Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse, Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität, DIN EN 993-1, 1995.
- [114] Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse, Teil 2: Bestimmung der Dichte, DIN EN 993-2, 1995.

-
- [115] L. Wang, F. Aldinger: Joining of advanced ceramics in green state, *Materials Letters* 54 (2002) 93-97.
- [116] T. Besshi, T. Sato, T. Tanaka, J. Tamatani: Joining of ceramic green bodies and sintering characteristics, *Journal of Materials Processing Technology* 132 (2003) 269-273.
- [117] A. Roosen: New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1993-1996.
- [118] T. Rosqvist, S. Johansson: Soft micromolding and lamination of piezoceramic thick films, *Sensors and Actuators A* 97-98 (2002) 512-519.
- [119] N. H. Menzler, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver: Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtungen, Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, Forschungszentrum Karlsruhe, Deutschland.
- [120] M. Bram, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stöver: Fügen von Komponenten des Mikroreaktors durch Glaslote, Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile, Statuskolloquium am 25. Okt. 2000, Forschungszentrum Karlsruhe, Deutschland.
- [121] N. H. Menzler, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver: Development of a gastight sealing materials for ceramic components, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 445-454.
- [122] K.C. Goretta, F. Gutierrez-Mora, J.J. Picciolo, J.L. Routbort: Joining alumina / zirconia ceramics, *Materials Science and Engineering A* 341 (2003) 158-162.
- [123] S. Stolz: Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten, Dissertation Universität Freiburg, Aug. 2003.
- [124] P. Suri, S. V. Atre, R. M. German, J. P. de Souza: Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock, *Materials Science and Engineering A* 356 (2003) 337-344.
- [125] M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991, 438 S.
- [126] K. Okada, Y. Nagase: Viscosity and Powder Dispersion in Ceramic Injection Molding Mixtures, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33 (2000) 168-173.
- [127] A. Donev, I. Cisse, D. Sachs, E. A. Variano, F. H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato, P. M. Chaikin: Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids, *Science* 303 (2004), 990 - 993.

- [128] C. G. De Kruif, E. M. F. van Iersel, A. Vrij, W. B. Russel: Hard sphere colloidal dispersions: Viscosity as a function of shear rate and volume fraction, *Journal of Chemical Physics*, 83 (1985) 4717 – 4725.
- [129] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser Fachbuchverlag, 5. überarb. Auflage, 2002, 411 S.
- [130] R. G. German: *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1990, 147-179.
- [131] K. Maca, M. Trunec, J. Cihlar: Injection moulding and sintering of ceria ceramics, *Ceramics International* 28 (2002), 337-344.
- [132] M. Attarian, E. Taheri-Nassaj, P. Davami: Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer on the rheological behaviour of alumino-silicate/polyethylene wax suspensions, *Ceramics International* 28 (5) (2002), 507-514.
- [133] M. Trunec, P. Dobsak, J. Cihlar: Effect of powder treatment on injection moulded zirconia ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), 859-866.
- [134] M. J. Edirisinghe, J. R. G. Evans: Properties of ceramic injection moulding formulations, Part 1 – Melt rheology, *Journal of materials science* 22 (1987), 269-277.
- [135] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel: Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), 2081-2092.
- [136] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Springer-Verlag, 1982.
- [137] A. Petzold, J. Ulbricht: *Aluminiumoxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [138] R. G. Munro: Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) [8], 1919-28.
- [139] S. Krug, J. R. G. Evans, J. H. H. ter Maat: Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), 173-181.
- [140] T. Zhang, S. Blackburn, J. Bridgwater: The orientation of binders and particles during ceramic injection moulding, *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997), 101-108.

Anhang A Stoffdaten

Tabelle A1: Stoffdaten für Stickstoff.

Temperatur / °C	500	150
Dichte / (kg/m ³)	0,435	0,8
Kinematische Viskosität / 10 ⁻⁷ (m ² /s)	804,8	293
Spezifische Wärmekapazität / (kJ/kg K)	1,116	1,048
Wärmeleitfähigkeit / 10 ⁻³ (W/m K)	53,68	33,75
Pr	0,7288	0,7168
Re	0,986	2,7

Tabelle A2: Stoffdaten für Wasser bei 1 bar nach [104].

T / °C	ρ / (kg/m ³)	C_p / (kJ/kg K)	λ / (W/m K)	η / 10 ⁻⁶ (kg/m s)	ν / 10 ⁻⁶ (m ² /s)	Pr / -
0	999,84	4,218	0,561	1792,3	1,793	13,48
5	999,97	4,203	0,571	1518,7	1,519	11,19
10	999,70	4,192	0,580	1306,4	1,307	9,443
15	999,10	4,185	0,589	1138,0	1,139	8,082
20	998,21	4,181	0,598	1002,0	1,004	7,001
25	997,05	4,179	0,607	890,45	0,893	6,128
30	995,65	4,177	0,616	797,68	0,801	5,414
35	994,03	4,177	0,623	719,62	0,724	4,823
40	993,22	4,177	0,631	653,25	0,658	4,328
45	990,21	4,178	0,637	596,32	0,602	3,909
50	988,04	4,180	0,644	547,08	0,554	3,553
55	985,69	4,182	0,649	504,19	0,512	3,248
60	983,20	4,184	0,654	466,59	0,475	2,983
65	980,55	4,187	0,659	433,44	0,442	2,754
70	977,77	4,190	0,663	404,06	0,413	2,553
75	974,84	4,193	0,667	377,90	0,388	2,376
80	971,79	4,197	0,670	354,49	0,365	2,221
85	968,61	4,201	0,673	333,48	0,344	2,082
90	965,31	4,206	0,675	314,53	0,326	1,959
95	961,89	4,211	0,677	297,40	0,309	1,849
99,63	958,61	4,216	0,679	282,95	0,295	1,757

Das Interpolationspolynom für die Dichte lautet:

$$\rho = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^3 + a_3 T^4 + a_4 T^5 \quad (\text{Gl. A1})$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0 = 999,801425$$

$$a_1 = 0,0854170638$$

$$a_2 = -0,00958701325$$

$$a_3 = 0,0000964246039$$

$$a_4 = -0,000000795866573$$

$$a_5 = 2,90792048 \cdot 10^{-9}$$

Das Interpolationspolynom für die kinematische Viskosität lautet:

$$\nu = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^3 + a_3 T^4 + a_4 T^5 \quad (\text{Gl. A2})$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0 = 1,78924268$$

$$a_1 = -0,0592571424$$

$$a_2 = 0,00130162524$$

$$a_3 = -0,0000177928561$$

$$a_4 = 0,000000131639728$$

$$a_5 = -3,95737205 \cdot 10^{-10}$$

Das Interpolationspolynom für die spezifische Wärme lautet:

$$c_p = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^3 + a_3 T^4 + a_4 T^5 \quad (\text{Gl. A3})$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0 = 4,21669781$$

$$a_1 = -0,00337038763$$

$$a_2 = 0,000110060037$$

$$a_3 = -0,00000171223962$$

$$a_4 = 0,000000013572058$$

$$a_5 = -4,10173876 \cdot 10^{-11}$$

Das Interpolationspolynom für die Wärmeleitfähigkeit lautet:

$$\lambda = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 \quad (\text{Gl. A4})$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0 = 0,562034754$$

$$a_1 = 0,00212462858$$

$$a_2 = -0,0000131480666$$

$$a_3 = 4,63199391 \cdot 10^{-8}$$

$$a_4 = -1,01421335 \cdot 10^{-10}$$

$$a_5 = -1,85413474 \cdot 10^{-13}$$

Das Interpolationspolynom für die Prandtl-Zahl lautet:

$$\text{Pr} = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 \quad (\text{Gl. A5})$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0 = 13,4151387$$

$$a_1 = -0,498308267$$

$$a_2 = 0,0116288996$$

$$a_3 = -0,00016449001$$

$$a_4 = 0,00000124140843$$

$$a_5 = -3,77806981 \cdot 10^{-9}$$

Anhang B TG- und DSC-Kurven

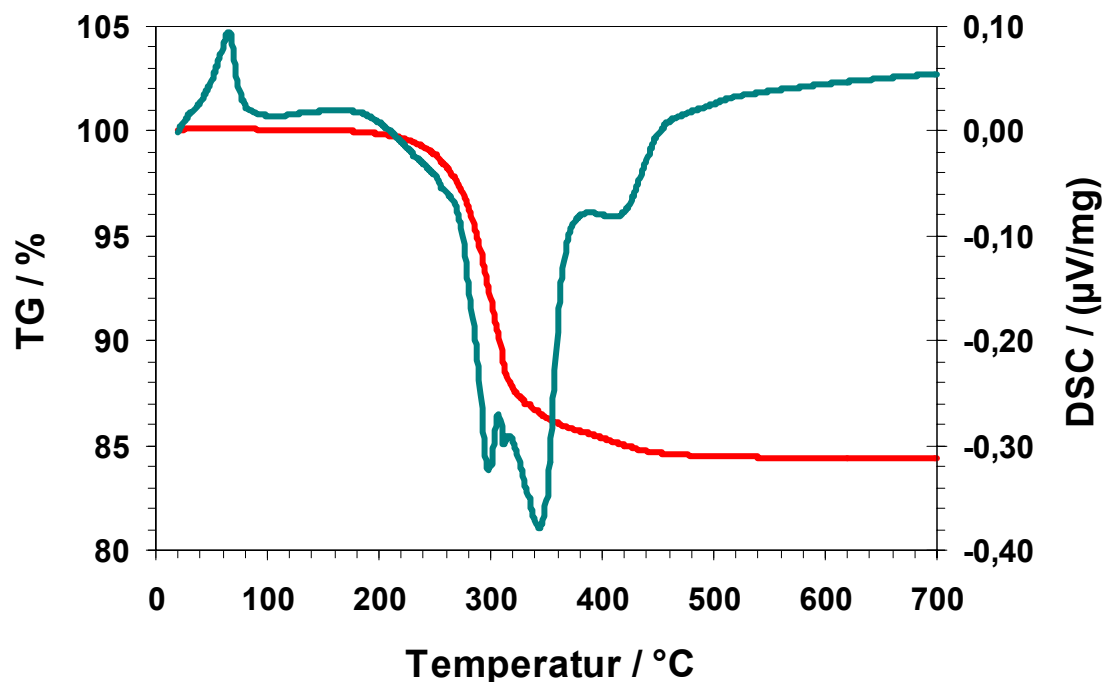


Abb. B1: Siliplast LP65 (25°C / 5,0 (K/min) / 700°C).

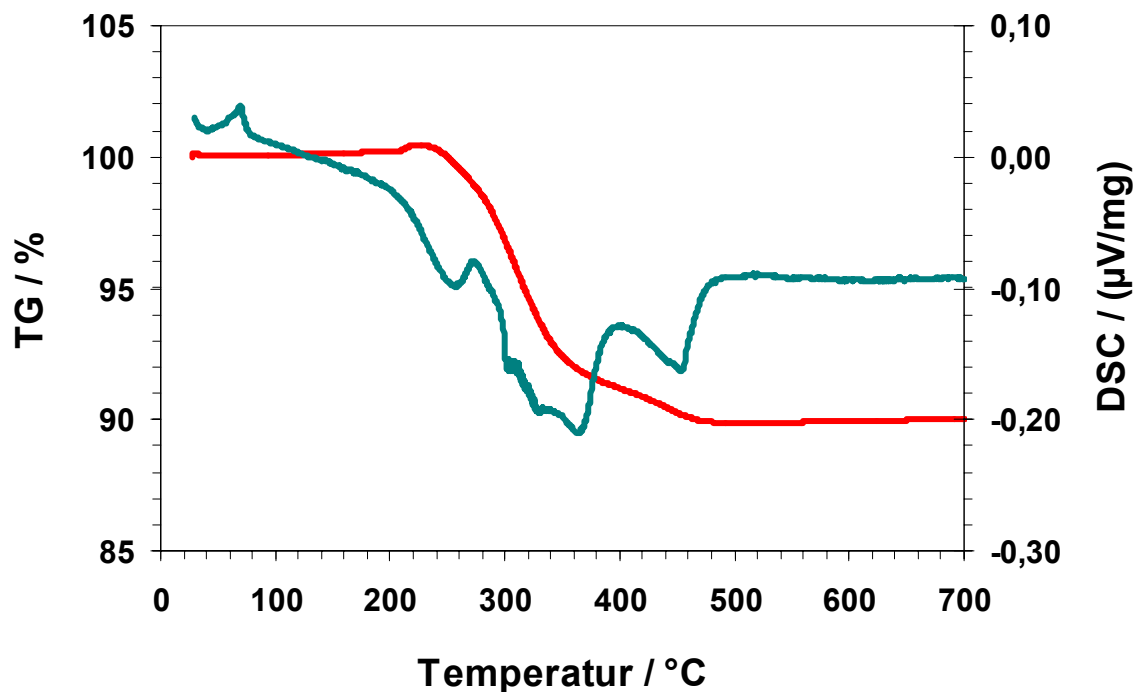


Abb. B2: Brij 72/Paraffin (25°C / 5,0 (K/min) / 700°C).

Anhang C Leistungsdaten Mikrowärmeübertrager

Tabelle A1: Geometrische Daten des Mikrowärmeübertragers Typ 1.

Medium	Passage 1 kaltes Wasser	Passage 2 warmes Wasser
Plattenabmessungen / mm ²	26,7 x 26,7	26,7 x 26,7
Strukturierungsbreite / mm	12,57	12,57
Anzahl der Kanäle pro Platte	17	17
Plattenanzahl	2	2
Anzahl der Kanäle insgesamt	34	34
Kanallänge gesamt / mm	12,52	12,44
Stegbreite / μm	520	520
Raster / μm	770	770
Dicke des Plattenbodens / μm	895	965
Plattendicke / μm	1315	1305
Kanalbreite / μm	250	250
Kanalhöhe / μm	420	340

Tabelle A2: Berechnete Daten des Mikrowärmeübertragers Typ 1.

	Passage 1	Passage 2
benetzter Kanalumfang theor. / μm	1340	1340
benetzter Kanalumfang exp. / μm	1340	1180
Kanalquerschnitt theor. / μm^2	105000	105000
Kanalquerschnitt exp. / μm^2	105000	85000
d_h theor. / μm	313	313
d_h exp. / μm	313	288
innere Oberfläche theor. / mm ²	1140	
innere Oberfläche exp. / mm ²	1070	
wirksame Wärmeaustauschfläche theor. / mm ²	570	
wirksame Wärmeaustauschfläche exp. / mm ²	535	

Tabelle A3: Messwerte und berechnete Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 1.

Messung	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{m}_{Pass\ 1} / (kg/h)$	12,6	20,5	30,0	40,7	50,5	59,9	70,6	80,6
$\dot{m}_{Pass\ 2} / (kg/h)$	12,4	20,9	32,5	41,2	53,5	60,6	70,4	78,8
$T_{ke} / ^\circ C$	11,0	10,7	10,7	10,7	10,7	10,6	10,6	10,6
$T_{ka} / ^\circ C$	26,7	23,9	21,7	19,8	18,7	17,8	17,2	16,7
$T_{we} / ^\circ C$	93,7	95,1	96,1	96,4	96,6	96,7	96,9	97,0
$T_{wa} / ^\circ C$	75,8	80,9	84,6	85,9	87,5	88,0	88,7	89,4
$\vartheta_m / ^\circ C$	65,9	70,7	74,2	75,9	77,4	78,1	78,9	79,5
p_{ke} / bar	7,9	7,9	7,8	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7
p_{ka} / bar	7,8	7,6	7,3	6,8	6,2	5,7	4,9	4,0
$\Delta p_{expPass\ 1} / bar$	0,1	0,3	0,6	1,0	1,6	2,1	2,8	3,7
$\Delta p_{thPass\ 1} / bar$	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
p_{we} / bar	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	7,9	7,9
p_{wa} / bar	7,8	7,5	6,7	6,0	4,7	3,9	2,5	1,1
$\Delta p_{expPass\ 2} / bar$	0,2	0,5	1,3	2,0	3,3	4,1	5,4	6,8
$\Delta p_{thPass\ 2} / bar$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0
ε	0,19	0,16	0,13	0,11	0,09	0,08	0,08	0,07

Tabelle A4: Berechnete Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 1.

Messung	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{m}_{\text{Pass 1}} / (\text{kg/h})$	12,6	20,5	30,0	40,7	50,5	59,9	70,6	80,6
$\dot{m}_{\text{Pass 2}} / (\text{kg/h})$	12,4	20,9	32,5	41,2	53,5	60,6	70,4	78,8
$\dot{Q}_{\text{Pass 1}} / \text{kW}$	0,23	0,31	0,38	0,43	0,47	0,50	0,54	0,57
$\dot{Q}_{\text{Pass 2}} / \text{kW}$	0,26	0,35	0,43	0,51	0,57	0,62	0,67	0,70
Leistung _{mittel} / kW	0,25	0,33	0,41	0,47	0,52	0,56	0,60	0,64
$k_{\text{exp}} / (\text{kW/m}^2 \text{K})$	7,0	8,7	10,3	11,6	12,6	13,4	14,3	15,0
$k_{\text{th}} / (\text{kW/m}^2 \text{K})$	5,3	6,1	7,7	8,7	9,6	10,1	10,6	11,0
$\text{Re}_{\text{Pass 1}} / -$	298	466	664	876	1072	1257	1468	1665
$\text{Re}_{\text{Pass 2}} / -$	1026	1792	2848	3646	4778	5435	6343	7123
$\text{Pr}_{\text{Pass 1}} / -$	7,2	7,5	7,8	8,0	8,1	8,3	8,3	8,4
$\text{Pr}_{\text{Pass 2}} / -$	2,1	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9
$\text{Nu}_{\text{Pass 1}} / -$	6,3	7,4	8,5	9,6	10,4	11,1	11,8	12,5
$\text{Nu}_{\text{Pass 2}} / -$	6,6	8,0	14,8	19,7	26,1	29,6	34,2	38,0
$\alpha_{\text{Pass 1}} / (\text{kW/m}^2 \text{K})$	12,0	14,1	16,2	18,1	19,6	20,9	22,3	23,5
$\alpha_{\text{Pass 2}} / (\text{kW/m}^2 \text{K})$	14,2	17,2	31,7	42,3	56,1	63,6	73,5	81,7
$w_{\text{Pass 1}} / (\text{m/s})$	1,0	1,6	2,3	3,2	3,9	4,7	5,5	6,3
$w_{\text{Pass 2}} / (\text{m/s})$	1,2	2,1	3,2	4,1	5,3	6,0	7,0	7,9
$\tau_{\text{Pass 1}} / \text{ms}$	12,77	7,85	5,35	3,95	3,18	2,68	2,28	2,00
$\tau_{\text{Pass 2}} / \text{ms}$	10,09	5,97	3,85	3,03	2,33	2,06	1,77	1,58
$\eta_{\text{Pass 1}} / 10^{-6} (\text{Ns/m}^2)$	1030,1	1071,9	1103,7	1132,0	1149,1	1162,5	1172,7	1180,6
$\eta_{\text{Pass 2}} / 10^{-6} (\text{Ns/m}^2)$	335,4	323,7	315,7	313,0	310,0	308,9	307,4	306,2
$T_{\text{mittel Pass 1}} / ^\circ\text{C}$	18,8	17,3	16,2	15,2	14,7	14,2	13,9	13,7
$T_{\text{mittel Pass 2}} / ^\circ\text{C}$	84,7	88,0	90,4	91,1	92,1	92,4	92,8	93,2

Tabelle A5: Geometrische Daten des Mikrowärmeübertragers Typ 2.

Medium	Passage 1 kaltes Wasser	Passage 2 warmes Wasser
Plattenabmessungen / mm ²	26,7 x 26,7	26,7 x 26,7
Strukturierungsbreite / mm	12,73	12,73
Anzahl der Kanäle pro Platte	17	17
Plattenanzahl	1	1
Anzahl der Kanäle insgesamt	17	17
Kanallänge gesamt / mm	12,58	12,58
Stegbreite / μm	530	530
Raster / μm	780	780
Dicke des Plattenbodens / μm	1370	1435
Plattendicke / μm	1600	1600
Kanalbreite / μm	250	250
Kanalhöhe / μm	230	165

Tabelle A6: Berechnete Daten des Mikrowärmeübertragers Typ 2.

	Passage 1	Passage 2
benetzter Kanalumfang theor. / μm	960	960
benetzter Kanalumfang exp. / μm	960	830
Kanalquerschnitt theor. / μm ²	57500	57500
Kanalquerschnitt exp. / μm ²	57500	41250
d _h theor. / μm	240	240
d _h exp. / μm	240	199
innere Oberfläche theor. / mm ²	411	
innere Oberfläche exp. / mm ²	383	
wirksame Wärmeaustauschfläche theor. / mm ²	205	
wirksame Wärmeaustauschfläche exp. / mm ²	191	

Tabelle A7: Messwerte und berechnete Leistungsdaten des Mikrowärmeübertragers Typ 2.

Messung	1	2
$\dot{m}_{\text{Pass 1}} / (\text{kg/h})$	10,9	17,8
$\dot{m}_{\text{Pass 2}} / (\text{kg/h})$	12,3	17,3
$T_{\text{ke}} / ^\circ\text{C}$	9,2	8,8
$T_{\text{ka}} / ^\circ\text{C}$	21,1	17,2
$T_{\text{we}} / ^\circ\text{C}$	94,5	94,6
$T_{\text{wa}} / ^\circ\text{C}$	83,1	84,5
$\vartheta_{\text{m}} / ^\circ\text{C}$	73,7	76,5
$p_{\text{ke}} / \text{bar}$	8,0	8,0
$p_{\text{ka}} / \text{bar}$	5,9	2,7
$\Delta p_{\text{expPass 1}} / \text{bar}$	2,1	5,3
$\Delta p_{\text{thPass 1}} / \text{bar}$	0,4	0,7
$p_{\text{we}} / \text{bar}$	8,0	8,0
$p_{\text{wa}} / \text{bar}$	4,3	1,0
$\Delta p_{\text{expPass 2}} / \text{bar}$	3,7	7,0
$\Delta p_{\text{thPass 2}} / \text{bar}$	0,7	1,3
ε	0,14	0,10
$Q_{\text{Pass 1}} / \text{kW}$	0,15	0,17
$Q_{\text{Pass 2}} / \text{kW}$	0,16	0,20
Leistung _{mittel} / kW	0,16	0,19
$k_{\text{exp}} / (\text{kW/m}^2\text{K})$	11,4	13,0
$Re_{\text{Pass 1}} / -$	653	1012
$Re_{\text{Pass 2}} / -$	3045	4334
$w_{\text{Pass 1}} / (\text{m/s})$	3,1	5,1
$w_{\text{Pass 2}} / (\text{m/s})$	5,1	7,1
$\tau_{\text{Pass 1}} / \text{ms}$	4,06	2,49
$\tau_{\text{Pass 2}} / \text{ms}$	2,49	1,77
$T_{\text{mittel Pass 1}} / ^\circ\text{C}$	15,2	13,0
$T_{\text{mittel Pass 2}} / ^\circ\text{C}$	88,8	89,6

Anhang D Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Fläche
A _{Kanal}	m ²	Kanalfläche
A _{wirk}	m ²	wirksame Wärmedurchgangsfläche
b	m	Kanalbreite
c _p	J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität
Δp	Pa	Druckverlust
ΔT	K	Temperaturdifferenz
d _h	m	hydrodynamischer Durchmesser
D, $\dot{\chi}$	s ⁻¹	Schergeschwindigkeit, Scherrate
E _a	J/mol	Aktivierungsenergie
G [`]	Pa	Speichermodul
G ^{``}	Pa	Verlustmodul
h	m	Kanalhöhe
k	W/(m ² K)	Wärmedurchgangskoeffizient
K		Konsistenzfaktor
l	m	Kanallänge
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
n		Anzahl der Kanäle
n		Fließindex
Nu		Nusselt-Zahl
p	Pa	Druck
p _{ka}	Pa	Austrittsdruck kalte Passage
p _{wa}	Pa	Austrittsdruck warme Passage
p _{ke}	Pa	Eintrittsdruck kalte Passage
p _{we}	Pa	Eintrittsdruck warme Passage
Pr		Prandtl-Zahl
\dot{Q}	W	mittlere übertragene Leistung
R	J/(kg K)	Gaskonstante
Re		Reynolds-Zahl
R ²		Bestimmtheitsmaß
s	m	Kanalplattenboden

t	s	Zeit
T	°C, K	Temperatur
T_{ka}	°C	Austrittstemperatur kalte Passage
T_{wa}	°C	Austrittstemperatur warme Passage
T_{ke}	°C	Eintrittstemperatur kalte Passage
T_{we}	°C	Eintrittstemperatur warme Passage
T_m	°C	mittlere Temperatur
U_{Kanal}	m	Kanalumfang
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
w	m/s	mittlere Kanalgeschwindigkeit
z		Anzahl der Kanalplatten pro Passage

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient
α_1	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient kalte Seite
α_2	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient warme Seite
χ	%	Deformation
$\Delta\vartheta_m$		wirksamer Temperaturabstand
ε		Wirkungsgrad
φ		Korrekturfaktor für rechteckige Kanalquerschnitte
ϕ	%	Volumenfeststoffgehalt
ϕ_{krit}	%	kritischer Volumenfeststoffgehalt
η	Pa s	dynamische Viskosität
η	Pa s	Feedstock-Viskosität
η_r		relative Viskosität
[η]		intrinsische Viskosität
λ	W/m K	Wärmeleitfähigkeit
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ϑ_m	°C	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Verweilzeit
τ	Pa	Schubspannung
τ_0	Pa	Fließgrenze

Indizes

a	Austritt
e	Eintritt
exp	experimentell
k	kalt
krit	kritisch
theor	theoretisch
Vol	volumetrisch
w	warm