



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 7529

**Thermoplastische  
Formgebung endgestalttreu  
reaktionsbindender  
Oxidkeramiken**

**N. Schlechtriemen**

**Institut für Materialforschung**

**März 2010**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7529

**Thermoplastische Formgebung  
endgestalttreu reaktionsbindender  
Oxidkeramiken**

**Nadja Schlechtriemen**

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und  
Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie  
Freiberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2010

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:0005-075299

Thermoplastische Formgebung  
endgestalttreu reaktionsbindender Oxidkeramiken

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (FH) Nadja Schlechtriemen  
geboren am 14.02.1977 in Wissen (Sieg)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Cristos Aneziris, Freiberg  
Prof. Dr.-Ing. Gernot Klein, Höhr-Grenzhausen

Tag der Verleihung: 12. März 2010



---

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützung von folgenden Personen erhalten:

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Nadja Schlechtriemen



---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Forschungszentrum Karlsruhe im Institut für Materialforschung III erstellt wurde, wird die Verwendbarkeit von reaktionsgebundenen Oxidkeramiken im Dreistoffsystem von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  für die Formgebung von komplexen Bauteilen mit Hilfe des Niederdruckspritzgießens untersucht. Die reaktionsgebundenen Oxidkeramiken basieren auf den intermetallischen Verbindungen  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{Si}$  und  $\text{ZrSi}_2$ , deren Volumenzunahme durch Oxidation deutlich höher ist als bei reinen Metallen und die hierdurch eine vollständige Kompensation der Sinterschwindung ermöglichen.

Berechnungen zeigen, dass für die schwindungskompensierte Sinterung dieser intermetallischen Verbindungen Feststoffgehalte zwischen 47 und 71 Vol.% notwendig sind; die Zugabe von metalloxidischen Komponenten erhöht den notwendigen Feststoffanteil zur Erreichung der Schwindungskompensation dementsprechend. Der Feststoffanteil ist neben dem Bindemittel bzw. dem Dispergator von elementarer Bedeutung für die Verarbeitbarkeit einer thermoplastisch formbaren Masse. Des Weiteren spielen in diesem Zusammenhang die Partikelgröße, die Breite der Partikelgrößenverteilung und die Partikelmorphologie eine entscheidende Rolle.

Durch gezielte Variationen der Pulverzusammensetzung, der Pulvermorphologie und des Pulveroberflächencharakters werden Niederdruckspritzgießmassen auf Basis von  $\text{ZrAl}_3$  und  $\text{ZrSi}_2$  hergestellt und deren rheologisches Verhalten in Verbindung mit deren Verarbeitbarkeit untersucht. Es werden Korrelationen zwischen Fließverhalten und Verarbeitbarkeit und den mechanischen Eigenschaften der hergestellten gesinterten Formkörper aufgestellt. Ebenso erfolgt eine genaue Betrachtung der Einflussparameter der Formgebung auf die Form- und Dimensionstreu keramischer replizierter Mikrostrukturen.

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommen Untersuchungen können bestätigen, dass die thermoplastischen Massen der reaktionssinternden Oxidkeramiken eine effiziente endgestalttreue (Net shape) Formgebung über das Niederdruckspritzgießen zulassen und somit eine form- und dimensionstreue Replikation von keramischen Mikrostrukturen unter vollständiger Kompensation der Sinterschwindung ermöglichen.

Die biaxiale Biegefestigkeit niederdruckspritzgegossener  $\text{ZrSiO}_4$ -Keramiken als auch die Dreipunktbiegefestigkeit erreichen Werte um die 300 MPa. Hierbei werden die mechanischen Eigenschaften und der ermittelte Weibull-Modul im Wesentlichen durch den Feststoffanteil der Massen bestimmt. Der Feststoffanteil hat einen entscheidenden Einfluss auf die Rheologie der thermoplastischen Masse und somit auch auf die Defektverteilung im Probekörper. Des Weiteren ist ein deutlicher Einfluss der Formgebungsmethode auf die Defektverteilung und somit auf die Weibull-Parameter ersichtlich. Durch eine Miniaturisierung der Dreipunktbiegeproben kommt es zu einer Verschiebung der Verhältnisse zwischen Oberflächendefekten und Volumendefekten. Miniaturisierte Probekörper erreichten eine um etwa 40 % höhere Festigkeit. Für diese miniaturisierten Proben wurden gemäß der Weibull Theorie ohne den limitierenden Einfluss der Oberflächendefekte höhere Festigkeiten erwartet.

---

## Abstract

The aim of this thesis, which was carried out at Forschungszentrum Karlsruhe in the Institute for Materials Research III, was to prove the application of reaction-bonded oxide ceramics of the ternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  for low-pressure injection moulding. These ceramics are based on the intermetallic compounds  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{Si}$  and  $\text{ZrSi}_2$ . Because of their comparatively high increase in volume due to oxidation, they allow a complete compensation of sintering shrinkage.

Calculations revealed that powder contents of 47-71 vol.% are required to achieve zero shrinkage. However, any addition of metal oxides increases the required powder content.

Besides the binder and the dispersant, the powder content is of high importance for the rheology of a feedstock for low-pressure injection moulding. Furthermore the particle size, the particle size distribution and the morphology of the particles are playing a decisive role.

Different feedstocks based on  $\text{ZrAl}_3$  and  $\text{ZrSi}_2$  were prepared by variation of the composition, the morphology and the surface character of the powders. The rheological behaviour was investigated. Correlations between rheology and mechanical properties of the produced ceramic samples were identified. The influence of the rheology and the shaping method were assessed by comparing the accuracy of sintered microparts.

It was proven, that low-pressure injection moulding of the reaction-bonded oxide ceramics enables net-shape fabrication of ceramic microparts in a very efficient and accurate way under complete compensation of sintering shrinkage.

The bending strength of low-pressure injection moulded  $\text{ZrSiO}_4$ -ceramics are about 300 MPa, proven under biaxial load as well as in the three point bending test. The mechanical properties and the Weibull modulus are significantly affected by the powder content. The powder content has a crucial influence on the rheology and furthermore on the distribution of defects. In addition, there is an obvious influence of the shaping method on the distribution of defects and on the Weibull parameters. Due to the miniaturisation of the test specimens for the three point bending test there is a shift in the ratio of surface-flaws to volume-defects. Miniaturized specimens show a 40 % higher three point bending strength than macro specimens. However, even higher values had been expected according to Weibull theory without the limiting influence of surface defects.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung in die Themenstellung	1
1.2 Zielsetzung	5
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Reaktionsformungsprozesse	7
2.1.1 Reaktionssintern und Reaktionsbinden	7
2.1.2 Reaktionsgebundene Net shape Keramiken	8
2.2 Thermoplastische Formgebung	13
2.2.1 Niederdruckspritzgießen	13
2.2.2 Rheologie	18
2.2.3 Entbinderung	24
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>27</b>
3.1 Überblick über das Gesamtverfahren	27
3.2 Entwicklung von thermoplastischen Massen	29
3.2.1 Verwendete Edukte und deren Konditionierung	29
3.2.2 Herstellung von Pulvermischungen	30
3.2.3 Massenaufbereitung	31
3.3 Formgebung	38
3.3.1 Urformherstellung	38
3.3.2 Herstellung der Negativformen	38
3.3.3 Heißgießen	39
3.3.4 Niederdruckspritzgießen	40
3.4 Entbinderung	43
3.4.1 Thermisches Entbindern	43
3.4.2 Chemisches Entbindern	43
3.5 Reaktionsbinden/Reaktionssintern	43
3.6 Charakterisierungsmethoden	45
3.6.1 Physikalisch-chemische Methoden	45
3.6.2 Prüfung der mechanischen Eigenschaften	50
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1 Berechnungen zum Sinterschwund	55
4.2 Pulvercharakterisierung	58
4.2.1 Intermetallische Verbindungen	58

---

4.2.2 Morphologie und Packungsverhalten der metalloxidischen Pulver	62
4.2.3 Pulvermischungen	65
4.3 Entwicklung von thermoplastisch formbaren Massen für reaktionsgebundene Net shape Oxidkeramiken	74
4.3.1 Rheologie thermoplastischer, $ZrSi_2$ -basierter Massen	74
4.3.2 Rheologie thermoplastischer, $ZrAl_3$ -basierter Massen	92
4.4 Abformung	95
4.4.1 Laborinjektionsanlage	95
4.4.2 Niederdruckspritzgießanlage Goceram	97
4.5 Entbinderung	99
4.5.1 Thermische Entbinderung	99
4.5.2 Chemische Entbinderung	102
4.6 Werkstoffeigenschaften der gesinterten Keramiken	106
4.6.1 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur	106
4.6.2 Mechanische Eigenschaften	112
4.6.3 Vergleich von Mikro- und Makrofestigkeit	115
4.7 Form- und Dimensionstreue	117
<b>5 Diskussion</b>	<b>125</b>
5.1 Pulverzusammensetzung	125
5.1.1 Kompensation der Sinterschwindung	125
5.1.2 Edukte	125
5.1.3 Pulver- und Gefügeeigenschaften	127
5.1.4 Fazit	129
5.2 Rheologie	131
5.2.1 Bindemittelkonzept	131
5.2.2 Einfluss der Aufbereitung	131
5.2.3 Einfluss des Dispergators	133
5.2.4 Heißgießmassenstabilität	135
5.3 Heißgießmassen für reaktionsgebundene Keramiken	137
5.3.1 Entbinderung	137
5.3.2 $ZrAl_3$ -basierte Zusammensetzungen	139
5.3.3 $ZrSi_2$ -basierte Zusammensetzungen	142
5.3.4 Einfluss der Miniaturisierung auf die mechanischen Eigenschaften	152
5.4 Einfluss der Formgebung auf die keramischen Eigenschaften	155
5.4.1 Mechanische Eigenschaften	156
5.4.2 Form- und Dimensionstreue	158
<b>6 Schlussfolgerung</b>	<b>163</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>169</b>

---

<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>203</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen und Beiträge</b>	<b>215</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>219</b>
<b>Danksagung</b>	<b>221</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung in die Themenstellung

Bei der Herstellung von keramischen Bauteilen stellen die Kosten für die Nachbearbeitung im gesinterten Zustand häufig einen Großteil der Gesamtfertigungskosten dar. Notwendig sind diese Nachbearbeitungsschritte unter anderem um bestimmte Oberflächenqualitäten zu erzeugen. Ein nicht unerheblicher Teil entfällt jedoch auf die Nachbearbeitung zur Einhaltung der Maßtoleranzen. Mit abnehmender Bauteilgröße werden solche Nachbearbeitungsschritte technisch immer aufwendiger, wenn sie nicht sogar im Fall von keramischen Mikrokomponenten nahezu unmöglich durchzuführen sind. Eine Möglichkeit, die Maßhaltigkeit in der keramischen Fertigung zu verbessern und somit unter anderem auch den hohen Nachbearbeitungskosten zu begegnen, ist den Gesamtprozess der keramischen Fertigung, von der Auswahl der Edukte bis hin zum letztendlichen Sinterprozess, exakt zu erfassen, zu kontrollieren und somit möglichst reproduzierbar zu gestalten. Durch eine hohe Reproduzierbarkeit des Gesamtprozesses kann die Schwindungstoleranz ( $\Delta s$ ) deutlich reduziert werden. Neben der Reduktion der Schwindungstoleranz kann laut Greil [GRE99] durch eine Reduktion der Gesamtschwindung  $s$  eine Erhöhung der Maßhaltigkeit durch Reduktion der Gesamttoleranz ( $\alpha_1$ ) gemäß Gleichung 1.1 erreicht werden.

$$\alpha_1 = 2\Delta l \Delta s = 2s l_{\text{grün}} \Delta s$$

*Gleichung 1.1*

Darin bedeuten:

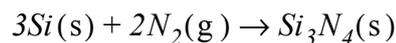
- $\Delta l$ : lineare Längenänderung in Folge der Sinterung =  $l_{\text{sinter}} - l_{\text{grün}}$
- $l_{\text{grün}}$ : Länge im Grünzustand
- $l_{\text{sinter}}$ : Länge gesintert
- $s$ : Sinterschwindung

Die Sinterschwindung eines geformten und verdichteten Pulverhaufwerkes kann z.B. mit Hilfe von Infiltrationsprozessen minimiert werden, indem eine schmelzflüssige Phase in das Porenvolumen des Formlings vollkommen infiltriert wird und dieses ausfüllt. Eine weitere Maßnahme zur Verbesserung der Maßhaltigkeit stellt das so genannte Reaktionsbinden dar. Unter dem Begriff „Reaktionsbinden“ werden Konsolidierungsprozesse zusammengefasst, bei denen ein Pulverhaufwerk aus metallischen, nicht-metallisch anorganischen oder polymeren Ausgangskomponenten unter unmittelbarer Mitwirkung einer Mehrkomponentenreaktion und unter Beibehaltung ihrer Form konsolidieren

[KRI02]. Das Infiltrationsverfahren sowie das Reaktionsbinden können drucklos als auch unter der Beaufschlagung von Druck erfolgen.

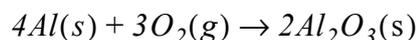
Das reaktionsgebundene Siliziumcarbid (RBSC = reaction bonded silicon carbide) stellt ein Produkt beider Verfahrensprinzipien dar. Hierbei entsteht in einer Flüssigphasenreaktion innerhalb eines vorverdichteten Formlings aus Kohlenstoff, der mit geschmolzenem Silizium infiltriert wird, ein keramisches Gefüge, das aus der kristallinen SiC-Phase und einer Matrix aus Silizium besteht. Der Formling kann ggf. schon Bestandteile von (primärem) SiC beinhalten. Das während des Prozesses aus Kohlenstoff und Silizium gebildete Siliziumcarbid wird auch als sekundäres SiC bezeichnet.

Bei Reaktionsbindungsprozessen ohne Flüssigphaseninfiltration werden meist metallische Ausgangspulver verwendet. Diese ermöglichen eine Reduzierung der Sinterschwindung, weil sie unter einer Massen- und Volumenvergrößerung mit der Gasphase reagieren. Der Formling sintert abschließend zu einem keramischen Gefüge. Typische Reaktionsbindungsprozesse finden in nitrierender oder oxidierender Atmosphäre statt. Die Keramiken, die hierbei entstehen, sind unter den Namen RBSN (reaction bonded silicon nitride) [PIG93, ZIE87] und RBAO (reaction bonded alumina oxide) [CLA89, WU93] bekannt.



Die Nitridierung von Silizium zu Siliziumnitrid ( $Si_3N_4$ ) gemäß der oben aufgeführten Reaktionsgleichung ist mit einer Volumenzunahme von 22 % verbunden. Reaktionsgebundenes Siliziumnitrid weist in etwa eine Porosität von 20 % auf, die wiederum zu Einbußen bei der mechanischen Festigkeit führt. Im SRBSN (sintered reaction bonded silicon nitride)-Verfahren können durch die Zugabe von Sinteradditiven wie z.B.  $Al_2O_3$  und  $Y_2O_3$  in Kombination mit Gasdrucksintern unter erhöhtem Stickstoffdruck relative Dichten von 99,0 % [KLE87, KLE89, ZHU04] und Biegefestigkeiten von 730 MPa erzielt werden [KLE87]. Hierbei erfährt die Keramik eine lineare Sinterschwindung von bis zu 5 % [ZIE87]. Die Restporosität des SRBSN kann durch eine heißisostatische Nachverdichtung vollständig eliminiert werden. In diesem Fall spricht man dann von HIPS-RBSN (hot isostatic pressed sintered reaction bonded silicon nitride).

Wird hingegen Aluminiumpulver zu  $Al_2O_3$  gemäß der unten dargestellten Reaktionsgleichung oxidiert, nimmt das Volumen um 28 % zu.



Aufgrund der materialbedingten Grenzen der Volumenzunahme kann auch mit diesen Verfahren die Sinterschwindung nur reduziert aber nicht vollständig kompensiert werden. Zudem werden bei dem klassischen RBAO-Verfahren in der Regel keine Formteile aus 100 %-igem Aluminiumpulver verwendet. Üblich ist die Verwendung von Mischungen aus  $Al_2O_3$  und Al, wodurch die Volumenzunahme in Folge der Oxidation erniedrigt wird.

Im Gegensatz zu dem RBSN- und RBAO-Verfahren basieren die im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Net shape Oxidkeramiken nicht auf metallischen Pulvern sondern auf intermetallischen Verbindungen. Diese oxidieren während der thermischen Prozessführung unter deutlich größerer Volumenzunahme, so dass es möglich ist die Sinterschwindung vollständig zu kompensieren und keramische Grünlinge ohne Aufmaß Net shape zu fertigen [HEN98]. Die Oxidationskinetik der hierzu verwendeten intermetallischen Verbindungen wurde eingehend von Geßwein [GES06c, GES09] untersucht.

Bislang entwickelte und erprobte Methoden, um diese reaktionsgebundenen Net shape Keramiken im Mikromaßstab zu strukturieren, sind neben dem Prägeverfahren das Mikrofräsen verdichteter Grünkörper sowie die elektrophoretische Abscheidung keramischer Grünkörper aus der Suspension [PFR08]. Das Prägeverfahren und die elektrophoretische Abscheidung lassen nur Replikationen im eingeschränkten Aspektverhältnis zu. Des Weiteren ist die Replikation von Bauteilen mit Unterschnitten mit diesen Verfahren nicht umzusetzen.

Das Mikrofräsen hingegen lässt eine höhere Bauteilkomplexität zu. Mikrostrukturen mit 400 µm Kantenlänge und einer Höhe von 1000 µm sind problemlos umsetzbar [RIT06]. Ebenso konnte die Kompensierung der Sinterschwindung bei den lichtmikroskopischen Vermessungen gefräster Mikrozahnräder bestätigt werden. Allerdings sind abtragende Formgebungsverfahren in der Regel mit einem relativ hohen Materialverlust behaftet, welcher somit unnötig die Bauteilkosten erhöht.

Mittlerweile existieren verschiedenste Verfahren und Methoden, um keramische Mikrokomponenten herstellen zu können [EVA08, JAN08, LEW00, MAS09, MOR05, RIT05, SIG00, SU08]. Prinzipiell unterscheiden sich die Verfahren im Wesentlichen darin, ob es aufbauende oder abtragende Verfahren sind. Jedoch kann auch hierbei die Komplexität des Bauteils durch das jeweilige Formgebungsverfahren beschränkt sein. Besonders für die Herstellung komplex geformter Bauteile und Strukturen haben sich plastische Formgebungsverfahren wie das Spritzgießen und spezielle Weiterentwicklungen der Extrusionstechnologie wie z.B. das SFF (solid free form fabrication)-Verfahren durchgesetzt [BAU04, FLE03, HEN90, LEW06, LIU02, SOY05]. Sie ermöglichen es auch diffizile keramische Bauteile schnell und reproduzierbar herzustellen. Hierbei zeichnet sich vor allem die Spritzgießtechnologie durch einen vergleichsweise hohen Leistungsdurchsatz aus. Bei dieser Technologie werden eine Reihe verschiedener Untergruppen [EVA08, FAN89, MAS09, RID03] unterschieden, die sich in der Art ihres Bindemittels (wässrig, kurz- und/oder langkettige Polymere, thermoplastisch oder polymerisierend), in der spezifischen Bauweise der Anlagen und Negativformen sowie in ihren Prozessparametern wie Temperatur, Druck und Druckregelung unterscheiden.

In der Hochdruckspritzgießtechnik werden vorwiegend längerkettige, thermoplastische Polymere als Bindemittel verwendet. Aufgrund der angewandten hohen Drücke und Temperaturen sind teilweise aufwendige Metallformen zur Formgebung notwendig, die den Hochdruckspritzguß erst bei hohen Stückzahlen wirtschaftlich werden lassen. Ebenso ist die Flexibilität dieses Formgebungsverfahrens aufgrund des kostenintensiven Formenbaus äußerst eingeschränkt. Dies hat jedoch zur Folge, dass konstruktive Änderungen in der Bauteilgeometrie nicht schnell umgesetzt werden können.

Seit den 1970-er Jahren wurde besonders für die Automobilindustrie die Herstellung von komplexen Bauteilen mittels Hochdruckspritzguß reaktionsgebundener Materialien zur Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC-Keramiken getestet [ENG77, MAN78, WHA77, WIL78].

Ein im Vergleich zum Hochdruckspritzguß wesentlich wirtschaftlicheres und flexibleres Verfahren ist das Niederdruckspritzgießen [LEN95a]. Hierbei werden niedrugschmelzende Paraffine als Bindemittel verwendet. Aufgrund der niedrigeren Prozesstemperaturen und -drücke können auch Silikonkautschukformen verwendet werden [BAU01]. Der hierdurch deutlich niedrigere Kosten- und Zeitaufwand für die Formenherstellung ermöglicht ein schnelles Re-Design des Bauteils. Somit eignen sich die drucklose Formgebung mittels Heißgießen und das Niederdruckspritzgießen besonders für die Rapid-Prototyping-Fertigung [BAU01, KNI01, KNI03a]. Neben der breiten Palette potentiell verarbeitbarer Materialien machen die hohe Replikationsgenauigkeit und Detailtreue dieses Formgebungsverfahrens besonders attraktiv [BAR02, BAU05a, BAU05b].

Auch in der Niederdruckspritzgießtechnologie gab es schon Versuche, die Vorteile der teilweisen Schwindungskompensation mit denen dieses äußerst flexiblen Formgebungsverfahrens zu vereinen. So konnte Kosmac [KOS97] die Herstellung von mit SiC-Plättchen verstärkten reaktionsgebundenem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mittels Niederdruckspritzgießen erfolgreich umsetzen. Durch das Formgebungsverfahren konnte er unabhängig vom Injektionsdruck (0,5 und 0,7 MPa) eine Ausrichtung von 80-85 % aller SiC-Plättchen parallel zur Injektionsrichtung erreichen. Die entbinderten und anschließend kaltisostatisch nachverdichteten Bauteile konnten auf eine Gründichte von 70 % verdichtet werden; jedoch weisen diese immer noch eine lineare Sinterschwindung von mehr als 3-% auf. Ebenso konnte mit der Herstellung niederdruckspritzgegossener reaktionsgebundener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken die Sinterschwindung teilweise kompensiert werden [SAJ97]. Hierbei wurden jedoch Inhomogenitäten wie Poren und Dichtegradienten in den gesinterten Keramiken beobachtet, die bei trockengepressten Formkörpern so nicht zu beobachten waren und der thermoplastischen Formgebung bzw. dem Entbindern zu geschrieben wurden. Diese Inhomogenitäten wirkten sich jedoch nicht festigkeitsmindernd aus und reduzierten den Weibull-Modul nur leicht.

Die Herstellung von dichtgesinterten keramischen Net shape Mikrokomponenten ist nach wie vor von hohem Interesse. Erst kürzlich wurden für das RBAO-Verfahren die bislang einzig bekannten Ergebnisse veröffentlicht, bei dem die Net shape Herstellung wirklich gelungen ist. So konnte Kim [KIM09] mit Hilfe des Gießens von Aluminiumschlickern mit Feststoffgehalten  $> 80 \text{ Vol.}\%$  und einem abschließendem Reaktionssinterprozesse dicht gesinterte Mikroverzahnungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herstellen.

## 1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Zusammensetzungen der reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken auf die Formgebung mittels der Niederdruckspritzgießtechnologie oder dem Heißgießen anzupassen, so dass am Ende der Arbeit mit Hilfe von thermoplastisch formbaren Massen schwindungskompensiert gesinterte keramische Bauteile hergestellt werden können. Für thermoplastisch formbare Massen aus nicht-schwindungsfrei sinternenden Keramiken kann das Fließverhalten unter anderem über den Pulveranteil in mehr oder weniger freien Grenzen beeinflusst werden. Für das schwindungskompensierte Sintern der reaktionsgebundenen Net shape Keramiken ist jedoch ein bestimmter Pulveranteil zwingend notwendig. Eine besondere Fragestellung wird somit den rheologischen Eigenschaften der thermoplastischen Massen zukommen. Die Untersuchungen werden sich zunächst auf die Zusammensetzungen der Pulvermischungen konzentrieren, über deren Variation gezielt das Schwindungsverhalten, aber auch das Pulverpackungsverhalten und somit letztendlich die Rheologie der thermoplastisch formbaren Massen beeinflusst werden kann. Hierfür soll vor allem die Eignung von für die Niederdruckspritzgießtechnologie kommerziell erhältlicher Bindemittelmischungen geprüft werden.

Neben dem rheologischen Verhalten sind die Verarbeitbarkeit der Massen sowie der Einfluss der Formgebungsmethode auf die mechanischen Eigenschaften der keramischen Bauteile von hohem Interesse und soll an unterschiedlichen Zusammensetzungen getestet werden. Der Einfluss der Bauteilgröße auf die mechanischen Biegefestigkeiten von miniaturisierten Prüfkörpern wird ebenfalls berücksichtigt. Abschließend soll die Replikationstreue, das Schwindungsverhalten und schließlich die Form- und Dimensionstreue nach erfolgter Entbinderung und Sinterung die Eignung der thermoplastisch abgeformten, reaktionsgebundenen Net shape Keramiken für die Verwendung in der Mikrotechnik verifiziert werden.



# 2 Grundlagen

## 2.1 Reaktionsformungsprozesse

### 2.1.1 Reaktionssintern und Reaktionsbinden

In der Literatur werden verschiedene Begriffe verwendet, um die thermisch aktivierten Konsolidierungsmechanismen zu beschreiben, die letztendlich ein gemeinsames Ziel verfolgen: die Reduzierung bzw. vollständige Kompensierung der meist unerwünschten Sinterschwindung.

So spricht Haggerty [HAG91] in seinem Beitrag zum Reaktionssintern im Speziellen von Reaktionsformungsprozessen und unterscheidet dabei das Reaktionssintern, das Reaktionsbinden und die Verbrennungssynthese. Unter diesen so genannten Reaktionsformungsprozessen werden im Besonderen folgende Verfahren aufgeführt:

- CVD (chemical vapour deposition)-, CVI (chemical vapour infiltration)-Verfahren
- Austauschreaktionsverfahren
- Dimox (direct metal oxidation)-Verfahren
- Keramisierung präkeramischer Polymere
- RBSN (reaction bonded silicon nitride)-Verfahren
- RBAO (reaction bonded aluminum oxide)-Verfahren
- SHS (self-propagating high-temperature synthesis)-Verfahren

Neben der reduzierten Sinterschwindung und der Möglichkeit der Near Net shape Formgebung haben Reaktionsformungsprozesse im Vergleich zu konventionellen Herstellungsverfahren den Vorteil reduzierter Prozesstemperaturen. Aufgrund der Verwendung synthetischer Rohstoffe mit hoher Reinheit haben die hergestellten Keramiken oftmals bessere mechanische Eigenschaften und/oder ein verbessertes Hochtemperaturverhalten als ihre konventionell hergestellten Verwandten. Letztendlich wird durch das Entfallen bzw. die Reduzierung der Nachbearbeitung im gesinterten Zustand die Anzahl der durch die Bearbeitung induzierten Defekte reduziert. Die weiteren Ausführungen beziehen sich auf die klassischen Reaktionsbindungsprozesse, wie sie beim RBAO-Verfahren existieren.

Beim klassischen RBAO-Prozess werden etwa 30-60 Vol.% metallisches Aluminiumpulver mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemischt und durch Pressformgebung in Form gebracht. Das enthaltene Aluminiumpulver verformt sich dabei duktil und nimmt somit zum einen die Funktion eines Presshilfsmittels ein. Zum anderen stabilisiert das Aluminium den Grünling, die da-

durch Grünlingsfestigkeiten von 20-50 MPa erreichen können [HLA96]. Der anschließende Reaktionssinterprozess findet unter oxidierender Atmosphäre statt, wobei das Aluminium durch die Oxidation eine Volumenvergrößerung von 28 % durchläuft. Bei der abschließenden Sinterung der Keramiken erfahren diese eine lineare Sinterschwindung von etwa 15 % und erreichen circa 95% ihrer theoretischen Dichte [CLA89, WU93]. Anhand dieses Beispiels wird klar, dass eine eindeutige Unterscheidung zwischen Reaktionsbindungs- und Reaktionssinterprozess schwer fällt. Durch die Zugabe von  $ZrO_2$  können die mechanischen Eigenschaften der Keramiken verbessert werden [CLA89, ZHA96]. So konnte zum Beispiel von Holz [HOL94] eine Festigkeitssteigerung von 370 auf 775 MPa durch die Zugabe von 30,2 Vol.% teilstabilisiertem  $ZrO_2$  erreicht werden; durch eine heißisostatische Nachverdichtung konnten diese Keramiken auf 99 % der theoretischen Dichte verdichtet werden und erreichten dadurch sogar 4-Punktbiegefestigkeiten von 1150 MPa. Der linearen Sinterschwindung im klassischen RBAO-Prozess von etwa 15 % kann man jedoch auch mit Hilfe der Flüssigphaseninfiltration mit Aluminium begegnen [WU91].

Derby [DER94] hat in seinem Beitrag „Reaction Bonding of Ceramic by Gas-Metal Reactions“ die Zusammenhänge zwischen Metallpulveranteil, relativer Gründichte und Massenzunahme der metallischen Phase durch Oxidation anschaulich grafisch dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass zur Erreichung der vollkommenen Schwindungskompensation bei technisch relativ einfach realisierbaren Gründichten von etwa 60 % eine relative Volumenzunahme durch Oxidation von > 60 % notwendig ist. Diese Annahme gilt nur für Formkörper aus 100 % des reaktiven Materials. Jede Verringerung des Anteils der reaktiven Komponenten führt zur Erhöhung der notwendigen Gründichte. Betrachtet man dieses Diagramm für die relative Volumenzunahme von 28 % des Aluminiums in Folge der Oxidation so zeigt sich, dass beinahe 80 % der theoretischen Dichte im Grünzustand erreicht werden muss, um die Sinterschwindung durch die vorangegangene Gasphasenreaktion kompensieren zu können. Dies konnte für das RBAO-Verfahren erstmalig und bislang einzig mit Hilfe der Schlickergießtechnik erreicht werden [KIM09].

### 2.1.2 Reaktionsgebundene Net shape Keramiken

#### *Beschreibung der Stoffsysteme*

Im Vergleich zum RBSN- und RBAO-Prozess werden bei der Herstellung der im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten, reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken intermetallische Verbindungen verwendet. Hierdurch kommt es während der Oxidation im Vergleich zu reinen Metallen zu einer höheren Volumenzunahme [HEN98]. Dadurch ist es möglich, den Reaktionssinterprozess dieser Keramiken so zu steuern, dass die Sinterschwindung vollständig kompensiert und die keramischen Bauteile im Grünzustand Net shape gefertigt werden können. Die resultierenden Keramiken finden sich im Dreistoffsystem von  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  wieder und liegen dort vorwiegend in dem von den Zusammensetzungspunkten der intermetallischen Verbindungen  $Zr_2Si$ ,  $ZrSi_2$  und  $ZrAl_3$  aufgespannten Feld (grau schraffiert dargestellte Dreiecksfläche in Abbildung 2.1). Die

binären Mischungen der intermetallischen Pulver erstrecken sich hierbei über die Ausscheidungsfelder von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullit- $\text{ZrO}_2$ , Mullit-Zirkon- $\text{ZrO}_2$  und Mullit- $\text{SiO}_2$ -Zirkon.

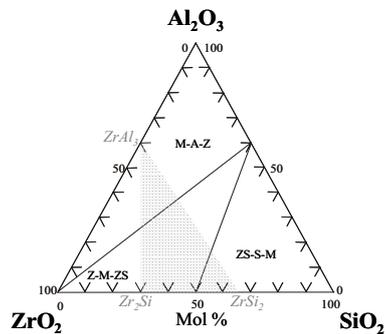
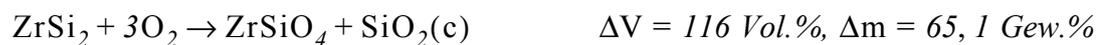


Abbildung 2.1: Ternäres System von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  [ODN98]. Das grau schraffierte Feld markiert die durch die Mischungen der intermetallischen Ausgangssubstanzen  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ZrSi}_2$  und  $\text{Zr}_2\text{Si}$  theoretisch herstellbaren Zusammensetzungen [GES05].

Die folgenden Reaktionsgleichungen geben unter anderem die mit der jeweiligen Oxidationsreaktion verbundene Volumen- und Massenänderungen<sup>1</sup> wieder.



Darin bedeuten:

t: tetragonal

c: Cristobalit

Somit resultieren letztendlich nach erfolgtem Reaktionssinterprozess, abhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen, Keramiken unterschiedlicher Gefügezusammensetzung und somit auch unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften. Während die reaktionsgebundenen, zirkonbasierten Keramiken am Rand des Ausscheidungsfeldes Mullit- $\text{SiO}_2$ -Zirkon ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus Cristobalit und Zirkon [BIN02a] bilden, weisen die Zusammensetzungen im Ausscheidungsfeld  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullit- $\text{ZrO}_2$  ein dreiphasiges Gefüge auf [GES06a]. Die Zugabe von Sinteradditiven, wie z.B. insbesondere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zu den zirkonbasierten Keramiken führt zu einer Destabilisierung der Cristobalitphase und anstelle dessen bildet sich eine amorphe Glasphase. Die nun vorherrschende Matrix aus circa 80 Vol.% kristalliner Zirkonphase und etwa 20 Vol.% amorpher Glasphase weist biaxiale Biegefestigkeiten von etwa 340 MPa auf [SCH06]. Im Vergleich dazu haben die dreiphasigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullit- $\text{ZrO}_2$ -Keramiken u.a. aufgrund der tetragonal-teilstabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Phase deutlich höhere Biegefe-

1. Die detaillierte Berechnung für  $\Delta V$  und  $\Delta m$  ist anhand eines Beispiels im Anhang A aufgeführt.

stigkeit von über 600 MPa [GES06a]. Die Oxidation der mit 3 Mol.%  $Y_2O_3$ -dotierten intermetallischen Verbindung  $ZrAl_3$  führt zu einer zweiphasigen Keramik, bestehend aus  $Al_2O_3$  und tetragonal-teilstabilisiertem  $ZrO_2$ . An dieser Keramik wurden mit 780 MPa die höchsten Biegefestigkeiten im Vergleich zu den oben erwähnten Zusammensetzungen gemessen. Jedoch wies diese reaktionsgebundene ZTA-Keramik aufgrund der durch die Trocken-Pressformgebung nicht erreichbaren notwendigen Gründichte  $> 70\%$  eine lineare Schwindung von 5% auf [GES05].

### ***Betrachtungen zum Sinterschwund***

Das Maß der Sinterschwindung einer Keramik kann über die Packungsdichte der Partikel im Grünzustand beeinflusst werden. Die notwendige Packungsdichte zur Erreichung der vollständigen Schwindungskompensation wird von der Massenzunahme durch die Oxidation der Ausgangspulvermischung und der resultierenden Sinterdichte bestimmt.

Bei den reaktionsgebundenen Net shape Keramiken im ternären System  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  ist es aufgrund der volumenvergrößernden Oxidationsreaktion der intermetallischen Ausgangssubstanzen möglich, die Sinterschwindung gezielt zu steuern und bei Bedarf auch vollständig zu kompensieren. Die relative Volumenänderung der Zusammensetzungen lässt sich gemäß Gleichung 2.1 [BIN02a] berechnen.

$$\Delta \tilde{V} = 1 + \left( \sum_{i=1}^k \tilde{m}_i \Delta \tilde{m}_i \right) \frac{\rho_{grün}}{\rho_{sinter}} - 1$$

*Gleichung 2.1*

Darin bedeuten:

- $\Delta \tilde{V}$ : relative Volumenänderung
- $\Delta \tilde{m}_i$ : relative Masse der Einzelkomponente
- $\tilde{m}_i$ : relativer Massenanteil der Einzelkomponente
- $\rho_{grün}$ : Gründichte in  $g/cm^3$
- $\rho_{sinter}$ : Sinterdichte in  $g/cm^3$

Für trocken gepresste Grünlinge dieser Keramiken bedeutet dies, dass die zur Erreichung der Schwindungsfreiheit notwendige Gründichte nach Gleichung 2.2 berechnet werden kann.

$$\rho_{grün} = \frac{\rho_{sinter}}{(1 + \Delta \tilde{m}_i)}$$

*Gleichung 2.2*

Analog zu der Berechnung der notwendigen Gründichte für trocken gepresste Grünkörper wird der notwendige Volumenanteil für  $\Delta V = 0$  in einer Suspension oder plastisch formbaren Masse mit Hilfe der Gleichung 2.3 [BIN02b] berechnet.

$$\tilde{V}_P = \frac{\rho_{sinter} \sum_{i=1}^k \frac{\tilde{m}_i}{\rho_i}}{\sum_{i=1}^k \tilde{m}_i (1 + \Delta\tilde{m}_i)}$$

Gleichung 2.3

Darin bedeuten:

$\tilde{V}_P$ : relativer Volumenanteil Pulver  
 $\rho_i$ : Dichte der Einzelkomponente in g/cm<sup>3</sup>

Sowohl die relative Massenänderung der Einzelkomponenten als auch die Sinterdichte der resultierenden Keramik gehen hier nach wie vor mit in die Berechnung ein. Jedoch ist im Vergleich zur Gleichung 2.2 bei der Berechnung des notwendigen Feststoffgehaltes der thermoplastischen Masse die Bindemittelbeschaffenheit zunächst irrelevant und wird erst bei der Berechnung der Versatzeinwaagen berücksichtigt. Die für die Berechnungen verwendeten Materialkennwerte sind im Anhang A 1 aufgeführt.

### **Reaktionsbindungsprozess**

Im Allgemeinen kann man den Reaktionsbindungsprozess der Net shape Oxidkeramiken in folgende Bereiche unterscheiden:

- I. Im unteren Temperaturbereich bis etwa 500 °C erfolgt der thermische Ausbrand der organischen Hilfsmittel, wie z. B. Bindemittel, Presshilfsmittel oder Dispergatoren.
- II. Der Beginn der Gasphasenreaktion der reaktiven Bestandteile dieser Keramiken ist im Wesentlichen abhängig von den verwendeten reaktiven Edukten und deren Kornfeinheit. Die Oxidation kann demnach schon knapp unterhalb von 300 °C starten und ist in der Regel bei 1300 °C abgeschlossen. In diesem Bereich erfolgt die Massen- und Volumenzunahme, deren Umfang letztendlich für die Reduktion bzw. Kompensation der Sinterschwindung verantwortlich ist.
- III. Der Reaktionsprozess als solcher kann ein- oder mehrstufig erfolgen, indem die Produkte der Gasphasenreaktion die letztendliche Zusammensetzung bilden oder, wie im Fall eines zweistufigen Reaktionsprozesses, die Produkte der Gasphasenreaktion nur Zwischenstufen darstellen und miteinander innerhalb von Phasenbildungsprozessen die letztendliche keramische Phase und/oder Phasenbestandteil bilden.
- IV. Der abschließende Bereich des Reaktionsbindungsprozesses bildet die Sinterung des keramischen Formteils mit der damit verbundenen Sinterschwindung.

Die einzelnen Bereiche des Reaktionsbindungsprozesses sind nicht strikt voneinander getrennt, sondern können sich überlappen. Demnach gestaltet sich die thermische Prozessführung entsprechend komplex und das Sinterprogramm zeichnet sich in der Aufheizphase durch eine Reihe unterschiedlicher Heizraten und eventueller Haltezeiten aus.

Da der Oxidationsprozess unter anderem von der Diffusion der Gasphase in den kompaktierten Formkörper abhängt [GES06c], muss sichergestellt sein, dass der Formkörper solange gasdurchlässig bleibt, bis auch die inneren Bereiche des Formkörpers oxidiert sind. Eine verfrühte Sinterung der schon oxidierten Außenbereiche behindert die Sauerstoffdiffusion ins Formkörperinnere und ein unvollständig abgelaufener Reaktionsprozess ist die Folge. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bei der Oxidation des intermetallischen  $ZrAl_3$  aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit sehr hohe Temperaturen im Inneren des Formkörpers entwickelt werden, die den Oxidationsprozess zum einen stark beschleunigen können und zum anderen die schon oxidierten Bereiche zum verfrühten Sintern bewegen können [GES09]. Geringe Beimengungen von  $ZrSi_2$  bewirken hier eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit und somit eine einfachere Prozessführung.

## 2.2 Thermoplastische Formgebung

### 2.2.1 Niederdruckspritzgießen

Die thermoplastische Formgebung von keramischen Werkstoffen mit dem Niederdruckspritzgießverfahren bzw. dem Heißgießen wurde etwa Mitte des 20-ten Jahrhunderts von Gibrovski erfunden [LEN95b]. Beim Niederdruckspritzguß von Keramiken wird eine thermoplastische, fließfähige Masse unter einer geringen Druckbeaufschlagung in eine Metallform [LEN95a] oder in eine Silikonform [BAU01] gespritzt. Im Vergleich zum Hochdruckspritzguß werden hier niedrugschmelzendere Binder wie Wachse bzw. Paraffine verwendet, die es ermöglichen, bei gemäßigteren Drücken und Temperaturen zu arbeiten. Als Folge der reduzierten Viskosität der thermoplastischen Massen und der gemäßigteren Abformparameter kommt es zur geringeren Abrasion der Formenwerkstoffe. Abgewandelte Formen dieses Verfahrens unterscheiden sich geringfügig hinsichtlich der Prozessparameter und der verwendeten Formenwerkstoffe. Ihnen ist jedoch immer gemein, dass die zu verarbeitenden Massen bei Temperaturen von 60-100 °C einen fließfähigen Gießschlicker bilden, der drucklos oder mit einer geringen Druckbeaufschlagung von 0,2- 5 MPa [LEN95a] verarbeitet werden kann.

Insgesamt sind die Stückkosten beim Niederdruckspritzgießen deutlich niedriger als beim Hochdruckspritzguß. Die Near Net shape replizierten Bauteile weisen eine hohe Detailtreue und Oberflächengüte auf [BAU01, KNI01, KNI03a], weswegen hier ebenso aufwendige Nachbearbeitungsschritte entfallen können. Zusammenfassend zeichnet sich das Niederdruckspritzgießen durch folgende Vorteile aus:

- hohe Abformgenauigkeit und Oberflächengüte
- geringe Material- und Aufbereitungskosten
- Möglichkeit der Verwendung von Silikonkautschuk als Formenwerkstoff
- sehr flexibel
- nahezu keine Nachbearbeitungskosten

Vor allem die Verwendung von Silikonkautschuk als Formenwerkstoff macht dieses Formgebungsverfahren kostengünstig und flexibel, da entsprechende Metallformen je nach Komplexität entsprechend aufwendig hergestellt werden müssen. Ein weiterer Vorteil des Silikonkautschuks ist seine hohe Flexibilität, die es unter anderem auch ermöglicht, Bauteile mit verhältnismäßig hohen Aspektverhältnissen oder leichten Unterschnitten sicher zu entformen. Ebenso bietet sich die Möglichkeit des schnellen Re-Designs von Prototypen über CAD (computer aided design) und in Kombination mit entsprechenden Urform-Herstellungungsverfahren [BAU01, KNI01, KNI03]. Die breite Materialpalette, die sich mit hierdurch verarbeiten lässt, ist zudem äußerst positiv zu beurteilen [BAR02, BAU05a, BAU05b].

### **Bindemittel**

An die Bindemittel in der Spritzgießtechnologie werden verschiedene Anforderungen gestellt, die weit über die bloße Stabilisierungsfunktion des geformten Grünlings hinausgehen. Das Bindemittel muss vor allem in der Lage sein, die angestrebte Viskosität des Partikel-Bindemittelgemisches erfüllen zu können, so dass die Formfüllung vollständig und defektfrei erfolgt. Des Weiteren sollte das Bindemittel ein thermisches Zersetzungsverhalten zeigen, dass es ermöglicht, die Formlinge zu entbindern, ohne dass es hierbei zu Beschädigungen, zum Verzug oder sogar Zerstörung des geformten Bauteils kommt.

Die in der Niederdruckspritzgießtechnologie verwendeten Bindemittel sind langkettige Polymere in Form von niedrigschmelzenden Thermoplasten wie Paraffine und Wachse. Der Begriff Wachse [ROE95] ist eine phänomenologische bzw. warenkundliche Bezeichnung für eine Reihe natürlicher und synthetischer Stoffe, die sich unter anderem durch folgende physikalischen Eigenschaften auszeichnen. Schon wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes von teilweise ab 40 °C sind Wachse sehr niederviskos und nicht fadenziehend. Ihre Konsistenz und Löslichkeit ist stark temperaturabhängig. Je nach Beschaffenheit sind manche Wachse schon bei 20 °C knetbar. Da sie praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind, verbrennen sie rückstandsfrei unter rußender Flamme. Sie sind grob- bis feinkristallin und können in Folge dessen durchscheinend bis opak wirken.

Wachse unterteilt man in natürliche, chemisch modifizierte und synthetische Wachse, wobei sich die natürlichen Wachse in pflanzliche, tierische, mineralische und petrochemische Wachse unterscheiden. Zu der Untergruppe der petrochemischen Wachse gehören die Paraffine, bei denen es sich um ein Gemisch aus gereinigten, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen handelt. Sie sind geschmack-, geruchs- und farblos und unter anderem in Ether und Chloroform löslich.

### **Konditionierung der Pulvereigenschaften durch oberflächenaktive Substanzen**

Generell ist, um ein Partikelhaufwerk mit geringem Energieaufwand in eine Fließbewegung überführen zu können, neben der Füllung des Porenvolumens mit Bindemittel eine interpartikuläre Bindemittelschicht notwendig, die die interpartikulär anziehenden van der Waals Kräfte überwindet und gleichzeitig als Gleitschicht der Partikel untereinander dient.

Die interpartikulären van der Waals Kräfte werden von den dielektrischen Hochfrequenzeigenschaften der Partikel, wie ihrem Brechungsindex ( $n_i$ ) und ihren Absorptionsfrequenzen im ultravioletten Wellenlängenbereich, bestimmt [HOR90]. Nach Horn kann in erster Näherung die Hamaker-Konstante ( $A_{123}$ ) zweier Partikel 1 und 2, die durch ein umgebendes Medium 3 getrennt werden, mit der Gleichung 2.4 berechnet werden, wenn sie die gleiche Relaxationsfrequenz  $\omega_0$  im ultravioletten Bereich besitzen.

$$A_{123} = \frac{3kT}{2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(n_1^2 - n_2^2) \cdot (n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2 + 2b^2 m^2) \cdot (n_2^2 + n_3^2 + 2b^2 m^2)}$$

Gleichung 2.4

hierbei ist:

$$b = \frac{2\pi kT}{h\omega_0}$$

- k: Boltzmannkonstante
- T: Temperatur
- h: Plank'sche Konstante dividiert durch  $2\pi$
- $n_i$ : spezifischer Brechungsindex vom Material i

Für realistischere Berechnungen, in denen berücksichtigt wird, dass die Relaxationsfrequenzen  $\omega_0$  der Stoffe unterschiedlich sind, wird die Berechnung entsprechend komplizierter. In erster Näherung lässt sich doch anhand der Gleichung 2.4 erkennen, dass die interpartikulären van der Waals Kräfte von den Brechungsindizes der Partikel bzw. dem Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängen. Durch Anpassung der Indizes untereinander und im Besonderen durch das Angleichen der dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Mediums an die dielektrischen Eigenschaften eines der beiden Materialien können die interpartikulären Anziehungskräfte deutlich reduziert werden. Ist  $n_1 > n_2 > n_3$  kommt es zum Vorzeichenwechsel und somit zur interpartikulären Abstoßung.

Durch die Verwendung geeigneter oberflächenaktiver Substanzen (so genannter surfactants), die in der Lage sind an die Partikeloberfläche zu adsorbieren, kann die van der Waals'sche Anziehungskraft der Partikel untereinander, z.B. in einer Suspension, reduziert werden. Insbesondere eignen sich hierfür Stoffe, deren Brechungsindex zwischen dem des Partikels und dem des Lösungsmittels liegt. Die Schichtdicke der adsorbierten Monolagen der oberflächenaktiven Substanz hindert die Partikel zudem daran, sich auf den Abstand zueinander zu nähern, in dem die van der Waals'schen Anziehungskräfte am stärksten sind. Dieser Effekt wird sterische Stabilisation genannt.

Den in der Heißgießtechnologie verwendeten oberflächenaktiven Substanzen oder auch Dispergatoren kommt neben der Reduzierung der interpartikulären van der Waals Kräfte vor allem eine vermittelnde Aufgabe zwischen den polaren Partikel und dem unpolaren Lösungsmittel zu. Hierfür haben die Dispergatoren meist einen amphiphilen Charakter. Das heißt die verwendeten Moleküle besitzen sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Ende. Das hydrophile Ende koppelt an die polare, meist mit OH-Gruppen besetzte Partikeloberfläche an, während das hydrophobe Ende den Partikel, bei angemessener Dosierung, für das unpolare Bindemittel ebenfalls unpolar erscheinen lässt.

Bei der Herstellung von thermoplastischen Massen kann die Zugabe der oberflächenaktiven Substanzen auf unterschiedliche Weise erfolgen. Entscheidend für die resultierenden Fließeigenschaften ist es, ob der grenzflächenaktive Stoff letztendlich chemisorbiert oder physisorbiert ist, ob das verwendete Pulver feucht oder trocken ist [NOV97]. Für eine chemisorbierte Ankopplung der oberflächenaktiven Moleküle an die Partikeloberfläche sind die oberflächlichen Hydroxylgruppen der Partikel unerlässlich, um eine kovalente Bindung an die Partikeloberfläche zu erreichen [WOL89]. Somit werden die oberflächenaktiven Moleküle an kalzinierten Oberflächen überwiegend nur über van der

Waals Kräfte physiosorbiert. Eine sterische Stabilisation kann auch direkt durch die Zugabe von geeigneten amphiphilen Dispergatoren in das Bindemittel erfolgen. Hierbei findet eine Ankopplung des oberflächenaktiven Stoffes durch Wasserstoffbrückenbindung statt [LIN89]. Als geeignet haben sich hier eine Vielzahl organischer Verbindungen erwiesen, deren letztendliche Eignung als Dispergiermedium von dem sauren, amphoteren oder basischen Oberflächencharakter des Pulvers abhängt.

So wirken z.B. Fettsäureamine und Alkylsuccinimide viskositätserniedrigender in SiC-Heißgießmassen als einfache Fettsäuren, da sie oberflächlich chemisorbieren [LEN00]. Für Zirkoniumoxidheißgießmassen hat sich bei einem Vergleich der Dispergatoren Stearinsäure, Ölsäure und 12-Hydroxystearinsäure die letztgenannte am Effektivsten erwiesen [LIU99]. Dahingegen wurde für Heißgießmassen aus Aluminiumoxid in einem ähnlichen Vergleich dieser drei Dispergatoren die Verwendung von Stearinsäure als äußerst effektiv bestimmt [TSE00]. Insbesondere hat sich in diesem und in weiteren Versuchen gezeigt, dass aufgrund des ausgeprägten hydrophilen Charakters des Aluminiumoxids die Zugabe des Dispergators Stearinsäure in den geschmolzenen Wachs nur eine äußerst instabile Verbindung zwischen Partikel und Dispergator aufbaut, die durch Feuchtigkeit leicht destabilisiert werden kann [NOV00, NOV04]. Die rheologischen Eigenschaften können sich in Folge der Destabilisierung dramatisch ändern und schließlich denen einer dispergatorfreien Masse ähneln.

Generell führt die Ankopplung der oberflächenaktiven Substanz in einem gesonderten, vorgelagerten Prozessschritt zu einem stabileren Verbund zwischen Molekül und Partikel. Einen solchen Prozessschritt stellt die so genannte Silanisierung dar. Hierbei wird die Chemisorbtion von Silanen an die Pulverpartikeloberfläche erreicht, indem das Silanmolekül mit den OH-Gruppen der Partikeloberfläche unter Abspaltung seiner reaktiven Gruppen stabile kovalente Sauerstoffbrückenbindungen ausbildet.

Die Viskosität von thermoplastischen Massen oder Suspensionen kann hierdurch signifikant erniedrigt bzw. deren Feststoffgehalt deutlich erhöht werden [UHL08, DUC97]. Langkettige Moleküle haben sich hierbei oftmals effektiver als kurzkettige Moleküle erwiesen, da sie abhängig von ihrem Polymerisationsgrad größere Schichtdicken um das Partikel bilden [MEY93]. Ebenso hat sich die Verwendung von Molekülen mit mehr als einer reaktiven Gruppe als wirkungsvoller erwiesen [LIN89].

Die Ausbildung der kovalenten Bindung während der Silanisierung bietet den Vorteil, dass sie im Vergleich zur Wasserstoffbrückenbindung stabiler ist, weniger temperaturempfindlich und kaum durch Säure-Base-Wechselwirkungen zu beeinflussen ist. Neben der positiven Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften werden feuchtigkeitsempfindliche Pulver durch die Silanisierung geschützt [ZHA88]. Aufgrund der bei der Verwendung von silanisierten Pulvern erhöhten Adhäsionskräfte innerhalb des abgeformten Grünlings konnte eine verminderte Rissbildung während der Schwindung innerhalb der Form beobachtet werden. Für Stoffsysteme in denen kein Silizium erwünscht ist, können vergleichbare Effekte durch die Verwendung entsprechender Titanate, Zirkonate und Zirkonaluminate erzielt werden. Generell ist die Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften durch oberflächenaktive Substanzen neben den schon erwähnten Einflussgrößen natürlich auch konzentrationsabhängig.

### ***Aufbereitung der thermoplastischen Massen***

Die Einflüsse der Aufbereitungsparameter auf die Homogenität von thermoplastischen Massen ist zwar eingehend, jedoch auch überwiegend an Hochdruckspritzgießmassen untersucht worden [BOE94, HUN88, SPU97, WU04, WU05]. Aufgrund der höheren Viskosität der verwendeten Bindemittel und dem damit in der Regel verbundenen schlechteren Benetzungsverhalten sowie der Unterschiedlichkeit der Aufbereitungsaggregate und Messmethoden ist die direkte Übertragung der dokumentierten Ergebnisse auf die Massenaufbereitung nicht möglich. Jedoch können generelle Zusammenhänge aus diesen Erkenntnissen abgeleitet werden.

Ziel der Aufbereitung ist es, einen möglichst hohen Homogenisierungsgrad zu erreichen, indem vorhandene Agglomerate zerstört, die Partikel im Stoffgemisch gleichmäßig verteilt und allseitig mit Flüssigkeit benetzt werden. Hierdurch erzielt man niedrige Viskositäten und ein optimiertes Fließverhalten der Massen. Ein optimiertes Fließverhalten erhöht die Reproduzierbarkeit und Qualitäten der abgeformten Bauteile. Insbesondere Inhomogenitäten in Folge unzureichender Aufbereitung können während der Abformung des Bauteils zu Dichtegradienten führen, die ihrerseits anisotropes Schwinden während der Sinterung provozieren. Das wiederum beeinträchtigt die Maßhaltigkeit und Reproduzierbarkeit der Bauteile.

Zudem limitieren Agglomerate die Replikation im  $\mu$ -PIM (Mikro-Powder-Injection-Moulding). Generell ist für eine saubere Replikation der  $\mu\text{m}$ -skaligen Strukturen eine, im Vergleich zur kleinsten zu replizierenden Struktur, etwa zehnfach kleinere Korngröße im gesinterten Bauteil notwendig [KNI03a]. Aus diesem Grund bieten sich hier vor allem nanoskalige Pulver für die Replikation  $\mu\text{m}$ -skaliger Strukturen an. Jedoch tendieren besonders nanoskalige Pulver aufgrund der untereinander stark ausgeprägten van der Waals Kräfte dazu, stabile Agglomerate zu bilden. Ebenso limitieren zu stark ausgeprägte interpartikuläre Anziehungskräfte das Friktionsverhalten der Partikel untereinander und reduzieren somit den kritischen Feststoffgehalt.

Unzerstörte Agglomerate wirken viskositätserhöhend, da sie innerhalb ihres intrinsischen Porenvolumens Binderanteile einschließen und somit den effektiven Feststoffanteil erhöhen [SON94]. Ebenso bleiben während der Aufbereitung nicht zerstörte Agglomerate in einer thermoplastisch formbaren Masse während der gesamten folgenden Prozesskette der Abformung, Entbinderung und Sinterung nahezu unbeeinflusst und können schließlich im gesinterten Bauteil in Form eines Defektes festigkeitslimitierend wirken.

Eine Zerstörung der Agglomerate kann nur stattfinden, wenn die eingetragenen Scherkräfte größer sind als die Anziehungskräfte der Partikel innerhalb des Agglomerates. Eine effektive Kraftübertragung in das Stoffgemisch kann in höherviskosen Medien (Bindemitteln) besser erfolgen als in niedrigviskosen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Aufbereitung in hochviskosen Massen effizienter ist als in niederviskosen Massen. Nach Russel [RUS87, RUS89] hängt die letztendlich resultierende Viskosität von der sich ausgebildeten Partikelstruktur und dem Verhältnis der Fließkräfte im Vergleich zu den Brownschen Molekularbewegungen und den interpartikulären Kräften ab. Der Aufbereitung ist somit sehr viel Aufmerksamkeit zu zuwenden, um einen qualitativ hochwertigen und reproduzierbaren Formgebungsprozess umsetzen zu können.

## 2.2.2 Rheologie

### *Rheologie idealviskoser Flüssigkeiten*

Das Fließverhalten von Flüssigkeit und das Deformationsverhalten von Festkörpern werden im Rahmen von rheologischen Untersuchungen betrachtet [MET00]. Der Begriff Rheologie hat seinen Ursprung im Griechischen. Das Wort „rheos“ bedeutet der Fluss, das Fließen. Die Grenzen des durch die Rheologie wissenschaftlich beschreibbaren Verhaltens bilden idealviskose Flüssigkeiten auf der einen und idealelastische Festkörper auf der anderen Seite. Das idealviskose Verhalten von Flüssigkeiten wird durch das in Gleichung 2.5 dargestellte *Gesetz von Newton* beschrieben. Newton erkannte die Proportionalität der auf eine Flüssigkeit wirkenden Scherkraft  $\tau$  und der daraus resultierenden Fließgeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Die Proportionalität wird durch die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit vorgegeben. Als „idealviskos“ gelten wenige, niedermolekulare Flüssigkeiten wie z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Gleichung 2.5

### *Rheologie nicht-idealviskoser Flüssigkeiten*

Alle anderen Flüssigkeiten, die nicht idealviskos sind, zeigen entweder scherverdünnendes oder scherverdickendes Fließverhalten und werden auch als nicht-newton'sche Flüssigkeit bezeichnet. Beispiele für Substanzen mit scherverdünnendem Fließverhalten sind Shampoo, Lacke, Kleister und Polymerlösungen und -schmelzen. Andere häufig verwendete Begriffe hierfür sind strukturviskos und pseudoplastisch.

Scherverdickende Flüssigkeiten werden auch als „dilatant“ bezeichnet. Dilatantes Verhalten kann bei Suspensionen mit hohem Feststoff- bzw. Polymergehalt beobachtet werden. Ein alltägliches Beispiel für Dilatanz sind Speisestärke-Dispersionen. Bei dilatanten Substanzen ist mit Problemen beim Fließprozess zu rechnen, die sich in Form von Wandgleiteffekten und Entmischungen äußern.

Das rheologische Verhalten idealviskoser und nicht-newton'scher Flüssigkeiten wird in Fließ-/Viskositätskurven dargestellt. Die Schubspannung wird in Abhängigkeit der Scherrate erfasst und die Viskosität berechnet.

Nicht-newton'sche Flüssigkeiten besitzen scheinbare Viskositäten, da diese nicht mehr unabhängig von der Scherrate sind. Somit muss bei der Angabe der Viskosität die entsprechende Scherrate mit angegeben werden. Die Gleichung 2.6 stellt die nicht-lineare Relation zwischen Schubspannung und Scherrate dar.

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$

Gleichung 2.6

Das rheologische Verhalten thermoplastisch formbarer, partikelgefüllter Systeme ist temperatur- und feststoffanteilabhängig. Anhand der Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens einer thermoplastischen Masse lässt sich mit Hilfe der *Arrheniusgleichung 2.7* die Fließaktivierungsenergie ableiten, worin  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $A$  ein Präexponentialfaktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante ( $0,008314472 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ ) und  $E_A$  die Fließaktivierungsenergie in  $\text{kJ/mol}$  darstellt.

$$\ln \eta = \ln A - \left( \frac{E_A}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{T} \right)$$

Gleichung 2.7

Die Abhängigkeit vom Feststoffanteil ist von einer Reihe verschiedener Faktoren beeinflussbar, auf die an anderer Stelle genauer eingegangen wird (s. "Konditionierung der Pulvereigenschaften durch oberflächenaktive Substanzen" auf Seite 14 und "Partikelpackungsdichte und kritischer Feststoffgehalt" auf Seite 21). Das rheologische Verhalten von thermoplastischen Massen ist entscheidend für deren Verarbeitbarkeit und letztendlich auch für die Qualität der abgeformten Bauteile verantwortlich. Generell wird ein scherverdünnendes Fließverhalten mit moderaten Viskositäten bis etwa  $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei einer ausgeprägten Fließgrenze angestrebt.

Die Fließgrenze wird als der Schubspannungswert definiert, bei dem die elastische Deformation der Masse endet und das viskose bzw. viskoelastische Fließen beginnt. Die Bestimmung der Fließgrenze kann hierbei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Bestimmung der Fließgrenze mit der *Tangentenschnittpunktmethode*. Hierzu werden die Messpunkte im  $\log \tau / \log \gamma$ -Diagramm aufgetragen. Eine Tangente deckt hierbei den Bereich des elastischen Deformationsbereiches bei niedrigen  $\tau$  bzw.  $\gamma$ -Werten ab. Die zweite Tangente wird im Bereich des viskosen bzw. viskoelastischen Fließens angelegt. Beide Tangenten schneiden sich beim Schubspannungswert  $\tau_y$ , der der Fließgrenze zugeordnet wird.

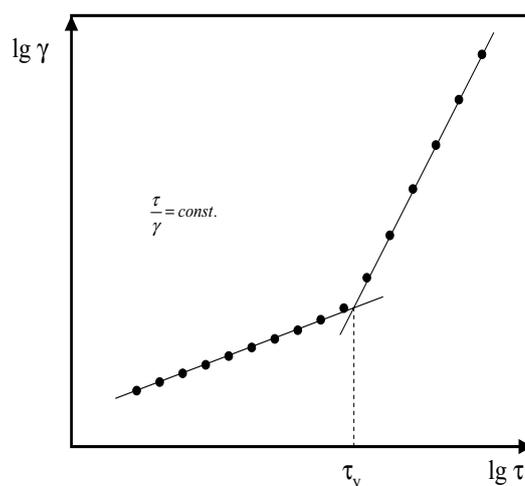


Abbildung 2.2: Bestimmung der Fließgrenze  $\tau_y$  mit der Tangentenschnittpunktmethode.

Des Weiteren kann man die Fließgrenze über nichtlineare Anpassungsfunktionen ermitteln. Bei der Bestimmung mit Hilfe dieser Kurven-Fit-Funktionen ist letztendlich das Fließverhalten des Systems nach Überwinden der Fließgrenze für die Gültigkeit und Zulässigkeit des Kurven-Fits entscheidend.

Die *Bingham* Funktion beschreibt z.B. einen Newton'schen Körper mit Fließgrenze (Gleichung 2.8).

$$\tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$$

Gleichung 2.8

Für nicht-newton'sches Fließverhalten wurde unter anderem die Funktion von *Casson* verwendet, die ursprünglich als Modell-Funktion für Druckpasten entworfen wurde (Gleichung 2.9).

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_C} + \sqrt{\eta_C \cdot \dot{\gamma}}$$

Gleichung 2.9

Das Modell nach *Herschel-Bulkey* versucht durch den Fließexponenten  $p$  scherverdünnendes und scherverdickendes Fließverhalten zu unterscheiden, indem ein  $p > 1$  einem scherverdickendem und ein  $p < 1$  einem scherverdünnendem Fließverhalten zugeschrieben wird. Ist der Fließexponent  $p = 1$  so liegt newton'sches Fließverhalten vor. Der hierin enthaltene Fließkoeffizient  $\eta_B$  wird auch als Herschel/Bulkey-Viskosität bezeichnet und in Pa·s angegeben (Gleichung 2.10).

$$\tau = \tau_{HB} + \eta_{HB} \cdot \dot{\gamma}^p$$

Gleichung 2.10

Für die Auswertung der Fließgrenze von Schokoladenschmelzen im Temperaturbereich bis 40 °C, und einem Scherratenbereich zwischen 2-50/s hat das IOCCC (International Office of Cacao, Chocolate, and Sugar Confectionery) die Modellfunktion nach *Windhab* empfohlen (Gleichung 2.11).

$$\tau = \tau_0 + (\tau_I - \tau_0) \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}^*}\right) \right] + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma}$$

Gleichung 2.11

Hierbei stellen  $\eta_\infty$  die „Gleichgewichtsviskosität“ bei hohem Schergefälle und  $\dot{\gamma}^*$  die Scherrate bei  $\tau^*$  (Gleichung 2.12) dar.

$$\tau^* = \tau_0 + (\tau_I - \tau_0) \cdot \left( 1 - \frac{1}{e} \right)$$

Gleichung 2.12

### ***Partikelpackungsdichte und kritischer Feststoffgehalt***

Die experimentell ermittelte dichteste Kugelpackung monomodal verteilter, sphärischer Partikel liegt bei 62,5 % [MIL78]. Verwendet man jedoch bimodale Kugelverteilungen, kann man die theoretische Packungsdichte signifikant erhöhen. Die Packungsdichte einer bimodalen Mischung richtet sich vor allem nach dem Radienverhältnis  $r_1/r_2$  [WES30]. Das Maximum der Packungsdichte kann erreicht werden, wenn die Zwischenräume der großen Kugeln mit kleinen Kugeln gefüllt werden können. Das von der bimodalen Mischung erzielbare Packungsmaximum liegt aber immer, für ein Radienverhältnis von 1/10, bei einem mehr oder weniger konstantem Verhältnis von etwa 0,23-0,25 für die kleine Fraktion. Verwendet man statt einer bimodalen Mischung sphärischer Partikel eine Mischung aus sphärischen Körpern und nicht äquiauxialen Körpern, so verschlechtert sich in der Regel die Packungsdichte.

Die Berechnung zufälliger Packungsdichten log-normalverteilter Partikelgrößenverteilungen können zuverlässig mit Monte-Carlo-Simulationen für den dreidimensionalen Fall berechnet werden, wiederum für sphärische Partikel [HE99]. Auch hier folgt die Erkenntnis, dass die Kugelpackungen für bidisperse Systeme mit steigendem Partikelgrößenverhältnis der feinen zur groben Fraktion zunehmen. Werden statt geometrisch einfacher Partikel irreguläre Partikel verwendet, wie sie in der Keramik besonders bei der Verarbeitung natürlicher Rohstoffe vorkommen, stoßen die mathematischen Modelle an ihre Grenzen. Jedoch bleibt auch hier das Verhältnis der Partikelgrößen zwischen der feinen und der groben Fraktion bestimmender Faktor für die Packungsdichte [KAR70, ZHE90].

Die Optimierung der Partikelpackungsdichte eines keramischen Formlings ist von hohem Interesse, da mit ihrer Erhöhung die Sinterschwindung minimiert und somit die Maßtoleranz erhöht werden kann [GER92, LEE09]. Außerdem reduziert sich mit erhöhtem Pulveranteil der Energieaufwand für die Trocknung und/oder den Bindemittelausbrand. Die Sinterung kann unter Umständen bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. Somit hat die Optimierung der Partikelpackungsdichte letztendlich einen entscheidenden Einfluss auf die Herstellungskosten keramischer Artikel. Neben dem rein wirtschaftlichen Aspekt ist jedoch auch der technologische Aspekt nicht zu vernachlässigen, da die physikalisch erzielbare Partikelpackungsdichte durch das verwendete Formgebungsverfahren gegebenenfalls nur eingeschränkt umzusetzen ist.

Laut Powell [POW09] ist es für die plastische Formbarkeit einer keramischen Masse letztendlich entscheidend, dass die interpartikulären Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. Das Porenvolumen einer Pulverschüttung wird von dessen Packungsdichte bestimmt, die ihrerseits unter anderem von der Partikelfinheit, -morphologie und Korngrößenverteilung vorgegeben wird [HAU67, JAM72]. Blackburn [BLA93] untersuchte die Extrusion für bimodale Partikelverteilungen im Radienverhältnis 1/10. Im Bereich der theoretisch dichtesten Kugelpackung von etwa 20 % feinem Pulver und 80 % groben Pulver konnte er eine starke Abhängigkeit der Schubspannung vom Flüssigkeitsgehalt und im Rahmen der Extrusionsversuche eine zunehmende Migration der Flüssigkeit unter Scherbeanspruchung feststellen, was wiederum auf eine zunehmende Dilatanz der Masse deuten lässt. Nach Rahaman [RHA07] benötigt ein gut dispergiertes Partikelhaufwerk, um in der Spritzgießtechnologie in eine fließende Bewegung überführt werden zu können, eine ge-

wisse Binderschicht von etwa 50 nm, die die einzelnen Partikel voneinander separiert. In neueren Berechnung [SOB07] der maximalen Packungsdichte log-normalverteilter Partikelgrößenverteilung ist diese Binderschicht berücksichtigt worden. Das Wissen über das Packungsdichteverhalten der Pulver fließt in die Berechnung des kritischen Feststoffanteils keramischer Suspensionen oder gefüllter Polymerschmelzen mit ein.

So wurde von *Einstein* [EIN06] zu Beginn des 20-ten Jahrhunderts zur Berechnung der Viskosität kolloidaler Systeme als Funktion der Konzentration folgender Ansatz entwickelt (Gleichung 2.13):

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot C_v$$

Gleichung 2.13

$\eta_r$  bedeutet hierin die relative Viskosität und  $C_v$  die Volumenkonzentration des Feststoffs. Die Einstein'sche Gleichung basiert auf der Annahme, dass sich die Partikel untereinander nicht gegenseitig beeinflussen können und gilt bei starken Verdünnungen kugelförmiger, nicht-deformierbarer Partikel.

Für die Berechnung des rheologischen Verhaltens von Suspensionen unter maximal möglichem Pulverfüllgrad, bei dem ein fließendes Verhalten gerade noch möglich ist, werden seitdem verschiedenste Ansätze verfolgt.

Eine sehr relevante Gleichung wurde z.B. aufbauend auf den Formeln von Bredée and de Boys und von Houwink und Klaasens durch *Eilers'* Modellfunktion 1941 veröffentlicht [EIL41], die er anhand von Bitumenemulsionen entwickelt und getestet hatte (Gleichung 2.14).

$$\eta_r = 1 + \left( \frac{1,25 \cdot \Phi \cdot \Phi_{\max}}{\Phi_{\max} - \Phi} \right)^2$$

Gleichung 2.14

Der Modellterm  $\Phi_{\max}$  steht hier für den maximal erreichbaren Feststoffgehalt. Dieser wird auch kritischer Feststoffgehalt genannt, da oberhalb dessen kein Fließen mehr möglich ist.  $\Phi$  ist der Feststoffgehalt. Der Term 1,25 entstand aus dem Term 2,5 der Einstein'schen Formel und ist zum einen notwendig, um den Übergang von hochverdünnten zu hochkonzentrierten Suspensionen zu beschreiben. In ihn gehen aber auch Faktoren wie die Geometrie der Partikel als auch die Homogenität ihrer Anordnung mit ein.

*Mooney* veröffentlichte 1950 sein Modell für hochkonzentrierte Suspensionen sphärischer Partikel [MON51], indem er wiederum aufbauend auf der Einsteinschen Gleichung die Gegebenheiten für polydisperse Systeme betrachtete und in seinen Überlegungen einen von ihm so benannten „crowding factor“ berücksichtigte (Gleichung 2.15).

$$\eta_r = \exp\left(\frac{2,5 \cdot \Phi \cdot \Phi_{\max}}{\Phi_{\max} - \Phi}\right)$$

Gleichung 2.15

1959 veröffentlichten Irvin M. *Krieger* und Thomas J. *Dougherty* [KRI59] eine Weiterentwicklung der Gleichung nach Mooney, die die interpartikulären Wechselwirkungen in Form der Brownsche Molekularbewegung, durch den Exponent  $k$  berücksichtigen soll (Gleichung 2.16).

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^k$$

Gleichung 2.16

Die 1971 von *Chong* [CHO71] veröffentlichte Gleichung 2.17 ermöglicht die Aussage über den maximalen Feststoffanteil mit Hilfe von nur zwei Messpunkten im hochgefüllten Bereich. Hier wurden unter anderem sehr gute Übereinstimmungen für Suspensionen aus Siliziumnitrid gefunden, die zusätzliche SiC-Whisker beinhalteten [STE90].

$$\eta_r = \left(\frac{\Phi_{\max} - 0,25 \cdot \Phi}{\Phi_{\max} - \Phi}\right)^2$$

Gleichung 2.17

Schließlich berücksichtigte *Quemada* 1977 [QUE77] in seinen Überlegungen den Einfluss von Partikelkonzentrationsunterschieden während des stationären Fließprozesses, indem bis dahin eine gleichmäßige Verteilung der Partikel angenommen worden war (Gleichung 2.18).

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^{-2}$$

Gleichung 2.18

*Zhang* und *Evans* [ZHA89a] bauten 1989 schließlich auf *Chong's* Gleichung auf und versuchten den durch die Adsorption von Dispergatoren an der Partikeloberfläche entstehenden effektiven Feststoffgehalt in thermoplastischen Massen für das keramische Spritzgießen mit in die Berechnungen aufzunehmen (Gleichung 2.19).

$$\eta_r = \left(\frac{\Phi_{\max} - k \cdot \Phi}{\Phi_{\max} - \Phi}\right)^2$$

Gleichung 2.19

*Farris* [FAR68] entwickelte des Weiteren Ansätze zur Vorhersage der Viskosität multimodaler Suspensionen anhand von monomodalen Messdaten. All diese bisher genannten Modelle basieren jedoch auf Partikelmodellen, deren Geometrie ausschließlich sphärisch ist. *Brodyan* [BRO59] verwendete statt sphärischer Geometrien ellipsoide Partikelformen und *Kitano* [KIT81] berechnete den kritischen Feststoffgehalt anhand experimenteller Daten für faserhaltige Polymerschmelzen, wobei er eine strikte Abhängigkeit von Faserlänge und Aufbereitungsaggregat postulierte, was die Verwendbarkeit seiner Gleichung letztendlich stark einschränkt.

### 2.2.3 Entbinderung

Nach dem Erkalten und der Entformung des Formlings erfolgt der Prozess des Bindemittelaustreibens. Dieser Prozessschritt kann thermisch oder als eine Kombination aus thermischer und chemischer Entbinderung erfolgen. Das Ziel ist eine effiziente Reduktion der Entbinderungszeiten unter Vermeidung von Entbinderungsdefekten.

#### *Thermisches Entbindern*

Der thermische Entbinderungsprozess ist mehrstufig und seine Komplexität wird maßgeblich von der Komplexität des Bindemittelsystems bestimmt. Das Bindemittel setzt sich, aufgrund der Vielzahl der daran gestellten Anforderungen, aus einer Reihe unterschiedlicher, organischer Substanzen zusammen. Diese können gegebenenfalls unterschiedlichen kinetischen Zersetzungsmechanismen folgen. Prinzipiell lässt sich die thermische Entbinderung aber in folgende drei Prozessstufen unterteilen:

In ihrer ersten Stufe ist die thermische Entbinderung zunächst durch das Herausschmelzen des schmelzflüssigen Bindemittels gekennzeichnet. Triebkraft ist hier, neben der Kapillarkraft der Porenkanäle, vor allem der erhöhte Innendruck in Folge der thermischen Expansion des Bindemittels beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand. In dieser Phase wird die für die weiteren Entbinderungsmechanismen benötigte offene Porosität geschaffen. Mit fortgeschrittenem Ausschmelzen des Bindemittels werden die Weglängen an die Probenoberfläche zunehmend länger. Der Ausschmelzprozess verlangsamt sich und das Bindemittel beginnt aufgrund der steigenden Temperatur in der Porenstruktur zu verdampfen. Dieser Verdampfungsprozess wird durch ein Cracking des Paraffins in Kohlenwasserstoffe kürzerer Kettenlänge initiiert. Der Crackingprozess findet in dem Temperaturbereich zwischen 200-300 °C statt und entspricht einer zweistufigen Zersetzung, die in primären und sekundären Crackingprozess unterschieden wird [HIM00]. Im Temperaturbereich zwischen 400-700 °C ist die Paraffinpyrolyse in inerter Atmosphäre durch Cycloaddition und Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Unter der Bedingung, dass die freie Weglänge der Moleküle den Porenradius um den Faktor 10 übersteigt, ist der Entbinderungsprozess diffusionsbestimmt [GER87]. Die freie Weglänge der Moleküle steigt mit der molekularen Masse der Moleküle und mit sinkendem Gasdruck. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasphase ist maßgeblich von der Frequenz abhängig, in der die Gasmoleküle mit den Porenwänden kollidieren und weniger von der Frequenz, mit der sie untereinander kollidieren, was bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt die Viskosität der Gasphase nicht diffusionsbestimmend ist.

Verringert sich das Verhältnis zwischen freier Weglänge und Porenradius mit fortschreitender Prozessdauer und steigender Temperatur auf Werte kleiner 10 erfolgt der Abtransport der gasförmigen Crackingprodukte unter Permeation des Formkörpers. Die Wahrscheinlichkeit für einen permeationsbestimmten Abtransport steigt mit steigender Partikelgröße und steigendem Gasdruck.

### ***Chemisches Entbindern***

Die chemische Entbinderung wird in der Regel ausschließlich bei mehrkomponentigen Bindemittelsystemen verwendet, um eine offene Porosität für die anschließende thermische Entbinderung zu schaffen. Unter den Begriff chemische Entbinderung sind die katalytische Entbinderung, die Entbinderung in überkritischen Medien und die Lösungsmittelentbinderung zu verstehen. Allgemein sind bei der chemischen Entbinderung Fragestellungen wie Kosten, Sicherheit und Toxizität zu bedenken.

Bei der katalytischen Entbinderung wird mit Hilfe eines säurehaltigen Dampfes eine Depolymerisation bzw. Zersetzung der Polymere erreicht [HES94, KRU01]. Sie wird ausschließlich im Bereich des Hochdruckspritzgießens verwendet.

Eine weitere Form der chemischen Entbinderung ist das Herauslösen des Bindemittels mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid [CHA1994, CHA95, SHE04, KRI09]. Gase und Flüssigkeiten befinden sich im überkritischen Zustand, wenn sie über ihre spezifische kritische Temperatur oberhalb ihres spezifischen kritischen Drucks erhitzt werden. Sie zeichnen sich im überkritischen Zustand durch veränderte physikalische und chemische Eigenschaften aus, was sich unter anderem in einer geringeren Dichte, einer erniedrigten Viskosität, einem erhöhten Diffusionskoeffizienten und einem hervorragendem Lösungsvermögen äußert. Durch eine abschließende Reduzierung des Drucks kann das Lösungsgemisch einfach entfernt werden. Kohlendioxid erreicht seinen überkritischen Zustand oberhalb 40 °C bei 80-200 bar und kann in diesem Zustand als unpolares Lösungsmittel unpolare Stoffe, wie z. B. Wachse und Paraffine, lösen.

Die Lösungsmittelentbinderung unter Normalbedingungen kann bei Hochdruckspritzgießmassen in wässrigen Medien stattfinden, indem die enthaltenen Polyethylenglycolbestandteile gelöst werden [SHI99, YAN03]. Um das wasserunlösliche Polypropylen lösen zu können, kann Hexan verwendet werden [JUS99]. Da Paraffine unter anderem in Ether und Chloroform löslich sind [ROE95], so kann durch Auslagerung der Formlinge in diesen Substanzen die chemische Entbinderung erfolgen. Diese Lösungsmittelsysteme sind somit für das Bindemittelsystem von Niederdruckspritzgießmassen prinzipiell denkbar.



# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Überblick über das Gesamtverfahren

Die Abbildung 3.1 gibt eine Übersicht über die verfahrenstechnische Prozesskette zur Herstellung von thermoplastisch formbaren, reaktionsgebundenen Net shape Keramiken. Das Verfahren lässt sich prinzipiell in vier Bereiche unterteilen: I. Pulveraufbereitung, II. Massenaufbereitung, III. Formgebung und IV. chemisch/thermische oder thermische Prozessführung.

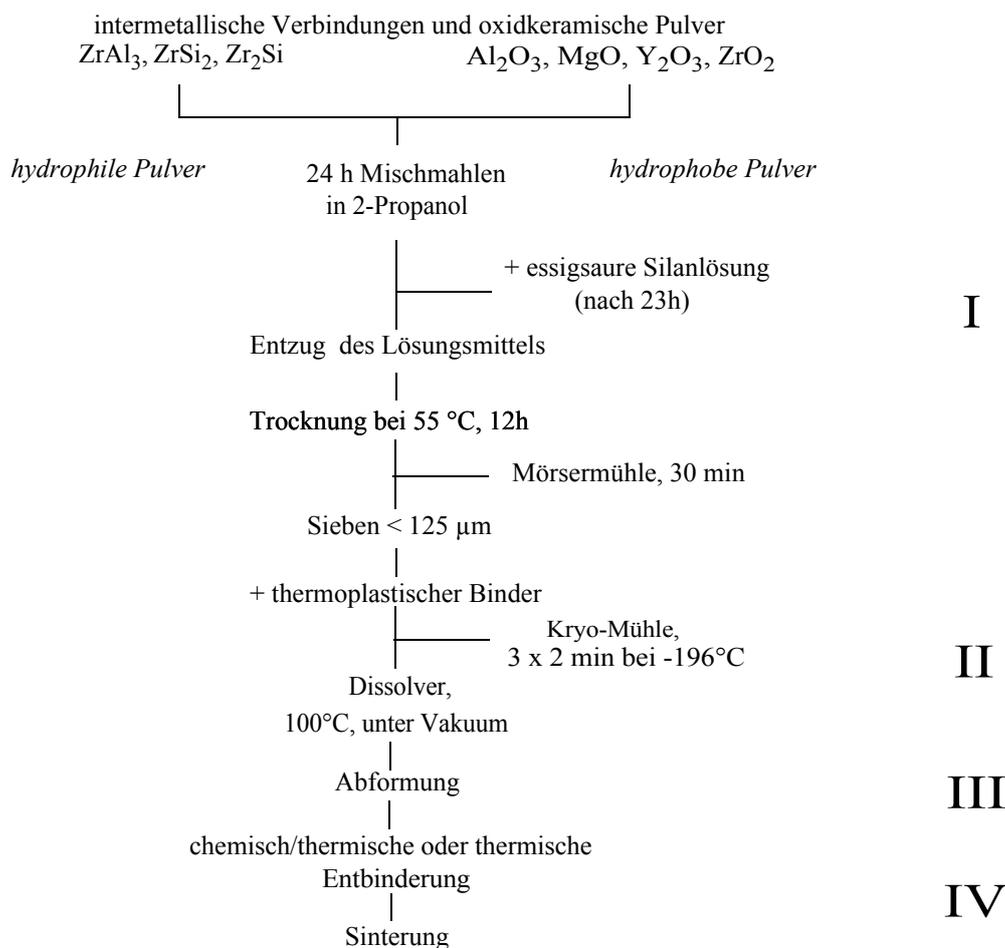


Abbildung 3.1: Übersicht über das Gesamtverfahren zur Herstellung von keramischen Bauteilen aus thermoplastisch formbaren, reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken.

Die Prozessabläufe während der Schritte I und II unterscheiden sich wesentlich in Abhängigkeit davon, ob hydrophile oder hydrophobe Pulver hergestellt bzw. weiterverarbeitet werden. Die zusätzlichen Prozessschritte, die bei der Herstellung und Verarbeitung hydrophober Pulver notwendig sind, sind in der rechten Hälfte des Fließbildes dargestellt. Die Massenaufbereitung wird detailliert in 3.2 "Entwicklung von thermoplastischen Massen" beschrieben. Für die Abformung geeigneter Testkörper wurden unterschiedliche Verfahren verwendet, die im Einzelnen unter 3.3 "Formgebung" auf Seite 38 beschrieben werden. Die Einflüsse bzw. die Effizienz unterschiedlicher Entbinderungsverfahren werden ebenfalls untersucht. Die genauere Vorgehensweise ist unter 3.4 "Entbinderung" auf Seite 43 beschrieben.

## 3.2 Entwicklung von thermoplastischen Massen

### 3.2.1 Verwendete Edukte und deren Konditionierung

Die verwendeten Edukte, deren Qualität und die jeweiligen Lieferanten bzw. Hersteller sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Vor allem die intermetallischen Ausgangspulver bedürfen vor der Herstellung der Pulvermischungen einem zusätzlichen Aufbereitungsschritt, um die erforderliche Aktivität für die spätere Oxidation während des abschließenden Reaktionsinterprozesses gewährleisten zu können.

Tabelle 3.1: Verwendete Edukte.

Edukt	chemische Formel	Qualität	Lieferant/Hersteller
<i>intermetallische Verbindungen</i>			
Zirkoniumtrialuminid	ZrAl <sub>3</sub>	99 %	Alfa Aesar
Zirkoniumdisilizid	ZrSi <sub>2</sub>		H.C. Starck
Dizirkoniumsilizid	Zr <sub>2</sub> Si		H.C. Starck
<i>oxidkeramische Pulver</i>			
Aluminiumoxid	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wasserfrei	Merck
Magnesiumoxid	MgO	pro analysi	Merck
Siliziumdioxid	SiO <sub>2</sub>	Aerosil OX 50	Degussa
Yttrium(III)oxid	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99 %	Reacton
Zirkoniumdioxid	ZrO <sub>2</sub>	TZ-0	Tosoh
<i>thermoplastische Bindemittel</i>			
Terhell Paraffin	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n=18-32)	6403	Sasol Wax
Siliplast	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n=18-32) + X	LP13 LP65	Zschimmer & Schwarz
<i>Dispergatoren</i>			
Brij	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH, n~2	52	Fluka
Brij	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	72	Fluka
Hypermer	unbekannt	LP1	Croda/Uniquema
<i>Silane</i>			
Octadecyltriethoxysilan	C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub> Si	98% n-isomer	Alfa Aesar
Octadecyltrimethoxysilan	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> Si	95 %	Aldrich
<i>Lösungsmittel</i>			
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	pro analysi	Merck
<i>Silikonkautschuk</i>			
Neukasil	Si-OR	RTV-20	Altropol
Vernetzer	Si-OH	A1	Altropol

Das verwendete  $ZrAl_3$  ist im Lieferzustand grobes Stückgut ( $d \sim 0,2 - 1 \text{ cm}$ ). In einer Kryomühle (*Freezer Mill 6800, Fa. SPEX CertiPrep*) wird das  $ZrAl_3$  für  $3 \times 2 \text{ min}$  mit jeweils 10 min Vor- und Zwischenkühlung in flüssigem Stickstoff ( $Sdp. = -196 \text{ °C}$ ) aufbereitet. Die Parameter haben sich in [GES05] als zweckmäßig erwiesen.

Die intermetallische Komponente  $Zr_2Si$  ist im Lieferzustand  $> 250 \text{ }\mu\text{m}$  und wird in 100 g Gebinden für 48 h in der Planetenkugelmühle<sup>1</sup> (*Pulverisette, Fa. Fritsch*) in 2-Propanol vorgemahlen. Hierzu werden Mahlbecher und Mahlkugeln aus Yttrium-teilstabilisiertem  $ZrO_2$  verwendet, wobei die Mahlkugeln einen Durchmesser von 10 mm haben. Das Masseverhältnis Mahlkugeln:Feststoff:2-Propanol beträgt 1:1:1.

Das verwendete  $ZrSi_2$  weist im Lieferzustand eine BET von  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  auf und wird in Gebinden von jeweils 5 kg in einer Rührwerkskugelmühle<sup>2</sup> (*LMK4, Fa. Netzsch*) in 2-Propanol aufbereitet. Die beim Mahlprozess eingebrachte Energie beträgt  $0,48 \text{ kWh/kg}$ . Der verwendete Mahlbehälter ist mit  $ZrO_2$  ausgekleidet und als Mahlkörper dienen Yttrium-teilstabilisierte  $ZrO_2$ -Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Der Entzug des Lösungsmittels der Suspensionen aus  $Zr_2Si$  bzw.  $ZrSi_2$  erfolgt im Rotationsverdampfer (*Rotovapor R-134, Fa. Büchi*)<sup>3</sup>. Die nassaufbereiteten Pulver werden über Nacht bei  $55 \text{ °C}$  im Umlufttrockenschrank (*UT 6, Fa. Heraeus*) getrocknet. Die intermetallischen Komponenten  $ZrAl_3$  und  $Zr_2Si$  werden abschließend in eine Siebfraktion  $< 125 \text{ }\mu\text{m}$  klassiert. Alle übrigen aufgelisteten Edukte werden ohne zusätzlichen Aufbereitungsschritt weiterverarbeitet.

### 3.2.2 Herstellung von Pulvermischungen

Für die Herstellung der thermoplastischen Massen aus reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken werden die Pulvermischungen, entsprechend den in den Tabellen 3.2-3.7 beschriebenen Zusammensetzungen, zu jeweils 100 g eingewogen und in der Planetenkugelmühle in 100 g 2-Propanol mit 100 g Yttrium-stabilisierten Mahlkugeln ( $d = 10 \text{ mm}$ ) für 24 h in Mahlbechern aus Magnesium-stabilisiertem bzw. Yttrium-stabilisiertem  $ZrO_2$  mischgemahlen.

Die Silanisierung der  $ZrSi_2$ -basierten Pulvermischungen erfolgt hierbei durch die Zugabe einer essigsäuren 2-Propanol-Wasser-Silanlösung. Diese Lösung setzt sich aus 75 g 2-Propanol und 5 g deionisiertem Wasser zusammen, die mit einigen Tropfen Essigsäure schwach angesäuert wird. In diese Lösung wird die benötigte Menge Octadecyltrimethoxysilan eingewogen und die Silanlösung wird der Suspension 1 h vor Abschluss des Mischmahlprozesses zugegeben. Die Silanisierung der  $ZrAl_3$ -basierten Pulvermischung erfolgt gemäß dem Verfahren für die  $ZrSi_2$ -basierten Pulvermischungen. Jedoch muss hierbei auf Octadecyltriethoxysilan zurückgegriffen werden, da das zunächst verwendete Octadecyltrimethoxysilan nicht mehr vom bisherigen Lieferanten angeboten wird und keine dem Original entsprechende Qualität dieses Eduktes im Fachhandel erhältlich ist.

- 
1. erscheint im Weiteren unter dem Kürzel PKM
  2. erscheint im Weiteren unter dem Kürzel RWKM
  3. Aufgrund der hohen Affinität von  $Zr_2Si$  zu Sauerstoff wird diese Suspension nicht vollständig im Rotationsverdampfer getrocknet und der Rotationskolben zunächst mit Hilfe von Stickstoff geflutet, wodurch er an die Umgebungsatmosphäre angeglichen wird.

Rein chemisch unterscheiden sich beide Produkte nur durch ihre endständigen  $\text{CH}_x$ -Gruppen, die jedoch, bei entsprechend erfolgreichem Reaktionsverlauf, vollständig abgespalten werden. Bei dem hier verwendeten Silanisierungsverfahren erfolgt somit eine Chemisorbtion des siliziumorganischen Additivs an die Partikeloberfläche unter Abspaltung von Methanol bzw. Ethanol. Durch diese Chemisorbtion änderte sich der Oberflächencharakter der Pulver von hydrophil zu hydrophob. Die unterschiedlichen Molekulargewichte der jeweiligen  $\text{CH}_x$ -Gruppen müssen jedoch bei der Berechnung des Silananteils berücksichtigt werden, um entsprechend vergleichbar zu sein.

Nach dem Mischmahlprozess erfolgen das Abtrennen der Mahlkugeln und der Entzug des Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers. Bei der Trocknung der  $\text{ZrAl}_3$ - und  $\text{Zr}_2\text{Si}$ -haltigen Suspensionen wird wiederum aufgrund der schon unter 3.2.1 "Verwendete Edukte und deren Konditionierung" auf Seite 29 erwähnten hohen Sauerstoffaffinität da-rauf geachtet, dass der Rotationskolben zunächst mit Stickstoff geflutet und so an die Umgebungsatmosphäre angeglichen wird, um spontane und unkontrollierte Oxidationsprozesse zu vermeiden. Die so entstandenen Pulvermischungen werden über Nacht bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank gelagert, um restliches 2-Propanol zu entziehen. Abschließend erfolgt die maschinelle Siebung durch ein  $125\text{ }\mu\text{m}$ -Sieb. Der Erfolg der Oberflächenhydrophobisierung wird getestet, indem die silanierten Pulver in Wasser und in Hexan dispergiert werden. Nach erfolgreicher Silanisierung lassen sich die Pulver nicht mehr in dem polarem Medium Wasser dispergieren und bilden nur mit unpolaren Flüssigkeiten wie z.B. Hexan Dispersionen [WOL89]. Des Weiteren werden die Pulver mit Hilfe der DRIFT- (Diffuse Reflektions Infrarot Fourier Transformations) Spektroskopie untersucht.

Für die Herstellung der Pulvermischungen mit kalzinierten Metalloxiden werden die metalloxidischen Bestandteile für eine Pulvermischung mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 im Massenverhältnis  $85,04\text{ ZrO}_2$ ,  $13,6\text{ }\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $1,36\text{ MgO}$  eingewogen und in Gebinden von je  $100\text{ g}$  in der Planetenkugelmühle für 4 Stunden homogenisiert. Hierzu wird ein Verhältnis von Pulver:Mahlkugel:2-Propanol von 1:1:1 gewählt. Nach erfolgter Mischmahlung wird das Lösungsmittel abrotiert und die Pulvermischung für 10 Stunden bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  im Kammerofen (*RHF1400*, *Carbolite*) kalziniert. Die weitere Verarbeitung der kalzinierten Metalloxide zu einer Pulvermischung mit  $\text{ZrSi}_2$  erfolgt dann wie zu Anfang beschrieben.

### 3.2.3 Massenaufbereitung

In den Tabellen 3.2 - 3.5 und in Tabelle 3.7 sind die Zusammensetzungen der hergestellten thermoplastischen Massen auf Basis der unterschiedlichen intermetallischen Komponenten aufgelistet. Die Aufbereitung jener thermoplastischen Massen mit hydrophoben Pulvern findet zunächst in der Kryomühle statt, indem jeweils etwa  $80\text{-}100\text{ g}$  der herzustellenden Masse (Paraffin und Pulver) in die Kryomühlenmahlbehälter gegeben werden und für  $3 \times 2\text{ min}$  mit jeweils  $10\text{ min}$  Vor- und Zwischenkühlung homogenisiert werden.

Sowohl die weitere Verarbeitung des pulverförmigen Pulver-Paraffin-Gemisches als auch die Aufbereitung der Massen mit hydrophilen Pulvern, jeweils im  $80\text{ cm}^3$ -Gebinde,

erfolgt im Dissolver (*Dispermat*®, *Fa. Getzmann*) bei 100 °C in einem 250 ml Becher mit einer Dissolverscheibe ( $r = 25$  mm) unter Vakuum. Hierzu werden die Pulver-Paraffin-Gemische der hydrophoben Pulver im Dissolverbecher auf 100 °C im Trockenschrank vorgewärmt und anschließend im Dissolver unter Vakuum dispergiert.

Für die Aufbereitung der hydrophilen Pulver werden zunächst etwa 60 % des angestrebten und auf 100 °C vorgewärmten Pulveranteils manuell in das 100 °C warme, schmelzflüssige Bindemittel eingerührt und anschließend im Dissolver maschinell dispergiert. Die restliche Pulvermenge wird anschließend portionsweise zugegeben und dispergiert, bis schließlich das gesamte Pulver mit dem Bindemittel zu einer homogenen Masse aufbereitet ist. Die Drehzahl wird während der Dispergierung je nach Verarbeitbarkeit und Viskosität der Masse auf maximal 2000 U/min reguliert. Die Herstellung des 350 cm<sup>3</sup>-Massengebindes erfolgt wie beschrieben, jedoch in einem Dissolverbecher mit einem Gesamtvolumen von 1000 cm<sup>3</sup>, unter Verwendung eines DissolVERRADS mit einem Radius von 40 mm und einer maximalen Drehzahl von 1250 U/min.

Die Ausbildung eines gleichmäßigen und glatten Doughnut-Profiles dient bei der Dissol veraufbereitung als Indikator für eine gute Homogenisierung. Da die Aufbereitung nicht länger als nötig anhalten sollte, um den Metallabrieb so gering als möglich zu halten, wird nach Erreichen dieses Optimums die Dissol veraufbereitung beendet. Die thermoplastischen Masse wird bis zur Abformung abgedeckt im Trockenschrank bei 80 °C gelagert und vor ihrer Abformung erneut im Dissolver, wie oben beschrieben, aufgerührt. Das rheologische Verhalten der Massen wird im frisch aufbereiteten Zustand als auch unmittelbar vor der Formgebung charakterisiert.

### ***Zusammensetzung thermoplastischer, ZrSi<sub>2</sub>-basierter Massen***

#### **Evaluierung eines geeigneten Bindemittelkonzeptes**

Zur Evaluierung des Bindemittelkonzeptes für reaktionsgebundene Net shape Zirkonkeramiken werden die rheologischen Eigenschaften der in Tabelle 3.2 aufgeführten thermoplastischen Massen bestimmt.

Bei den mit der Fußnote „c“ gekennzeichneten Massen wird ab 50 Vol.% der Feststoffgehalt in 2,5 Vol.-%-igen Schritten gesteigert und das rheologische Verhalten in Form von feststoffanteilabhängigen Untersuchung erfasst. Die verwendeten Pulvermischungen weisen ein Zr/Si-Verhältnis von 0,80 auf und beinhalten, bis auf die Zusammensetzungen der Massen HG02706N<sup>1</sup>, HG04806N und HG05806N, kein  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO als Sinteradditive. Der Siliziumanteil, der durch die Hydrophobisierung der Pulver mit Octadecyltrimethoxysilan eingebracht wird, wird in der Berechnung des Zr/Si-Verhältnisses berücksichtigt und reduziert somit den Anteil der intermetallischen Komponente in der jeweiligen Pulvermischung (HG01406C, HG01706C, HG02706C sowie HG01806N-HG03806N). Generell wird der eingebrachte Silananteil dem Bindemittel zugesprochen, was zu erniedrigten Paraffineinwaagen führt.

---

1. Die Probenbezeichnung erfolgt nach folgendem Schlüssel:  
HGNNMJJA bzw. PNNMJJA, wobei HG = Heißgießmasse, P = Pulver, N = laufende Nummer, M = Monat, J = Jahr, A = Anwender ( C = Christina Hane, E = Marcus Emmel, N = Nadja Schlechtriemen, NB = Nicole Bohn, R = Christian Raich) bedeutet.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung thermoplastischer,  $ZrSi_2$ -basierter Massen zur Evaluierung des geeigneten Bindemittelkonzepts (Einwaagen in Gew.%).

Bezeichnung	ZrSi <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> Si	Bindemittel	Feststoffanteil in Vol.%
HG01506N <sup>a,e</sup>	66,5	33,5	-	-	-	Terhell Paraffin 6403	58,7
HG01406C <sup>a,d</sup>	66,5	33,5	-	-	5,0	Terhell Paraffin 6403	58,0
HG01806N <sup>b,c</sup>	64,8	33,2	-	-	2,0	Terhell Paraffin 6403	50,0-60,0
HG02806N <sup>b,c</sup>	63,6	32,9	-	-	3,5	Terhell Paraffin 6403	50,0-60,0
HG03806N <sup>b,c</sup>	62,3	32,7	-	-	5,0	Terhell Paraffin 6403	50,0-60,0
HG03606C <sup>a,d,e</sup>	66,5	33,5	-	-	-	Siliplast LP13	58,6
HG01706C <sup>b,d</sup>	62,3	32,7	-	-	5,0	Siliplast LP13	57,8
HG02606C <sup>a,d,e</sup>	66,5	33,5	-	-	-	Siliplast LP65	58,4
HG02706C <sup>b,d</sup>	62,3	32,7	-	-	5,0	Siliplast LP65	57,9
HG01706N <sup>b</sup>	66,5	33,5	-	-	-	Siliplast LP65	58,7
HG02706N <sup>b,c</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	-	Siliplast LP65	55,0-63,8
HG03706N <sup>b,c</sup>	66,5	33,5	-	-	-	Siliplast LP65	50,0-65,0
HG04806N <sup>b,c</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	-	Siliplast LP13/ LP65 <sup>f</sup>	50,0-60,0
HG05806N <sup>b,c</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	-	Siliplast LP65	50,0-60,0

- a. FMP-016-01-06  
b. FMP-017-07-06  
c. Feststofffreihe  
d. [HAN06]  
e. Kryomühle + Dissolver  
f. im Massenmischungsverhältnis 50/50

### **Variation der Zusammensetzung bei thermoplastischen, $ZrSi_2$ -basierten Massen im Rahmen des statistischen Versuchsplans**

Im Rahmen der Untersuchung eines vierfaktoriellen statistischen Versuchsplans werden die Haupteinflüsse und eventuellen Wechselwirkungen auf die rheologischen Eigenschaften  $ZrSi_2$ -basierter Massen evaluiert. Hierzu wird mit der Software modde 8.0 ein CCC (Central Composite design Circumscribed)-Modell mit einer „stardistance“ von 1,6 geplant und erstellt. Die untersuchten Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Alle Massenzusammensetzungen dieser Versuchsreihe beinhalten die  $ZrSi_2$ -Charge FMP019-09-07. Für die beiden in Tabelle 3.3 letztgenannten Zusammensetzungen HG01N07N und HG02N07N ist das  $ZrSi_2$  FMP020-09-07 verwendet worden.

Die Durchführung des Versuchsplans erfolgt bezüglich der Massenaufbereitung und -untersuchung vollkommen randomisiert, jedoch werden die einzelnen Pulverchargen identischer Zusammensetzung im Batch hergestellt. Die verwendeten Pulvermischungen aus  $ZrSi_2$  und  $ZrO_2$  sind allesamt hydrophil und beinhalten jeweils 5,0 Gew.%  $Al_2O_3$  und 0,5 Gew.% MgO. Als thermoplastisches Bindemittel dienen Mischungen aus Siliplast LP13 und Siliplast LP65 in variierenden Mischungsverhältnissen. Die bezüglich der Zusammensetzung der thermoplastischen Massen variierten 3 Faktoren sind das Zr/Si-Verhältnis und der Volumenanteil der Pulver sowie das Mischungsverhältnis der beiden Siliplast-Komponenten. Als vierter, rein physikalischer Faktor wird die Temperatur während der Erfassung der Fließkurven gezielt mit Hilfe eines Peltiers eingeregelt und variiert. Die genauen Versuchsbedingungen sind dem Anhang A 6 zu entnehmen.

Die Parameter der Massenaufbereitung werden nicht variiert und entsprechen der unter „Massenaufbereitung“ auf Seite 31 für hydrophile Pulver beschriebenen Vorgehensweise. Es werden jedoch keine feststoffanteilabhängigen rheologischen Untersuchungen an der jeweiligen thermoplastischen Masse unternommen. Stattdessen wird die jeweilige Zusammensetzung entsprechend der Vorgabe im entsprechenden Feststoff-Bindemittelverhältnis unmittelbar aufbereitet.

Die Herstellung der Zusammensetzungen HG01N07N und HG02N07N erfolgt im Rahmen von so genannten „Optimierungsversuchen“ und dient zur Bestätigung der Gültigkeit des statistischen Versuchsplans. Ihre Zusammensetzung wird auf Basis der Auswertedaten des statistischen Versuchsplans von der Software berechnet. Als Vorgabe gelten hier die Erhöhung der Fließgrenze und die Erniedrigung der Viskosität. Da diese rheologischen Größen sich jedoch gegenseitig beeinflussen, werden zwei Zusammensetzungen berechnet und hergestellt. Bei der Berechnung der Masse HG01N07N liegt der Fokus auf der Erniedrigung der Viskosität, im Gegensatz dazu soll die thermoplastische Masse HG02N07N eine möglichst ausgeprägte Fließgrenze aufweisen. Jedoch soll bei beiden Massen die jeweils nicht fokussierte rheologische Größe nicht außer Acht gelassen werden. Um dies zu verwirklichen, werden bei der Berechnung der Zusammensetzungen die Zielgrößen Viskosität und Fließgrenze im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2 zueinander gewichtet.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung thermoplastischer,  $ZrSi_2$ -basierter Massen im Rahmen des statistischen Versuchsplans (Einwaagen in Gew.%).

Bezeichnung	Zr/Si-Verhältnis	ZrSi <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Bindemittel-massenverhältnis <sup>a</sup>	Feststoffanteil in Vol. %
HG01107N	0,70	70,7	23,8	5,0	0,5	5/95	55,0
HG03107N	0,70	70,7	23,8	5,0	0,5	5/95	60,0
HG05107N	0,70	70,7	23,8	5,0	0,5	10/90	55,0
HG07107N	0,70	70,7	23,8	5,0	0,5	10/90	60,0
HG09107N	0,64	76,5	18,0	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG02107N	0,90	56,6	37,9	5,0	0,5	5/95	55,0
HG04107N	0,90	56,6	37,9	5,0	0,5	5/95	60,0
HG06107N	0,90	56,6	37,9	5,0	0,5	10/90	55,0
HG08107N	0,90	56,6	37,9	5,0	0,5	10/90	60,0
HG10107N	0,96	53,4	41,1	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG11107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	53,5
HG12107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	61,5
HG13107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG14107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	3,5/96,5	57,5
HG15107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	11,5/88,5	57,5
HG16107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG17107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG18107N	0,80	62,8	31,7	5,0	0,5	7,5/92,5	57,5
HG01N07N	0,744	67,0	27,5	5,0	0,5	11,5/88,5	53,5
HG02N07N	0,925	55,2	39,3	5,0	0,5	5,2/94,8	61,2

a. Siliplast LP13 /Siliplast LP65

### Zusammensetzungen für verfahrenstechnische Variationen an $ZrSi_2$ -basierten thermoplastisch formbaren Massen

Die im Rahmen der weiteren Untersuchungen hergestellten thermoplastisch formbaren Massen dienen zur Evaluierung des Einflusses der Aufbereitungsmethodik und der durch gezielte Beeinflussung der Pulvermorphologie eingebrachten Wirkung auf das rheologische Verhalten der thermoplastisch formbaren Massen mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 (s. Tabelle 3.4). Hierfür wird eine Bindemittelmischung aus 7,5 Gew.% Siliplast LP13 und 92,5 Gew.% Siliplast LP65 verwendet. Hierbei wird zum einen der Feststoffgehalt der Massen in einer so genannten Feststoffreihe ab 50,0 Vol.% in 2,5 Vol.-%-igen Schritten gesteigert und das rheologische Verhalten feststoffanteilabhängig untersucht (Fußnote „b“). Zum anderen wird eine Reihe mit Feststoffanteilen zwischen 50 und 60 Vol.% untersucht, deren Massen unmittelbar auf den Zielfeststoffgehalt hergestellt werden.

Die Pulvermorphologie und speziell die BET-Oberfläche der mischgemahlene Pulver wird gezielt durch eine Vorkalzination bei 1300°C der Metalloxidpulver beeinflusst. Von einer Vorkalzination der Gesamtmischung wird aufgrund der zu erwartenden, unerwünschten Voroxidation der intermetallischen Komponente abgesehen. Bis auf die Zusammensetzung der Masse HG01607R wird hier ausschließlich die ZrSi<sub>2</sub>-Charge FMP020-09-07 verwendet.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung ZrSi<sub>2</sub>-basierter, thermoplastisch formbarer Massen zur Untersuchung verfahrenstechnischer Variationen (Einwaagen in Gew.%).

Bezeichnung	ZrSi <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Feststoffanteil in Vol.%
HG01607R <sup>a,b</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	60,0
HG08N07N	62,8	31,7	5,0	0,5	50,0
HG05N07N	62,8	31,7	5,0	0,5	52,5
HG04N07N	62,8	31,7	5,0	0,5	55,0
HG03N07N	62,8	31,7	5,0	0,5	57,5
HG06N07N	62,8	31,7	5,0	0,5	60,0
HG08308N <sup>c</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	50,0-60,0
HG01208N <sup>d</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	60,0
HG01N08N <sup>d</sup>	62,8	31,7	5,0	0,5	61,3

- a. [RAI07]
- b. FMP009-08-03
- c. Feststoffreihe
- d. Metalloxidmischung vorab bei 1300 °C für 10 h kalziniert

### **Einfluss verschiedener Dispergatoren auf die Rheologie thermoplastisch formbarer ZrSi<sub>2</sub>-Massen**

Weitere Versuche zur Optimierung des Bindemittelkonzeptes werden anhand der Zusammensetzungen in Tabelle 3.5 untersucht. Hierfür wird ein großes Gebinde einer Pulvermischung mit kalzinierten Metalloxiden hergestellt. Das verwendete ZrSi<sub>2</sub> gehört zu der Charge FMP020-09-07. Für ein Massegebände von 80 cm<sup>3</sup> wird eine Pulvermenge von knapp 249 g in 24,8 g Terhell Paraffin 6403 eingearbeitet.

Die jeweiligen Dispergatoren werden in einer Konzentration von 2 mg/m<sup>2</sup> Pulveroberfläche dosiert, was bei einem Feststoffanteil von etwa 62 Vol.% für 80 cm<sup>3</sup> Masse einer Einwaage von 3,04 g entspricht.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung thermoplastischer, ZrSi<sub>2</sub>-basierter Massen zur Untersuchung alternativer Bindemittelkonzepte (Einwaagen in Gew.%) [BOH09].

Bezeichnung	ZrSi <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Dispergator	Feststoffanteil in Vol.%
HG03409NB	62,8	31,7	5,0	0,5	Brij 72	62,1
HG10409NB	62,8	31,7	5,0	0,5	Brij 52	62,1
HG11409NB	62,8	31,7	5,0	0,5	Hypermer LP1	61,9

### Zusammensetzung von $Zr_2Si$ -basierten Pulvermischungen

Der Einfluss der Zusammensetzung und des Aufbereitungszustandes der intermetallischen Komponente auf das Reaktionsbindungsverhalten von  $Zr_2Si$ -basierten Pulvermischungen wird anhand der in Tabelle 3.6 dargestellten Zusammensetzungen untersucht.

Tabelle 3.6: Zusammensetzung für  $Zr_2Si$ -basierte Keramiken (Einwaagen in Gew.%).

Bezeichnung	$Zr_2Si$	$Y_2O_3$	MgO	$Al_2O_3$
P02907N <sup>a</sup>	96,5	3,0	0,5	-
P02007N	96,5	3,0	0,5	-
P01208N	91,7	2,8	0,5	5,0
P02208N <sup>a</sup>	91,7	2,8	0,5	5,0

a.  $Zr_2Si$  48h vorgemahlen

### Zusammensetzung thermoplastischer $ZrAl_3$ -basierter Massen

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Untersuchungen der Massenentwicklung für  $ZrSi_2$ -basierte, thermoplastisch formbare Massen werden entsprechende Zusammensetzungen mit  $ZrAl_3$ -haltigen Pulvern hergestellt. Untersucht wird der Einfluss der Bindemittels und der Oberflächenladung auf die rheologischen Eigenschaften (siehe Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Zusammensetzung thermoplastischer,  $ZrAl_3$ -basierter Massen (Einwaagen in Gew.%).

Bezeichnung	$ZrAl_3$	$ZrSi_2$	$Y_2O_3$	MgO	Aerosil	Bindemittel	Feststoffanteil in Vol.%
HG01108N	74,1	21,5	3,9	0,5	-	Siliplast LP13	63,1
HG01209N	74,1	21,5	3,9	0,5	-	Siliplast LP65	63,1
HG01309N <sup>a</sup>	74,1	21,5	3,9	0,5	-	Siliplast LP13	62,5
HG01509NB <sup>b</sup>	75,7	18,5	3,8	1,0	1,0	Terhell Paraffin 6403 <sup>c</sup>	65,0
HG01707N	95,4	-	3,8	-	0,8	Siliplast LP65	62,5

a. mit 5,4 Gew.%  $C_{24}H_{52}O_3Si$

b.  $ZrAl_3$  Lot: I21S033

c. 88,85 Gew.% Terhell Paraffin 6403 mit 11,15 Gew.% Hypermer LP1

### 3.3 Formgebung

#### 3.3.1 Urformherstellung

Als Urform für die Herstellung der Silikonnegativformen dienen überwiegend gesinter-te keramische Bauteile und Proben der gewünschten Geometrien, die in Silikon umkopi-ert werden. Für die qualitative Beurteilung der Replikationsgenauigkeit wird eine mittels Wachsplotter (*multijet modelling, ACTUA 2100, 3D Systems*) [KNI03b] herge-stellte planare Teststruktur als Urform verwendet. Zur quantitativen Beurteilung der Re-plikationstreue sowie der Form- und Dimensionstreue wird die in [PFR08] verwendete gefräste Aluminiumteststruktur mit Silikon und einem Dentalwachs zunächst umkopiert, um eine Urform mit den Abmaßen 20 x 20 x 4 mm<sup>3</sup> herzustellen.

#### 3.3.2 Herstellung der Negativformen

Für die Herstellung der Negativformen wird das additionsvernetzende Silikon *Neukasil RTV (room temperature vulcanizing)-20 (Altropol)* verwendet. Das Gesamtvolumen der Urform wird durch das Innenvolumen des Muffelbehälters begrenzt. Das Innenvolumen des Muffelbehälters ist zylindrisch. Die Muffel zur Abformung in der Laborinjektionsan-lage weist hierbei einen Durchmesser von 40 mm bei einer Höhe von 32 mm auf. Die Ma-ße der Aluminiummuffel für die Abformung in der Goceram sind auf 20 mm im Durchmesser begrenzt. Die Höhe der Muffel ist flexibel und es können sowohl Formen mit 30 mm als auch mit 50 mm hergestellt werden. Zur Herstellung der Negativformen werden jeweils spezielle Nachbauten des Muffelbehälters aus PTFE (Polytetrafluorethy-len) verwendet. Der gesamte Verfahrensablauf ist am Beispiel des Formenbaus für die La-borinjektionsanlage in Abbildung 3.2 dargestellt.

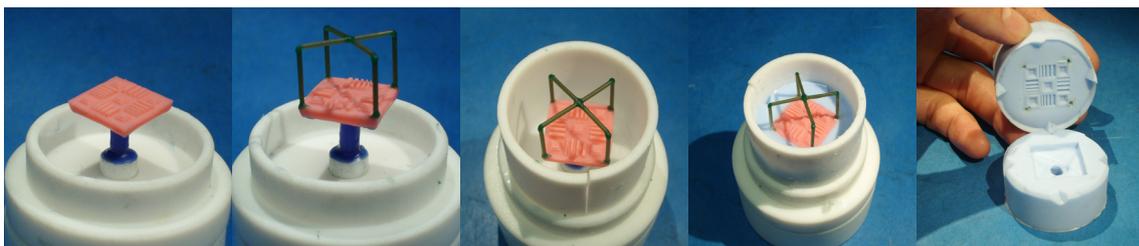


Abbildung 3.2: Herstellung der zweifach teilbaren Negativform aus Neukasil RTV 20.

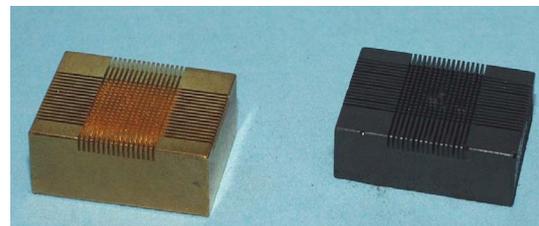
Die abzuformenden Strukturen (Urformen) werden zentrisch etwa auf halber Höhe mit Hilfe eines Wachsdrathes mit  $d = 5$  mm angewachst. Je nach Beschaffenheit und Dimen-sionen der Urform werden ein oder mehrere Wachsdrähte mit  $d = 1$  mm vertikal von der Urform aus bis auf die vollständige Höhe von 32 mm geführt. Bei der Anbringung meh-rere dieser dünnen Wachsdrähte wird darauf geachtet, dass diese untereinander verbunden sind und der Verbindungsschnittpunkt möglichst im Mittelpunkt der oberen Ebene liegt.

Ein einzelner Wachsdraht wird wiederum zentrisch vertikal nach oben geführt. Der 5 mm Wachsdraht dient als Platzhalter für den späteren Zuführungskanal der thermoplastisch formbaren Masse. Die Kanäle, die durch die 1 mm Wachsdrähte gebildet werden, ermöglichen später die Evakuierung der Negativform. In der Goceram erfolgt die Evakuierung der Silikonform über einen seitlich angebrachten, vertikal verlaufenden Schlitz an der Außenfläche der Silikonform. Das Silikon wird im Massenverhältnis 10:1 aus RTV 20 und dem Härter A1 manuell homogenisiert und anschließend evakuiert. Bei der Aushärtung bei Raumtemperatur durchläuft das Material einen linearen Schrumpf von 0,1% und erreicht seine Endhärte nach 24 h. Die Härte beträgt dann nach DIN 53505 55 ShoreA. Es werden mindestens zweifach teilbare Silikonformen hergestellt. Handelt es sich bei der Urform um planare Strukturen, deren Ebene horizontal ausgerichtet wird, so wird das Silikon in zwei Phasen eingegossen. Auf die ausgehärtete und mit Teflonspray isolierte untere Formenhälfte, die bis zur Oberkante der planaren Ebene reicht, wird die zweite Hälfte gegossen. Die radiale Anbringung keilförmiger Einschnitte in der Verbindungsebene vor dem Eingießen der oberen Formenhälfte erleichtert das spätere Zusammenführen der Silikonform. Bei einfachen Urformen mit vertikaler Ausrichtung wird das Silikon einmalig vollständig eingegossen. Die Teilung der ausgehärteten Form erfolgt ebenfalls in der Vertikalen mit Hilfe eines Skalpells.

### 3.3.3 Heißgießen

So genannte Säulenarrays, die zur Herstellung von Mikrobiegebalken der Abmaße  $250 \times 250 \times 1500 \mu\text{m}^3$  dienen, werden unter anderem auch mit Hilfe des mehr oder weniger drucklosen Heißgießens abgeformt. Die hierfür verwendete Silikonform entsteht durch Kopieren der in Abbildung 3.3 (links) dargestellten Messingurform. Bei der Heißgießformgebung wird die  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  heiße Masse von Hand mit einem Spatel in eine vorgewärmte Silikonform der gleichen Temperatur gegeben. Das Ausfüllen der Kavitäten erfolgt durch manuelles Klopfen der Silikonform auf die Unterlage. Anschließend wird ein maschineller Rüttelprozess bei einer Rüttlertemperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum angewendet, um eingeschlossene Luftblasen zu eliminieren. Nach dem Auskühlen der Proben erfolgt die Entformung, Entbinderung und Sinterung.

Abbildung 3.3: Messingurform (links) und heißgegossene Struktur (rechts) aus einer thermoplastisch formbaren Masse für reaktionsgebundene Zirkon-Keramiken.



### 3.3.4 Niederdruckspritzgießen

#### *Laborinjektionsanlage*

Im Rahmen einer Diplomarbeit [RAI07] wird eine Laborinjektionsanlage konstruiert (Abbildung 3.4) und gebaut mit der es möglich ist, in einer axialen Handhebelpresse die thermoplastischen Massen abzuformen.

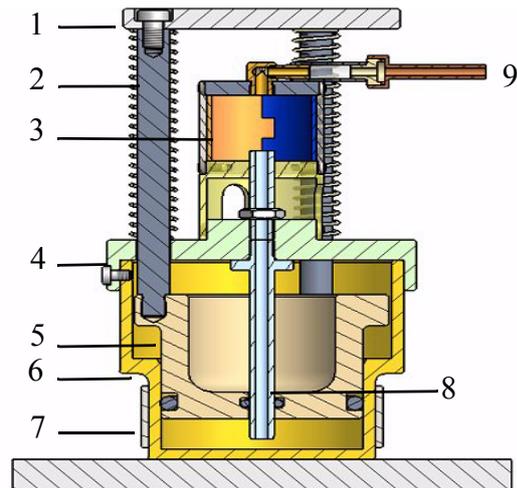


Abbildung 3.4: Schnittzeichnung der Laborinjektionsanlage [RAI07].

Da die Herstellung der Pulvermischungen für die reaktionsgebundenen Keramiken im Labormaßstab nicht mit hohem Massedurchsatz erfolgt und zudem relativ aufwendig ist, soll die Laborinjektionsanlage dazu dienen, auch kleinere Massengebinde abformen zu können. Mit dieser Anlage sollen zunächst die notwendigen Abformparameter bestimmt werden, die sich zur formtreuen Formgebung der thermoplastischen Massen eignen. Hierzu werden planare, quadratische Formen der Abmaße  $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$  parallel und orthogonal zur Injektionsrichtung abgeformt und anschließend im Grünzustand und gesintert beurteilt. Da es im Gegensatz zu einer handelsüblichen Mediumdruck-Injektionsanlage wie z.B. der Goceram GC-MPIM-2MA aufgrund der deutlich kleineren Bauweise möglich ist, recht kleine Massenvolumina von  $80 \text{ cm}^3$  zu verarbeiten, können mit dieser Anlage direkte Rückschlüsse im Rahmen der Massenentwicklung erfolgen.

Es handelt sich bei dieser Anlage, bis auf die Halbschalen im Muffelbehälter (Pos. 3, Aluminium), um eine Konstruktion aus V2A Stahl. Die Gesamthöhe beträgt  $235,5 \text{ mm}$ , das maximal befüllbare Volumen des Vorratsbehälters (Pos. 6)  $150 \text{ cm}^3$ . Die Konstruktion wurde auf  $10 \text{ kN}$  maximal zulässiger Gesamtkraft dimensioniert, was bei einem Druckstempeldurchmesser von  $80 \text{ mm}$  mit einer Innenbohrung von  $10 \text{ mm}$  einem maximalen Druck von  $19,5 \text{ bar}$  entspricht. Über den Druckteller (Pos. 1) und die 3 Druckstäbe (Pos. 2) wird die durch die Handhebelpresse aufgebrachte Kraft über den Druckstempel (Pos. 5) auf die im Vorratsbehälter befindliche thermoplastisch formbare Masse übertragen. Über das Steigrohr (Pos. 8) erfolgt die Injektion der Masse in die im dem Muffelbehälter (Pos. 3) befindliche Silikonform (*Neukasil RTV20, Fa. Altropol*), die über den angebrachten Vakuumanschluss (Pos. 9) zusätzlich evakuiert werden kann. Verschlössen

wird die Konstruktion, indem der Deckel (Pos. 4) und der Schmelztiegel radial miteinander verschraubt werden. Die thermoplastische Masse wird durch ein außen, radial um den Vorratsbehälter angebrachtes *Düsenheizband Typ C* (Pos. 7) (Maximaltemperatur = 250 °C [HEW07]) und über die dazu gehörige Steuerelektronik *TR400* der *Fa. Hewid* (links in *Abbildung 3.5*) im Tiegel aufgeheizt, geschmolzen und auf Arbeitstemperatur gehalten. Die Temperatur wird mit einem *Thermoelement Typ J* (Arbeitsbereich = 0-1200 °C [EPH07]), das im Düsenheizband eingebaut ist, gemessen.

Die aufgebrauchte Kraft wird mit einem digitalen Manometer des Typs *DFP* der *Fa. Leitenberger Druck & Temperatur* gemessen und reguliert. Die Proben zur Bestimmung der Form- und Dimensionstreue und der mechanischen Eigenschaften werden hierin abformt. Erste Abformversuche mit diesem Gerät zeigen, dass einige konstruktive Änderungen notwendig sind. Die *Abbildung 3.5* zeigt die überarbeitete Konstruktion in der Handhebelpresse *PW10* der *Fa. P.O. Weber*.



Abbildung 3.5: Die überarbeitete Laborinjektionsanlage im Betrieb.

Um einen schnellen Formenwechsel zu gewährleisten, wird der Muffelbehälter nicht mehr mittels dreier Feingewindeschrauben befestigt, sondern mit einer Schnellverschlusskonstruktion, die über drei horizontal, zentrisch auf die Mitte ausgerichtete Metallstifte am Deckel der Konstruktion und entsprechenden L-förmige Aussparungen im Mantel der Muffelbehälter arretiert. In diesem Zusammenhang wird der Distanzhalter aus Aluminium, der zunächst dazu gedacht war, den Muffelbehälter thermisch von der heißen Injektionsanlage zu entkoppeln, entfernt. Infolgedessen wird der obere Teil des Steigrohrs stark gekürzt, so dass er eben mit dem Deckel abschließt. Zwischenzeitlich wird der obere Teil des Steigrohrs durch einen entsprechend eindrehbaren Teflonstopfen mit 5 mm In-

nenbohrung ersetzt. Schließlich wird das Innengewinde im oberen Teil des Deckels ebenfalls entfernt, um ein zylindrisches Metallrohr als Steigrohroberteil zu verwenden. Die Befestigung dieses Teilstücks erfolgt schließlich über eine durch die Arretierung des Muffelbehälters entstehende Presspassung, die mit Hilfe geeigneter Gummidichtung realisiert werden kann. Der Muffelbehälter wird zudem unten mit einem festen Metallboden mit einer Stärke von etwa 5 mm versehen, in dessen Mitte ein horizontaler, rechteckiger Schlitz funkenenerodiert ist, der zur Aufnahme eines Teflonschiebers dient. Dieser Teflonschieber ist seinerseits mit einer runden Aussparung mit  $d = 5$  mm versehen, die das Befüllen des Muffelhohlraums ermöglicht. Nach erfolgter Injektion wird der Schmelzfluss durch Verschieben des Teflonschiebers unterbrochen und verhindert somit den Rückfluss der schmelzflüssigen Massen bei Druckentlastung bzw. bei Abnahme des von oben einwirkenden Vakuums. Statt eines einschraubbaren Deckels zur Verschließung des Muffelbehälters nach oben hin wird auch hier das Feingewinde entfernt und der Deckel durch eine schwenkbare Bügelverschraubung befestigt. All diese konstruktiven Änderungen erleichterten die Handhabung des Gerätes und verbesserten das Formfüllungsverhalten. Die Injektionsparameter liegen bei 2,55 kN, 30 s Relaxationszeit, 2,55 kN; 30 s Haltezeit bei einer Massetemperatur von 90 °C und einer Vorwärmtemperatur der Silikonformen von 100 °C. Die Form wird während der Injektion evakuiert.

### ***Niederdruckspritzgießanlage Goceram***

Weitere Proben zur Bestimmung der Form- und Dimensionstreu und der mechanischen Eigenschaften von Makro- sowie von Mikroproben werden in der kommerziell erhältlichen *GC-MPIM-2MA*, Fa. *Goceram* abgeformt. Für die Befüllung der Goceram sind mindestens etwa 350 cm<sup>3</sup> der thermoplastischen Masse notwendig, was im Fall der reaktionsgebundenen Net shape Keramiken einen Pulverbedarf von knapp 2000 g bedeutet. Die Abformung in der Goceram erfolgt unter den im Anhang A 11 beschriebenen Parametern. Hierbei müssen die Abformparameter Temperatur, Druck und Füllgeschwindigkeit variiert und der Viskosität der thermoplastischen Masse angepasst werden. Zusätzlich müssen im Fall der höherviskosen Masse die Abformparameter auf die Gegebenheiten der Formengeometrie angepasst werden.

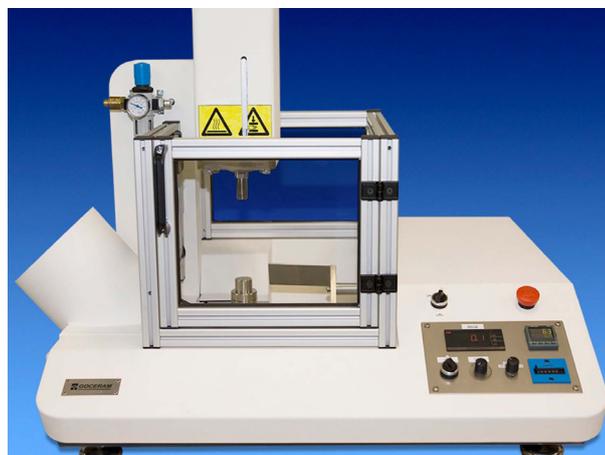


Abbildung 3.6: Kommerzielle Niederdruckspritzgießanlage GC-MPIM-2MA der Firma Goceram.

## 3.4 Entbinderung

### 3.4.1 Thermisches Entbindern

Die thermische Entbinderung stellt das sichere, kostengünstigere und gesundheitlich unproblematischste Verfahren dar. Der Einfluss der Prozessparameter der thermischen Entbinderung auf den Formling als auch auf die entstehenden Zersetzungsprodukte soll untersucht werden. Die thermische Entbinderung erfolgt ausschließlich im Pulverbett bis zu einer Temperatur bei 400 bzw. 500°C im *Carbolite-Kammerofen (HT6/28)*. Hierzu werden die Probekörper in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schale auf eine Schüttung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelegt oder vollständig damit bedeckt. Die Parameter der Temperaturführung sind in Anhang A 12 aufgelistet. Nach abgeschlossener Entbinderung erfolgt das vorsichtige Ausbetten und Säubern der Probekörper mit Pinsel und Druckluft, um das oberflächlich anhaftende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver weitestgehend zu entfernen.

### 3.4.2 Chemisches Entbindern

Eine vorangehende chemische Entbinderung dient als Möglichkeit, die Prozesszeit des thermischen Bindemittelautriebs deutlich zu verkürzen. Das technisch am einfachsten durchführbare chemische Entbinderungsverfahren ist die Lösungsmittelentbinderung. Hierzu bedarf es eines zweikomponentigen Bindemittelsystems, bei dem die paraffinhaltige Komponente über das Lösungsmittel entfernt wird und die zweite Komponente nicht durch das Lösungsmittel gelöst wird und somit die Stabilität des Formlings gewährleistet. Die Wirkung der chemischen Entbinderung wird anhand der unpolaren Lösungsmittel Diethylether, Chloroform und Toluol mit der thermischen Entbinderung verglichen. Hierzu werden zylindrische Proben aus thermoplastischen Massen mit silanisierten Pulvern und paraffinhaltigen Bindemitteln ( $d \sim 5 \text{ mm}$ ,  $h = 7\text{-}8 \text{ mm}$ ) in einem Glasgefäß in 3 ml des jeweiligen Lösungsmittels für 15 bzw. 60 Sekunden ausgelagert. Abschließend wird nach erfolgter Trocknung der Probekörper die Effektivität der Entbinderung mittels TGA/FT-IR-Kopplung untersucht.

## 3.5 Reaktionsbinden/Reaktionssintern

Das Reaktionsbinden der entbinderten Proben erfolgt im Kammerofen (*KaVo Everest® therm*) in oxidierender Atmosphäre (6 L/min Druckluft) mit dem Programm P56 c (Anhang A 13) bis zu einer maximalen Temperatur von 1575 °C für die reaktionsgebundenen Net shape Zirkonkeramiken. Die Keramiken auf Basis der anderen verwendeten Intermediate werden im gleichen Ofen, jedoch größtenteils bei niedrigeren Temperaturen, gesintert. Die Probekörper werden während der Sinterung auf einer Pulverschüttung aus  $\text{ZrO}_2$  gelagert. Bei den Zusammensetzungen der dreiphasigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullit- $\text{ZrO}_2$ -Keramik als auch der zweiphasigen  $\text{ZrO}_2$ - $\text{ZrSiO}_4$ -Keramik wird zusätzlich im Rahmen der Untersu-

chungen des Reaktionssinterprozesses und die Phasenentwicklung in Abhängigkeit der thermischen Prozessführung und der Zusammensetzung mittels TG/DSC-Messungen, Dichtemessungen, REM-Gefügebildungen und XRD-Messungen untersucht. Die Parameter der thermischen Prozessführung sind im Detail im Anhang A 13 zu finden.

### 3.6 Charakterisierungsmethoden

In Tabelle 3.8 sind die Methoden und die hierzu verwendeten Geräte der entsprechenden Hersteller aufgelistet, die zur Charakterisierung der verwendeten Edukte der hergestellten Pulvermischungen, thermoplastischen Massen, Grün- und Sinterkörper verwendet wurden.

Tabelle 3.8: Angewendete Charakterisierungsmethoden und dazu verwendete Geräte.

Charakterisierungsmethode	Hersteller	Typ
<i>physikalisch-chemische Methoden</i>		
Partikelgrößenverteilung	Leeds & Nothrup	Microtrac x100
Einpunkt BET-Analyse	Micrometrics	FlowSorb II 2300
Stampfdichtebestimmung	JEL	STAV 2003
Heliumpyknometrie	Porotec	Pycnomatic ATC
Auftriebswägung	Satorius	BP211D
TG/DSC	Netzsch	STA 449C Jupiter
FT-IR Spektroskopie	Bruker	IFS 28
TGA/FT-IR-Kopplung	Netzsch Bruker	STA 449C Jupiter IFS 28
Rheologiemessungen	Paar-Physica	MCR 300
Lichtmikroskopie	Leitz	Aristomat
Rasterelektronenmikroskopie	Jeol Zeiss	JSM 6400 Supra55
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	Edax	Apollo 40
Röntgendiffraktometrie	Siemens	D 5000
<i>Prüfung der mechanischen Eigenschaften</i>		
Biegefestigkeitsprüfung	UTS	10T
Härtebestimmung	Leco	V100-C1

#### 3.6.1 Physikalisch-chemische Methoden

##### Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Ausgangspulver wird mit Hilfe der Laserbeugung im *Microtrac x 100 (Leeds & Northrup)* in Anlehnung an [DIN725-5] untersucht. Die Messungen werden allesamt in 2-Propanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung erfolgt nach den Gesetzen der Fraunhoferbeugung und der Mie'schen Streuung. Neben der Partikelgröße beeinflusst die Partikelform das Beugungsverhalten des monochromatischen Laserlichts an den Partikeln. Des Weiteren ist für die Auswertung der Brechungsindex des zu messenden Materials erforderlich. Die Zuverlässigkeit der Messmethode ist für einphasige Materialien mit sphäri-

scher Morphologie und definiertem Brechungsindex am Höchsten. Dahingegen ist die Aussagekraft für Messungen von Pulvermischungen, bestehend aus variierenden Zusammensetzungen nicht-sphärischer Partikel mit unterschiedlichen Brechungsindizes stark beschränkt, so dass die Qualität der mischgemahlten Pulvermischungen mit der BET-Messung quantifiziert wird.

#### **Spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller (BET)**

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der verwendeten Pulver und mischgemahlten Pulvermischungen erfolgt nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) im Einpunktverfahren nach Haul und Dümbgen [DIN66132]. Die Pulverproben werden hierzu vor der Messung 24 h bei 150 °C unter einem Gasfluss eines He/N<sub>2</sub>-Gemischs in Volumenverhältnis 70/30 ausgeheizt. Anschließend erfolgt die Belegung der Oberflächen mit Stickstoffmolekülen bei - 196 °C. Hierzu werden die Gerätschaften *FlowSorb II 2300* bzw. *Desorb 2300A (Fa. Micrometrics)* verwendet. Die Messung erfolgt bei konstantem Druck und Temperatur anhand der Messung des Wärmeleitfähigkeitsunterschieds bei konstantem Gasfluss. Der Fehler der Messmethode liegt laut Herstellerangaben für mittlere BET-Oberflächen bei 2%.

#### **Schütt- und Stampfdichtebestimmung**

Zur Bestimmung der Schütt- und Stampfdichte werden Messzylinder bis zur ihrem maximalen Messvolumen von 50 bzw. 100 ml mit Pulver befüllt und die Pulvereinwaage bestimmt. Zur Bestimmung der Stampfdichte wird die Pulverschüttung im Zylinder mit dem *STAV2003 (Fa. JEL)* in 1250 Hüben verdichtet und das Volumen nach der Verdichtung bestimmt.

#### **Helium-Pyknometrie und temperaturabhängige Bestimmung der Bindemitteldichte**

Die Dichten der Pulver und der thermoplastischen Bindemittel werden mit Hilfe des He-Pyknometers *Pycnomatic ATC* der *Fa. Porotec* bei 20 °C bestimmt. Die absolute Dichte des Materials kann hierbei nur unter der Voraussetzung gemessen werden, dass keine geschlossene Porosität vorliegt.

Die temperaturabhängige Dichtemessung an den unterschiedlichen Bindemitteln oberhalb deren Schmelztemperatur erfolgt gravimetrisch in kalibrierten Glaspyknometern mit einem Volumen von ~ 100 cm<sup>3</sup>. Hierzu wird das Bindemittel bei 60 °C aufgeschmolzen, in das Pyknometer umgefüllt und der Stopfen des Pyknometers aufgesetzt. Das überschüssige Volumen kann über die Kapillare im Stopfen entweichen und das Pyknometer wird äußerlich von anhaftenden Überschüssen gesäubert. Das Pyknometer wird anschließend auf RT gekühlt, gewogen und wieder auf die nächst höhere Temperatur im Trockenschrank erwärmt. Das überschüssige Material wird abermals entfernt, das Pyknometer gekühlt und gewogen. Die Messreihe wird so im Temperaturbereich zwischen 60 und 120 °C in 10 K-Schritten durchgeführt.

#### **Dichtemessungen**

Die Dichtemessungen an den Grünlingen und Sinterkörpern mit einfacher geometrischen Form erfolgt unter Verwendung einer Mikrometerschraube und einer Analysenwaage (*AT261 Delta Range, Mettler*). Die gesinterten keramischen Körper werden

zusätzlich mit Hilfe einer Auftriebswaage (*BP211D, Satorius*) archimedisch bei Raumtemperatur in Ethanol vermessen. Die Berechnung der Probendichte erfolgt nach Gleichung 3.1.

$$\rho = \frac{W_a \cdot \rho_1 - 0,0012}{0,99983 \cdot W_a - W_1}$$

Gleichung 3.1

Darin bedeuten:

- $W_a$ : Masse der Probe an Luft in g
- $W_1$ : Masse der Probe in der Flüssigkeit in g
- $\rho_1$ : temperaturabhängige Dichte der Flüssigkeit in g/cm<sup>3</sup>

### Thermogravimetrie/Dynamische Differenzkalorimetrie (TG/DSC)

Die Thermogravimetrie (TG) dient zur Bestimmung der Massenänderung von Materialien oder Materialgemischen in Folge von Zersetzungs- und/oder Reaktionsprozessen mit der Umgebungsatmosphäre unter Einwirkung von Temperatur und/oder Zeit. Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calometry, DSC) erfolgt mit einem Probenträger TG/DSC High RG 4. Sie erfasst dabei die entstehende Wärmetönung in Referenz zu einem inerten Material (hier gebrannter Kaolin) und zeigt diese als endotherme bzw. exotherme Signale an. In dieser Arbeit werden ausschließlich qualitative DSC-Messungen unternommen. Die Messungen erfolgen in einer *STA 449C (Fa. Netzsch)* unter der Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln, in die die entsprechende Probenmenge in Form von Pulver oder losem Stückgut eingewogen wird. Ebenso erfolgen die Messungen allesamt unter oxidierender Atmosphäre in synthetischer Luft bei einer Durchflussrate von 50 ml/min. Die dabei maximal erreichte Temperatur beträgt 1450°C bei einer maximalen Heizrate von 5K/min, hiervon abweichende Messbedingungen sind an entsprechender Stelle gesondert erwähnt.

### FT-IR-Spektroskopie

Im Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) werden unter Bestrahlung mit Infrarotlicht im Wellenzahlbereich von 400-4000 cm<sup>-1</sup> die verwendeten Bindemittel untersucht. Die Struktur der verwendeten thermoplastischen Bindemittel wird anhand ihrer charakteristischen, frequenzabhängigen Absorptionsbanden mit Hilfe der Durchlichtmessung am KBr-Pressling im *IFS 28 (Fa. Bruker)* analysiert. Die silanisierten Pulver werden mit der Driftzelle in diffuser Reflexion gemessen, um den Ankopplungserfolg des Silans an die Pulverpartikel zu untersuchen.

### TGA/FT-IR Kopplung

Die Kopplung von Thermogravimetrischer Analyse (TGA) mit dem FT-IR-Spektrometer erlaubt die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte simultan zu den Signalen der Massenänderungen und der vorherrschenden Temperatur. Der verwendete Messaufbau transportiert die Zersetzungsprodukte im Gasstrom eines Trägergases vom Ofenraum der *STA 499C* durch eine Transferleitung in eine Gasmesszelle des *IFS 28*, die kontinu-

ierlich die Spektren erfasst. Die Transferleitung und Gaszelle sind hierbei auf 200 °C geheizt.

### **Rheologie**

Zur Messung der rheologischen Eigenschaften der thermoplastischen Massen wird ein Platte-Platte 25 (25 = Durchmesser von 25 mm) Messaufbau im *MCR300* der *Fa. Paar-Physica* mit einer Spaltweite von 0,5 mm verwendet. Hierbei werden vorwiegend Schubspannungsgesteuerte Messungen bei einer Temperatur von 85 °C bzw. 90 °C bis zu einer maximalen Schubspannung von 3000 Pa in einer kontinuierlichen Rampe unternommen. Dabei werden jeweils 200 Messpunkte erfasst, die Messpunktdauer beträgt 2 Sekunden und es ergibt sich somit eine Messdauer von 11 Minuten und 44 Sekunden. Hierbei erfolgte ausschließlich die Erfassung der Belastungskurve. Auf die Erfassung der Entlastungskurve wurde verzichtet, da der gewählte Scherratenbereich so hoch liegt, dass es teilweise zum Herausschleudern der Masse kommt und somit die Entlastungskurve nicht zuverlässig messbar ist.

Ebenso erfolgen temperaturabhängige Messungen im Temperaturbereich von 65-115 °C bzw. 60-120 °C bei einer definierten Scherrate von 100/s, für hochviskose Massen bei 10/s. Hierfür wird alle 0,3 min ein Messpunkt und insgesamt werden 30 Messpunkte erfasst. Die Messungen erfolgen entweder in Form einer Feststoffreihe unter sukzessiver Steigerung des Feststoffanteils oder einmalig bei dem angestrebten Feststoffanteil unmittelbar nach der Aufbereitung. Alle thermoplastischen Massen werden erneut nach Lagerung über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C und wiederholtem Aufrühren im Dissolver rheologisch charakterisiert und den Messungen des Vortages gegenübergestellt. Die Rheologie der Massen wird in dieser Arbeit anhand der Messergebnisse nach der Lagerung über Nacht diskutiert.

### **Lichtmikroskopie**

Zur Untersuchung der Replikationsgenauigkeit, der Isotropie und somit der Form- und Dimensionstreuung des Formgebungsverfahrens und des Reaktionssinterprozesses werden spezielle heißgegossene, feinstrukturierte Probekörper (Grundfläche = 2 x 2 cm<sup>2</sup>) im Auflichtmikroskop (*Aristomet*, *Fa. Leitz*) geometrisch vermessen. Die Feinstruktur der Urform (s. Abbildung 3.7) hat eine einheitliche Höhe von 1 mm und umfasst u.a. 5 quadratische Pyramidenstrukturen mit einer jeweiligen Entformungsschräge von 15 °, die mehrfach horizontal abgestuft sind. Des Weiteren befinden sich 3 „Gruppen“ á 5 Einzelwänden und eine „Gruppe“ mit 4 Einzelwänden auf der Mikrostruktur, deren Wanddicke von maximal 960 µm bis minimal 36 µm reicht. Somit wird ein Aspektverhältnisbereich von 1,0 bis 27,8 abgedeckt. Die Entformungsschragen der einzelnen „Gruppen“ variieren und betragen 2,5, 5, 10 und 15°.

Für die Bestimmung der lateralen Abmaße werden die horizontalen Dimensionen der abgeformten Wand- und Pyramidenstrukturen mit Hilfe eines cm-Maßstabes manuell unter dem Lichtmikroskop justiert und die jeweiligen Positionsabstände über einen digitalen Kreuztisch elektronisch erfasst. Die Erfassung der Abmaße in z-Richtung erfolgt über die subjektiver Fokussierung anhand der jeweiligen Stufenoberflächen der pyramidenartigen Struktur, wobei die vertikale Wegänderung über einen Taster (*Fa. Heinemann*) erfasst

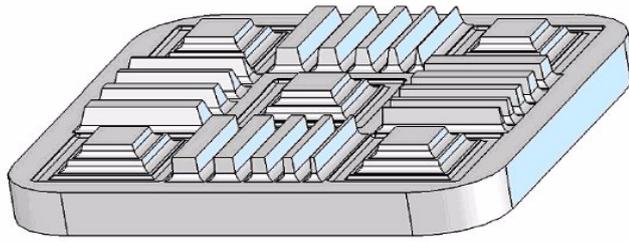


Abbildung 3.7: CAD-Zeichnung der Feinstruktur zur Vermessung der Replikations-, Form- und Dimensionstreuung der thermoplastischen Massen aus reaktionsgebundenen Oxidkeramiken.

wird. Die Messungen erfolgen an den Grünkörpern sowie jeweils nach der Entbinderung und Sinterung. Hierzu werden jeweils 3 Probekörper vermessen und pro Probekörper und Messung insgesamt 69 Messwerte (29 in x-y Richtung und 40 Messpunkte in z-Richtung) erfasst. Die gesinterten Probekörper werden mit Gold besputtert, um den Kontrast der ansonsten weißen Keramikoberflächen zu erhöhen. Die Bewertung der Abformgenauigkeit, der Sinterschwindung und der Form- und Dimensionstreuung des Gesamtprozesses erfolgt schließlich anhand der Breite und Höhe der insgesamt 5 Pyramiden, die jeweils an zwei unterschiedlichen Stellen vermessen werden. Die jeweils 10 Messpunkte der Ebenen werden gemittelt und als relative Längenänderung für xy, z und xyz berechnet.

#### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) werden Proben mit den emittierten Elektronen einer Glühkathode oberflächlich abgerastert. Die Probe tritt hierbei in Wechselwirkung mit den Elektronen des Primärstrahls und es bilden sich hierdurch unter anderem so genannte Sekundärelektronen (SE) mit der Energie weniger eV. Diese können detektiert werden und die Topographie der Probe kann somit abgebildet werden. Die Energie der vom Material rückgestreuten Primärelektronen liegt im Bereich einiger keV. Die Signalintensität ist hierbei abhängig von der Ordnungszahl der angeregten Elemente. Hierdurch ist eine chemische Unterscheidung möglich und man kann durch Detektion der rückgestreuten Elektronen so genannte BSE (engl. backscattered-electrons)-Aufnahmen, oder zu Deutsch Materialkontrastaufnahmen, erzeugen.

Die Morphologie der Ausgangspulver wird an Streupräparaten anhand von SE-Bildern untersucht. Die Gefüge-Begutachtung der gesinterten Keramiken erfolgt sowohl an ungeätzten als auch an thermisch geätzten Proben (1 h bei 100 °C unterhalb Sintertemperatur). Betrachtet werden hierbei anhand Materialkontrastaufnahmen die Art der Phasenbestandteile, deren jeweiliger Anteil und deren Kristallitgröße. Mit Hilfe von Sekundärelektronenaufnahmen werden eventuell vorhandene Gefügedefekte, wie z.B. durch Poren, sichtbar. Eine Auswertung der Phasenzusammensetzung erfolgt mit der Bildanalysesoftware *analySIS pro 5.0* mit Hilfe der Grauschwellwertunterscheidung an jeweils 3 Materialkontrastaufnahmen 1000-facher Vergrößerung.

#### **Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Mit der Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraction, XRD) wird die mineralogische Zusammensetzung der Keramiken qualitativ aufgrund des unterschiedlichen Beugungsverhaltens des eindringenden Röntgenstrahls am Kristallgitter bestimmt. Das

Beugungsverhalten wird mit der Bragg'schen Gleichung beschrieben. Unter bestimmten Winkeln, den so genannten Glanzwinkeln, tritt somit bei konstantem Netzebenenabstand und konstanter Wellenlänge die Reflexion auf. Die Messungen erfolgen mit einem Bragg-Bretano Messaufbau im Diffraktometer *D 5000* der *Fa. Siemens*. Die hierbei verwendete Röntgenquelle ist eine Kupferanode. Für die Bestimmung der vorhandenen Phasen werden Referenzspektren der ICDD (International Centre for Diffraction Data)- Kartei (Stand 1999) verwendet. Die Röntgendiffraktometrie wird für die Untersuchung der Ausgangspulver, der kalzinierten Pulvermischungen und der gesinterten monolithischen keramischen Körpern zwischen  $20-70^\circ 2\Theta$  mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $0,017^\circ/\text{s}$  zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung verwendet.

### 3.6.2 Prüfung der mechanischen Eigenschaften

#### *Biegefestigkeitsprüfung*

##### **Dreipunktbiegeprüfung**

Der Dreipunktbiegeversuch wird vergleichend für Mikroproben und Proben im mm-Maßstab durchgeführt, da die Festigkeitswerte eines keramischen Werkstoffes von der Probengröße abhängen. Hierbei wurden 30 Proben im Mikromaßstab und 60 Proben im Makromaßstab vermessen.

Die Berechnung der Dreipunktbiegefestigkeit  $M$  erfolgt in beiden Fällen anhand der Gleichung 3.2:

$$M = \frac{3Wl}{2bh^2}$$

*Gleichung 3.2*

Darin bedeuten:

- M: maximale Zugfestigkeit in MPa
- W: Gesamtbruchbelastung in N
- l: Auflagerabstand in mm
- b: Breite des Probekörpers, d.h. das Seitenmaß im rechten Winkel zur Krafrichtung in mm
- h: Höhe des Probekörpers, d.h. das Seitenmaß parallel zur Krafrichtung in mm

Nach erfolgter Entbinderung und Sinterung werden 30 Makrobiegebalken „as fired“ in der *UTS 10* mit einem Auflagerabstand von 20 mm und einer Traversengeschwindigkeit von  $0,75 \text{ mm/min}$  gemessen. Weitere 30 Makrobiegebalken werden vierseitig mechanisch bearbeitet. Im Rahmen dessen werden die Proben planparallel mit Schleifscheiben der Körnung  $91 \mu\text{m}$  geschliffen. Abschließend werden die Proben zugseitig mit einer  $9 \mu\text{m}$  SiC-Suspension geläppt und die 4 Längskanten werden manuell gebrochen. Nach der Reinigung werden die Proben geometrisch und archimedisch vermessen. Unmittelbar vor der Messung der mechanischen Eigenschaften in der *UTS 10* werden die Proben im Umlufttrockenschrank bei  $150^\circ\text{C}$  für 30 min getrocknet. Die Vermessung der oberflächlich bearbeiteten Proben erfolgt gemäß den Prüfparameter der „as fired“ Makrobiegebalken.

Die Mikrobiegebalken werden „as fired“ im Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe in einer, speziell für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Mikrobiegebalken entwickelten, Prüfapparatur untersucht [AUH02a, AUH02b]. Die Proben werden hierfür von dem Säulenarray vereinzelt und deren Breite und Höhe mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop vermessen. Der Auflagerabstand beträgt 0,8 mm und die Traversengeschwindigkeit liegt bei 2 µm/sec.

### Biaxiale Biegefestigkeitsprüfung

Für die Bestimmung der biaxialen Biegefestigkeit in Anlehnung an [DIN6872] werden 12 scheibchenförmige Probekörper mit  $d \sim 15$  mm und  $h \sim 1,5$  mm abgeformt, die mit den beschriebenen thermischen Prozessparametern entbindert und gesintert werden. Die gesinterten Probekörper werden analog zu den Dreipunktbiegestäbchen auf eine Dicke von  $1,2 \pm 0,2$  mm geschliffen, diesmal aber beidseitig geläppt. Ebenso erfolgen die Vermessung und die Trocknung wie beschrieben. Beim biaxialen Biegetest werden die Scheiben auf drei Kugeln mit  $d = 3$  mm positioniert und konzentrisch durch einen Prüfstempel mit  $d = 1,2$  mm bei einer Traversengeschwindigkeit von 0,2 mm/min bis zum totalen Versagen belastet. Die biaxiale Biegefestigkeit  $S$  wird hierbei mit Gleichung 3.3 berechnet.

$$S = \frac{-0,2387 \cdot P \cdot (X - Y)}{d^2}$$

Gleichung 3.3

Darin bedeuten:

- S: maximale Zugfestigkeit in MPa
- P: Gesamtbruchbelastung in N
- d: Dicke des Probekörpers in mm
- X:  $(1 + \nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2] (r_2/r_3)^2$
- Y:  $(1 + \nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu) (r_1/r_3)^2$
- $\nu$ : Poisson-Zahl, wenn nicht bekannt  $\nu = 0,25$
- $r_1$ : Radius der Trägerscheibe in mm
- $r_2$ : Radius des belasteten Bereichs in mm
- $r_3$ : Radius des Probekörpers in mm

### Weibull-Verteilung

Die Anzahl und Verteilung von Defekten, wie z.B. Mikrorisse und Poren, stellt in der Regel den festigkeitslimitierenden Faktor für keramische Gefüge dar. Die in einem keramischen Körper enthaltenen Defekte bilden eine charakteristische Fehlerstruktur, die wiederum einer statistischen Verteilung unterliegt. Die Ergebnisse von keramischen Festigkeitsprüfungen werden in Form von Weibull-Verteilungsfunktion gemäß Gleichung 3.4 dargestellt.

$$P_f \equiv F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

Gleichung 3.4

Die Weibull-Festigkeit  $\sigma_0$  bestimmt die Lage und der Weibull-Modul  $m$  beschreibt die Verteilung der kumulativen Einzelmesswerte der Festigkeit. Je niedriger der Weibull-Modul, desto breiter ist die Verteilung der Einzelmesswerte und desto unzuverlässiger ist letztendlich das Material. Keramische Materialien besitzen in der Regel einen Weibull-Modul bis maximal 20. Die Weibull-Parameter können anhand drei verschiedener Methoden bestimmt werden:

- Lineare Regressions-Analyse
- Momenten- Methode
- Maximum Likelihood- Methode

In dieser Arbeit erfolgt die Abschätzung der Weibull-Parameter anhand der linearen Regressions-Analyse mit einer Bruchwahrscheinlichkeit von  $P_f = \frac{n-0,5}{N}$ .  $N$  bezeichnet darin die Gesamtzahl der Proben und  $n$  bezeichnet die  $n$ -te Probe. Durch zweimaliges Logarithmieren folgt Gleichung 3.5:

$$\ln \ln \frac{1}{1-P} = m \ln \sigma_C - m \ln \sigma_0$$

*Gleichung 3.5*

Die Auftragung der Ergebnisse erfolgt in einem xy-Diagramm, in dem  $\ln \ln (1/1-P)$  gegen  $\ln \sigma_C$  aufgetragen wird. Die Steigung der linearen Regression der Werteverteilung entspricht dem Weibull-Parameter  $m$  und die Lage der Regressionsgeraden ist durch  $\sigma_0$  (Schnittpunkt mit x-Achse bei  $y=0$ ) gegeben.

### **Einfluss der Miniaturisierung auf die mechanischen Eigenschaften**

Die Festigkeit eines Bauteils wird von dessen Größe und dessen schwächster Stelle bestimmt. Bei keramischen Bauteilen sind diese Schwachstellen so genannte Defekte in Form von Poren, Kerben oder Rissen im Volumen und/oder an der Oberfläche. Der Einfluss der Bauteilgröße wird mit der Gleichung 3.6 ausgedrückt [MUN99].

$$F(\sigma_C) = 1 - \exp \left[ - \frac{V_{\text{eff}}}{V_0} \left( \frac{\sigma_C}{\sigma_V} \right)^m \right]$$

*Gleichung 3.6*

Für Dreipunktbiegeversuche mit

$$V_{\text{eff}} = \frac{lbh}{2(m+1)^2}$$

und mit

$$\sigma_V = \sigma_{0, \text{Probe}} \left( \frac{V_{\text{eff, Probe}}}{V_0} \right)^{1/m}$$

Hierin bedeutet  $V_0$  das Probenvolumen und  $V_{\text{eff}}$  das effektive Volumen.  $\sigma_0$  wird somit zur volumenabhängigen Größe.  $\sigma_V$  ist volumenunabhängig und stellt einen materialspezifischen Wert dar.  $l$  entspricht dem Auflagerabstand,  $b$  der Breite und  $h$  der Höhe der Probe. Mit dem Parameter  $m$  geht der ermittelte Weibull Modul der makroskopischen Proben in die Abschätzung der Festigkeit der mikroskopischen Proben und umgekehrt mit ein.

Wegen des deutlich erhöhten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen treten die Volumendefekte mit zunehmender Miniaturisierung verstärkt in den Hintergrund. Kleine Proben tolerieren bei vergleichbarer Oberflächenqualität aufgrund der geringeren Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Defekten im Volumen größere Spannungen als größere [DAN06], da das effektive Volumen geringer ist. Eine Abschätzung der zu erwartenden Mikrofestigkeiten anhand gemessener Festigkeitswerte von makroskopischen Proben kann anhand der Gleichungen 3.7 und 3.8 erfolgen. Hierbei wird jeweils der Volumeneffekt und der Oberflächeneffekt berücksichtigt [AUH05].

$$\frac{\sigma_{0,1}}{\sigma_{0,2}} = \left( \frac{V_{2\text{eff, Probe}}}{V_{1\text{eff, Probe}}} \right)^{1/m}$$

Gleichung 3.7

$$\frac{\sigma_{0,1}}{\sigma_{0,2}} = \left( \frac{S_{2\text{eff, Probe}}}{S_{1\text{eff, Probe}}} \right)^{1/m}$$

Gleichung 3.8

Die effektive Oberfläche berechnet sich für Dreipunktbiegeversuche mit:

$$S_{\text{eff}} = l \frac{h + b \cdot (m + 1)}{(m + 1)^2}$$

### **Härte Vickers und $K_{IC}$**

Die Härte eines Körpers ist ein Maß dafür, welchen Widerstand dieser dem Eindringen eines andern Körpers entgegensetzt. Bei der Bestimmung der Härte nach Vickers wird eine Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von  $136^\circ$  unter definierter Last in eine Probe gedrückt. Mit der Gleichung 3.9 wird, aus den dabei entstehende Diagonalen  $2a$ , die Härte berechnet.

$$H = \frac{F}{2a^2}$$

Gleichung 3.9

$H$  bedeutet hierin die Härte in GPa,  $a$  entspricht der halben Diagonalenlänge  $2a$  in mm und  $F$  entspricht der Last in N. Die Angabe der Härte kann auch als dimensionslose Größe  $H_V$  (HV) erfolgen (Gleichung ):

$$H_V = \left(0,102 \frac{\text{mm}^2}{\text{N}}\right) \cdot H$$

*Gleichung 3.10*

Neben der Bestimmung der Risszähigkeit  $K_{IC}$  über den Dreipunktbiegeversuch kann dieser Materialkennwert auch mit der Indentermethode bestimmt werden [MUN99]. Hierbei wird die Diagonale ( $2a$ ) des Eindrucks in Korrelation zu der Länge  $l$  der Risse gesetzt, die ausgehend von den Spitzen des Eindrucks ins Material rein laufen. Die Gesamtrisslänge ( $c = a + l$ ) des Risses ist der Abstand von Risspitze des Risses  $x$  zum orthogonal dazu verlaufenden Riss  $y$ . Die Berechnung der Risszähigkeit erfolgt nach Gleichung 3.11.

$$K_{IC} \propto H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}$$

*Gleichung 3.11*

Darin bedeuten:

H: Härte Vickers in GPa

E: E-Modul in GPa

Generell wurden sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten für einen Vorfaktor von 0,032 gefunden [CHA81]. Die Gleichung 3.11 wird somit zu Gleichung 3.12.

$$K_{IC} = 0,032 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}$$

*Gleichung 3.12*

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Berechnungen zum Sinterschwund

Die Berechnungen des notwendigen Feststoffanteils für die schwindungskompensierte Sinterung von zunächst einfachen binären Mischungen aus den intermetallischen Verbindungen  $ZrAl_3$ ,  $Zr_2Si$  und  $ZrSi_2$  lassen es zu, eine vorläufige Abschätzung zur technischen Durchführbarkeit der Herstellung von thermoplastisch formbaren, reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken zu treffen. Eine grundlegende Annahme dieser Berechnungen ist die Bildung thermodynamisch stabiler Phasen gemäß dem Phasendiagramm von  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  [ODN98]. Die Keramiken gehen mit 100 % theoretischer Sinterdichte in die Berechnungen mit ein. Die für diese Berechnung verwendeten Materialkennwerte finden sich im Anhang A 1.

Die Abhängigkeit des Feststoffanteils von der Zusammensetzung der jeweiligen binären Mischungen der entsprechenden intermetallischen Verbindungen ist in den Abbildungen 4.1 A-C dargestellt. Des Weiteren zeigt die Abbildung 4.1 D die Abhängigkeit des Feststoffanteils und der Zusammensetzung für die binäre Mischung aus monoklinem  $ZrO_2$  und  $ZrSi_2$  im  $Zr/Si$ -Verhältnis von 0,50 bis 1,00. Hierbei markiert die rote Linie die relative Volumenänderung  $\Delta V = 0$ . Das Abknicken der Linien entsteht durch den Wechsel der Phasenzusammensetzungen beim Durchlaufen der verschiedenen Ausscheidungsfelder.

Der Plot in Abbildung 4.1 A stellt die Zusammenhänge einer binären Mischung aus  $ZrAl_3$  und  $Zr_2Si$  dar. Für eine Zusammensetzung aus 100 %  $Zr_2Si$  beträgt der notwendige Feststoffanteil zur vollständigen Schwindungskompensation 58 Vol.%. Bis zu einem  $Zr_2Si$ -Anteil von in etwa 55 Gew.% besteht das keramische Gefüge aus Mullit- $ZrO_2$ - $ZrSiO_4$ . Mit zunehmendem  $ZrAl_3$ -Anteil erhöht sich der notwendige Feststoffgehalt schließlich auf knapp 71 Vol.% aufgrund der geringen Massenzunahme des Aluminids in Folge der Oxidation. Oberhalb eines  $ZrAl_3$ -Gehalts von etwa 45 Gew.% bildet sich das keramische Gefüge im Ausscheidungsfeld von  $Al_2O_3$ -Mullit- $ZrO_2$  aus. Die relative Volumenänderung durch Oxidation zeigt in diesem Ausscheidungsfeld eine deutlich höhere Sensitivität auf Variationen im Feststoffgehalt. Eine schwindungskompensierte Sinterung einer reaktionsgebundenen ZTA (zirconia toughened alumina)-Keramik, die nahezu ausschließlich auf der intermetallischen Komponente  $ZrAl_3$  besteht, scheiterte bei der Verarbeitung von isostatisch verpressten Grünling an den hierzu notwendigen Gründichte  $> 70$  % theoretischer Dichte und die Formkörper sinterten unter einer linearen Schwindung von 5 % [GES05].

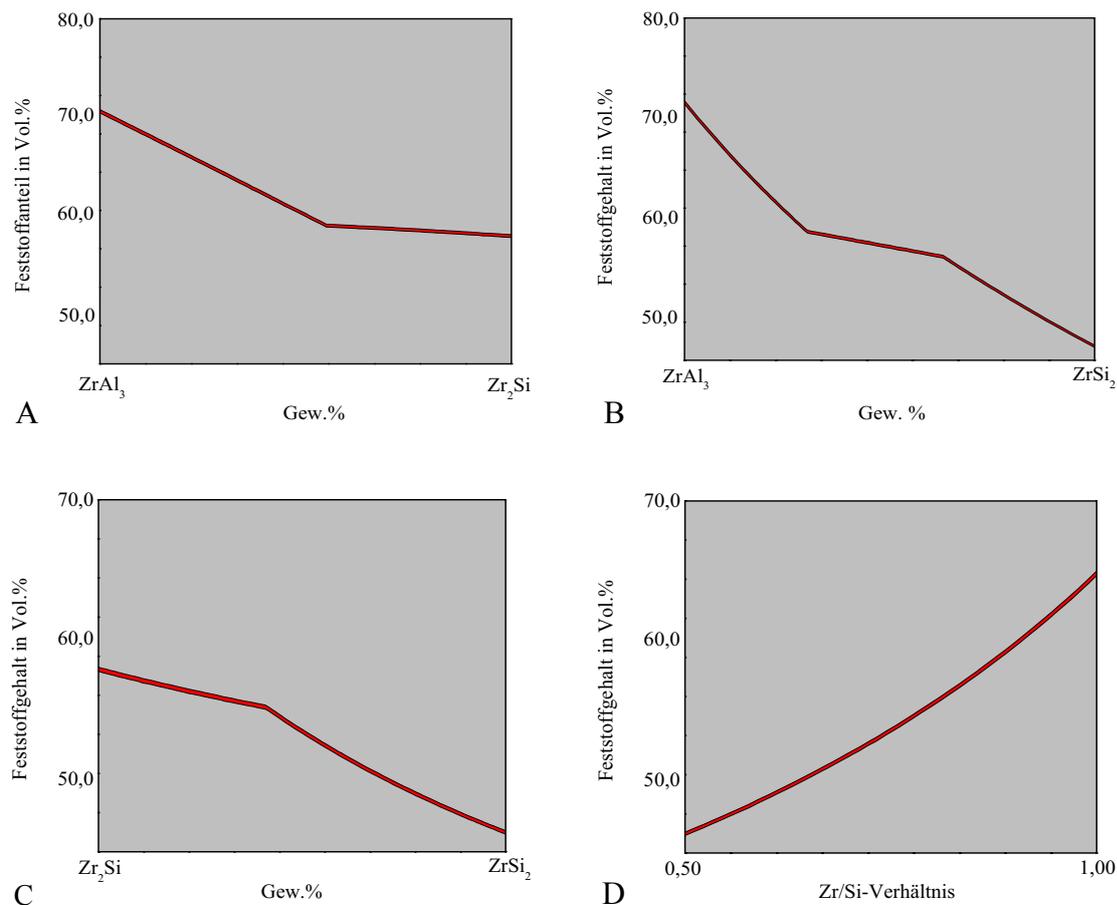


Abbildung 4.1: Ergebnisse zur Berechnung des notwendigen Feststoffgehaltes für  $\Delta V = 0$ . Der zusammensetzungsabhängige Feststoffanteil zur Erreichung der Schwindungskompensation ist in den Abbildungen als rote Linie dargestellt. A: Mischung aus  $Zr_2Si$  und  $ZrAl_3$ ; B: Mischung aus  $ZrAl_3$  und  $ZrSi_2$ ; C: Mischung aus  $Zr_2Si$  und  $ZrSi_2$ ; D: Mischung aus  $ZrO_2$  und  $ZrSi_2$ .

Eine Zugabe von 3 mol %  $Y_2O_3$  (bezogen auf Zr), um eine festigkeitssteigernde Teilstabilisierung der tetragonalen  $ZrO_2$ -Phase zu erreichen, ist bei diesen Berechnungen zunächst noch nicht berücksichtigt worden. Sowohl die Zugabe des Yttriumoxides als auch die Zugabe weiterer Sinteradditive wie z. B.  $MgO$  wirken sich in einer Erhöhung des notwendigen Feststoffanteils aus.

Die Zugabe des  $ZrSi_2$  zu dem  $ZrAl_3$  lässt den notwendigen Feststoffgehalt für  $\Delta V = 0$  spürbar sinken (Abbildung 4.1 B). Hierbei durchlaufen die Zusammensetzung alle drei genannten Ausscheidungsfelder im Dreistoffsystem von  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$ . Bis zu einem  $ZrAl_3$ -Anteil von etwa 70 Gew.% bilden sich  $Al_2O_3$ -Mullit- $ZrO_2$ -Keramiken, zwischen 69 und 36 Gew.%  $ZrAl_3$  scheiden sich die Zusammensetzung im Ausscheidungsfeld von Mullit- $ZrO_2$ - $ZrSiO_4$  aus. Unterhalb eines  $ZrAl_3$  Anteils von circa 36 Gew.% bilden sich die Mullit- $SiO_2$ - $ZrSiO_4$ -Keramiken. Die Übergänge in den Ausscheidungsfeldern sind anhand der Kurvenknicke in Gleichung 4.1 B zu erkennen. Den geringsten Feststoffbedarf zur schwindungskompensierten Sinterung weist die intermetallische Verbindung

ZrSi<sub>2</sub> auf. Aufgrund der hohen Volumenänderung von 116 %, die das ZrSi<sub>2</sub> in Folge der Oxidation erfährt, benötigt eine thermoplastische Masse aus 100 % ZrSi<sub>2</sub> eine Pulverpackungsdichte von nur 47 Vol.%.

Ebenso führt die Zugabe von ZrSi<sub>2</sub> zu Zr<sub>2</sub>Si zu einer deutlichen Reduzierung des notwendigen Feststoffanteils (Abbildung 4.1 C). Der Phasenübergang befindet sich bei dieser Mischung bei einem Verhältnis von etwa 59 Gew.% Zr<sub>2</sub>Si und 41 Gew.% ZrSi<sub>2</sub>.

Die berechneten Feststoffgehalte zur Herstellung von thermoplastischen Massen für reaktionsgebundene Net shape Keramiken auf Basis der intermetallischen Pulver ZrAl<sub>3</sub>, ZrSi<sub>2</sub> und Zr<sub>2</sub>Si erstrecken sich somit insgesamt über einen Bereich von etwas weniger als 47 bis knapp 71 Vol.%. Für eine zweiphasige, zirkonbasierte Keramik bestehend aus ZrSi<sub>2</sub> und monoklinem ZrO<sub>2</sub> beträgt der maximal notwendige Feststoffgehalt zur schwindungskompensierten Sinterung 67 Vol.% für eine 50 : 50 Mischung beider Pulver und befindet sich damit immer noch in einem für das Niederdruckspritzgießen durchaus üblichen Bereich.

## 4.2 Pulvercharakterisierung

### 4.2.1 Intermetallische Verbindungen

#### *Morphologie und Packungsverhalten*

Nach der in 3.1.1 beschriebenen Aufbereitung der intermetallischen Pulver wurden diese bezüglich ihrer spezifischen Pulvereigenschaften charakterisiert. Die Abbildungen 4.2 A-D zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der intermetallischen Verbindungen im verwendeten Aufbereitungszustand.

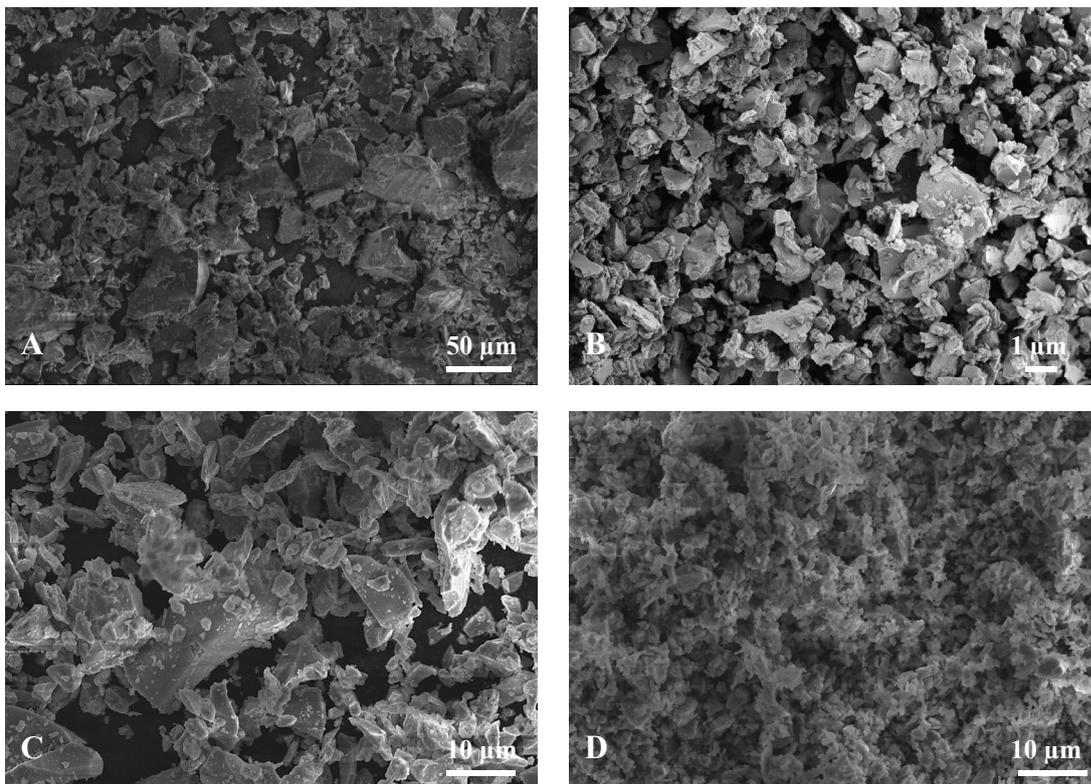


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten intermetallischen Pulver<sup>a</sup>:

A = in der Kryo-Mühle aufbereitetes  $ZrAl_3$  in der Fraktion  $< 125 \mu m$ ;

B = in der Rührwerkskugelmühle feingemahlenes  $ZrSi_2$ ;

C =  $Zr_2Si$   $< 250 \mu m$  im Lieferzustand

D =  $Zr_2Si$  nach 48-stündiger Mahlung in Planetenkugelmühle.

a. Eine einheitliche Vergrößerung ist an dieser Stelle aus Gründen der sehr unterschiedlichen Kornmorphologien nicht sinnvoll.

Deutlich ist die recht splitttrige, teilweise plättchenförmige Morphologie dieser Pulver zu erkennen. Das in Abbildung 4.2 A abgebildete  $ZrAl_3$  ist das Pulver mit der größten Kornverteilung, deren größere Partikel durchaus  $> 50 \mu m$  sein können. Daneben sind aber auch viele kleine Partikel mit einem Durchmesser weniger Mikrometer zu erkennen.

Bei dem in Abbildung 4.2 B dargestellten  $\text{ZrSi}_2$  sind neben vereinzelt Körnern mehrerer Mikrometer auch eine große Anzahl nanoskaliger Partikel erkennbar. Die mittels Laserbeugung (s. Tabelle 4.1) gemessenen  $d_{50}$ -Werte belaufen sich auf 0,53 bis 0,79  $\mu\text{m}$  für die verwendeten  $\text{ZrSi}_2$ -Chargen. Diese Pulver weisen im Vergleich zu den anderen dargestellten intermetallischen Verbindungen die feinste Kornverteilung auf (s. Abbildung 4.3). Hierbei unterscheiden sich jedoch die Kornverteilungen des 48 Stunden in der Planetenkugelmühle feingemahlene  $\text{Zr}_2\text{Si}$  nicht so deutlich von der Verteilung des  $\text{ZrSi}_2$ , wie dies die Pulver des  $\text{ZrAl}_3$  und des  $\text{Zr}_2\text{Si} < 250 \mu\text{m}$  tun.

In den Abbildungen 4.2 C und D sind die beiden verwendeten Fraktionen des  $\text{Zr}_2\text{Si}$  vergleichend gegenübergestellt. Die 48-stündige Mahlung des Pulvers in der Planetenkugelmühle war äußerst effizient und erzielte eine Partikelgröße  $< 1 \mu\text{m}$ . Die Morphologie der Pulver hat sich hierdurch grundsätzlich nicht verändert, jedoch nähern sich die Partikel des Pulvers zunehmend dem Aspektverhältnis von 1.

Tabelle 4.1: Charakterisierungskennwerte der intermetallischen Pulver.

intermet. Komponente	Charge	$d_{10}$ in $\mu\text{m}$	$d_{50}$ in $\mu\text{m}$	$d_{90}$ in $\mu\text{m}$	spez. Oberfläche (BET) in $\text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{ber.}}$ in $\mu\text{m}$	$\Delta m_{\text{th.}}$ in %	$\Delta m$ in %
$\text{ZrAl}_3$	E14S003	3,27	17,37	55,58	0,3	4,85	60,4	58,4
	I21S033	1,86	9,64	28,40	0,3			57,8
$\text{Zr}_2\text{Si}$	73244	1,58	11,06	41,49	0,1	9,93	45,6	42,4
	73244 48h PKM	0,30	1,49	5,19	2,7			42,3
	76804	0,89	3,10	5,56	1,8			60,2
	FMP009-08-03	0,14	0,56	1,25	6,9			57,0
$\text{ZrSi}_2$	FMP016-01-06	0,13	0,53	1,27	7,4	0,17	65,1	55,8
	FMP017-07-06	0,26	0,79	1,63	7,5			54,5
	FMP019-09-06	0,26	0,78	1,52	6,7			59,9
	FMP020-09-07	0,19	0,74	2,03	5,7			57,7

Die Berechnung des  $d_{50}$ -Wertes in Tabelle 4.1 erfolgt mit Gleichung 4.1.

$$d = \frac{6}{A_{\text{BET}} \cdot \rho}$$

Gleichung 4.1

Darin bedeuten:

- d: Partikeldurchmesser in  $\mu\text{m}$
- $A_{\text{BET}}$ : spezifische Pulveroberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$
- $\rho$ : Pulverreindichte in  $\text{g}/\text{cm}^3$

Bei der Betrachtung der Kornverteilungsspektren in Abbildung 4.3 fällt des Weiteren auf, dass die beiden nassaufbereiteten, silizidischen Verbindungen eine trimodale Verteilung über etwa 2 Zehnerpotenzen aufweisen. Dahingegen weisen das  $\text{ZrAl}_3 < 125 \mu\text{m}$  und das  $\text{Zr}_2\text{Si}$  im Lieferzustand  $< 250 \mu\text{m}$  eine sehr breite Verteilung über 3 Zehnerpotenzen hinweg auf. Das  $\text{ZrAl}_3$  ist mit einem  $d_{50}$  von  $17,4 \mu\text{m}$  mit Abstand das größte Pulver, gefolgt von dem  $\text{Zr}_2\text{Si} < 250 \mu\text{m}$  mit einem  $d_{50}$  von  $11,1 \mu\text{m}$ . Das aufgemahlene  $\text{Zr}_2\text{Si}$  erreicht mit einem  $d_{50}$  von  $1,5 \mu\text{m}$  weniger als ein Zehntel des Wertes des Aluminids und ist etwa doppelt so groß wie das Disilizid. Die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen spiegeln sich dementsprechend in der spezifischen Pulveroberfläche wider. Die mit  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  geringste Oberfläche weist das nicht vorgemahlene  $\text{Zr}_2\text{Si}$  auf, dahingegen haben die verschiedenen Chargen des vorgemahlene Disilizids mit  $5,7\text{-}7,5 \text{ m}^2/\text{g}$  die größte spezifische Oberfläche.

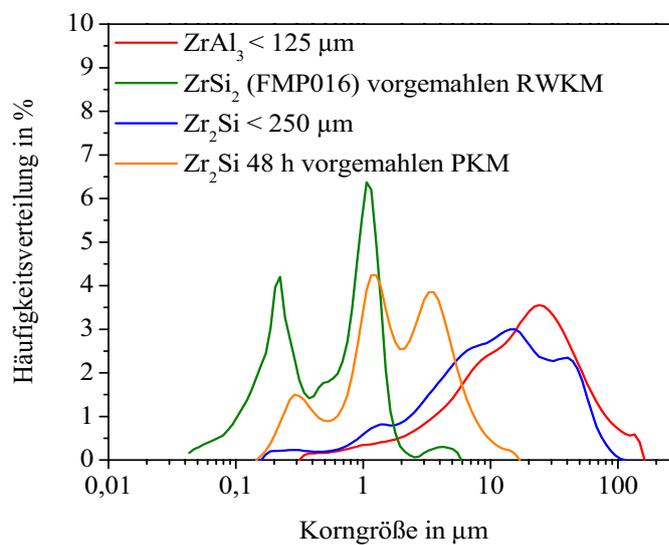


Abbildung 4.3: Korngrößenverteilung der verwendeten intermetallischen Verbindungen.

### Oxidationsverhalten

Die relativen Massenänderungen der intermetallischen Pulver wurden mittels Thermogravimetrie mit einer Heizrate von 5 K/min bis 1450 °C bestimmt und sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Im direkten Vergleich der Graphen fallen die unterschiedlichen Oxidationsverläufe der Silizide und des Aluminids auf. Ebenso auffallend ist es, dass unter diesen Bedingungen die Oxidation des Aluminids und die des Zirkoniumsilizids nahezu einstufig verläuft (Abbildung 4.4, links), wohingegen das Zirkoniumdisilizid eindeutig ein zweistufiges Oxidationsverhalten zeigt (Abbildung 4.4, rechts).

Am frühesten startet die Oxidation des 48 h vorgemahlene  $Zr_2Si$  (etwa bei 280 °C). Sie verläuft vergleichsweise träge. Die Oxidation des nicht vorgemahlene  $Zr_2Si$  startet etwa 100 °C später. Bis 800 °C hat das vorgemahlene Material seine Masse um den Faktor 1,4 vergrößert. Zwischen 800 °C und 1450 °C erfolgt noch eine geringfügige Restoxidation im einstelligen Prozentbereich. Das Maximum der Massenänderung ist mit 42,3 % erreicht. Die Oxidation des nicht vorgemahlene Pulvers verläuft noch weit oberhalb 1000 °C asymptotisch gegen 40 %, um dann bei etwa 1380 °C, durch einen stufigen Anstieg der Reaktion, einen Maximalwert von 42,4 % zu erreichen. Die Vormahlung des  $Zr_2Si$  scheint dessen Massenänderung in Folge der Oxidation nicht zu beeinträchtigen.

Das Aluminid hingegen beginnt bei etwa 500 °C mit der Oxidation. Nachdem dieses Pulver bis 900 °C etwa 20 % Massenzunahme erfahren hat, verläuft die weitere Oxidation schließlich sehr schnell und ist bei 1000 °C mit einer Gesamtmassenänderung von 58,4 % abgeschlossen.

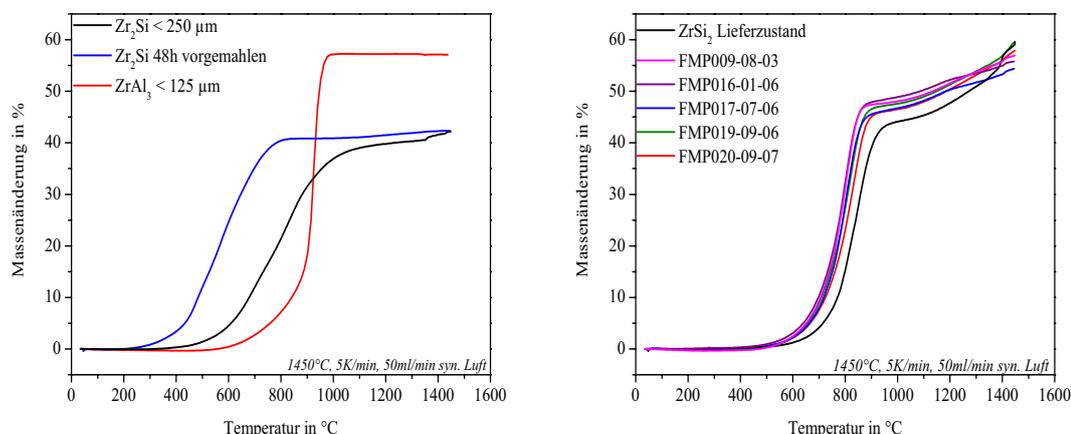


Abbildung 4.4: Thermogravimetrische Untersuchung der intermetallischen Ausgangssubstanzen. Die linke Darstellung zeigt die beiden verwendeten intermetallischen Edukte  $ZrAl_3$  und  $Zr_2Si$ , die rechte Darstellung zeigt die verwendeten  $ZrSi_2$ -Fraktionen.

Das feingemahlene Zirkoniumdisilizid beginnt, ebenso wie das Aluminid, bei etwa 500 °C mit der Oxidation. Dreiviertel der Oxidation ist bis zu einer Temperatur von 800 °C durchlaufen worden. Bis zu der Temperatur von 1450 °C erfolgt dann die Restoxidation deutlich gemäßiger. Das Maximum der Massenänderung wird mit 59,9 % (grüne Linie) bzw. 57,7 % (rote Linie) bestimmt. Der Einfluss der Pulvervormahlung auf den

Oxidationsverlauf des  $\text{ZrSi}_2$  ist nicht so ausgeprägt wie bei dem intermetallischen Pulver  $\text{Zr}_2\text{Si}$ . Bei der Oxidation des  $\text{ZrSi}_2$  im unaufbereiteten Zustand (schwarze Linie) verschiebt sich die Starttemperatur der Reaktion ähnlich wie beim  $\text{Zr}_2\text{Si}$  um etwa  $100^\circ\text{C}$  zu höheren Temperaturen.

#### 4.2.2 Morphologie und Packungsverhalten der metalloxidischen Pulver

Im Vergleich zu den intermetallischen Verbindungen zeichnen sich die verwendeten metalloxidischen Pulver durch eine wesentlich höhere Feinkörnigkeit aus. Das in Abbildung 4.5 dargestellte und anteilmäßig meist verwendete monokline  $\text{ZrO}_2$  scheint eine monomodale, nanoskalige Kornverteilung  $< 100\text{ nm}$  aufzuweisen.

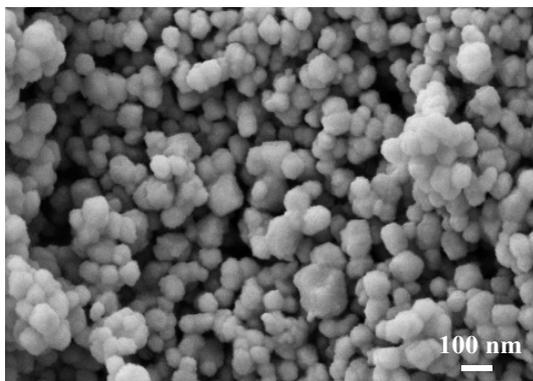


Abbildung 4.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des monoklinen  $\text{ZrO}_2$  Pulvers Tosoh TZ-0.

Die gemessene Korngrößenverteilung in Abbildung 4.6 zeigt für dieses Pulver jedoch eine bimodale Verteilung mit einem  $d_{50}$ -Wert von  $570\text{ nm}$ . Ebenso zeigt die pyrogene Kieselsäure Aerosil OX 50 eine bimodale Verteilung. Die übrigen Pulver zeigen eine monomodale Verteilung mit deutlich größeren mittleren Korndurchmessern (s. Tabelle 4.2).

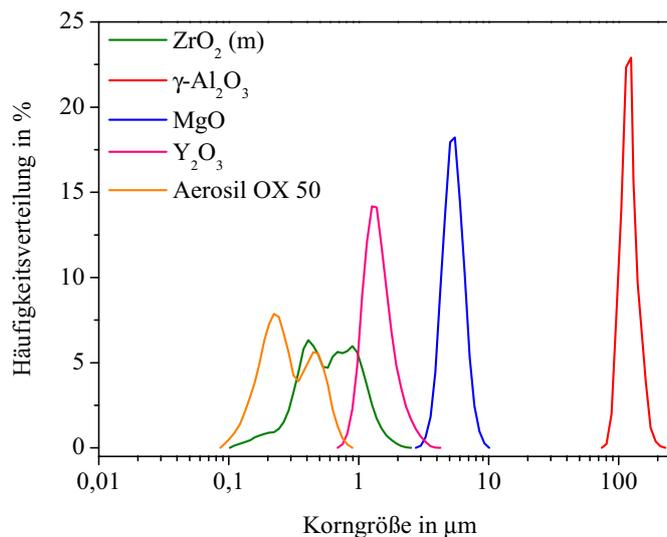


Abbildung 4.6: Korngrößenverteilung der verwendeten Metalloxide.

Der Vergleich der Messergebnisse mit den nach Gleichung 4.1 berechneten Primärpartikelgrößen zeigt, dass bei der Partikelgrößenverteilung offensichtlich nur die Aggregate der Primärpartikel gemessen werden konnten. Berechnet man die Primärpartikelgröße dieser Pulver anhand der Daten der spezifischen Oberfläche und der theoretischen Reindichte, so ergeben sich deutlich kleinere Primärpartikelgrößen in der Größenordnung weniger Nanometer. Einzig das  $Y_2O_3$  zeigt hier deutlich größere Primärpartikelgrößen von etwa 270 nm. Eine Dessagglomeration der Aggregate konnte offensichtlich durch die verwendete Ultraschallbehandlung (1 min, 5 Zyklen, 20 %) nicht erreicht werden.

Tabelle 4.2: Charakterisierungskennwerte der metalloxidischen Pulver.

Metalloxidpulver/Charge	$d_{10}$ in $\mu\text{m}$	$d_{50}$ in $\mu\text{m}$	$d_{90}$ in $\mu\text{m}$	spez. Oberfläche (BET) in $\text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{ber.}}$ in $\mu\text{m}$	$\rho_{\text{th.}}$ in $\text{g}/\text{cm}^3$
Tosoh TZ-0/Z001889P	0,29	0,57	1,08	16,17	0,063	5,87
Merck $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /TA1265695429	96,0	115,70	141,30	126,84	0,012	3,99
Merck MgO/TA288465447	4,01	5,09	6,48	25,06	0,067	3,58
Degussa Aerosil OX50/ 3154071645	0,15	0,26	0,51	49,59	0,054	2,20
Reacton $Y_2O_3$ /P4598	0,99	1,31	1,94	4,47	0,27	5,01

Die Untersuchung der Pulver mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt die wahre Morphologie der Pulver. Betrachtet man die Abbildung 4.7 so erkennt man, dass zum Beispiel die Primärpartikelgröße des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  weder mit der Laserbeugungsmethode noch über die Berechnung nach Gleichung 4.1 zuverlässig ermittelt werden konnte. Der gemessene  $d_{50}$ -Wert beschreibt wie vermutet die mittlere Aggregatgröße dieses Pulvers.

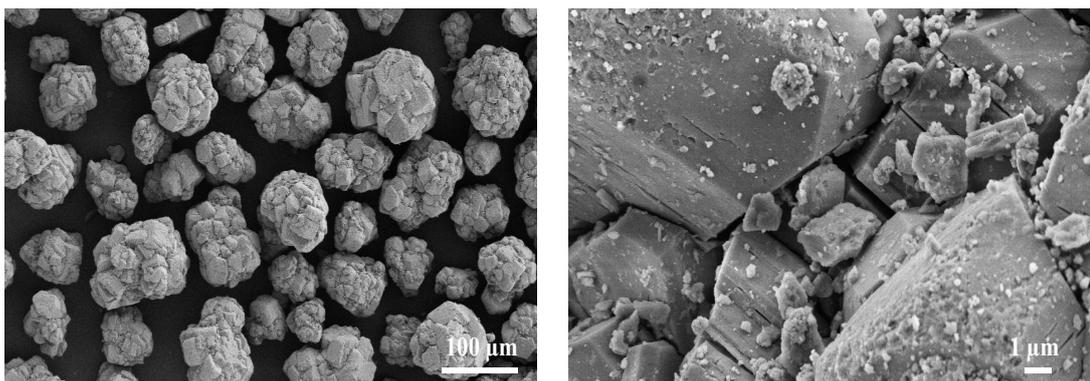


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Die einzelnen Aggregate bestehen aus verhältnismäßig groben Partikeln und wirken sehr stabil. Die Untersuchung dieses Pulvers mit Hilfe der  $N_2$ -Sorption<sup>1</sup> ergab, dass dieses

1. Messung bei Fa. Porotec vom 23.06.2009

Pulver über eine deutliche Mikroporosität mit einem mittleren Porenradius von etwa 2,58 nm verfügt (s. Anhang A 15), die ihrerseits wiederum zur hohen spezifischen Oberfläche dieses Pulvers beiträgt.

Das verwendete Magnesiumoxid liegt als locker gebundenes Granulat mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern vor (s. Abbildung 4.8, links). Durch die Ultraschallbehandlung vor der Messung der Primärpartikelgröße konnten diese offensichtlich teilweise zerstört werden. Das gesamte Granulat besteht aus nanoskaligen Primärpartikeln, die untereinander zu mehr oder weniger planaren „Flaks“ in der Größenordnung von maximal 1-2  $\mu\text{m}$  zusammengeschlossen sind (s. Abbildung 4.8, rechts).

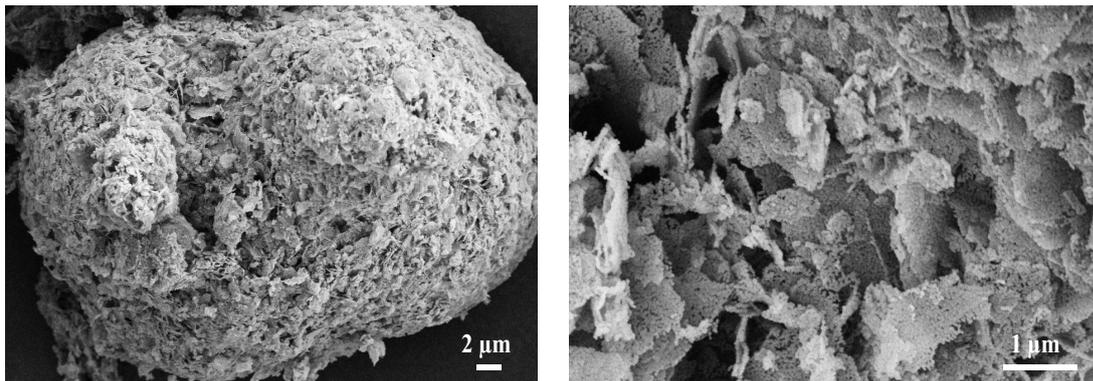


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des MgO.

Das Yttriumoxid liegt als recht unförmiges Pulver einer offensichtlich verhältnismäßig breiten Verteilung vor (s. Abbildung 4.9, links). Die größeren Aggregate wirken auch hier äußerst kompakt (s. Abbildung 4.9, rechts). Die Primärpartikel liegen in der Größenordnung weniger 100 nm.

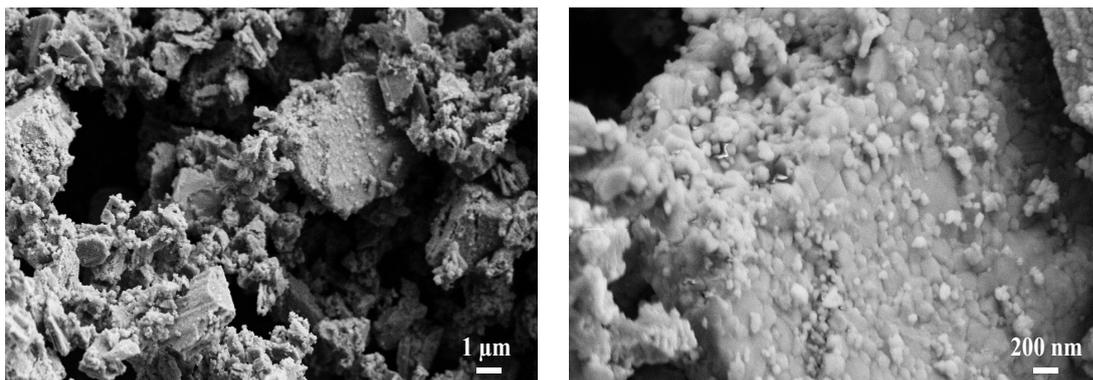


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Die verwendete pyrogene Kieselsäure bildet stabile Agglomerate deren Primärpartikel etwa 50 nm groß sind (s. Abbildung 4.10). Aufgrund der großen interpartikulären Anziehungskräfte der nanoskaligen Partikel konnten deren Agglomerate nicht durch die Ultraschallbehandlung zerstört werden.

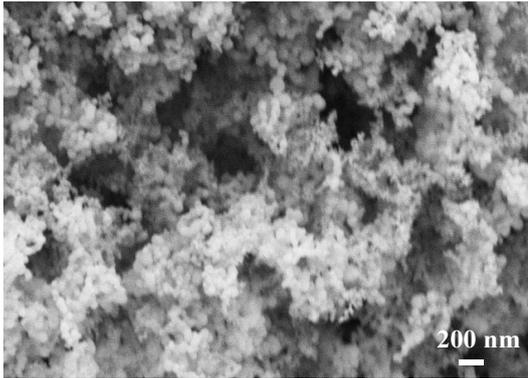


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der pyrogenen Kieselsäure Aerosil OX 50.

### 4.2.3 Pulvermischungen

#### *Pulvermischungen für Zirkon(ZS)-Keramiken im Ausscheidungsfeld von $\text{SiO}_2$ -Mullit- $\text{ZrSiO}_4$*

##### Variation des Zr/Si-Verhältnisses

Betrachtet man die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Pulvermischungen für Keramiken im Ausscheidungsfeld von  $\text{SiO}_2$ -Mullit- $\text{ZrSiO}_4$ , wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt ist, so erkennt man zunächst, dass alle gemessenen Werte signifikant unterhalb den nach Gleichung 4.2 berechneten, theoretischen Werte für die Pulvermischungen liegen. Die Fehlerbalken stellen den 2 %-igen Fehler der Messmethode dar.

$$A_{\text{BET}_{\text{ges}}} = \sum(\tilde{m}_i \cdot A_{\text{BET}_i})$$

Gleichung 4.2

Darin bedeuten:

- $A_{\text{BET}_{\text{ges}}}$ : spezifische Oberfläche der Pulvermischung in  $\text{m}^2/\text{g}$
- $A_{\text{BET}_i}$ : spezifische Oberfläche der Einzelkomponenten in  $\text{m}^2/\text{g}$
- $\tilde{m}_i$ : relativer Massenanteil der Einzelkomponente

Die Zunahme der spezifischen Oberfläche mit Zugabe der Sinteradditive ist signifikant. Im Vergleich dazu variiert die BET-Oberfläche unter Variation des Zr/Si-Verhältnisses nur leicht, wobei auch hier ein leichter Anstieg bis zu einem Verhältnis von 0,90 zu erkennen ist (s. Abbildung 4.11 und Anhang A 3).

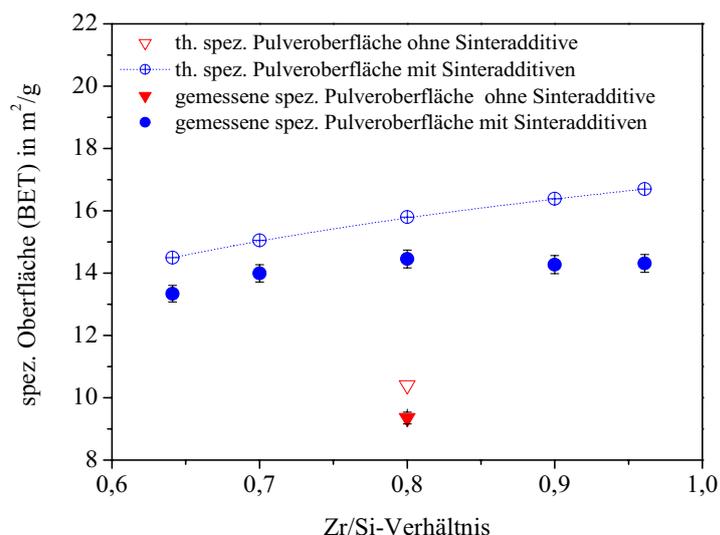


Abbildung 4.11: Spezifische Pulveroberfläche in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses.

Die Messung der relativen Pulverpackungsdichte in Form der Schütt- und Stampfdichte erbrachte eine nur geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung (s. Abbildung 4.12 und Anhang A 4 - A 5).

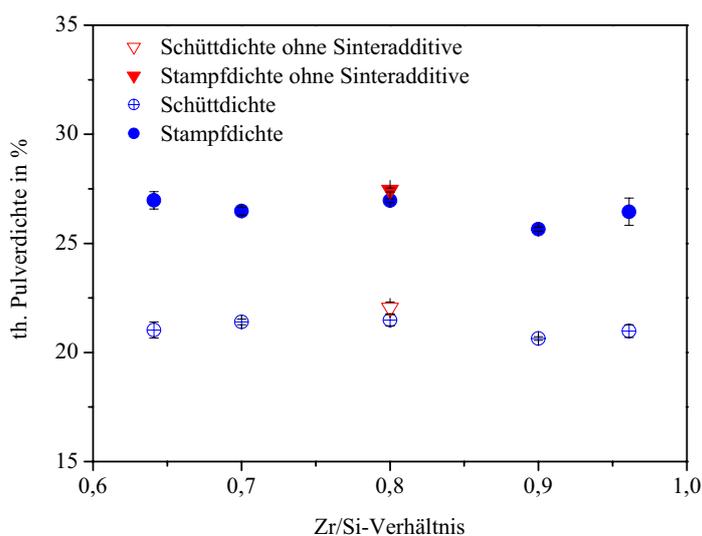


Abbildung 4.12: Schütt- und Stampfdichte in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses.

Die Pulverschüttungen zeigen einen nur geringen Anstieg der Schüttdichte bis zu einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80. Oberhalb dessen nimmt die relative Dichte der Schüttung wieder ab und erreicht bei der Pulvermischung mit dem Zr/Si-Verhältnis von 0,9 ihr Minimum. Die Messung des Pulvers ohne Metalloxide zeigt, dass durch die Zugabe der feinkörnigen Sinteradditive die Packungsdichte der Pulverpartikel geringfügig verschlechtert wird. Die Stampfdichte erniedrigt sich durch Zugabe von 6,4 Vol.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,7 Vol.% MgO von 27,45 % ( $\pm 0,09$ ) theoretischer Pulverdichte auf 26,96 % ( $\pm 0,08$ ) theoretischer Pulverdichte.

### Einfluss der Pulvermorphologie und der Oberflächenmodifizierung

Durch eine Vorkalzination der metalloxidischen Bestandteile konnte die spezifische Oberfläche der Pulvermischung signifikant von ursprünglich  $31,9 \text{ m}^2/\text{g}$  auf schließlich  $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$  erniedrigt werden. Hierzu wurde eine stöchiometrische Mischung der Metalloxide  $\text{ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  für 10 Stunden bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert und anschließend in einem Mischmahlprozess, wie in "Herstellung von Pulvermischungen" auf Seite 30 beschrieben, mit der intermetallischen Komponente homogenisiert und weiterverarbeitet. Der Vergleich der REM-Aufnahmen (s. Abbildung 4.13) des unkalzinierten und kalzinierten Pulvers verdeutlicht das Ausmaß des stattgefundenen Kristallwachstums.

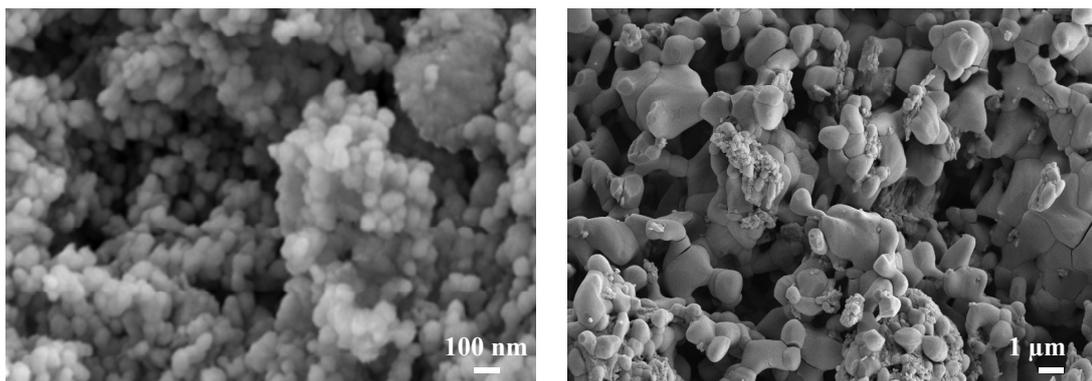


Abbildung 4.13: Metalloxidmischung unkalziniert (links) und nach 10 stündiger Kalzination bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  (rechts).

Die Untersuchung der Pulver mittels Röntgendiffraktometrie, die in Abbildung 4.14 dargestellt ist, zeigt, dass die Bildung von Korund, Periklas und im Ansatz  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinell eine Folge des Kalzinierungsschrittes ist. Neben den großen Kristalliten ist nach wie vor vereinzelt die Struktur nanoskaliger Primärpartikel zu erkennen, die untereinander offensichtlich ein Sinterskelett ausgebildet haben, jedoch im Innern noch sehr porös zu sein scheinen. Die Betrachtung der Halbwertsbreiten der  $\text{ZrO}_2$ -Peaks (unmarkierte Peaks) in den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 4.14 lässt darauf schließen, dass bei dem Hauptbestandteil Zirkonoxid durch die Kalzinierung ein starkes Kornwachstum stattgefunden hat.

Der zusätzliche Prozessschritt der Kalzinierung beeinflusst deutlich das Kompaktierungsverhalten der rein metalloxidischen Pulvermischungen. Wird bei der unkalzinierten Metalloxidmischung  $24,8 \text{ } (\pm 0,02) \%$  der theoretischen Pulverdichte durch die Einwirkung der 1250 Hüben erreicht, so erzielt die kalzinierte Metalloxidmischung unter diesen Bedingungen  $49,8 \text{ } (\pm 0,57) \%$  der theoretischen Pulverdichte. Dieser Effekt ist schon in der Packungsdichte der reinen Schüttung zu erkennen:  $19,4 \text{ } (\pm 0,60) \%$  für die unkalzinierte Metalloxidmischung und  $39,8 \text{ } (\pm 0,75) \%$  für die kalzinierte Metalloxidmischung.

Betrachtet man nun die daraus hergestellten mischgemahlten Pulver unter dem Rasterelektronenmikroskop so zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede (Abbildung 4.15).

Abbildung 4.14: Skalierte und normierte Röntgendiffraktogramme der Metalloxidpulvermischungen vor (schwarz) und nach (rot) der Kalzination bei 1300°C.

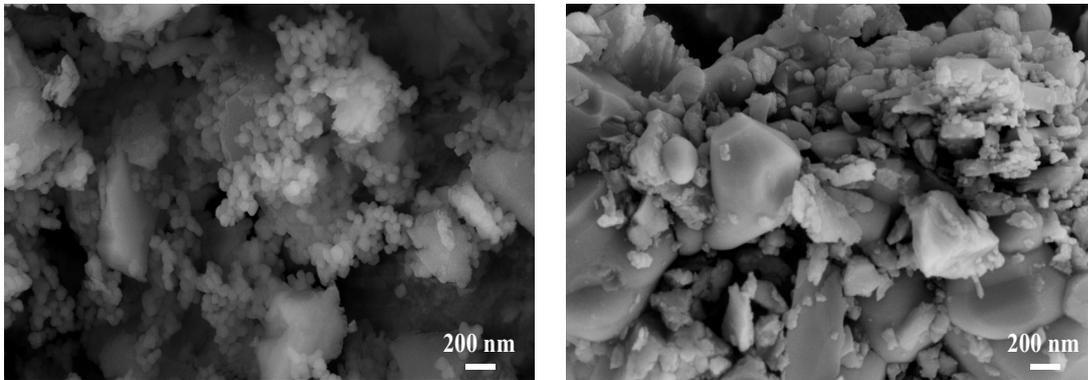
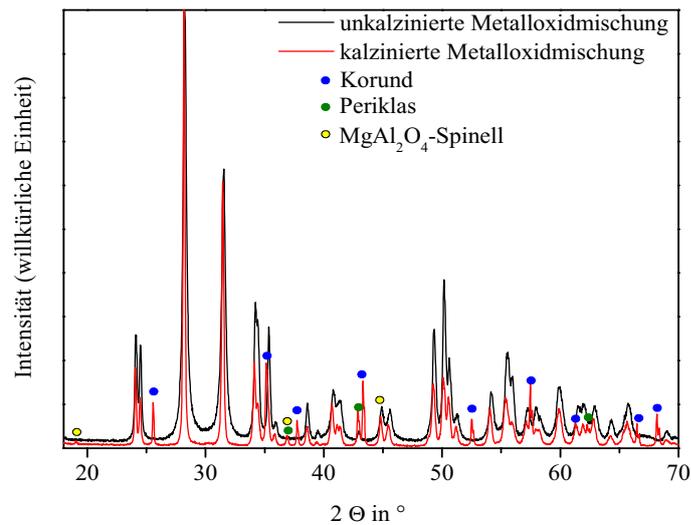


Abbildung 4.15: Mischgemahlene Pulvermischungen mit Zr/Si-Verhältnis von 0,80; links: mit unkalzinierten Metalloxiden; rechts: mit kalzinierten Metalloxiden.

Bei der Pulvermischung mit unkalzinierten Metalloxiden kann man deutlich zwischen den eingesetzten metalloxidischen und intermetallischen Edukten unterscheiden, da sich beide weder in ihrer Morphologie noch in ihrer Partikelgröße im Vergleich zu den Ausgangspulvern in Abbildung 4.2 B bzw. in Abbildung 4.13 (links) unterscheiden. Der Mahlprozess scheint hier wirklich überwiegend eine homogenisierende Wirkung gehabt zu haben.

Bei dem mischgemahlene Pulver aus ZrSi<sub>2</sub> und kalzinierten Metalloxiden zeigt sich ein etwas anderes Bild. Die in Abbildung 4.13 (rechts) dargestellten, kalzinierten Metalloxide werden im Mischmahlprozess wieder aufgemahlen. Die vergleichsweise nun sehr großen Primärpartikel, die vermutlich vorwiegend aus ZrO<sub>2</sub> in der Größenordnung von etwa 1 μm bestehen, bilden zusammen mit dem ZrSi<sub>2</sub> und den wieder aufgemahlene nano-skalierten Partikeln der Metalloxidmischung kompakte Agglomerate. Diese Agglomerate sind in der Größenordnung von etwa 15-20 μm (s. Abbildung 4.16). Vereinzelt sind in dieser Pulvermischung jedoch auch noch größere Partikel der kalzinierten Metalloxidmischung zu erkennen, die nach der 24-stündigen Mischmahlung immer noch Korngrö-

ßen mehrerer  $\mu\text{m}$  aufweisen und an denen sich nanoskalige Partikel vereinzelt oder auch im Agglomerat anhaften (s. Abbildung 4.16, rechts).

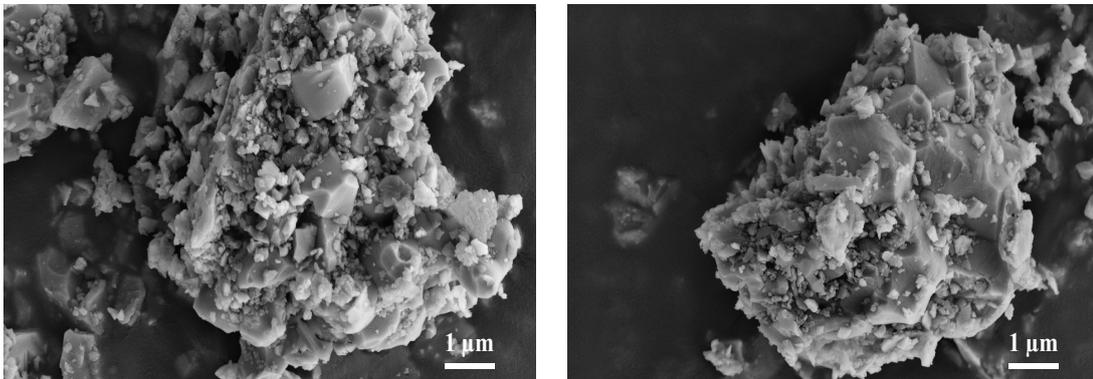


Abbildung 4.16: Typische Agglomeratstrukturen der Pulvermischungen mit kalzinierten Metalloxiden.

Die Agglomerate von Pulvermischungen mit unkalzinierten Metalloxiden haben in etwa die gleiche Größe (Abbildung 4.17), unterscheiden sich jedoch durch einen wesentlich feinkörnigeren Aufbau.

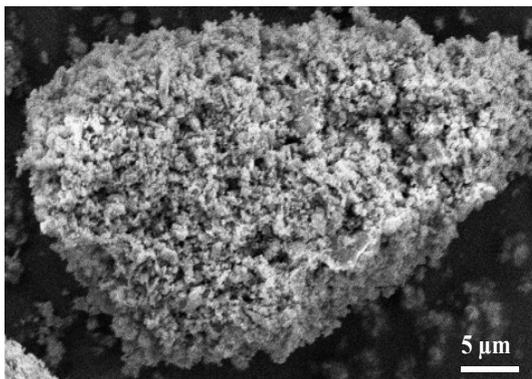


Abbildung 4.17: Typische Agglomeratstruktur der Pulvermischungen mit unkalzinierten Metalloxiden.

Die Verwendung von kalzinierten Metalloxidmischungen halbiert die spezifische Oberfläche der mischgemahlene Pulvermischung von knapp  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  auf etwa  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  und wirkt sich äußerst positiv auf das Verdichtungsverhalten der Pulvermischung aus. Die Stampfdichte der Pulvermischungen wird um 5 % erhöht, wohingegen die Schüttdichte der Pulvermischungen zunächst keine Unterschiede zu den Pulvermischungen mit unkalzinierten Metalloxiden zeigt (Abbildung 4.18). Die Originaldaten sind im Anhang A 4 und A 5 zu finden.

Eine weitere Verbesserung der Verdichtbarkeit der Pulver tritt in Folge einer Pulverhydrophobisierung durch Silanisierung auf. Der Erfolg der Silanisierung konnte mit der DRIFT-Spektroskopie anhand von Absorptionsbanden bei  $2919 \text{ cm}^{-1}$  und  $2850 \text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung) bestätigt werden. Diese Oberflächenmodifizierung wirkt sich deutlich auf die Schüttdichten der Pulver aus. Es kommt zu einem linearen Anstieg der Schütt- und der Stampfdichte in Abhängigkeit der Silankonzentration. Der Einfluss der

Silanisierung ist hierbei für die Pulvermischungen mit unkalzinierten Metalloxiden stärker ausgeprägt bzw. fällt gemäßiger für die Mischung mit kalzinierten Metalloxidmischung aus.

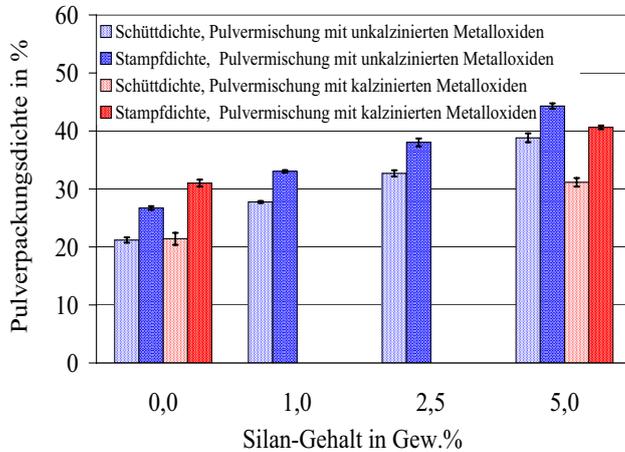


Abbildung 4.18: Schütt- und Stampfverdichtungsverhalten von Pulvermischungen mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Silan-gehaltes.

Vergleicht man das Oxidationsverhalten (s. Abbildung 4.19) der zwei chemisch identischen Pulvermischungen, bei der die eine mit unkalzinierten Metalloxiden aufbereitet wurde und die zweite hingegen eine vorkalzinierte Mischungen beinhaltet, so lässt sich bei der letztgenannten deutlich eine Dreistufigkeit des Oxidationsfortschritts erkennen. Bei einer Temperatur von etwa 760 °C knickt die Massenänderungskurve ab und die weitere Oxidation der Mischung erfolgt von nun an vergleichbar zur Pulvermischung mit unkalzinierten Metalloxiden (s. DTG-Kurve in Abbildung 4.19, rechts).

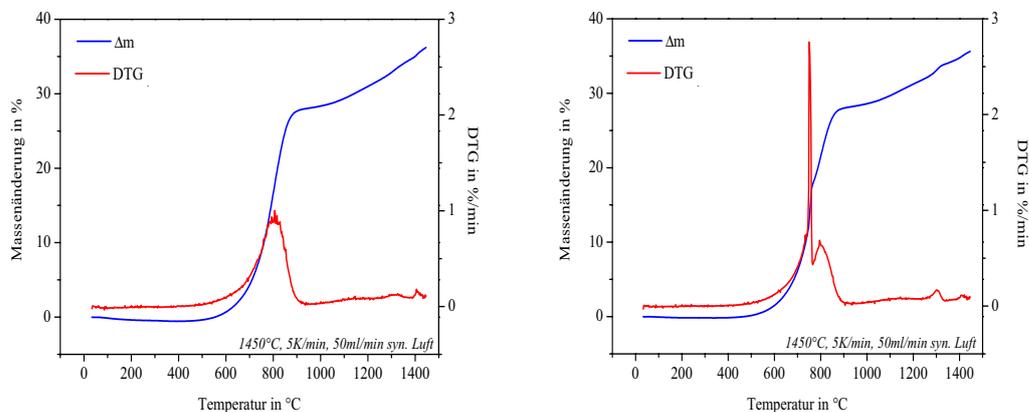


Abbildung 4.19: TG/DTG-Kurven der ZS-Pulver mit unkalzinierten (links) und kalzinierten (rechts) Metalloxiden.

### **Pulvermischungen für $ZrO_2$ -Zirkon(ZZS)-Keramiken im Ausscheidungsfeld von Mullit- $ZrO_2$ - $ZrSiO_4$**

Wie schon gezeigt, hat die Vormahlung bzw. die Ausgangskorngröße der intermetallischen Verbindung einen maßgeblichen Einfluss auf den Umsatz und die Geschwindigkeit des Reaktionsinterprozesses. Ebenso beeinflusst der Prozessschritt der Vormahlung spürbar die Eigenschaften der Pulvermischungen wie z.B. die spezifische Oberfläche, die Korngrößenverteilung und die Packungsdichte. Aus diesem Grund wird zunächst evaluiert, wie sich die Aufbereitung auf die Partikelgrößenverteilung, das Kompaktierungsverhalten und vor allem das Oxidationsverhalten von Pulvermischungen aus  $Zr_2Si$ ,  $Y_2O_3$  und  $MgO$  auswirkt. Der Vergleich der TG-Kurven zeigt, dass die erreichte Gesamtmahldauer von nun 72 Stunden der Zusammensetzung P02907N mit vorgemahlenem Dizirkoniumsilizid die Gesamtmassenänderung massiv beeinträchtigt und sich die relative Massenänderung von 43,3 % auf 36,6 % reduziert (Abbildung 4.20, rechts).

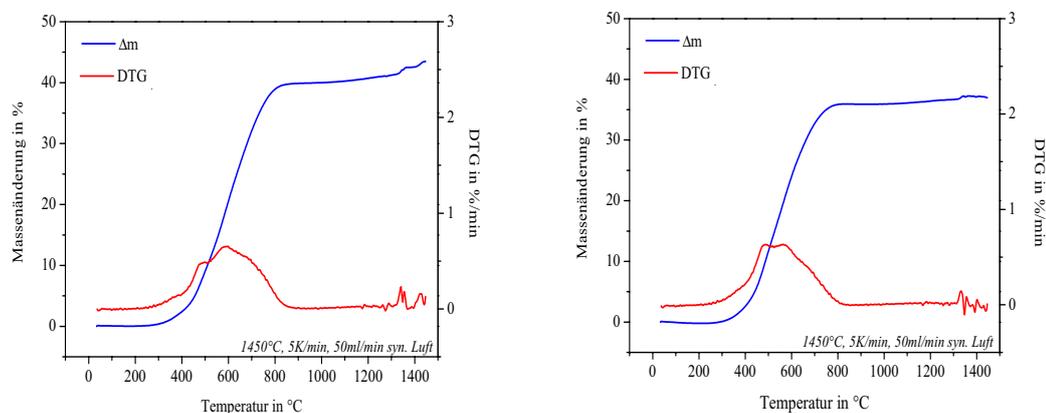


Abbildung 4.20: TG/DTG-Kurven der ZZS-Pulvermischungen ohne Vormahlung (links) und mit vorangegangener 48-stündiger Vormahlung der intermetallischen Phase  $Zr_2Si$  (rechts).

Die spezifische Oberfläche der Pulvermischungen ändert sich durch die Verwendung des intensiv vorgemahlenen intermetallischen Pulvers zwar nur geringfügig von 2,4 auf 3,3  $m^2/g$ . Deutlich unterscheidet sich dagegen jedoch das Kompaktierungsverhalten dieser beiden Pulvermischungen (Anhang A 4-A 5). Zwar zeigt das Pulver mit dem vorgemahlenen  $Zr_2Si$  eine etwas höhere Schüttdichte (19,70 % P02907N und 17,96 % P02007N), allerdings fällt die Stampfdichte dieses Pulvers deutlich niedriger aus (25,51 %, P02907N) als bei der Pulvermischung mit dem nicht vorgemahlenem Pulver (29,55 %, P02007N).

### ***Pulvermischungen für $Al_2O_3$ -Mullit- $ZrO_2$ (AMZ)-Keramiken und ZTA ( $ZrO_2$ toughened Alumina)-Keramiken im Ausscheidungsfeld von $Al_2O_3$ -Mullit- $ZrO_2$***

Bei den Pulvermischungen aus  $ZrAl_3$  und  $ZrSi_2$  handelt es sich nunmehr um eine Mischung mit ausschließlich unregelmäßig geformten Partikeln, die hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung ein sehr breites Spektrum abdecken (s. Abbildung 4.21). Solch kompakte Agglomerate, wie sie in Abbildung 4.16 zu sehen sind, scheinen diese Pulver nicht zu bilden. Die hohen Schütt- und Stampfdichten (Anhang A 4-A 5, Pulvermischungen gemäß HG01108N, HG01209N, HG01309N für AMZ Pulvermischungen und HG01707N für ZTA-Pulvermischung) der Aluminid-basierten Pulvermischung sind vielmehr mit einem günstigeren Partikelverhältnis zwischen Grob- und Feinkorn zu begründen.

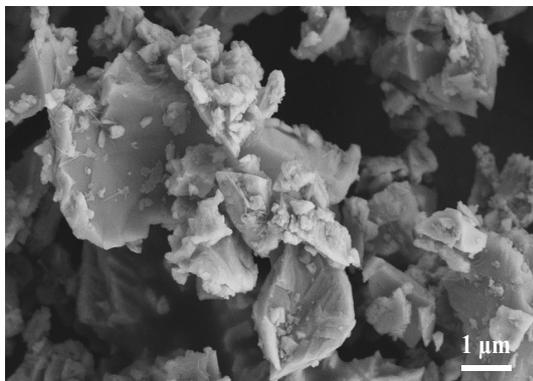


Abbildung 4.21: Mischgemahlene AMZ-Pulvermischung.

Die Oxidation der Pulvermischung der mischgemahlene AMZ-Pulver verläuft deutlich gemäßigter für die silanisierte Pulvermischung der Zusammensetzung HG01309N (Abbildung 4.22, rechts) im Vergleich zu der hydrophilen Pulvermischung der Zusammensetzung HG01108N (Abbildung 4.22, links).

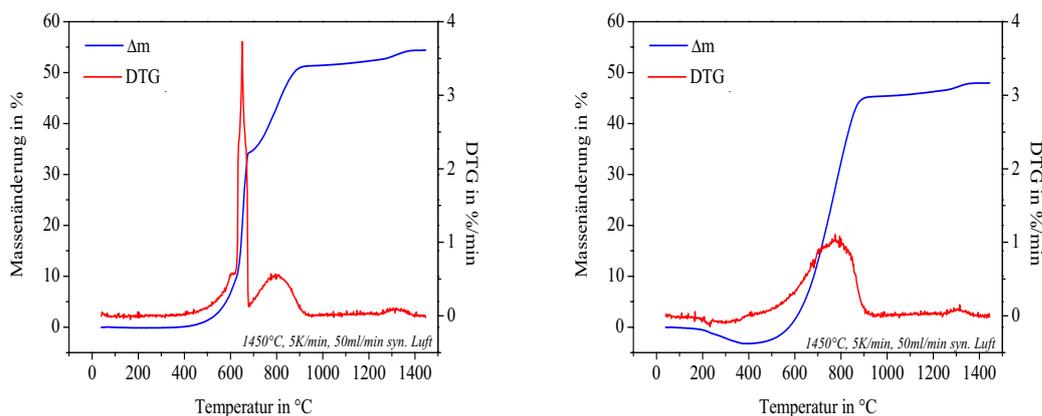


Abbildung 4.22: TG/DTG- Kurven der AMZ-Pulver, unsilanisiert (links) und silanisiertes Pulver (rechts).

Obwohl sich die spezifischen Oberflächen der Pulver für AMZ-Keramiken und für ZTA-Keramiken nicht sonderlich voneinander unterscheiden (Anhang A 3), zeigen diese Pulver in Bezug auf ihr Kompaktierungsvermögen deutliche Unterschiede (Anhang A 4- A 5). Betrachtet man jedoch die spezifische Pulveroberfläche/Raumeinheit so zeigt sich, dass das ZTA  $14,1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  aufweist, wo hingegen die AMZ-Pulvermischung mit  $17,1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  etwa 21% mehr Oberfläche bietet. Durch Schütten und Stampfen erreichen die ZTA-Pulvermischungen aus  $\text{ZrAl}_3$  mit geringen Volumenanteilen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3,1 %) und Aerosil (1,5 %) höhere Packungsdichten, als dass die AMZ-Pulver mit einem  $\text{ZrSi}_2$ -Anteil von etwa 18 Vol.% tun. Anstelle des Aerosils beinhalten diese Pulver 0,6 Vol.% MgO als sinterunterstützenden Zusatz. Auch bei den AMZ-Pulvern führt eine Silanisierung zur signifikanten Erhöhung der Packungsdichte durch Schüttung bzw. Stampfen. Die Stampfdichte des silanisierten AMZ-Pulvers für die Zusammensetzung HG01309N erreichte mit 46,74 % den höchsten Wert aller gemessenen Pulver, die unsilanisierte  $\text{Zr}_2\text{Si}$ -Pulvermischung P02907N mit 48 h vorgemahlenem  $\text{Zr}_2\text{Si}$  erzielt mit 25,51 % den niedrigsten Wert.

### 4.3 Entwicklung von thermoplastisch formbaren Massen für reaktionsgebundene Net shape Oxidkeramiken

#### 4.3.1 Rheologie thermoplastischer, ZrSi<sub>2</sub>-basierter Massen

##### *Oberflächenmodifizierung*

Die Verarbeitbarkeit von Niederdruckspritzgießmassen hängt neben dem Gesamtpulveranteil von der Korngrößenverteilung der Pulver, der Pulvermorphologie auch vom verwendeten Bindemittel bzw. von Art und Anteil des verwendeten Dispergators ab. Somit ist die Wahl des Bindemittelsystems von entscheidender Bedeutung für die Rheologie der thermoplastisch formbaren Massen.

Der Einfluss des hydrophoben bzw. hydrophilen Pulvers auf die Verarbeitbarkeit mit verschiedenen Paraffinen und das Fließverhalten der thermoplastischen Massen ist stark ausgeprägt, wie man anhand der Darstellungen in Abbildung 4.23 A-C deutlich erkennen kann. Alle dargestellten Ansätze haben einen Pulvergehalt von knapp 60 Vol.%.



Abbildung 4.23: Verwendete Bindemittel in Kombination mit hydrophoben (jeweils linke Bildhälfte) und hydrophilen (jeweils rechte Bildhälfte) Pulvern (Pulveranteil = 60 Vol.%). A = Terhell Paraffin 6403, B = Siliplast LP13, C = Siliplast LP65.

Für die in der Abbildung 4.23 A dargestellten Ansätze wurde Terhell Paraffin 6403 der Fa. Sasol Wax verwendet. Es zeigt sich, dass bei diesen Feststoffgehalten Terhell Paraffin 6403 ausschließlich in Verbindung mit einem silanisierten Pulver für die Herstellung von thermoplastischen Massen geeignet ist. Die Masse HG01406C zeigt ein äußerst zähfließendes Verhalten (Abbildung 4.24) und liegt mit einer dynamischen Viskosität von 37,3 Pa·s (bei Scherrate 100/s) außerhalb des in der Niederdruckspritzgießtechnik üblicherweise verarbeiteten Viskositätsbereichs von 1-20 Pa·s [BAU05a]. Dahingegen bleibt das unsilanisierte, hydrophobe Pulver mit dem Paraffin (Mischung HG01506N) selbst nach intensiven Bemühungen nur eine pulvrige Mischung aus Wachs und anorganischem Pulver.

Die Konzentration des Silananteils scheint hierbei jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Viskosität zu haben, wie die Ergebnisse in Tabelle 4.3 zeigen. Im Gegensatz zu der Masse HG01406C liegen die dynamischen Viskositäten mit knapp 50 Pa·s jedoch beträchtlich höher. Die Massen HG01806N-HG03806N werden zunächst zu 50 Vol.% in der Kryo-Mühle mit dem Paraffin homogenisiert und anschließend im Dissolver aufgerührt. Unter sukzessiver Feststoffsteigerung in 2,5 Vol.-%-igen Schritten erfolgt schließlich die Erhöhung von letztendlich 60 Vol.%.

Abbildung 4.24: Dynamische Viskosität der hergestellten thermoplastischen Massen (PP25,  $T_{\text{mess.}} = 85^\circ\text{C}$ ).

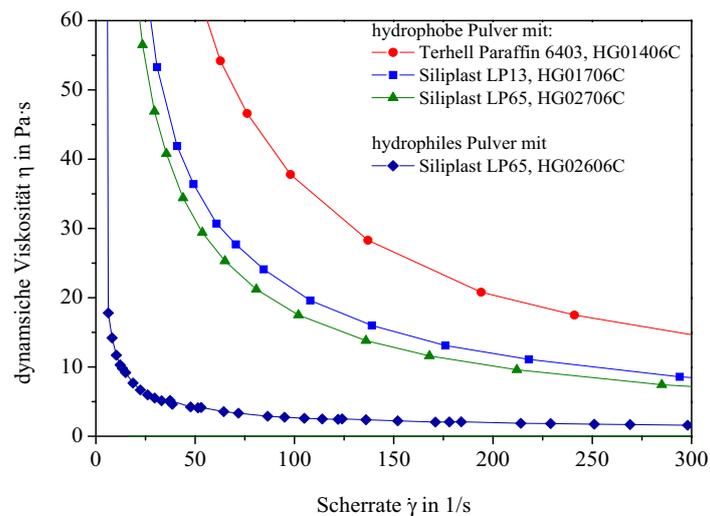


Tabelle 4.3: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität vom Feststoffgehalt und der Silankonzentration.

thermoplastische Masse	Silankonzentration in Gew.%	dyn. Viskosität bei Scherrate 100/s in $\text{Pa}\cdot\text{s}^{\text{a}}$ in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in Vol.%				
		50,0	52,5	55,0	57,5	60,0
HG01806N	2,0	9,4	12,7	18,0	28,8	49,2
HG02806N	3,5	10,0	13,8	19,6	27,9	49,1
HG03806N	5,0	11,1	14,4	20,1	29,7	47,9

a. PP25,  $T_{\text{mes.}} = 85^\circ\text{C}$

Ähnlich wie das hydrophobe und hydrophile Pulver in Verbindung mit Terhell Paraffin 6403, verhält sich das dispergatorhaltige Siliplast LP13 in Kombination mit silanisierten und unsilanisierten Pulvermischung (Abbildung 4.23 B). Auch hier kann ausschließlich das hydrophobe Pulver zu einer, wenn auch immer noch zähfließenden Masse mit einer dynamischen Viskosität von  $21,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  verarbeitet werden (HG01706C). Entgegen diesen Beobachtungen erreicht man unter der Verwendung von Siliplast LP65 (Abbildung 4.23 C) ein vollkommen anderes rheologisches Verhalten (Abbildung 4.24).

Die Aufbereitung des hydrophoben Pulvers mit Siliplast LP65 führt zu einem vergleichbaren Ergebnis wie unter Verwendung des Siliplast LP13 (dynamische Viskosität =  $17,8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , HG02706C), jedoch bildet, entgegen den vorab beschriebenen Beobachtungen, das Siliplast LP65 mit einem hydrophilen Pulver eine homogene und äußerst dünnfließende Masse (HG02606C) mit einer Viskosität von nun  $2,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  aus. Dieses äußerst dünnfließende Verhalten ist vor allem dem in dem Siliplast LP65 enthaltenen Dispergatoranteil zuzuschreiben. Die rheologischen Eigenschaften dieser Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.4 vergleichend dargestellt,  $\tau_0$  wurde hierbei nach der Tangentenschnittpunktmethode bestimmt.

Tabelle 4.4: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.24.

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG01406C	37,3	2100
HG01706C	21,1	1150
HG02706C	17,8	910
HG02606C	2,8	160

a. PP25, T<sub>mes.</sub> = 85 °C

b. Tangentenschnittpunktmethode

Die Struktur der verwendeten Bindemittel wurde im Rahmen der Charakterisierung in Form von Transmissionsmessungen an KBr-Presslingen, das vorab mit geringen Mengen des jeweiligen Bindemittels vermischt wurde, mit der Infrarot-Spektroskopie untersucht. Der Vergleich der Infrarot-Spektren (Anhang A 20) zeigt, dass die Siliplast-Produkte im Gegensatz zum Terhell Paraffin 6403 eine ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von etwa 1120 cm<sup>-1</sup> aufzeigen. Diese Absorptionsbanden deuten auf aliphatischem Ether und ist dem in den Siliplasten vorhandenen Dispergierhilfsmitteln zu zuordnen. Laut Herstellerangaben beinhalten die Siliplastprodukte unterschiedliche Dispergierhilfsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen [ZIM09]. Das Produkt Siliplast LP13 wird für Pulver mit einem d<sub>50</sub> > 1 µm empfohlen, dahingegen ist das Siliplast LP65 zur Verarbeitung von Submikronpulvern geeignet.

### Zugabe von Sinteradditiven

Wie die Veränderungen der spezifischen Pulveroberfläche bzw. der Schütt- und Stampfdichte schon vermuten ließen, beeinträchtigt die Zugabe von Sinteradditiven das rheologische Verhalten der thermoplastischen Massen (s. Tabelle 4.5 und Abbildung 4.25). Die Zugabe von 5,0 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Gew.% MgO bewirkt eine deutliche Erhöhung der Viskosität bei Scherrate 100/s in Folge des erhöhten Feinkornanteils. Am prinzipiellen Fließverhalten ändert sich jedoch nichts. Diese Zusammensetzung weist ebenso, wie alle bisher erwähnten fließfähigen Massen, ein strukturviskoses Fließverhalten auf. Diese Masse hat ebenfalls einen Feststoffgehalt von 60 Vol.% und ist ausschließlich im Dissolver aufbereitet worden.<sup>1</sup>

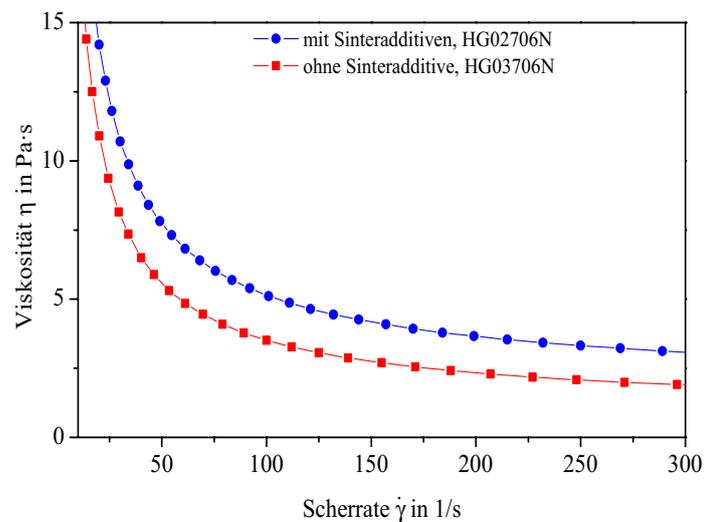
1. Eine Vorhomogenisierung des organischen Bindemittels mit den anorganischen Bestandteilen (Mischung aus ZrO<sub>2</sub> und ZrSi<sub>2</sub> im Zr/Si-Verhältnis von 0,80) mit Hilfe einer Kryomühle (HG02606C) bewirkt im Vergleich zur alleinigen Aufbereitung im Dissolver (HG01706N) keinerlei Veränderung und/oder Verbesserung des Fließverhaltens der thermoplastischen Masse (s. Anhang A 16). Beide thermoplastischen Massen zeigen ein nahezu identisches Fließverhalten und weisen bei einem Feststoffgehalt von knapp 60 Vol.% relativ niedrige Viskositäten auf.

Tabelle 4.5: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.25.

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG02706N	5,1	140
HG03706N	3,5	150

- a. PP25, T<sub>mess</sub> = 85 °C  
b. Tangentenschnittpunktmethode

Abbildung 4.25: Vergleich der Viskositätskurven zweier thermoplastischer Massen in Siliplast LP65 bei einem Feststoffgehalt von 60 Vol.% (T<sub>mess</sub> = 85 °C).



### Bindemittelmischungen

Trotz des allgemein positiv zu bewertenden niederviskosen Fließverhaltens der bis jetzt dargestellten Massenzusammensetzungen auf Basis des Siliplast LP65 zeigen diese Massen doch den entscheidenden Nachteil einer nur schwach ausgeprägten Fließgrenze.

Eine deutlich stärker ausgeprägte Fließgrenze kann erzielt werden, indem dem Siliplast LP65 Anteile des Siliplast LP13 zu gemischt werden. Die als Folge auftretende drastische Viskositätssteigerung ist direkt mit einer deutlicheren Ausprägung der Fließgrenze verbunden (s. Tabelle 4.6 und Abbildung 4.26).

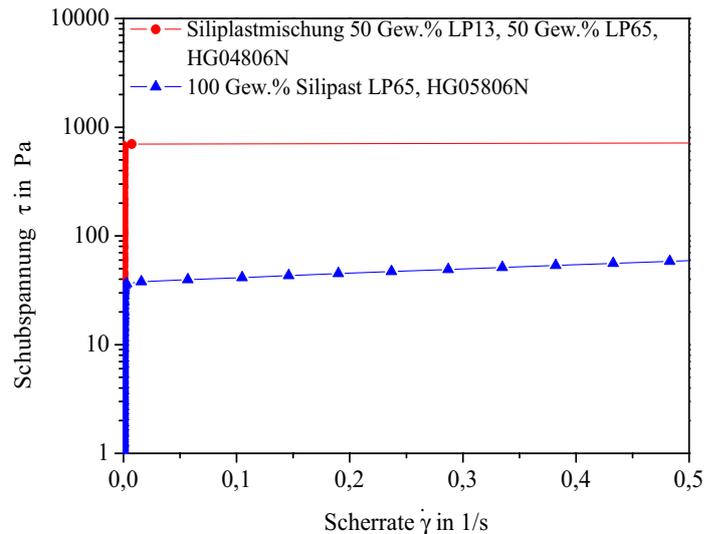
Tabelle 4.6: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.26.

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG04806N	nicht messbar	670
HG05806N	15,7	60

- a. PP25, T<sub>mess</sub> = 85 °C  
b. Tangentenschnittpunktmethode

Hier wird im Rahmen einer so genannten Feststoffreihe das Fließverhalten dieser beiden thermoplastischen Massen untersucht und miteinander verglichen. Aufgrund der hohen Viskosität der Zusammensetzung HG04806N mit 50 Gew.% Siliplast LP13 und 50 Gew.% Siliplast LP65 wird zur Bestimmung des kritischen Feststoffgehaltes die relative Viskosität der beiden Massen bei Scherrate 10/s verwendet. Anhand der sehr geringen Korrelationskoeffizienten zeigt sich, dass die Fit-Funktionen nach Chong, Eilers, Mooney und Quemada dem Zusammenhang von feststoffanteilabhängigem Fließverhalten nicht genügen können (Tabellen 4.7 und 4.8).

Abbildung 4.26: Beeinflussung der Fließgrenze von thermoplastischen Massen mit 57,5 Vol% Pulveranteil durch die gezielte Variation der Bindemittelzusammensetzung ( $T_{\text{mess}} = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



Nahezu vergleichbare Werte in Bezug auf  $R^2$  liefern die Fit-Funktionen nach Krieger-Dougherty und nach Zhang-Evans, wobei die Modellierung nach der Krieger-Dougherty Gleichung mit Feststoffgehalten von nahezu 1 unrealistisch erscheint.

Tabelle 4.7: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 10/s der Feststoffreihe der thermoplastischen Massen mit Siliplast LP13 und Siliplast LP65 im Verhältnis 50:50 (HG04806N).

	Chong	Eilers	Krieger-Dougherty	Mooney	Quemada	Zhang-Evans
$R^2$	0,3354	0,3243	0,9918	0,4603	0,3569	0,9999
$\Phi_{\text{max}}$	0,5725 $\pm 0,0004$	0,5774 $\pm 0,0004$	0,9905 $\pm 0,1146$	0,6681 $\pm 0,0028$	0,5717 $\pm 0,0005$	0,6531 $\pm 0,0008$
k	-	-	11,99 $\pm 0,80$	-	-	24,49 $\pm 0,21$

Der kritische Feststoffgehalt liegt für die niederviskose Masse HG05806N mit Siliplast LP65 laut der Modellierung nach Zhang-Evans um circa 5 Vol.% höher als für die thermoplastische Masse mit der deutlich ausgeprägteren Fließgrenze HG04806N.

Tabelle 4.8: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 10/s der Feststoffreihe der thermoplastischen Masse mit Siliplast LP65 (HG05806N).

	Chong	Eilers	Krieger-Dougherty	Mooney	Quemada	Zhang-Evans
$R^2$	-0,1710	-1,1725	0,9117	0,3099	-0,1152	0,9996
$\Phi_{\max}$	0,5717 $\pm 0,0007$	0,5537 $\pm 0,0016$	0,9905 $\pm 0,3446$	0,7021 $\pm 0,0033$	0,5706 $\pm 0,0009$	0,7061 $\pm 0,0036$
k	-	-	11,39 $\pm 2,29$	-	-	30,65 $\pm 0,7525$

### Aufbereitungsmethodik

Zwar zeigt eine Vorhomogenisierung der Massenbestandteile Paraffin und Pulver in der Kryo-Mühle offensichtlich keinerlei Einfluss auf das rheologische Verhalten der thermoplastischen Massen, jedoch hat die Art und Weise der Feststoffzugabe oder vielmehr die Effizienz der Aufbereitung im Dissolver einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Fließverhalten der Massen. Dies wird unter anderem bei dem Vergleich der dynamischen Viskositäten der Massen HG01406C und HG03806N deutlich (s. "Oberflächenmodifizierung" auf Seite 74).

Bei der Untersuchung von so genannten Feststoffreihen wurde das Fließverhalten von thermoplastischen Massen unter Erhöhung des Feststoffgehaltes in 2,5 %-igen Schritten von 50 Vol.% auf 60 Vol.% gemessen. Demgegenüber steht aus prozesstechnischer Sicht die direkte Aufbereitung der Masse auf ihren endgültigen Feststoffgehalt. Beide Methoden sollen zur Evaluierung des Bindemittelsystems dienen. Im Folgenden wird nun der Einfluss von zwei verschiedenen Aufbereitungsmethoden auf die Rheologie miteinander verglichen, hier als „Feststoffreihe“ und „Einzelmasse“ bezeichnet:

- 1.) Feststoffreihe: Das Gesamtvolumen einer thermoplastischen Masse nähert sich unter sukzessiver Feststoffzugabe dem angestrebten finalen Volumen. Nach Zugabe eines bestimmten Volumenanteils Pulver erfolgt eine eingehende Homogenisierung. Bevor die Zugabe von weiterem Feststoff erfolgt, wird das Fließverhalten gemessen (HG08308N).
- 2.) Einzelmassen: Es werden verschiedene thermoplastische Massen unterschiedlicher Feststoffgehalte direkt auf das angestrebte Volumen aufbereitet und rheologisch untersucht (HG03N07N-HG06N07N u. HG08N07N).

Der direkte Vergleich dieser beiden Vorgehensweisen zeigt einen deutlichen Einfluss auf das rheologische Verhalten der thermoplastischen Massen (s. Abbildung 4.27 und Tabelle 4.9). Auch bei subjektiv eingeschätzter, ausreichender Homogenisierung der thermoplastischen Masse ist die zunehmend schlechtere Güte der Aufbereitung mit zunehmendem Feststoffgehalt anhand der Viskositätsunterschiede deutlich erkennbar. Auffallend ist der deutliche Anstieg des Kurvenastes bei der Feststoffsteigerung von 57,5 Vol.% auf 60 Vol.%. Durch die zwischenzeitlichen Viskositätsmessungen ist das Massenvolumen zwar jeweils reduziert worden und der reale Feststoffgehalt in Wirklichkeit etwas höher als dargestellt, jedoch sind diese Verschiebungen des Feststoffgehaltes eher

gering, da pro Messung nur etwa  $0,06 \text{ cm}^3$  Masse benötigt werden. Dies bedeutet für die Feststoffreihe der Zusammensetzung HG08308N einen relativen Anteil von 0,12 Vol.% bei der Messung der 50 Vol.%-igen Zusammensetzung bis hin zu einer Entnahme von 0,09 Vol.% bei der Messung der 60 Vol.%-igen Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu werden bei den Messungen der Einzelmassen jeweils 0,08 Vol.% der thermoplastischen Masse entnommen.

Abbildung 4.27: Einfluss der Aufbereitungsmethodik auf das Fließverhalten ( $T_{\text{mess}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

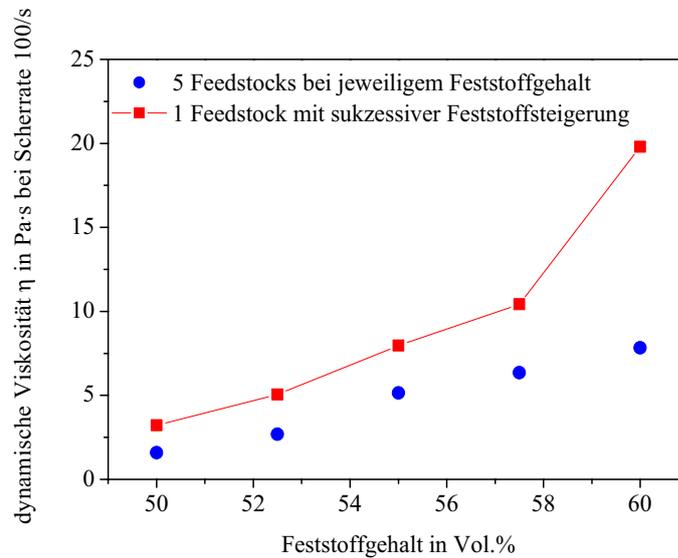


Tabelle 4.9: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.25.

Thermoplastische Masse	Feststoffgehalt in Vol.%	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG08308N	50,0	3,2	140
	52,5	5,1	200
	55,0	8,0	290
	57,5	10,4	440
	60,0	19,8	1200
HG08N07N	50,0	1,6	60
HG05N07N	52,5	2,7	100
HG04N07N	55,0	5,1	180
HG03N07N	57,5	6,4	260
HG06N07N	60,0	7,8	1150

a. PP25,  $T_{\text{mes.}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

b. Tangentenschnittpunktmethode

Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse bei der Bewertung des kritischen Feststoffgehaltes mit Hilfe verschiedener Kurvenfitmodelle. Die Tabelle 4.10 und die Tabelle 4.11 listen die ermittelten Kurvenfitparameter der Fitfunktionen nach Chong, Eilers, Krieger-Dougherty, Mooney, Quemada und Zhang-Evans auch hier vergleichend auf.

Tabelle 4.10: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 100/s einer thermoplastischen Masse mit sukzessiver Feststoffsteigerung (HG08308N).

	Chong	Eilers	Krieger-Dougherty	Mooney	Quemada	Zhang-Evans
$R^2$	0,2017	0,2557	0,9757	0,4433	0,3989	0,9929
$\Phi_{\max}$	0,6054 $\pm 0,0009$	0,5947 $\pm 0,0002$	0,9905 $\pm 0,1475$	0,7213 $\pm 0,0041$	0,5929 $\pm 0,001$	0,7007 $\pm 0,009$
$k$	-	-	9,65 $\pm 0,91$	-	-	15,31 $\pm 1,21$

Für die Masse der Feststoffreihe HG08308N konnten zufriedenstellende  $R^2$  für die Fit-Funktionen nach Krieger-Dougherty ( $R^2 = 0,9757$ ) und nach Zhang-Evans ( $R^2 = 0,9929$ ) erzielt werden (Tabelle 4.10), wobei der Feststoffgehalt von 0,9905 der Krieger-Dougherty-Gleichung wiederum unrealistisch ist. Die Zhang-Evans Modellierung ermittelt einen kritischen Feststoffgehalt von  $0,7007 \pm 0,009$ , die Variable  $k$  wird mit  $15,31 \pm 1,21$  bestimmt. Ein ähnliches  $\Phi_{\max}$  wie die Zhang-Evans Gleichung erreicht die Gleichung nach Mooney, jedoch ist der Korrelationskoeffizient äußerst schlecht. Die anhand der übrigen erwähnten Fit-Methoden bestimmten  $\Phi_{\max}$  liegen im Bereich von 0,5929 und 0,6054, jedoch liegt der Korrelationskoeffizient unterhalb 0,4. Für die Versuchsreihe der fünf unterschiedlichen thermoplastischen Massen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt konnte mit der Zhang-Evans Gleichung ebenfalls ein sehr guter Kurven-Fit mit einem  $R^2$  von 0,9556 erzielt werden (Tabelle 4.11). Der kritische Feststoffgehalt wurde mit  $0,7917 (\pm 0,0531)$  ermittelt, die Variable  $k$  wird mit  $18,62 (\pm 4,45)$  bestimmt. Analog zu den Werten in Tabelle 4.10 wurden mit den übrigen Fit-Funktionen ähnliche  $\Phi_{\max}$ -Werte ermittelt, jedoch wurden auch hierbei deutlich niedrigere bzw. oftmals negative Korrelationskoeffizienten ermittelt.

Tabelle 4.11: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 100/s von 5 thermoplastischen Massen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (HG03N07N-HG06N07N u. HG08N07N).

	Chong	Eilers	Krieger-Dougherty	Mooney	Quemada	Zhang-Evans
$R^2$	-0,5016	-0,1779	0,8421	-0,0879	0,3433	0,9556
$\Phi_{\max}$	0,6086 $\pm 0,0020$	0,5915 $\pm 0,0009$	0,9905 $\pm 0,3594$	0,7377 $\pm 0,0076$	0,5883 $\pm 0,0016$	0,7917 $\pm 0,0531$
$k$	-	-	8,77 $\pm 1,99$	-	-	18,62 $\pm 4,45$

### ***Resümee der bisherigen Versuche***

Die Ergebnisse zur Evaluierung der Einflussparameter auf das Kompaktierungs- und Fließverhalten von Pulvermischungen bzw. entsprechender Massenansätze für Zirkon(ZS)-Keramiken zeigen das Potential und die Möglichkeiten dieser Zusammensetzungen für die Verwendung als Niederdruckspritzgießmasse. Die Wahl des geeigneten Bindemittels in Kombination mit dem Pulveroberflächencharakter ist von entscheidender Bedeutung. Das Screening der Bindemittelsysteme und der oberflächenmodifizierten Pulvermischungen lässt das Siliplast LP65 in Kombination mit einem unsilanisierten Pulver als am Geeignetsten erscheinen. Durch eine Zugabe von Sinteradditiven in Form von feindispersen Pulvern wird die Viskosität dieser Massen deutlich erhöht. Ebenso gilt der Aufbereitungsmethode besonderes Augenmerk, da sich unter ineffizienter Aufbereitung das Fließverhalten der Massen drastisch verschlechtert. Die nur schwach ausgeprägte Fließgrenze der thermoplastischen Massen aus unsilanisierten Pulvern und Siliplast LP65 lässt sich steigern, indem Anteile des Siliplast LP65 gegen Siliplast LP13 ausgetauscht werden. Dies kommt effektiv einer Reduzierung des Dispergatoranteils gleich.

### ***Optimierung der thermoplastischen Massen mittels Design of Experiments (DoE)***

#### **Versuchsplanung**

Basierend auf den Erkenntnissen der Screeningversuche sind mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans die Zusammenhänge zwischen Pulveranteil und -zusammensetzung, Bindemittelzusammensetzung und Temperaturabhängigkeit auf die rheologischen Größen Viskosität und Fließgrenze untersucht worden. Hierfür ist ein vierfaktorielles CCC (Central Composite design Circumscribed)-Versuchsmodell mit einer „stardistance“ von 1,6 gewählt worden. Bei der Festlegung der Minima und Maxima der Einzelfaktoren lag zu Grunde, dass alle berechneten Zusammensetzungen sinnvoll und praktisch umsetzbar sein sollen. Der Feststoffanteil der CP-(Centerpoint)Zusammensetzung soll ausreichen, um schwindungsfrei sintern zu können. Hierzu werden die Berechnungsergebnisse aus 4.1 “Berechnungen zum Sinterschwund” auf Seite 55 auf die realen Bedingungen angeglichen.

Eine Pulvermischung aus  $ZrSi_2$  und  $ZrO_2$  mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 hat eine theoretische Pulverdichte von  $5,16 \text{ g/cm}^3$  und die theoretische Sinterdichte hierfür beträgt  $4,39 \text{ g/cm}^3$ . Diese Pulvermischung erfährt durch die Oxidation eine Massenzunahme von 40,1 % und somit berechnet sich für diese Bedingungen ein notwendiger Feststoffanteil für eine solche Zusammensetzung von 60,8 Vol.%. Die Zugabe von 5,0 Gew.%  $Al_2O_3$  und 0,5 Gew. MgO entspricht bei dieser Zusammensetzung einem Volumenanteil von 7,6. Die theoretische Pulverdichte reduziert sich zwar auf 5,07 und die theoretische Sinterdichte liegt nun mehr nur noch bei  $4,29 \text{ g/cm}^3$ . Jedoch benötigt die Mischung aufgrund der nun deutlich geringeren Massenänderung von nur noch 37,8 % einen Feststoffanteil von 61,3 Vol.% (blaue, gestrichelte Linie in Abbildung 4.28). Bisher erfolgten die Berechnungen des notwendigen Feststoffgehaltes zur Erreichung der Schwindungsfreiheit unter Annahme von 100 % der theoretischen Sinterdichte.

Die Korrektur der Berechnung auf 95 % theoretische Sinterdichte gibt jedoch einen Hinweis, inwiefern sich der Feststoffgehalt in Abhängigkeit der erzielbaren Sinterdichte zu geringeren Werten verschieben kann<sup>1</sup> (grüne, gestrichelte Linie in Abbildung 4.28).

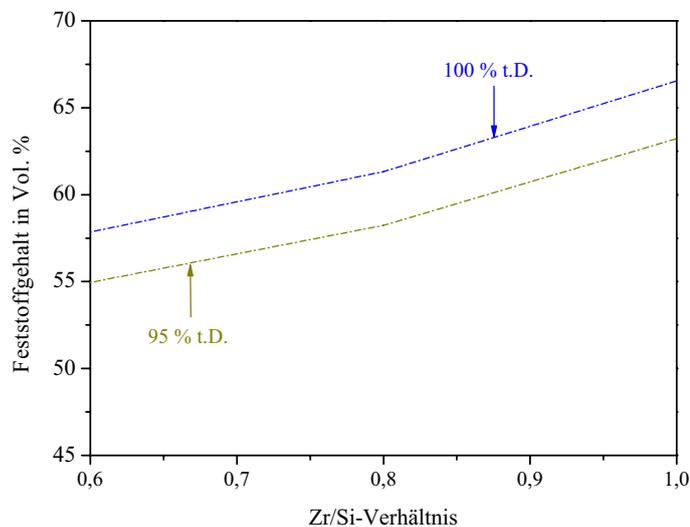


Abbildung 4.28: Berechnung der Schwindungsfreiheit in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses, des Feststoffgehaltes und der Sinterdichte.

- Aus den Erfahrungen der vorangegangenen Untersuchungen ist abzuschätzen, dass es schwierig sein wird, Feststoffgehalte weit oberhalb von 60 Vol.% zuverlässig auf- und verarbeiten zu können. Der Feststoffgehalt von 60 Vol.% wird somit als Maximum gewählt. Die Abbildung 4.28 zeigt für ein Zr/Si-Verhältnis von 0,8 einen minimal zu erwartenden Wert des notwendigen Feststoffgehaltes von 57,5 Vol.% bei einer erreichten Sinterdichte von 95 % theoretischer Dichte. Der Feststoffanteil der Centerpoint-Zusammensetzung wird somit auf 57,5 Vol.% festgelegt und es ergibt sich eine Untergrenze von 55,0 Vol.%.
- Das Zr/Si-Verhältnis wurde für den CP auf 0,80 festgelegt. Die Minima und Maxima wurden mit 0,70 und 0,90 festgelegt.
- Der Einfluss des Siliplast LP13-Anteils in der Bindemittelmischung auf die Fließgrenze sollte erkennbar sein, jedoch sollte ebenso gewährleistet sein, dass die alle Zusammensetzungen herstellbar und zuverlässig messbar sind. Der Siliplast-Anteil des Centerpoints wurde auf 7,5 Gew.% festgelegt, die Minima und Maxima sind 5 und 10 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65.
- Die Verarbeitungstemperaturen von Niederdruckspritzgießmassen liegen üblicherweise in einem Temperaturbereich von 60-120 °C. Vorversuche zeigten jedoch, dass die thermoplastischen Massen der Centerpoint-Zusammensetzung unterhalb einer Temperatur von circa 75 °C nur noch unzufriedenstellend messbar bzw. verarbeitbar sind (HG01607R in Abbildung 4.32). Da diese Temperatur in der Minimaleinstellung nicht unterschritten werden soll, ist die Centerpoint-Temperatur auf 100 °C festgelegt,

1. Eine detaillierte Abschätzung des Einflusses der theoretischen Sinterdichte auf den Feststoffgehalt ist exemplarisch am Beispiel des  $ZrAl_3$  im Anhang A 2 berechnet.

die Minima und Maxima sind bei 85 und 115 °C fixiert worden, so dass die Temperatur des „Sternpunktes“ im Versuchsplan mit 76 °C die Grenztemperatur nicht unterschreitet.

Die Abbildung 4.29 stellt das untersuchte statistische Modell mit Angabe der Minima und Maxima der untersuchten Einzelfaktoren schematisch dar. Die Reihenfolge der Versuchsdurchführung erfolgte vollkommen randomisiert und wurde durch die Software (modde 8.0) vorgegeben.

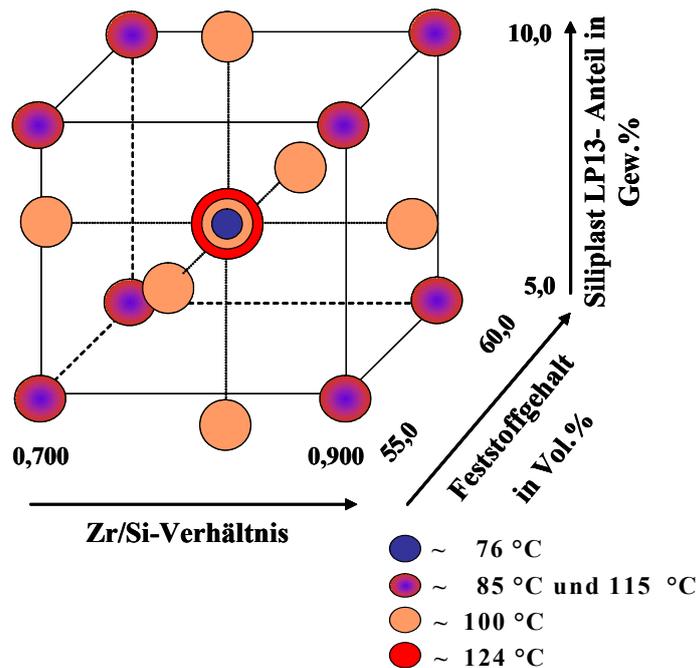


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung des vierfaktoriellen, statistischen Versuchsmodells zur Untersuchung der Haupteinflussgrößen auf das rheologische Verhalten von thermoplastischen Massen.

### Versuchsdurchführung und Auswertung

Die genaue Zusammensetzung der einzelnen thermoplastischen Massen (HG01107N-HG18107N) und die jeweilige Temperatur(en) während der Messung der Rheologie sind in Anhang A 6<sup>1</sup> gegenübergestellt. Die gemessenen Viskositäten erstreckten sich hierbei über den Bereich von 2,7 bis hin zu 20,6 Pa·s. Die Bestimmung der scheinbaren Fließgrenze erfolgte mit Hilfe mathematischer Fit-Modelle nach Bingham, Casson, Herschel-Bulkey und nach dem durch das IOCCC (International Office of Cocoa, Chocolate, and Sugar Confectionery) empfohlene Modell nach Windhab. Im Anhang A 9 sind die Modellgütekriterien des statistischen Versuchsplans für die verschiedenen Fließkurvenmodellierungsmethoden aufgelistet. Die Abbildungen im Anhang A 23 zeigen anhand des Beispiels der Fließkurve bei 100°C der Centerpoint-Zusammensetzung HG18107N die einzelnen Fit-Methoden im direkten Vergleich.

Die Methoden nach Bingham und Casson zeigen die schlechtesten Kurven-Fit mit einem  $R^2 < 0,8$  bzw.  $< 0,9$ . Die Modelle nach Herschel-Bulkey und Windhab zeigen einen Korrelationskoeffizienten  $> 0,99$ , zudem ist die Chi<sup>2</sup>-Verteilung mit 92,761 für den Kurven-Fit mit der Gleichung nach Windhab am geringsten. Durch eine logarithmische

1. Die detaillierten Zusammensetzungen der Pulvermischungen sind in Tabelle 3.3 auf Seite 35 aufgeführt.

Transformation der Zielgröße konnte in allen Fällen, bis auf die mit der Herschel-Bulkey Methode bestimmten Werte, eine Steigerung der statistischen Fit-Parameter erreicht werden. Eine logarithmische Transformation der Zielgrößen ist nach Orth [ORT07] zulässig oder vielmehr auch notwendig, wenn die gemessenen Zielgrößen multiplikative Zusammenhänge aufweisen und/oder sich ihre Werte über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken bzw.  $y_{\max}/y_{\min} > 10$  ist. Im direkten Vergleich der einzelnen Fit-Methoden zeigt die Methode nach Casson die beste Modellgüte. Aufgrund der Widersprüche zwischen Gütekriterien der Modelfits und der Fließkurvenmodellierungen, wurde die Fließgrenze manuell mit der Tangentenschnittpunktmethode in der doppelt-logarithmischen Darstellung (s. Abbildung 2.2 auf Seite 19) der Fließkurve in Origin 7.0 bestimmt. Hierbei wurden mit Werte zwischen 78 und 1050 Pa erfasst. Die Auswertung des Modells zeigt für die untersuchte Zielgröße der dynamischen Viskosität zufrieden stellende statistische Fit-Parameter. In Tabelle 4.12 sind die statistischen Modellgütekriterien vor und nach ihrer mathematischen Transformation aufgelistet.

Tabelle 4.12: Statistische Fit-Parameter des Versuchsplans vor und nach logarithmischer Transformation.

	dynamische Viskosität $\eta$ bei Scher- rate 100/s in Pa·s		Fließgrenze in Pa (Tangentenschnittpunktmethode)	
	original	transformiert	original	transformiert
$R^2$	0,9484	0,9516	0,8409	0,7895
$Q^2$	0,7141	0,8956	0,4184	0,5326
Model-Validität	0,1843	0,5274	-0,2	-0,2
Reproduzierbarkeit	0,9948	0,9880	0,9992	0,9974

Für die Zielgröße der manuell bestimmten Fließgrenze ist der Modell-Fit jedoch besonders in Bezug auf das Press-Maß und die Model-Validität nach wie vor unbefriedigend. Wiederum konnten auch hier durch eine logarithmische Transformation beider Zielgrößen besonders die beiden letztgenannten Fit-Parameter erhöht werden.

Durch die mathematische Transformation bzw. die Anpassung der Fit-Parameter erhöht sich die Zuverlässigkeit des Modells. Die beste Modellgüte des statistischen Versuchsplans konnte mit den in Tabelle 4.13 aufgelisteten wesentlichen Einflussgrößen auf die rheologischen Eigenschaften in diesem Materialsystem bestimmt werden. Die wesentlichen Einflussparameter für beide Zielgrößen sind erwartete und nahe liegende Größen wie die des Feststoffgehalts, des Zr/Si-Verhältnisses und der Temperatur. Unterschiedlich stark beeinflusst werden die Zielgrößen von den auftretenden Wechselwirkungstermen und Quadrattermen. Der Quadratterm des Feststoffgehalts wirkt hierbei an vierter Stelle viskositätserhöhend. Besonders erstaunlich und unerwartet sind zudem die evaluierten Wechselwirkungsterme. Viskositäts- und fließgrenzenerniedrigend wechselwirken hierbei der Feststoffgehalt mit dem Siliplast LP13-Anteil und das Zr/Si-Verhältnis mit dem Siliplast LP13-Anteil. Erstaunlich ist diese Beobachtung insofern, als dass das Siliplast LP13 laut Herstellerangaben besonders für Pulver mit einem  $d_{50} > 1 \mu\text{m}$  empfohlen wird,

der variierende Feinkornanteil des  $ZrO_2$  mit einem berechneten  $d_{50}$  von 63 nm jedoch deutlich darunter liegt. Der Anteil des nanoskaligen  $ZrO_2$  wird mit steigendem Zr/Si-Verhältnis in der Zusammensetzung erhöht.

Tabelle 4.13: *Evaluierte Einflussgrößen auf die rheologischen Eigenschaften in chronologischer Reihenfolge (nicht-signifikante Terme sind kursiv gedruckt).*

dynamische Viskosität $\eta$ bei Scherrate 100/s in Pa·s			Fließgrenze in Pa		
Einflussgröße	Effekt	Konfidenzintervall ( $\pm$ )	Einflussgröße	Effekt	Konfidenzintervall ( $\pm$ )
Feststoffgehalt	0,3603	0,0517	Feststoffgehalt	0,3272	0,1349
Zr/Si-Verhältnis	0,2043	0,0517	Zr/Si-Verhältnis	0,3227	0,1349
Temperatur	-0,1823	0,0517	Temperatur	-0,1793	0,1349
(Feststoffgehalt) <sup>2</sup>	0,1510	0,0670	Zr/Si-Verhältnis * LP13-Anteil	-0,1748	0,1550
Feststoffgehalt * LP13-Anteil	-0,0917	0,0594	(Feststoffgehalt) <sup>2</sup>	0,1728	0,1748
Zr/Si-Verhältnis * LP13-Anteil	-0,0638	0,0594	Feststoffgehalt * LP13-Anteil	-0,1182	0,1550
LP13-Anteil	0,0137	0,0517	LP13-Anteil	0,0346	0,1349

Ebenso sind die Zusammenhänge zwischen Feststoffanteil und Siliplast LP13 in Wechselwirkung nicht offensichtlich. Eine mögliche Erklärung für diese Effekte liefern die Untersuchungsergebnisse der temperaturabhängigen Dichtemessung beider Siliplastprodukte (Abbildung 4.30 und Anhang A 7). Hier zeigt sich zum einen eine deutliche Abweichung der Dichte des Siliplast LP65 bei Raumtemperatur von dem in den Produktdatenblättern beider Produkte angegebenen Wert von  $0,9 \text{ g/cm}^3$ . Diese Dichtedifferenz zieht sich konsequent oberhalb des Schmelzpunktes der Wachse weiter.

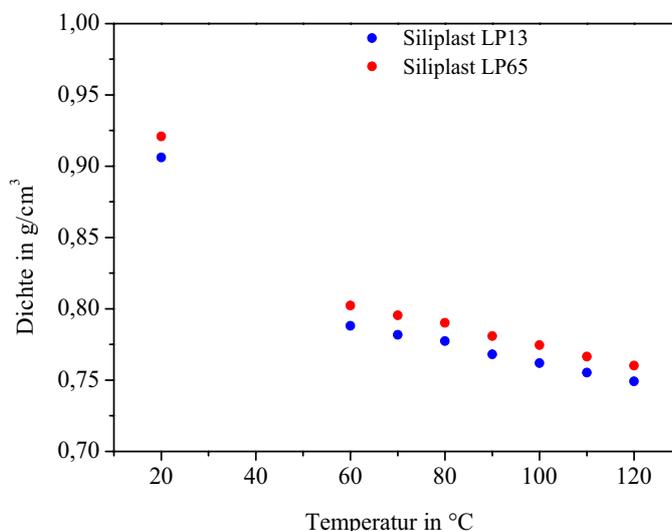


Abbildung 4.30: Temperaturabhängigkeit der Dichte der verwendeten Siliplast-Produkte.

Die Abbildungen im Anhang A 24 stellen jeweils den Verlauf der Zielgröße Viskosität bei Scherrate 100/s bzw. den der Fließgrenze über die Variation aller Einflussgrößen dar. Die beschriebenen Wechselwirkungseffekte werden darin besonders im Vergleich der Siliplast-Konzentrationssteigerung bei hohem Feststoffanteil bzw. hohem Zr/Si-Verhältnis deutlich. Die Abbildung 4.31 verdeutlicht hingegen nochmals die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Temperatur und Viskosität.

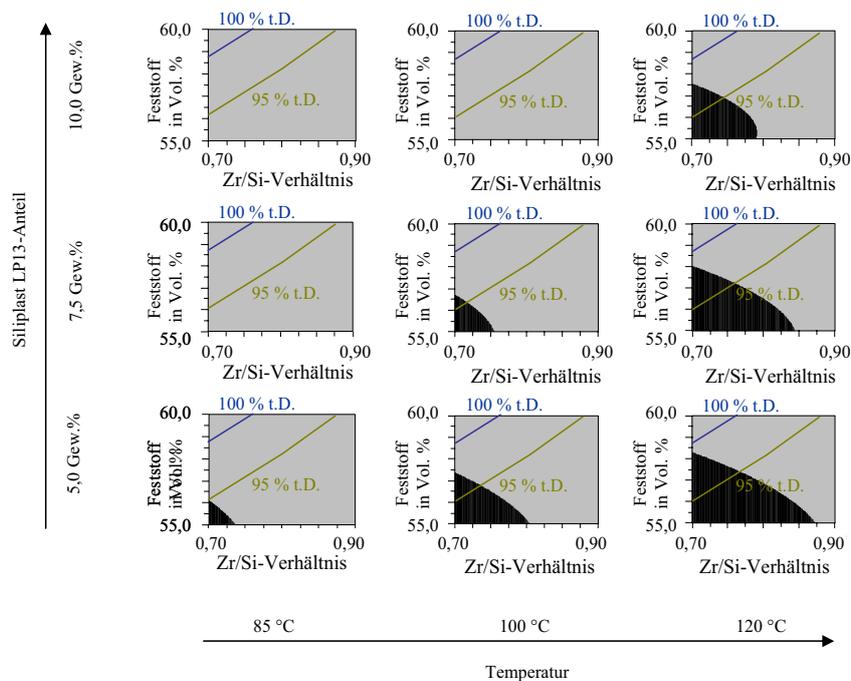


Abbildung 4.31: Zusammenhang zwischen Zusammensetzung der thermoplastischen Masse, Temperatur und Viskosität.

Der schwarze Bereich markiert hierin den Viskositätsbereich  $< 4,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , der von Lenk [LEN95a] als besonders geeignet für das Heißgießen benannt wird. Das graue Feld stellt den Viskositätsbereich zwischen 4 und 20 Pa·s dar, der sich gut mit Hilfe der Niederdruckspritzgießtechnologie verarbeiten lässt [BAU05a]. Der Bereich innerhalb der diagonal nach rechts oben verlaufenden Linien markiert den Zusammensetzungsbereich für den  $\Delta V \sim 0$  und gilt zwischen 95 und 100 % theoretischer Dichte. Wie schon in dem Unterkapitel “Optimierung der thermoplastischen Massen mittels Design of Experiments (DoE)” auf Seite 82 beschrieben, hängt die Schwindungskompensation der reaktionsgebundenen Oxidkeramiken vor allen Dingen von den spezifischen Eigenschaften der reaktiven, intermetallischen Verbindungen ab. Besonders während der Aufbereitung kann es zur Voroxidation der Pulver kommen, die neben vorhandenen Verunreinigungen, die Massenzunahme der Pulver reduziert und die Reindichte der Pulver beeinflusst. Somit lässt sich die Zusammensetzung für eine thermoplastische Masse mit  $\Delta V = 0$  rechnerisch sehr gut abschätzen, diese muss aber letztendlich dennoch im Experiment getestet und bestätigt werden.

### Optimierung

Anhand weiterer Versuche im Rahmen der Vorhersage und Optimierung konnte die Zuverlässigkeit des untersuchten und ausgewerteten statistischen Versuchsmodells geprüft und bestätigt werden. Parameter für eine Massenzusammensetzung mit möglichst niedriger Viskosität bei gleichzeitig ausgeprägter Fließgrenze wurden von der Software auf Basis der Ergebnisse des statistischen Versuchsplans berechnet. Da diese beiden rheologischen Größen gegenläufig agieren, werden zwei Zusammensetzungen untersucht, deren rheologische Größen unterschiedlich, jeweils im Verhältnis 1:2 zueinander gewichtet wurden. Die Tabelle 4.14 gibt die Werte der Vorhersage und die schließlich im Experiment gemessenen Werte wieder. Auffallend ist die hohe Übereinstimmung der vorhergesagten und der gemessenen Viskosität für die Zusammensetzung HG01N07N, deren Hauptaugenmerk auf der Erniedrigung der Viskosität lag. Der gemessene Wert liegt nur 9,3 % (0,4 Pa·s) unterhalb des vorhergesagten Wertes. Ebenso signifikant ist hingegen die vergleichsweise hohe Abweichung der Fließgrenzen bzw. der Viskosität der thermoplastischen Masse HG02N07N. Der gemessene Fließgrenzenwert weicht für beide Massen etwa um 30 % von der Vorhersage ab. Es kommt hier, wie auch bei den Viskositätswerten, zu einem Vorzeichenwechseln in Abhängigkeit der hauptgewichteten Zielgröße. Die Messwerte der gewichteten Größen liegen immer unterhalb der Prognose und umgekehrt. Die größte prozentuale Abweichung zeigt die Viskosität der Masse HG02N07N, deren Fokus auf der Ausprägung der Fließgrenze lag. Hier liegt der gemessene Wert fast 43 % oberhalb der Prognose. Die Ursache dieser Abweichungen ist in der schlechten Modellvalidität für die Fließgrenze zu finden, die sich direkt auf das Press-Maß  $Q^2$  auswirkt. Je geringer  $Q^2$  ist, desto schlechter die Prognose. In diesem Fall liegt  $Q^2$  knapp oberhalb dem empfohlenen Wert von 0,50 [ORT04]. Insbesondere weil bei diesen Versuchen ein  $ZrSi_2$  verwendet wurde, dessen Ausgangs-BET-Oberfläche  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  niedriger war (FMP020-09-07 anstelle von FMP019-09-06), zeigen diese Ergebnisse dennoch eine ausreichende und zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen Vorhersage und Experiment und das evaluierte statistische Modell kann somit als zulässig bestätigt werden.

Tabelle 4.14: Vorhersage und Messwerte der Optimierungsversuche.

thermoplastische Masse:	HG01N07N		HG02N07N	
Gewichtung auf:	Viskosität		Fließgrenze	
	durch die Software vorgegebene Faktoren			
Zr/Si-Verhältnis	0,744		0,925	
Feststoffanteil in Vol. %	53,5		61,2	
Siliplast LP13 Anteil in	11,5		5,2	
Temperatur in °C	121		124	
	Vorhersage	Messwert	Vorhersage	Messwert
dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s	4,3	3,9	17,0	24,3
Fließgrenze in Pa	183	234	673	462

### **Weiterführende Optimierung der Zusammensetzung von thermoplastischen Massen für reaktionsgebundene Zirkonkeramiken**

Die Zugabe metalloxidischer Bestandteile beeinflusst das Fließverhalten aufgrund der damit verbundenen Einflussnahme auf das Kornspektrum der Pulvermischung. Die Primärpartikel der verwendeten Metalloxide  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO und  $\text{ZrO}_2$  sind im Gegensatz zur intermetallischen Komponente  $\text{ZrSi}_2$  monomodal verteilt und besitzen Korngrößen im zweistelligen nm-Bereich. Durch die unter "Herstellung von Pulvermischungen" auf Seite 30 beschriebene Kalzinierung der Metalloxidmischung reduziert sich die spezifische Oberfläche der Metalloxidmischung unter weitgehender Beibehaltung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung. Die volumenbezogene Pulveroberfläche für eine 60,0 Vol.-%-ige Masse halbiert sich hierdurch von  $42,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  auf  $20,9 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Dies wirkt sich deutlich in dem Fließverhalten der Heißgießmassen aus (s. Tabelle 4.15).

Tabelle 4.15: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.32.

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s	Fließgrenze in Pa <sup>a</sup>
HG01607R <sup>b</sup>	10,9	280
HG01N08N <sup>c</sup>	3,9	60

- a. Tangentenschnittpunktmethode  
 b. PP25,  $T_{\text{mes.}} = 85 \text{ °C}$   
 c. PP25,  $T_{\text{mes.}} = 90 \text{ °C}$

Die Abbildung 4.32 zeigt das temperaturabhängige Fließverhalten der beiden thermoplastischen Massen identischer chemischer Zusammensetzung bei dem Feststoffgehalt von 60,0 Vol.% (HG01607R) bzw. 61,4 Vol.% (HG01N08N) und einer Scherrate von 100/s auf Basis der Bindemittelmischung aus 7,5 Gew.% Siliplast LP13 und 92,5 Gew.% Siliplast LP65. Die Massenaufbereitung einer Pulvermischung aus kalzinierten Metalloxiden und  $\text{ZrSi}_2$  führte zu einer äußerst niederviskosen thermoplastischen Masse (HG01N08N). Im Temperaturbereich zwischen 120 und 60 °C steigt die Viskosität von 2,7 auf 7,2 Pa·s (grüne Messpunkte, Abbildung 4.32). Demnach werden sich diese Massen bei deutlich niedrigeren Temperaturen verarbeiten lassen können. Im Gegensatz dazu lässt sich die Masse mit den unkalzinierten Oxidpulvern unterhalb einer Temperatur von 75 °C nicht mehr zuverlässig messen und es kommt zu einem Abgleitungseffekt innerhalb der Probe und/oder zwischen Probe und Platte. Im Temperaturbereich zwischen 105 und 75 °C erhöhte sich hierbei die Viskosität von 8,5 auf 10,3 Pa·s (rote Messpunkte, Abbildung 4.32, HG01607R). Ein entscheidender Vorteil der Massen mit kalzinierten Metalloxiden liegt darin, dass ihr dünnfließendes Verhalten eine äußerst geringere Temperaturabhängigkeit zeigt. Allerdings neigen diese thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden auf Basis der Siliplast Bindemittelmischung zur Sedimentation während der Lagerung, was auf eine unzureichende Stabilisierung der keramischen Partikel hinweist.

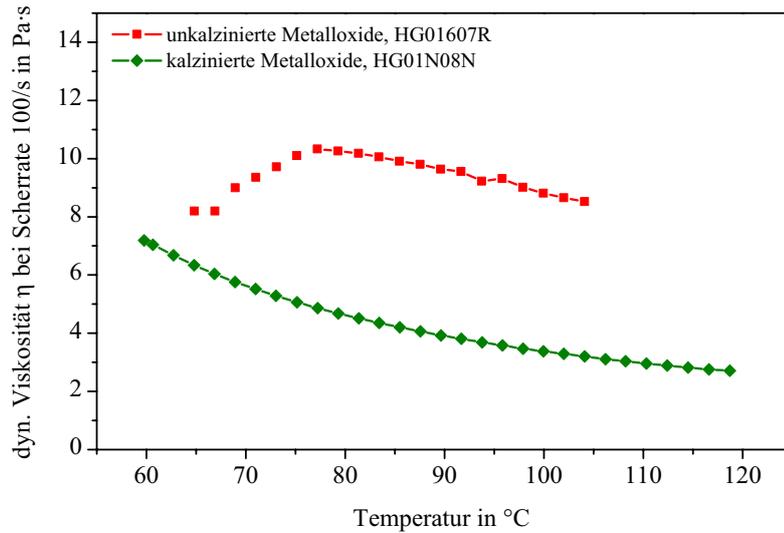


Abbildung 4.32: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität bei Scherrate 100/s in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche für thermoplastische,  $ZrSi_2$ -basierte Massen mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80.

#### Alternative Bindemittelkonzepte

Bei der Verarbeitung alternativer Bindemittelkonzepte für Pulvermischungen mit kalzinierten Metalloxiden muss neben der Dichte des Bindemittels die Dichte des verwendeten Dispergators (s. Anhang A 8) bei der Berechnung der Einwaagen berücksichtigt werden. Die Verwendung der Brij-Dispergatoren führt hierbei zu relativen Feststoffanteilen von 62,1 Vol% Pulver (HG03409NB und HG11409NB). In Abhängigkeit der Zusammensetzung zeigt die Viskosität der thermoplastischen Massen eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber der Temperatur (Abbildung 4.33).

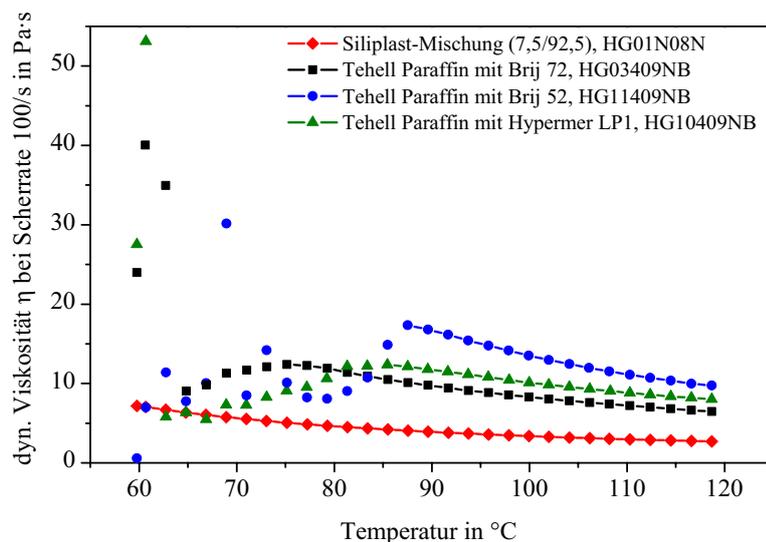


Abbildung 4.33: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität bei Scherrate 100/s für untersuchte Bindemittelkonzepte der thermoplastischen,  $ZrSi_2$ -basierten Massen.

Den breitesten Verarbeitungsbereich zeigt hier die Masse mit Brij 72 (HG03409NB). Keine der untersuchten Massen mit den alternativen Bindemittelkonzepten jedoch erreicht annähernd das äußerst niederviskose Fließverhalten der thermoplastischen Masse mit der Siliplast-Mischung (HG01N08N). Ebenso neigen diese Zusammensetzungen nicht mehr zur Sedimentation. Die rheologischen Daten der jeweiligen Massen sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst.

*Tabelle 4.16: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.33.*

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG01N08N	3,9	60
HG03409NB	9,9	1100
HG11409NB	20,7	1700
HG10409NB	10,6	430

a. PP25, T<sub>mes.</sub> = 90 °C

b. Tangentenschnittpunktmethode

### 4.3.2 Rheologie thermoplastischer, $ZrAl_3$ -basierter Massen

Für die Massenentwicklungen von AMZ-Keramiken wurden unsilanisierte Pulvermischung zu 63,1 Vol.% sowohl in Siliplast LP13 (HG01108N) als auch in Siliplast LP65 (HG01209N) eingearbeitet. Beide thermoplastische Massen zeigten ein äußerst niederviskoses Verhalten mit einer subjektiv beurteilten schlecht ausgeprägten Fließgrenze. Die dynamischen Viskositäten bei Scherrate 100/s in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Die Masse mit Siliplast LP65 ist deutlich niederviskoser und zeigt einen gleichmäßigen Anstieg der Viskosität mit sinkender Temperatur. Bei der thermoplastischen Masse mit Siliplast LP13 kommt es unterhalb einer Temperatur von 79 °C zu Abgleiteffekten in Folge von scherinduzierten Spannungen. Beide thermoplastischen Massen zeigen wiederum eine starke Neigung zur Sedimentation.

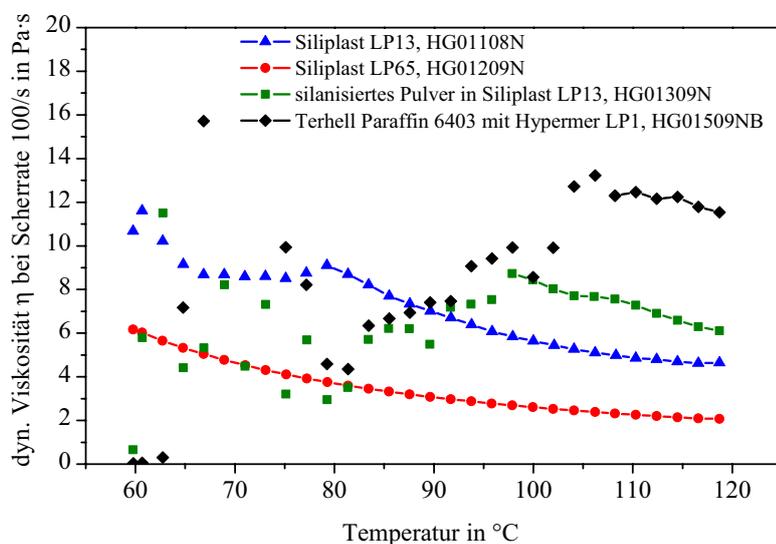


Abbildung 4.34: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität bei Scherrate 100/s für untersuchte Bindemittelkonzepte der thermoplastischen,  $ZrAl_3$ -basierten Massen.

Der Versuch, die thermoplastische Masse durch eine Hydrophobisierung der Pulveroberfläche zu stabilisieren, war erfolgreich (HG01309N), jedoch erhöhte sich als Folge der Silanisierung der theoretische Pulveranteil auf 68,1 Vol.% silanisiertes Pulver, von denen aber nur 62,5 Vol.% eingearbeitet werden konnten. Diese Masse zeigt eine ausgeprägte Fließgrenze und ist deutlich höherviskos (s. Tabelle 4.17). Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei Scherrate 100/s dieser Zusammensetzung ließ sich unterhalb von 98 °C nicht mehr zuverlässig bestimmen.

Die Verwendung eines alternativen Bindemittelkonzepts auf Basis von Terhell Paraffin und Hypermer LP1 (HG01509NB) führt zur drastischen Viskositätssteigerung auf 19,7 Pa·s und zu einer starken Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens bei Scherrate 100/s.

Die Abbildung 4.35 stellt neben den schon diskutierten temperaturabhängigen Viskosität des AMZ-Pulvers (HG01290N), eine thermoplastische Masse zur Herstellung einer reaktionsgesinterten ZTA-Keramik (HG01707N) dar. Der theoretisch notwendige Fest-

Tabelle 4.17: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.34.

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG01108N	6,3	10
HG01209N	2,9	30
HG01309N	11,1	100
HG01509NB	19,3	1200

a. PP25,  $T_{\text{mes.}} = 90 \text{ °C}$

b. Tangentenschnittpunktmethode

stoffgehalt von 73,5 Vol.% Pulver konnte bei weitem nicht eingearbeitet werden und die Masse wurde nicht oberhalb eines Feststoffanteils von 62,5 Vol.% im Rahmen einer Feststoffreihe aufgearbeitet. Somit ist eine schwindungskompensierte Sinterung nicht zu erwarten. Die bisherigen Erfahrungen zeigen zwar, dass die Aufbereitung der thermoplastischen Masse im Rahmen einer Feststoffreihe im Vergleich zur unmittelbaren Aufbereitung zur höheren Viskositäten führt, jedoch ist die Umsetzbarkeit eines solch hohen notwendigen Feststoffanteils bei diesen Pulvern fraglich, zudem die Massen aus ihrem dünnfließenden strukturviskosem Verhalten bei überhöhten Feststoffgehalten unvermittelt in ein dilatantes Fließverhalten wechseln. Diese Masse weist ebenso keine ausgeprägte Fließgrenze auf (Tabelle 4.18), so dass für eine erfolgreiche Verarbeitung einer solchen Masse eine eingehende Optimierungen bezüglich des Bindemittelsystems und der Partikelverteilung notwendig ist.

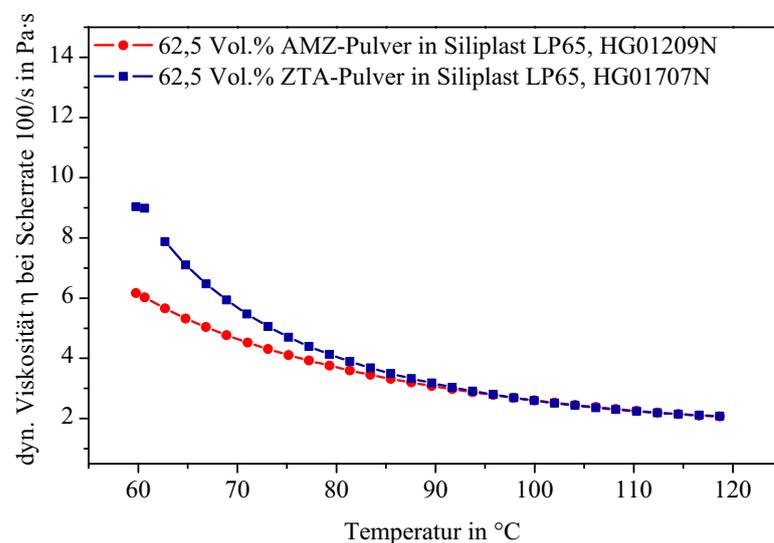


Abbildung 4.35: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität bei Scherrate 100/s für thermoplastische,  $ZrAl_3$ -basierte Massen mit variierendem  $ZrAl_3$  Anteil.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der beiden Siliplast LP65-haltigen Massen mit  $ZrAl_3$ -haltigen Pulvern, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied.

*Tabelle 4.18: Dynamische Viskositäten und Fließgrenzen der thermoplastischen Massen aus Abbildung 4.35.*

Thermoplastische Masse	dynamische Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s <sup>a</sup>	Fließgrenze in Pa <sup>b</sup>
HG01209N	2,9	30
HG01707N	4,6	20

a. PP25,  $T_{mes} = 90\text{ °C}$

b. Tangentschnittpunktmethode

Dieser Unterschied ist wiederum mit der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung bzw. unterschiedlichen, volumenbezogenen Oberflächen der Pulver erklärbar, da die ZTA-Masse eine Pulveroberfläche von  $8,83\text{ m}^2$  pro  $\text{cm}^3$  thermoplastischer Masse bietet, wohingegen die AMZ-Masse eine höhere Oberfläche von  $10,81\text{ m}^2$  pro  $\text{cm}^3$  Masse hat.

## 4.4 Abformung

### 4.4.1 Laborinjektionsanlage

Durch die Abformung einer quadratischen Struktur mit einer Fläche von  $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$  mit der  $\text{ZrSi}_2$ -basierten Masse HG01607R werden die geeigneten Parameter wie Massentemperatur, Druck (p) und Druckhaltezeit bestimmt (Abbildung 4.36).

parallele Ausrichtung der Form zum Injektionsfluss:

p = 3,9 bar

p = 1,95 bar

orthogonale Ausrichtung der Form zum Injektionsfluss:

p = 1,95 bar

p = 1,0 bar

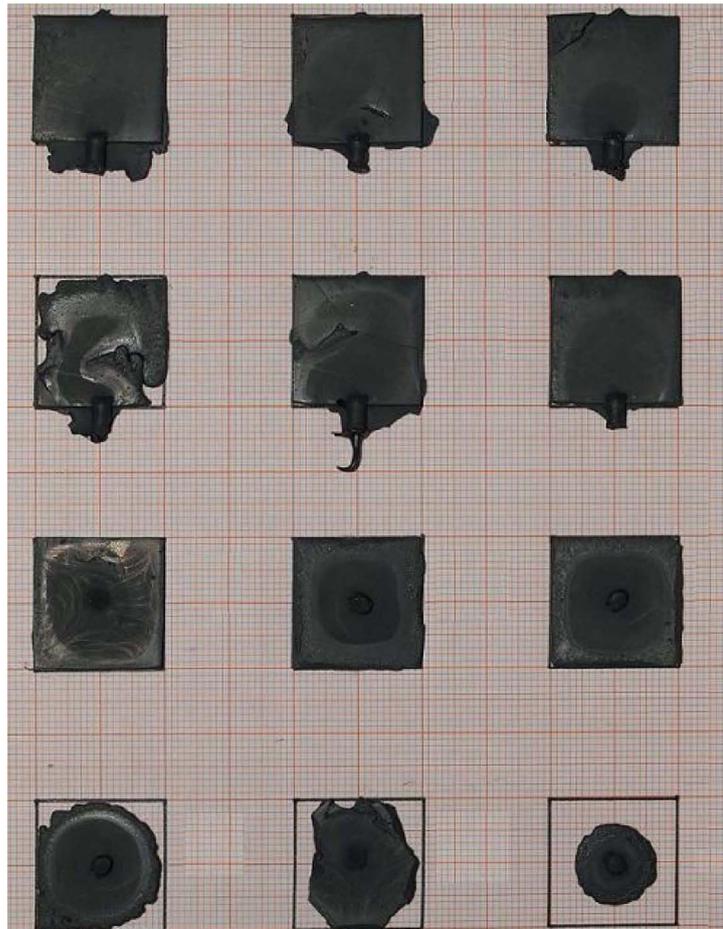


Abbildung 4.36: Abformversuche der thermoplastischen Masse HG01607R zur Ermittlung der Abformparameter in der Laborinjektionsanlage [RAI07]. (Massentemperatur =  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Druckhaltezeit = 10 s).

Prinzipiell lässt sich die Masse gut abformen, wobei eine orthogonale Ausrichtung der Form zur Injektionsrichtung und die Verwendung eines Drucks von 1,95 bar das beste Abformergebnis liefert. Für die Abformung parallel zum Injektionsfluss werden generell höhere Drücke benötigt. Zu niedrig gewählte Injektionsdrücke führen zur unzureichenden Formfüllung und schlechten Reproduzierbarkeit.

Die Form wird bei der orthogonalen Ausrichtung und einem Druck von 1,95 bar vollständig ausgefüllt und es entstehen keine übermäßigen Pressnähte an den Außenkanten

des Quadrats. Jedoch kommt es bei diesen Proben während dem Reaktionssinterprozess zur Rissbildung in zwei von drei Fällen (Abbildung 4.37). In dieser Darstellung der gesinterten Proben wird ebenfalls deutlich, dass es bei der Abformung dieser Geometrie parallel zur Injektionsrichtung zur inhomogenen Formfüllung gekommen ist. Die gesinterten Proben weisen nach der Sinterung insbesondere in Richtung des Angusses (untere Zuführung) eine geringere Probendicke auf. Auch bei den orthogonal zur Injektionsrichtung abgeformten Proben ist die Probendicke in direkter Nähe zum Anguss geringer als an den Außenkanten der Proben. Eine Reduzierung des Injektionsdrucks auf 1 bar erbringt keine Verbesserung der Homogenität der Formfüllung und die Formen werden nicht vollständig gefüllt.

parallele Ausrichtung der Form zum Injektionsfluss:

$p = 3,9 \text{ bar}$

$p = 1,95 \text{ bar}$

orthogonale Ausrichtung der Form zum Injektionsfluss:

$p = 1,95 \text{ bar}$

$p = 1,0 \text{ bar}$

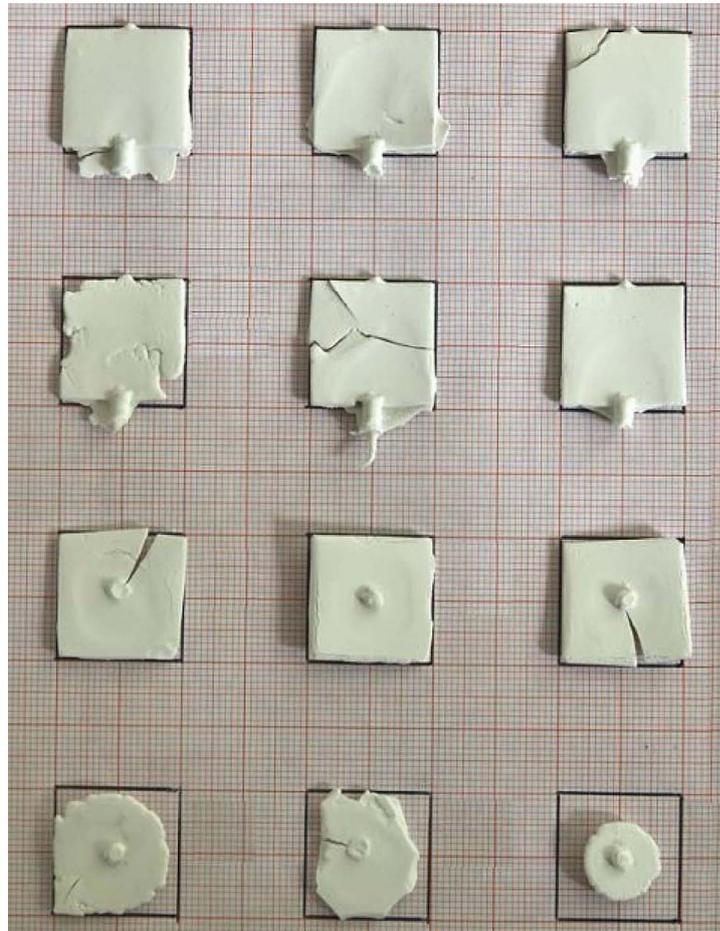


Abbildung 4.37: Gesinterte Proben der thermoplastischen Masse HG01607R [RAI07].

Eine teilweise unzureichende Dichtigkeit der Anlage ist vor allem bei der Verarbeitung niederviskoser Massen, und hierbei insbesondere bei den  $ZrAl_3$ -basierten AMZ-Massen, ein großes Problem und führt zu schlecht justierbaren Injektionsdrücken, da die dünnfließende Masse vorzugsweise über die funkenerodierten Schlitze im Muffelboden nach außen tritt. Bei diesen Massen scheint die Herstellung scheinbar vollständig gefüllter Formkörper keiner Gesetzmäßigkeit zu unterliegen und geschieht offenbar eher zufällig. Die Weiterverarbeitung und Untersuchung der vermeintlich vollständig gefüllten Formkörper zeigt, dass diese neben vereinzelt kleinen Blasen auch sehr viel große Blasen beinhalten, die letztendlich teilweise zum Ausschuss der Proben führt. In den seltensten Fällen können gute Probekörper reproduzierbar abgeformt werden und die effektive Ausbeute der zur weiteren Charakterisierung notwendigen Probekörper ist sehr gering und unzufriedenstellend (s. Abbildung 4.38).

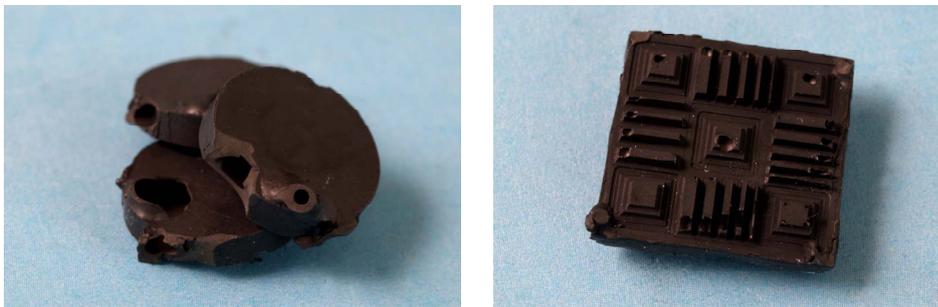


Abbildung 4.38: Abformversuche der thermoplastischen Masse HG01209N ( $Al_2O_3$ -Mullit- $ZrO_2$ ) in der Laborinjektionsanlage.

Die Verarbeitung der in der Regel höherviskosen  $ZrSi_2$ -basierten Massen in der Laborinjektionsanlage bietet jedoch die Möglichkeit der Herstellung von Probekörpern aus kleineren Massengebünden. Hierdurch können zuverlässig Rückschlüsse von der Heißgießmassenzusammensetzung auf die Eigenschaften der niederdruckspritzgegossenen, gesinterten keramischen Bauteile getroffen werden. Dabei sind besonders die Einflüsse auf die Form- und Dimensionstreuung als auch auf die mechanischen Eigenschaften von Interesse, um eine gezielte Massenentwicklung betreiben zu können.

#### 4.4.2 Niederdruckspritzgießanlage Goceram

Bei der Herstellung von  $350\text{ cm}^3$  der thermoplastischen Masse und deren Verarbeitung in der Goceram Injektionsanlage zeigt sich eindrucksvoll der Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit auf die Formfüllung. Kleine Variationen zeigen hier deutlich Effekte. Bei einer Injektionsgeschwindigkeit von  $1\text{ ml/s}$  führt zu einer unvollständigen Formfüllung im oberen Bereich der Proben. Dahingegen führt eine Injektionsgeschwindigkeit von  $3\text{ ml/s}$  zu sackförmigen großen Poren am unteren Ende der Probe am Übergang zum Gußkanal (s. Abbildung 4.39 A).

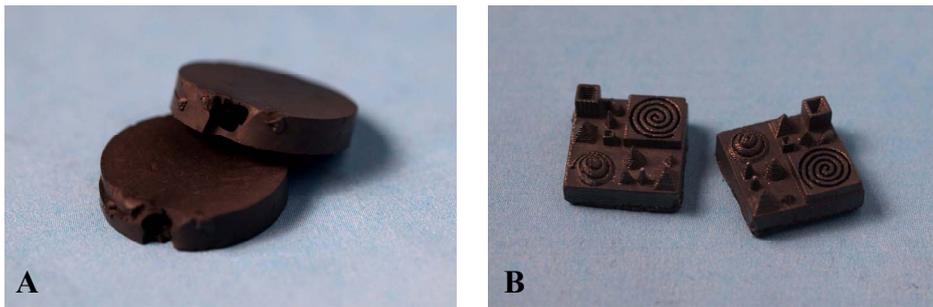


Abbildung 4.39: A: In der Goceram mit einer Injektionsgeschwindigkeit von 3 ml/s injizierte Pellets der thermoplastischen Masse HG01N08N . Eine Injektionsgeschwindigkeit von 2 ml/s hat sich für diese Zusammensetzung als ideal erwiesen (B).

Nahezu defektfreie Proben können bei der Injektionsgeschwindigkeit von 2 ml/s hergestellt werden (s. Abbildung 4.39 B). Die Variation des Drucks und der Druckhaltezeit zeigt hierbei keinen Einfluss.

Die Abformung der vergleichsweise höherviskosen Masse mit unkalzinierten Metalloxiden muss in Bezug auf die Parameter Druck und Injektionsgeschwindigkeit auch auf die Formengeometrie angepasst werden (s. Anhang A 3). Zudem können die Pellets zur Bestimmung der biaxialen Biegefestigkeiten der hochviskosen Massen im Vergleich zur Zusammensetzung mit kalzinierten Metalloxiden nur orthogonal zur Injektionsrichtung abgeformt werden. Die gesammelten Erfahrungen während der Abformung mit der Goceram lassen rückschließen, dass die Abformergebnisse in der Laborinjektionsanlage in Kopplung mit einer geeigneten Steuerung der Injektionsgeschwindigkeit sehr wahrscheinlich signifikant verbessert werden können.

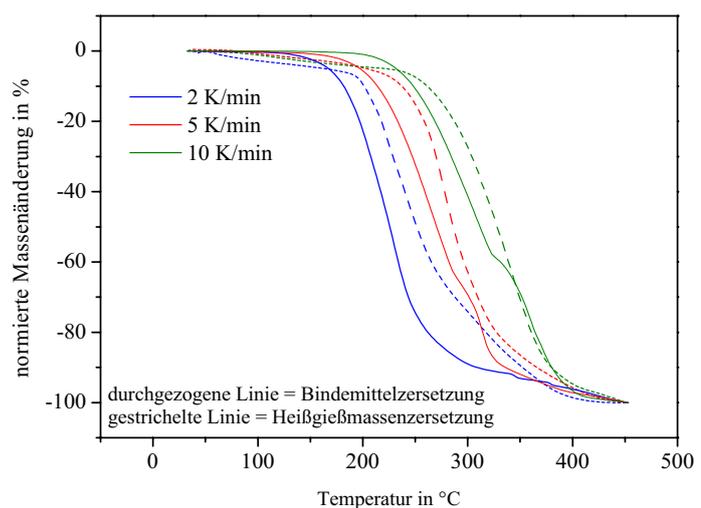
## 4.5 Entbinderung

### 4.5.1 Thermische Entbinderung

Der Prozessschritt der thermischen Entbinderung von thermoplastischen Massen beruht auf verschiedenen physikalischen und chemischen Mechanismen. Im Anfangsstadium des thermischen Prozesses wird ein Großteil des schmelzflüssigen Bindemittels über die Kapillarkräfte des tunnelartigen Porennetzwerkes an die Probenoberfläche transportiert, wo es anschließend verdampfen kann. Dieser Verdampfungsprozess aus der thermoplastischen Masse heraus ist in der Abbildung 4.40 in Form eines früh einsetzenden Massenverlustes erkennbar (gestrichelte Linien). Die Verdampfung beginnt umso früher je geringer die vorherrschende Heizrate ist. Bei einer Heizrate von 2 K/min ist schon knapp oberhalb von 50 °C ein deutlich einsetzender Massenverlust erkennbar.

Da es sich bei dieser Darstellung um eine normierte Skalierung des Massenverlustes handelt, werden diese Effekte bei der Betrachtung des Massenverlustes der reinen Bindemittelzerersetzung (durchgezogene Linien) nicht ersichtlich.

Abbildung 4.40: Heizratenabhängigkeit der thermischen Zersetzung der Bindemittelmischung (Siliplast LP13/Siliplast LP65 = 7,5/92,5; durchgezogene Linie) im Vergleich zur thermischen Entbinderung einer thermoplastischen Masse mit 57,5 Vol% Pulveranteil (Centerpoint Zusammensetzung, gestrichelte Linie).



Ab einer Temperatur  $> 230$  °C findet bei der thermischen Entbinderung der thermoplastischen Massen die massive Massenabnahme in Folge der Bindemittelpyrolyse statt. Auch hier besteht eine Abhängigkeit von der vorherrschenden Heizrate. Der Massenverlust beginnt bei der thermischen Zersetzung der reinen Bindemittelmischung schon bei etwa 150 °C bei einer Heizrate von 2K/min. Die Abbildung 4.41 zeigt die entbünderten Proben der vorangehend diskutierten Untersuchungen. Mit steigender Heizrate steigt die Defektanfälligkeit der Formkörper und es bilden sich kleine, oberflächliche Risse.

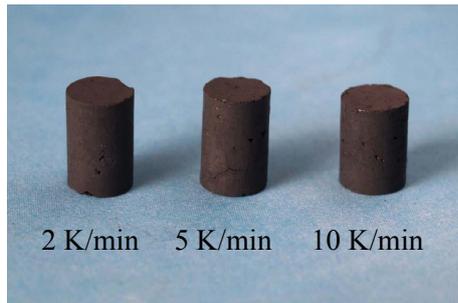


Abbildung 4.41: Proben der Zusammensetzung des Centerpoints nach der heizratenabhängigen thermischen Analyse des Entbinderungsverhaltens.

Die extrahierten Spektren der TGA/FT-IR-Kopplung der heizratenabhängigen Bindemittelzerersetzung sind in den Abbildungen 4.42 und 4.43 dargestellt. Hierbei werden jeweils die Spektren extrahiert, bei denen die Intensität der Absorption der Banden im Wellenzahlbereich zwischen 2600 und 3250  $\text{cm}^{-1}$  ihr Maximum erreicht hat.

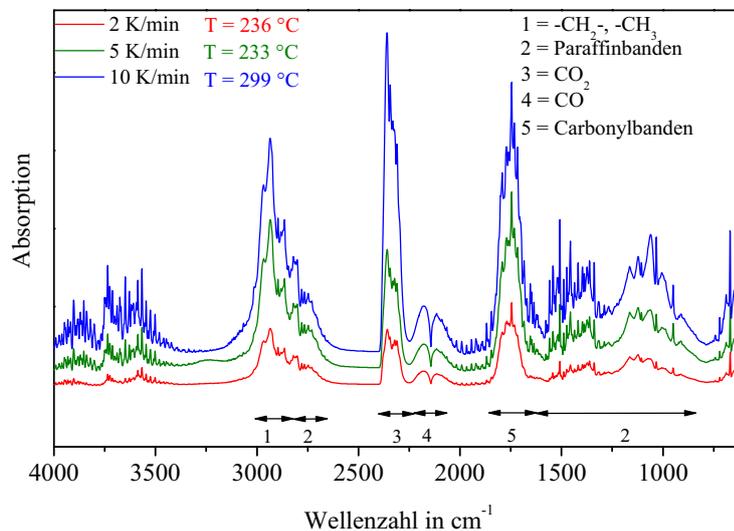


Abbildung 4.42: Extrahierte Spektren der TGA/FT-IR-Kopplung der heizratenabhängigen Bindemittelzerersetzung bei dem Absorptionsmaximum im Wellenzahlbereich zwischen 2600 und 3250  $\text{cm}^{-1}$ .

Während der Zersetzung des reinen Bindemittels kommt es mit der Erhöhung der Heizrate von 5 auf 10 K/min zu einer Verschiebung der Temperatur des Intensitätsmaximums von 233 auf 299  $^{\circ}\text{C}$ . Die Bindemittelzerersetzung an sich ist zu diesem Zeitpunkt durch das Verdampfen des Paraffins sowie durch die Zersetzung und die Verbrennung des Paraffins gekennzeichnet, wobei mit zunehmender Heizrate der Prozess der Verbrennung im Vergleich zur Verdampfung und Zersetzung offensichtlich bevorzugt stattfindet.

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der thermischen Zersetzung des Bindemittels aus der thermoplastischen Masse ebenfalls eine Heizratenabhängigkeit der Temperatur des Absorptionsmaximums. Generell liegen die entstehenden Absorptionsmaxima jedoch bei niedrigeren Temperaturen als bei der Zersetzung des reinen Bindemittels. Ebenso ist auffallend, dass es zu einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden von  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und den Carbonylbanden kommt. Bei der niedrigen Heizrate von

2 K/min findet vornehmlich eine Zersetzung des Paraffins statt und das Bindemittel entweicht in Form der Crackingprodukte  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ . Erst mit zunehmender Heizrate steigt der Anteil der Verdampfung und Verbrennung des Bindemittels am Zersetzungsprozess.

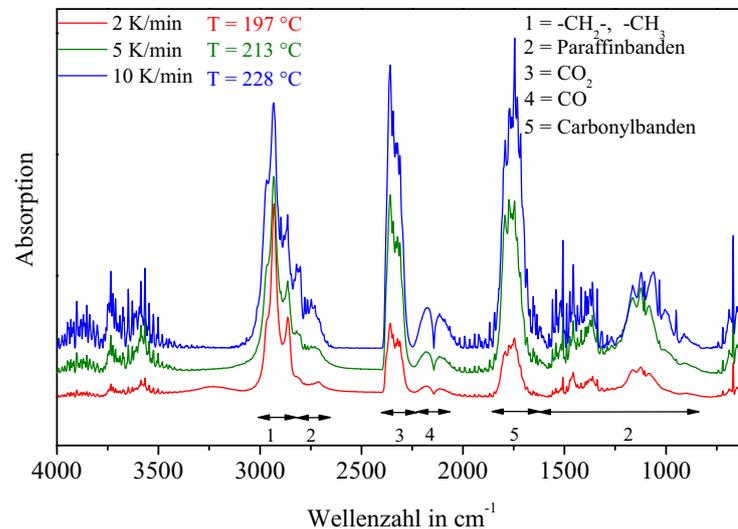


Abbildung 4.43: Extrahierte Spektren der TGA/FT-IR-Kopplung der heizratenabhängigen Bindemittelzerersetzung aus der thermoplastischen Massen bei dem Absorptionsmaximum im Wellenzahlbereich zwischen  $2600$  und  $3250\text{ cm}^{-1}$ .

Insbesondere bei thermoplastischen Massen mit schwach ausgeprägter Fließgrenze hat sich gezeigt, dass die Formstabilität von Grünlingen durch eine Anpassung des Entbindungsprogrammes deutlich verbessert werden kann. Zum einen ist der Temperaturbereich, in dem die Masse vorwiegend über Schmelzprozesse entbindet wird, für thermoplastische Massen mit niedriger Fließgrenze so gering als möglich zu halten. Hier bewirkt z.B. die Erweiterung des Temperaturbereiches von  $\text{RT}-150\text{ °C}$  (Abbildung 4.44, I) auf  $\text{RT}-180\text{ °C}$  (Abbildung 4.44, III) eine deutliche Verbesserung. Zusätzlich wird dieser Temperaturbereich schneller durchlaufen und eine Heizrate von 2 statt 1 K/min verwendet. Dahingegen erbringt z.B. die Halbierung der Heizrate von 1 auf 0,5 K/min (Abbildung 4.44, II) im Temperaturbereich von  $\text{RT} - 150\text{ °C}$  eine signifikante Verschlechterung der Formstabilität. Als Folge einer schwach ausgeprägten Fließgrenze deformieren die Formkörper unter der Last ihres Eigengewichtes, während das schmelzflüssige Bindemittel sich plastisch verformen lässt. Die Gesamtdauer der thermischen Entbinderungsprozesses erhöht sich in Folge der Optimierungsmaßnahmen um 45 % auf knapp 22 Stunden.

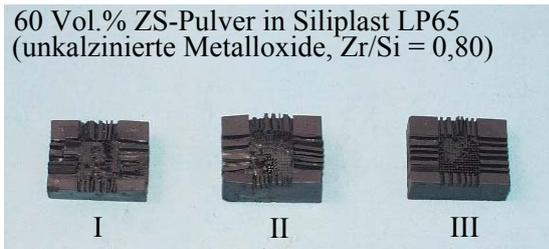


Abbildung 4.44: Thermisch unterschiedlich entbinderte Säulenarrays.

Da der Formling nun zu dem Zeitpunkt, zu dem das Bindemittel vorwiegend über gasförmige Zersetzungsprodukte entweicht, noch vergleichsweise viel Bindemittel enthält, ist eine deutlich Verlangsamung des anschließenden Bereich bis 240 °C notwendig. Hierzu wird die Heizrate von 0,25 auf 0,10 K/min reduziert.

Abschließend wird die maximale Temperatur mit einer Heizrate von 0,5 K/min erreicht und für 10 Minuten gehalten.

#### 4.5.2 Chemische Entbinderung

Die thermische Entbinderung von thermoplastischen Massen mit silanisierten Pulvern (60 Vol.%) hat sich als schwierig erwiesen. Die Abbildung 4.45 zeigt zwei Proben aus der thermischen Analyse (5 K/min auf 500 °C, 50 ml synthetische Luft/min). Da die Silanzerersetzung vor der Bindemittelzerersetzung startet, kommt es zum Aufblähen der Proben, da die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Silans in dem thermoplastischen Formkörper Blasen bilden. Insbesondere die Probe mit Siliplast LP65 zeigt oberflächlich eine starke Pockenbildung, daneben zeigt diese Probe auch Risse. Dahingegen scheint die Probe mit Siliplast LP13 nahezu unbeschädigt. Thermoplastisch abgeformte, mikrostrukturierte Bauteile, die unter nicht-linearen Heizraten im Carbolite-Ofen entbindert werden, zeigen allesamt diese Defekte, unabhängig vom verwendeten Bindemittel.



Abbildung 4.45: Thermische Entbinderung bei 5 K/min bis 500°C in der TG/DSC von thermoplastischen Massen silanisierter Pulver (60 Vol.%) mit Siliplast LP13 und Siliplast LP65 als Bindemittel.

Durch die Auslagerung der Formkörper in flüssigen Lösungsmitteln, die in der Lage sind Paraffin zu lösen, soll eine oberflächliche Porosität geschaffen werden, die die anschließende thermische Zersetzung unterstützt und beschleunigt bzw. den ungehinderten Abtransport der gasförmigen Silanzeretzungsprodukte ermöglicht. Die Abbildung 4.46 stellt die untersuchten Proben der TGA/FT-IR-Kopplung dar, die zuvor für 15 bzw. 60 Sekunden in jeweils 3 ml der Lösungsmittel Toluol, Diethylether und Chloroform ausgelagert wurden. In der TG werden die zwischenzeitlich wieder unter Umgebungsatmosphäre getrockneten Proben dann mit 5 K/min auf 500 °C unter einem Durchfluss von 50 ml/min

synthetischer Luft ausgeheizt und die entstehenden, gasförmigen Reaktionsprodukte werden synchron mit der FT-IR erfasst.

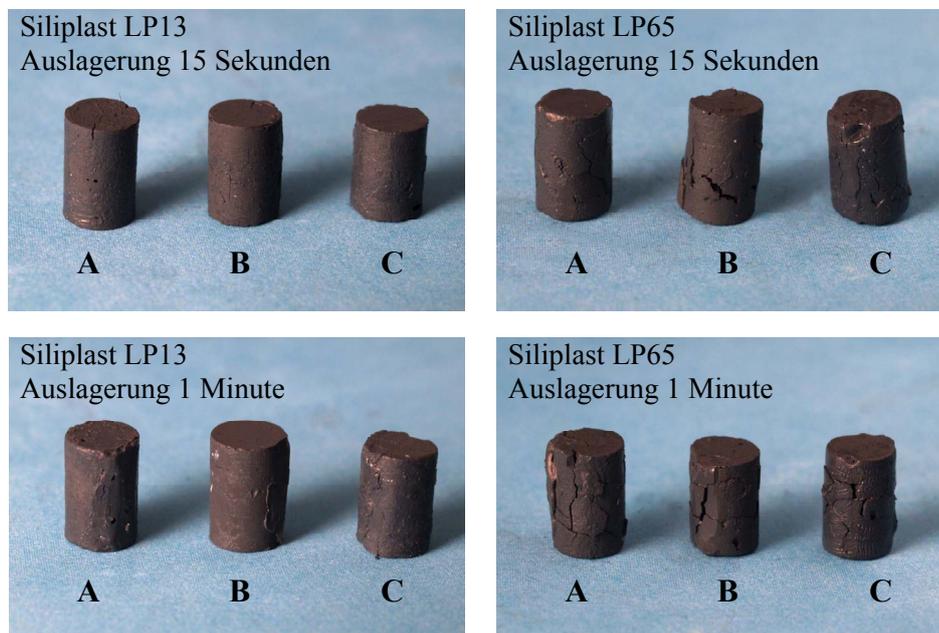


Abbildung 4.46: Thermische Entbinderung von thermoplastischen Massen mit silanisierten Pulvern, die zuvor eine Lösungsmittelentbinderung mit verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln erfahren haben (A = Toluol, B = Diethylether und C = Chloroform).

Die Ergebnisse der TGA/FT-IR-Kopplung sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Der Vergleich der 3 D-Spektren in Abbildung 4.47 A-D macht den Unterschied zwischen nicht thermisch entbünderten Proben (A = Siliplast LP13, C = Siliplast LP65) und den für 15 Sekunden in Toluol ausgelagerten Proben (B = Siliplast LP13, D = Siliplast LP65) deutlich. Die thermische Zersetzung wird nach der Auslagerung in Toluol vor allem von einer ausgeprägten  $\text{CO}_2$ -Emission bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  dominiert, im Verhältnis dazu erscheinen die Banden der  $\text{CH}_x$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$  Emission verschwindend gering, sie sind aber nach wie vor vorhanden, wie man in der vergrößert skalierten Darstellung erkennen kann. Jedoch startet deren Emission später; sprich bei höheren Temperaturen, was auf die Schaffung einer offenen Porosität durch das Herauslösen des Bindemittels aus den oberflächlichen Kapillaren durch das Toluol zurückzuführen ist. Das Maximum der Emission wird ebenfalls erst bei höheren Temperaturen erreicht. Die  $\text{CO}_2$ -Emission hat sich jedoch bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  drastisch erhöht, so dass diese Formlinge wahrscheinlich einen geringeren bzw. gar keinen Restbindergehalt aufweisen.

Im Anhang A 26 sind sowohl der Massenverlust während der thermischen Entbinderung als auch die mit FT-IR-Kopplung detektieren Spuren der entstandenen Zersetzungsprodukte aufgeführt für diese Zusammensetzungen. Auffallend ist zunächst die unterschiedlich starke Ausprägung des Verlaufes des Massenverlustes, die für die Zusammensetzung mit Siliplast LP13 dreistufig und für das Siliplast LP65 zweistufig erscheint. Der Massenverlust erfolgt bei der thermoplastischen Masse mit Siliplast LP13 deutlich schneller und

ist im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C wesentlich fortgeschrittener. Im Vergleich dazu stagniert der Massenverlust nahezu bei der Masse mit Siliplast LP65 in diesem Temperaturbereich und ein Plateau ist in den Darstellungen von  $\Delta m$  bzw.  $\Delta m/\Delta t$  über der Zeit zu erkennen. Vergleicht man insbesondere den Verlauf und das Verhältnis der Spuren von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit der des  $\text{CH}_x$  miteinander, so wird klar, dass bei der thermischen Zersetzung des Siliplast LP13 vornehmlich eine Pyrolyse des Bindemittels stattfindet. Dahingegen erfolgt die Pyrolyse des Siliplast LP65 in einem deutlich geringeren Umfang und die Entbinderung findet in diesem Temperatursegment vornehmlich über das Ausschmelzen statt. Da dieser Prozess jedoch deutlich langsamer erfolgt und die Kapillaren des Formkörpers mit schmelzflüssigen Bindemittelbestandteilen gefüllt sind auf ihrem Weg zur Oberfläche, kann kein ungehinderter Abtransport der gasförmigen Silanzersetzungsprodukte erfolgen und es kommt zu den beschriebenen Defekten.

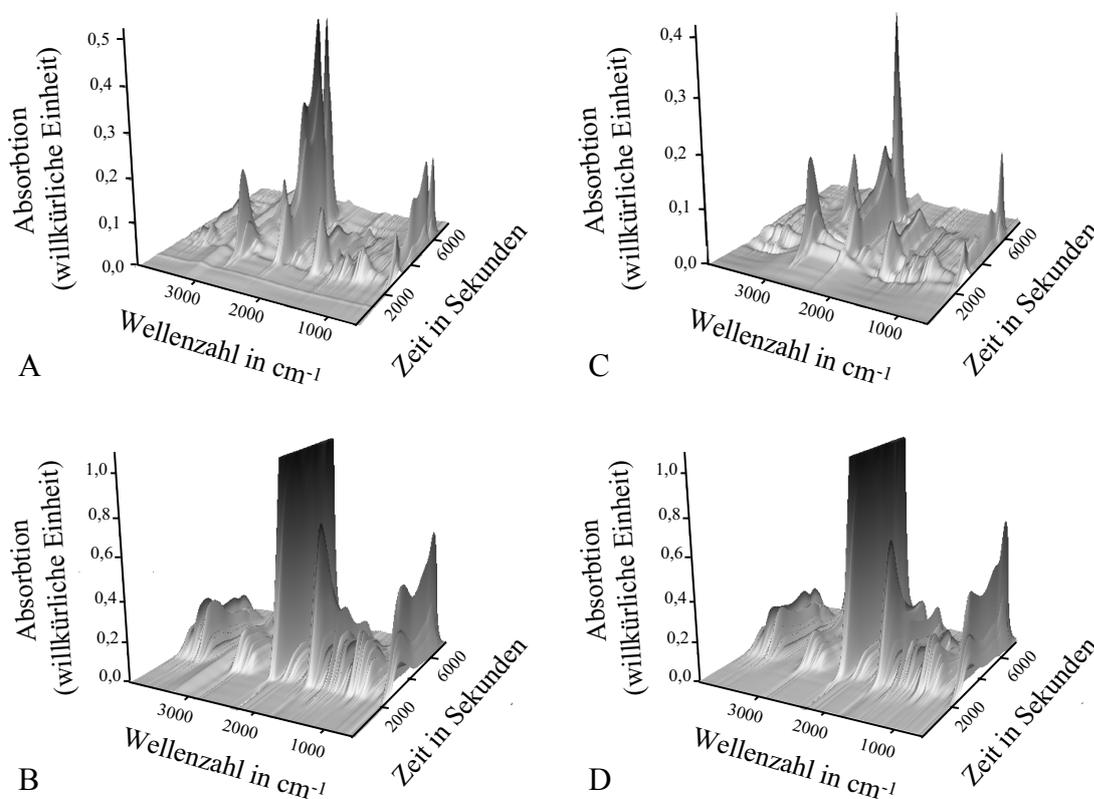


Abbildung 4.47: FT-IR-Spektren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermischen Zersetzungen von thermoplastischen Massen aus silanisierten Pulvern mit Siliplast LP13 (links) und Siliplast LP65 (rechts) ohne vorherige (oben) und mit vorheriger (in vergrößerter Darstellung, unten) Auslagerung für 15 Sekunden in Toluol.

Die Proben mit Siliplast LP13 überstehen diesen Prozess weiterhin weitestgehend schadlos. Im Fall des Siliplast LP65 unterbleibt zwar diesmal die ausgeprägte Pockenbildung, wie im Fall der rein thermischen Entbinderung, jedoch zeigen auch diese Proben weiterhin eine starke Deformation als Folge eines Aufblähens. Vergleicht man die relativen Massenverluste der unterschiedlich entbünderten Proben in Tabelle 4.19, so bestätigt

sich zunächst die anhand der optischen Beurteilung der Proben getroffene Aussage. Die Proben mit Siliplast LP65 wurden deutlich stärker durch die Lösungsmittel angegriffen als die Proben mit Siliplast LP13.

Tabelle 4.19: Masseverlust in Gew.% als Folge der chemischen und /oder thermischen Entbinderung.

verwendetes Bindemittel	Lösungsmittel	Auslagerungsdauer in s	$\Delta m_{\text{chemisch}}$	$\Delta m_{\text{thermisch}}$	$\Delta m_{\text{gesamt}}$
Siliplast LP13	-	-	-	9,67	9,67
	Toluol	15	1,44	8,42	9,86
		60	3,02	7,72	10,74
	Diethylether	15	0,46	8,55	9,01
		60	0,75	8,14	8,89
	Chloroform	15	2,33	8,29	10,62
		60	6,43	7,90	14,33
	Siliplast LP65	-	-	-	9,66
Toluol		15	1,43	8,50	9,93
		60	4,94	7,79	12,73
Diethylether		15	0,75	8,60	9,35
		60	1,41	7,90	9,31
Chloroform		15	2,85	8,52	11,37
		60	6,18	8,61	14,79

## 4.6 Werkstoffeigenschaften der gesinterten Keramiken

### 4.6.1 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur

#### *ZrO<sub>2</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>-Keramiken*

Die Sinterung der Pulvermischungen der intermetallischen Komponente Zr<sub>2</sub>Si erweist sich als schwierig. Die Abbildung 4.48 zeigt das resultierende Gefüge einer Keramik mit dem Zr/Si-Verhältnis von 2,0 nach der Sinterung für 6 Stunden bei 1575°C. Die genauen Parameter des Sinterprogramms sind im Anhang A 13 aufgelistet.

Der Pulvermischung wurden 3-mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Teilstabilisierung des Zirkoniumoxids zugesetzt und 0,5 Gew.% MgO zur Unterstützung der Sinteraktivität. Nach der Sinterung weist das Gefüge eine hohe offene Porosität auf und ist gleichmäßig mit einem tunnelartigen Porennetzwerk mit einem Durchmesser von bis zu 5 µm durchsetzt. Das kristalline Gefüge setzt sich aus tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Kristalliten mit einem Durchmesser von etwa 1 µm und aus 5-µm ZrSiO<sub>4</sub>-Kristalliten zusammen.

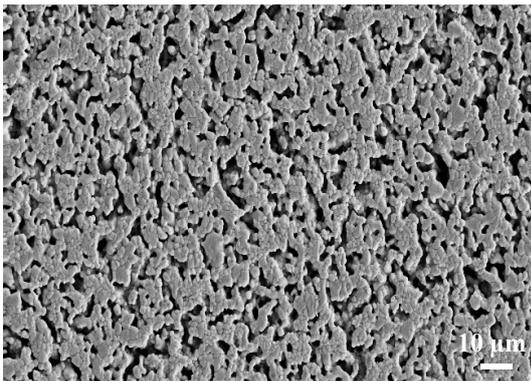


Abbildung 4.48: Gefügeaufnahme der reaktionsgesinterten Keramik auf Basis der intermetallischen Phase Zr<sub>2</sub>Si.

Die Abbildung 4.49 zeigt das Gefüge im Materialkontrast. Bei der weißen Phase handelt es sich um ZrO<sub>2</sub>, die hellgraue Phase stellt das Zirkon dar. Schwarze Bereiche markieren die Porenstruktur. Die Abbildung 4.49 A (P02907N) und Abbildung 4.49 B (P02007N) zeigen Keramiken gleicher Zusammensetzung. Der Einfluss der Vormahlung des intermetallischen Pulver wird an diesem Beispiel offensichtlich. Für die Zusammensetzung A wurde das vorgemahlene Zr<sub>2</sub>Si verwendet, für die Zusammensetzung B wurde das Zr<sub>2</sub>Si < 250 µm verwendet. Die wesentlich geringere Sinteraktivität der Zusammensetzung P02007N wirkt sich in einer höheren Porosität und einem geringeren Verhältnis von tetragonaler zur monoklinen ZrO<sub>2</sub>-Phase (s. Abbildung 4.50) aus. Trotz der vollständigen Oxidation und Umwandlung in ZrO<sub>2</sub> und ZrSiO<sub>4</sub> gelang es nicht, die Porosität der Keramiken ohne die Zugabe weiterer Additive zu reduzieren. Auch unter Variation der Heizraten, Haltezeiten und Sintertemperaturen war hier keine Verbesserung zu erzielen. Die Zugabe von 5,0 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbessert das Sinterverhalten deutlich und die Porosität der Keramik wird drastisch reduziert, wie man in Abbildung 4.49 C (P01208N) erkennen kann.

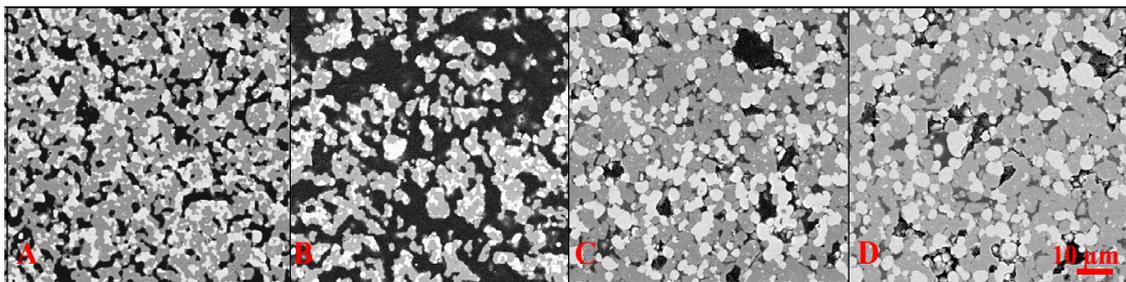


Abbildung 4.49: In den Materialkontrastaufnahmen sind deutlich die Phasen  $\text{ZrSiO}_4$  (hellgrau) und  $\text{ZrO}_2$  (weiß) zu unterscheiden, die Poren erscheinen schwarz. A: P02907N, B: P02007N, C: P01208N, D: P02208N.

Jedoch ist mit der verbesserten Sinteraktivität der Zusammensetzung wiederum ein erhöhtes Kornwachstum verbunden, das seinerseits zur Destabilisierung und Phasenumwandlung der durch 3-mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  teilstabilisierten tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  Phase führt (s. Abbildung 4.50). Unter Zugabe des Aluminiumoxides sind nur geringe Unterschiede im Bezug auf das Sinterverhalten und das Gefüge in Abhängigkeit der Vormahlung des  $\text{Zr}_2\text{Si}$  erkennbar.

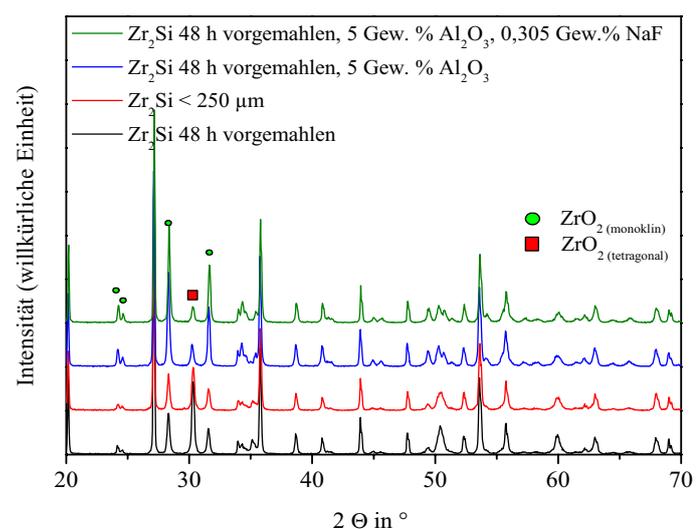


Abbildung 4.50: Röntgendiffraktogramme gesinterteter Proben der ZZS-Pulver.

### *$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullit- $\text{ZrO}_2$ -Keramiken*

Die reaktionsgesinterte AMZ-Keramik weist wie erwartet ein dreiphasiges Gefüge aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mullit und teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  auf und entspricht den Ergebnissen von [GES05]. Beim Vergleich der REM-Aufnahmen trockengepresster Proben des unsilanisierten und des silanisierten Pulvers erscheint die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase der AMZ-Keramik, die mit silanisierten Pulvern hergestellt wurde, etwas feinkristalliner und der Nadelmullit scheint besser ausgebildet zu sein. Das Gefüge wirkt allgemein kompakter und weniger porös, was auf die verbesserten Bedingungen während der axialen Pressformgebung dieses Pulvers zurückzuführen ist, da der enthaltene Silananteil das Pressverhalten der Pulver

verbessert. Die bei 1500 °C gesinterten Proben weisen mit 4,10 g/cm<sup>3</sup> 98,3 % für das unsilanisierte Pulver und mit 4,07 g/cm<sup>3</sup> 97,6 % der theoretischen Dichte für das silanisierte Pulver auf.

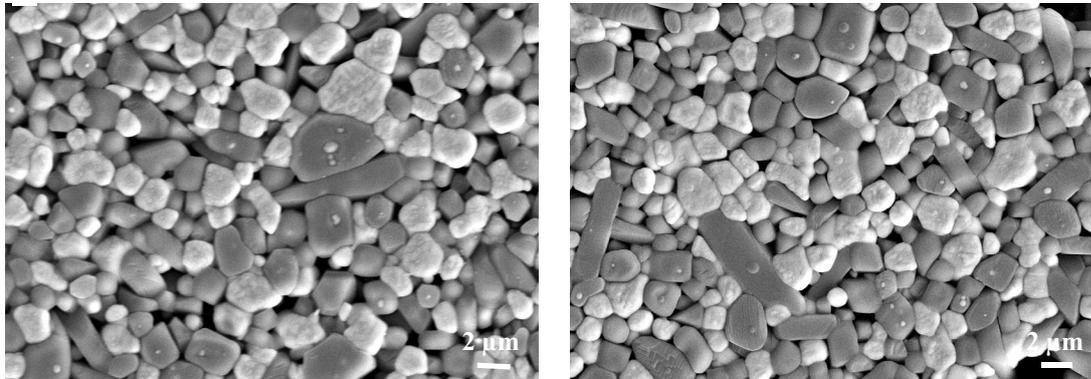


Abbildung 4.51: AMZ-Keramik gesintert bei 1550°C, links mit unsilanisiertem Pulver, rechts mit silanisiertem Pulver.

Die vermeintliche erniedrigte Dichte kann durch einen erhöhten Phasenanteil von Mullit hervorgerufen sein, der seinerseits wiederum die theoretische Dichte der Keramik deutlich erniedrigen kann. Eine Erniedrigung der Sinter Temperatur auf 1450°C führt zu einer drastischen Abnahme der Sinterdichte (Abbildung 4.52).

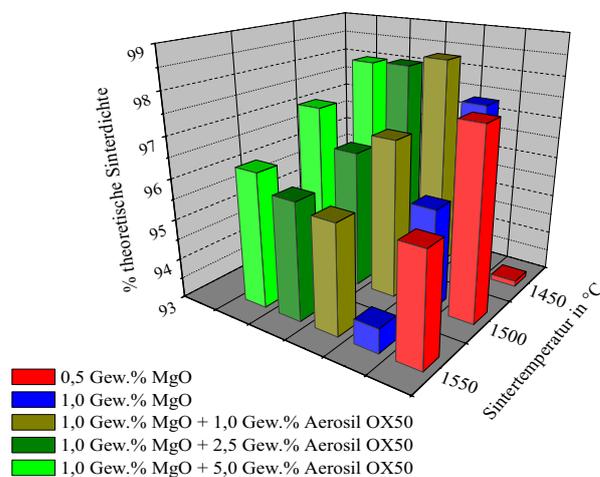


Abbildung 4.52: Abhängigkeit der theoretischen Sinterdichte von der Zusammensetzung und der Sinter Temperatur der AMZ-Keramiken [EMM07].

Durch eine gezielte Variation der Sinteradditive wird bei den AMZ-Keramiken eine deutliche Beeinflussung des Sinterverhaltens und der Phasenzusammensetzung bewirkt (s. Abbildung 4.53). Die Zusammensetzungen sind im Einzelnen im Anhang A 10 detailliert aufgelistet. Beinhaltet die in Abbildung 4.51 links dargestellte Zusammensetzung noch 0,5 Gew.% MgO als Sinteradditiv, so kann durch die Zugabe von 1 Gew.% MgO die Sinter Temperatur signifikant erniedrigt. Mit der Zugabe von 1 Gew.% MgO erreicht

die Sinterdichte schon bei 1450°C ihr Maximum, jedoch nimmt mit zunehmender Sinter-temperatur die Dichte deutlich ab. Eine Zugabe von feindispersen SiO<sub>2</sub> in Form der pyrogenen Kieselsäure Aerosil OX50 in einer Konzentration von 1 Gew.% erhöht die theoretische Sinterdichte nochmals. Eine weitere Steigerung des Aerosil-Anteils erniedrigt die Sinterdichte wiederum, jedoch fällt sie dabei nicht auf den Wert der Zusammen-setzung ohne Aerosil-Anteil zurück.

Die Erniedrigung der Sintertemperatur ist neben der gesteigerten Sinteraktivität ein sehr positives Ergebnis. Die Sinterung der Zusammensetzungen mit erhöhtem MgO-Anteil bei Temperaturen oberhalb von 1450°C führt jedoch nicht nur zur Abnahme der Sinterdichte sondern mit zunehmender Sintertemperatur kommt es zu erhöhtem Kornwachstum der ZrO<sub>2</sub>-Kristallite. Überschreitet die Kristallitgröße des tetragonalen ZrO<sub>2</sub> die kritische Größe kommt es zur Phasenumwandlung in die bei Raumtemperatur stabile monokline Modifikation und die Festigkeit der Keramik nimmt ab [STE91]. Diese kritische Größe des Korndurchmessers richtet sich nach der Anwendungstemperatur, Konzentration der teilstabilisierten Phase, dessen Umgebung und dem daraus folgendem Maß der thermi-schen Fehlanpassung [KRI01]. Der erwünschte Effekt der festigkeitssteigernden Wir-kung durch spannungsinduzierte Phasenumwandlung entfällt und diese Keramiken werden somit deutlich niedrigere Festigkeiten aufweisen. Durch den vermehrten Anteil an monoklinem ZrO<sub>2</sub> wird die theoretische Materialdichte erniedrigt.

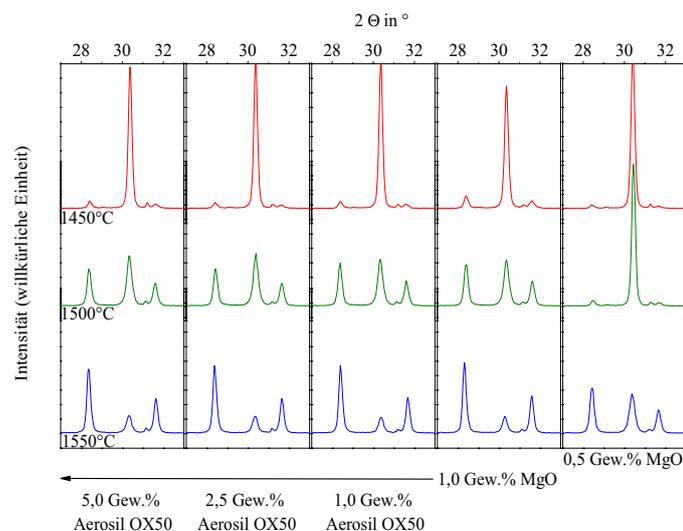
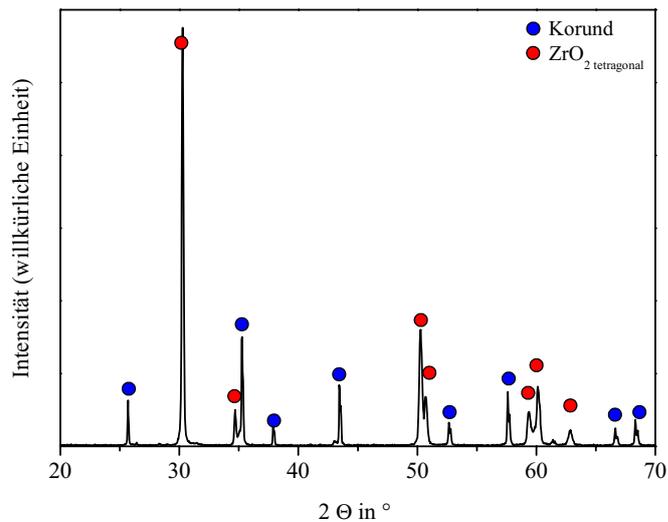


Abbildung 4.53: Phasenentwicklung der AMZ-Keramiken in Abhängigkeit der Additivzusätze und der Sintertemperatur [EMM07].

Trockengepresste Pellets der Pulvermischung für die fast ausschließlich auf ZrAl<sub>3</sub> ba-sierende ZTA-Keramik konnten im Reaktionssinterprozess erfolgreich zu einem zwei-phasigen Gefüge aus teilstabilisiertem ZrO<sub>2</sub> und Korund umgesetzt werden (s. Abbildung 4.54), allerdings erfolgte der Reaktionssinterprozess nicht schwindungskompensiert.

Abbildung 4.54: Röntgendiffraktogramm der gesinterten ZTA-Keramik.



### $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ -Keramiken

Die REM-Aufnahmen der Gefüge der gesinterten Keramiken mit Zr/Si-Verhältnissen zwischen 0,64 und 0,96 sind in Abbildung 4.55 im Materialkontrast dargestellt. Hierbei stellt die schwarze Phase die Glasphase, die dunkelgraue Phase die Zirkonphase und die hellgraue Phase  $\text{ZrO}_2$  dar.

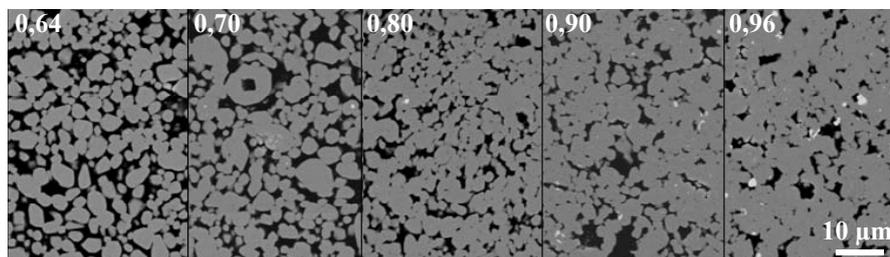


Abbildung 4.55: Gefügaufnahmen der reaktionsgebundenen  $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ -Keramiken mit dem in den Grenzen zwischen 0,64 und 0,96 variiertem Zr/Si-Verhältnis (1000-fache Vergrößerung, Materialkontrast).

Neben dem Schwindungsverhalten wird die Mikrostruktur der  $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ -Keramik maßgeblich durch das Mischungsverhältnis von  $\text{ZrSi}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  eingestellte Zr/Si-Verhältnis bestimmt. Glasphasenreiche Zusammensetzungen resultieren aus Mischungen mit niedrigem Zr/Si-Verhältnis, die ihrerseits wiederum eine relativ hohe Massen- und Volumenzunahme in Folge des Reaktionssinterprozesses erfahren. Solche Zusammensetzungen sind für die Verarbeitung in einer Heißgieß- oder Niederdruckspritzgießmasse von hoher Attraktivität, da zur Erreichung der Schwindungsfreiheit vergleichsweise geringe Feststoffanteile benötigt werden und man somit nicht Gefahr läuft, allzu hochviskose Massen verarbeiten zu müssen. Mit steigendem Zr/Si-Verhältnis erhöht sich der Anteil der Zirkonphase im Gefüge, ab einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 ist freies  $\text{ZrO}_2$  in dem Gefügaufnahmen erkennbar. Bei der Untersuchung der Zusammensetzungen mit dem

XRD ist die freie  $ZrO_2$ -Phase jedoch erst ab einem Zr/Si-Verhältnis von 0,90 messbar (Abbildung 4.56).

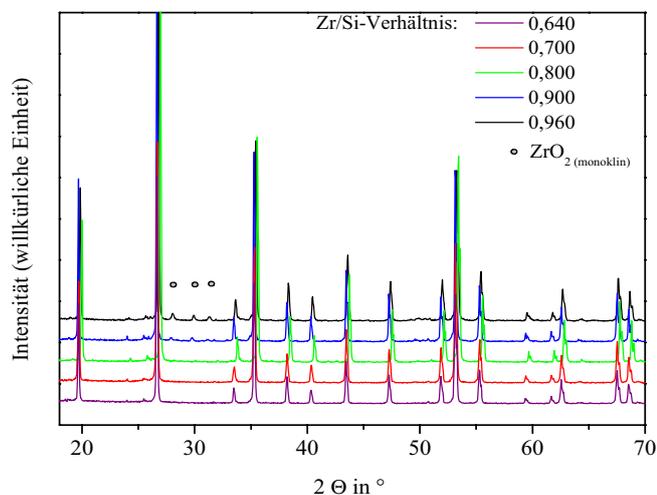


Abbildung 4.56: XRD-Spektren der Keramiken im Ausscheidungsfeld Mullit-SiO<sub>2</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses.

An den Materialkontrastaufnahmen wurden die Phasenbestandteile der Keramiken quantitativ mit Hilfe der Bildanalysesoftware *analySIS 5.0* bestimmt. Da diese Proben aus trockengepressten Pulvern ohne Zugabe von Bindern und Presshilfsmitteln hergestellt werden, weisen diese unter anderem aufgrund formgebungsbedingter Defekte eine sehr hohe Porosität von 10-15 % auf. Diese Werte sind jedoch nicht repräsentativ für dieses Material und werden deshalb in der Auswertung der prinzipiellen Phasenzusammensetzung der Keramiken nicht berücksichtigt. In der Regel weisen diese Keramiken eine geschlossene Porosität von maximal 1,5 % auf [BIN02b].

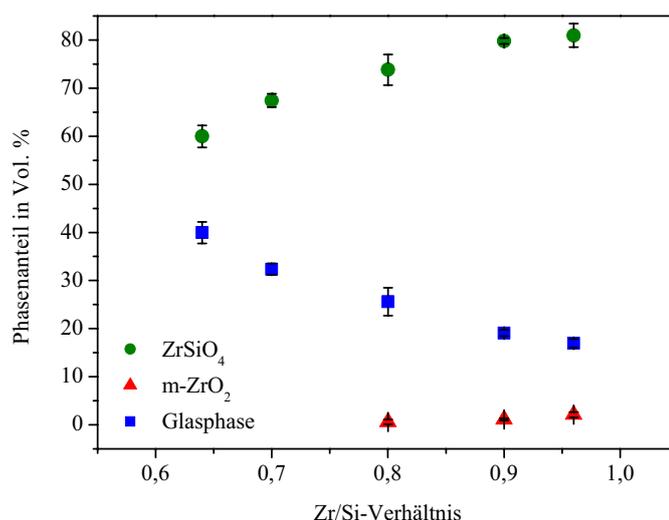


Abbildung 4.57: Phasenzusammensetzung der Keramiken im Ausscheidungsfeld Mullit-SiO<sub>2</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses.

Für eine Keramik mit dem Zr/Si-Verhältnis von 0,641 wurde ein Glasphasenanteil von 27,92 Vol.% berechnet. Die Auswertung der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.55 ergab hierfür jedoch einen Glasphasenanteil von 39,96 Vol.% (s. Abbildung 4.56). Der Glas-

phasenanteil nimmt für ein Zr/Si-Verhältnis von 0,961 ein gemessenes Minimum von 16,95 Vol.% ein und ist somit weit oberhalb des berechneten, theoretischen Anteils von 7,19 Vol.%. Die gemessenen Glasphasenanteile liegen somit allesamt weit oberhalb der theoretisch angenommenen Werte.

#### **4.6.2 Mechanische Eigenschaften**

##### ***Probenherstellung und Beurteilung***

Die biaxiale Biegefestigkeit der  $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ -Keramiken in Abhängigkeit der Zusammensetzung wurde hauptsächlich anhand von Proben untersucht, die in der Laborinjektionsanlage hergestellt wurden. Hierzu hat sich die vertikale Ausrichtung der Pellets, parallel zur Injektionsrichtung, als sinnvoll erwiesen, um möglichst vollständig ausgeformte und defektfreie Proben zu erhalten. Aufgrund der verwendeten, geteilten Silikonformen entstanden an den Proben radiale Pressfahnen. Somit war die Rundheit dieser Proben nicht gegeben. Insgesamt erfüllte die Qualität der Proben nur schwer die Anforderungen für die biaxiale Biegeprüfung, so dass sich letztendlich die getestete Probenanzahl nach der mechanischen Bearbeitung, aufgrund hierbei aufgeschliffener Poren einzelner Proben, deutlich reduzierte.

Vorweg ist zu bemerken, dass insbesondere aufgrund dieser makroskopischen Defektstrukturen und der doch vereinzelt sehr niedrigen Probenanzahl eine Weibull-Auswertung der mechanischen Festigkeiten sicherlich zweifelhaft ist. Sie soll dennoch an dieser Stelle verwendet werden, um damit die Einflüsse der (Pulver-)Zusammensetzung und damit auch letztendlich rheologischen Eigenschaften der thermoplastischen Massen auf die Güte und Zuverlässigkeit der abgeformten Bauteile zu verdeutlichen. Da in die Berechnung der Festigkeit (s. Kapitel 3.7.2) der Durchmesser oder vielmehr der Radius der Probe eingeht, wurde die Festigkeit jeweils für den minimalen und maximalen geometrisch ermittelten Durchmesser berechnet. Ebenso wurde mit Hilfe der Auftriebswägung das reale Volumen der Probe gemessen und anhand der geometrisch vermessenen Höhe auf den mittleren Durchmesser der Proben zurückgerechnet. Hierfür wurden ebenfalls die entsprechenden Festigkeitswerte berechnet. Der Vergleich ergab nur geringfügige Abweichungen der berechneten Festigkeitswerte in Abhängigkeit des variierenden Radius. In den folgenden Tabellen ist die Festigkeiten für die mit Hilfe der Archimedes-Methode bestimmten mittleren Radien aufgelistet.

##### **Einfluss des variierten Zr/Si-Verhältnisses**

Durch die Variation des Zr/Si-Verhältnis wird nicht nur die Zusammensetzung der Keramik sondern auch die Viskosität der thermoplastischen Masse bei gleichem Feststoffgehalt von 57,5 Vol.% deutlich beeinflusst (Anhang A 6). Dies spiegelt sich auch deutlich in der Festigkeit der gemessenen Proben der hochviskosen Masse (HG10107N) mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,961 wider, die mit einem  $\sigma_0$  von 250 MPa ( $m = 6,4$ ) die in diesem Vergleich niedrigsten Festigkeiten erreicht (Tabelle 4.20). Die dünnfließende Masse (HG09107N) in diesem Vergleich mit dem Zr/Si-Verhältnis von 0,641 erreicht nur leicht

höhere Weibull-Parameter und theoretische Sinterdichten. Die Standardabweichung der theoretischen Sinterdichte fällt bei dieser Zusammensetzung deutlich niedriger aus, was auf eine höhere Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Formgebung schließen lässt.

Tabelle 4.20: Mechanische Eigenschaften unter Variation des Zr/Si-Verhältnisses.

Zr/Si-Verhältnis	Pulver BET in m <sup>2</sup> /g	biaxiale BF in MPa	Weibull Modul m	N <sup>a</sup>	HV 10 in MPa	K <sub>IC</sub> in MPa·m <sup>-1/2</sup>	% th. D
0,641 <sup>b</sup>	13,3	287	6,1	16	1007 ± 28	2,7 ± 0,2	93,0 ± 0,6
0,800 <sup>c</sup>	13,7	304	24,2	10	935 ± 30	2,6 ± 0,5	94,0 ± 1,2
0,961 <sup>d</sup>	14,3	250	6,4	15	559 ± 28	3,7 ± 0,4	92,0 ± 2,4

- a. N = Probenanzahl  
 b. HG09107N  
 c. HG03N07N  
 d. HG10107N

Die höchste Weibull-Festigkeit von 304 MPa entfällt auf die thermoplastische Masse HG03N07N mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80. Der vergleichsweise hohe Weibull-Modul von 24,2 spricht für eine sehr gleichmäßige Defektverteilung innerhalb der Proben. In Bezug auf die Vickers Härte zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die glasphasenreiche Zusammensetzung erreicht mit 1005 ± 28,0 HV 10 die höchste Härte. Nur etwa halb so hoch entfällt die Härte für das Zr/Si-Verhältnis von 0,961. Der mittels Indenter-Methode ermittelte K<sub>IC</sub> der gesinterten Proben liegt für die Zusammensetzung im Bereich zwischen 0,641 und 0,961 (Zr/Si-Verhältnis) zwischen 2,68 ± 0,2 und 3,67 ± 0,4 MPa·m<sup>-1/2</sup>. Die mittlere theoretische Dichte der Proben zeigt keinerlei Tendenzen in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

#### Einfluss des variierten Pulveranteils

Neben der Zusammensetzung der Pulvermischung werden das Fließverhalten und die Verarbeitbarkeit durch den Anteil der Pulvermischung in der thermoplastischen Masse gesteuert. Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften und der Dichte der hergestellten Probekörper aus thermoplastischen Massen mit variierendem Feststoffgehalt sind in Tabelle 4.21 aufgeführt. Hierbei wurden ausschließlich Pulver mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 verarbeitet. Die ermittelte Weibull-Festigkeit der Proben lag bei etwa 270-280 MPa bei einem mittleren Weibull-Modul von 5 für die Proben der Massen mit Feststoffgehalten von 52,5, 55,0 und 60 Vol.% (HG05N07N, HG04N07N und HG06N07N). Die besten Weibull-Parameter zeigt auch hier die Masse mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 und einem Feststoffgehalt von 57,5 Vol.% (HG03N07N).

Die Materialkenngröße K<sub>IC</sub> ist weitestgehend unabhängig vom Feststoffanteil. Geringe Schwankungen sind mit den Unterschieden in der Porosität und deren Verteilung innerhalb der einzelnen Proben zu begründen. Auch hier spiegeln sich die Unterschiede in der Porosität der Proben nicht in der Standardabweichung der K<sub>IC</sub>-Messungen wider. Des Weiteren sind keine direkten Korrelationen zwischen Feststoffanteil, mechanischen Ei-

genschaften und theoretischer Sinterdichte erkennbar.

Tabelle 4.21: Mechanische Eigenschaften unter Variation des Feststoffanteils.

Feststoffgehalt in Vol.%	biaxiale BF in MPa	Weibull Modul m	N <sup>a</sup>	HV 10 in MPa	K <sub>IC</sub> in MPa·m <sup>-1/2</sup>	% th. D
52,5 <sup>b</sup>	274	5,5	10	754 ± 78	2,5 ± 0,3	93,6 ± 1,0
55,0 <sup>c</sup>	267	4,7	9	869 ± 71	3,0 ± 0,6	95,7 ± 0,7
57,5 <sup>d</sup>	304	24,2	9	935 ± 30	2,6 ± 0,5	94,0 ± 1,2
60,0 <sup>e</sup>	279	5,0	10	817 ± 48	2,4 ± 0,4	94,3 ± 2,3

- a. N = Probenanzahl  
 b. HG05N07N  
 c. HG04N07N  
 d. HG03N07N  
 e. HG06N07N

### Einfluss der Pulvermorphologie und des Abformaggregates

Alle bisher diskutierten Proben wurden mit Hilfe der Laborinjektionsanlage abgeformt. Hierbei scheint vor allen Dingen die nicht kontrollierbare Einspritzgeschwindigkeit wiederholt zu Defekten und Hohlräumen in den Probekörpern zu führen, was sich unter anderem in den verhältnismäßig doch sehr geringen Sinterdichten widerspiegelt (s. Tabelle 4.22). Durch die Abformung in der Goceram (HG01607R) konnten die Sinterdichten der Proben erhöht und deren Standardabweichung im Vergleich zur Abformung in der Laborinjektionsanlage (HG06N07N) deutlich erniedrigt werden.

Durch die Verwendung von thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden (HG01208N und HG01N08N) werden die biaxialen Biegefestigkeiten von 279 (HG06N07N) auf 331 MPa (HG01208N) bzw. von 289 (HG01607R) auf 356 MPa (HG01N08N) verbessert. Der Weibull-Modul verändert sich in Abhängigkeit des verwendeten Abformaggregates nur geringfügig.

Tabelle 4.22: Mechanische Eigenschaften unter Variation der Pulveroberfläche und des Abformaggregats.

Abformaggregat	PulverBET in m <sup>2</sup> /g	biaxiale BF in MPa	Weibull-Modul m	N <sup>a</sup>	HV 10	K <sub>IC</sub> in MPa·m <sup>-1/2</sup>	% th. D
Laborinjektionsanlage	13,73 <sup>b</sup>	279	5,0	10	817 ± 48	2,4 ± 0,4	94,3 ± 2,3
	6,79 <sup>c</sup>	331	5,6	9	941 ± 22	2,6 ± 0,4	95,9 ± 0,8
Goceram	13,93 <sup>d</sup>	289	5,3	12	907 ± 44	2,7 ± 0,4	97,4 ± 0,2
	6,85 <sup>e</sup>	356	6,3	45	969 ± 21	2,7 ± 0,4	97,7 ± 0,2

- a. N = Probenanzahl  
 b. HG06N07N  
 c. HG01208N  
 d. HG01607R  
 e. HG01N08N

### 4.6.3 Vergleich von Mikro- und Makrofestigkeit

Die Tabelle 4.23 stellt die Ergebnisse der Dreipunktbiegeprüfung vergleichend dar. Die Weibull-Festigkeiten der „as fired“ getesteten Proben der niederviskosen Masse HG01N08N aus der Goceram und der oberflächlich bearbeiteten Proben der hochviskosen Masse aus der Laborinjektionsanlage (HG01607R) sind vergleichbar und liegen knapp oberhalb von 300 MPa.

Tabelle 4.23: Makro-Dreipunktbiegefestigkeiten.

Abformaggregat	Pulver BET in m <sup>2</sup> /g	Bearbeitung	mittlere Abmaße in mm		Dreipunktbiegefestigkeit in MPa	Weibull Modul m	N <sup>a</sup>	% th. D
			Höhe	Breite				
Goceram	6,85 <sup>b</sup>	„as fired“	2,95	4,28	305	6,5	45	96,5
Goceram	6,85 <sup>b</sup>	geschliffen und geläpft	2,86	3,89	225	2,4	42	95,9
Laborinjektionsanlage	13,93 <sup>c</sup>	geschliffen und geläpft	1,46	3,23	308	11,4	7	98,5

- a. N = Probenanzahl  
b. HG01N08N  
c. HG01607R

Der Weibull-Modul fällt für die Proben der Laborinjektionsanlage deutlich besser aus und liegt bei 11,4, wobei hier die vergleichsweise sehr geringe Probenanzahl N von 7 im Vergleich zu 45 getesteten Proben aus der Goceram zu berücksichtigen ist. Die Proben der thermoplastischen Masse HG01607R, die in der Laborinjektionsanlage abgeformt wurden, erreichten höhere Dichten von 98,5 %; die Proben derselben Masse aus der Goceram erreichten bestenfalls 95,9 % der theoretischen Dichte. Insbesondere die Messwerte der oberflächlich bearbeiteten Biegeproben weichen deutlich von der linearen Regressionsgeraden ab (s. Abbildung 4.58).

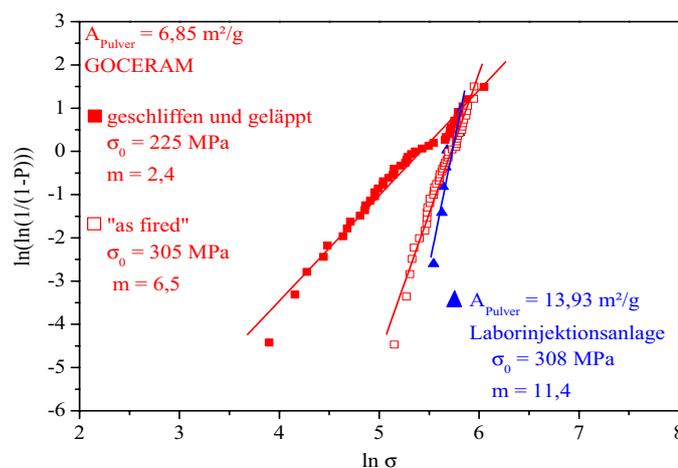


Abbildung 4.58: Weibull Verteilung der Dreipunktbiegefestigkeit von Makrobiegebalken.

Die Untersuchung der Mikrofestigkeit der abgeformten Massen zeigt ebenfalls einen starken Einfluss der rheologischen Eigenschaften der Massen bzw. des verwendeten Abformaggregats. Die Mikro-Dreipunktbiegefestigkeiten der mittels Heißgießen abgeformten, vergleichsweise hochviskosen thermoplastischen Massen mit unkalzinierten Metalloxiden zeigen im Vergleich zu den gemessenen „as fired“ Makro-Proben eine nur unwesentlich schlechtere Weibull-Verteilung bei einer fast 100 MPa höheren Biegefestigkeit (s. Tabelle 4.23 und Abbildung 4.59).

Eine signifikante Verbesserung der Weibull Festigkeit gelingt auch hier durch die Verwendung der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden. Zusätzlich verbessert sich hierbei, im Gegensatz zu den gemessenen Makrobiegeproben, auch der Weibull Modul  $m$ .

Tabelle 4.24: Mikro-Dreipunktbiegefestigkeiten.

Formgebung	Pulver BET in $\text{m}^2/\text{g}$	mittlere Höhe in $\mu\text{m}$	mittlere Breite in $\mu\text{m}$	Dreipunktbiegefestigkeit in MPa	Weibull Modul $m$	$N^a$
Heißgießen	14,45 <sup>b</sup>	282	272	396	5,2	9
		272	274	430	5,9	10
Niederdruck-spritzgießen <sup>c</sup>	6,85 <sup>d</sup>	263	255	578	8,8	12

- a.  $N$  = Probenanzahl  
b. HG17107N  
c. Goceram  
d. HG01N08N

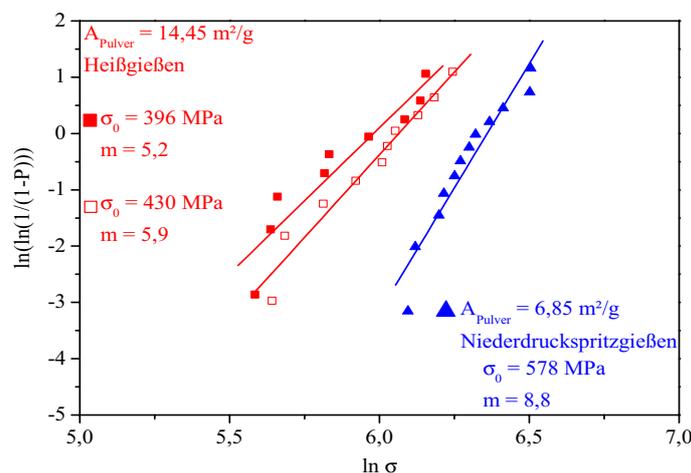


Abbildung 4.59: Weibull-Verteilung der Dreipunktbiegefestigkeiten der Mikrobiegebalken.

## 4.7 Form- und Dimensionstreue

Um die Replikationsgenauigkeit des Verfahrens und der reaktionssinterbaren Niederdruckspritzgießmassen darstellen zu können, wird eine mikrostrukturierte Teststruktur in der Goceram repliziert (Abbildung 4.60, links).

Mit Hilfe der Laborinjektionsanlage und der Goceram Niederdruckspritzgussanlage werden ebenso eine vermessbare Struktur (Abbildung 4.60, rechts) abgeformt. Diese wird im Grünzustand, entbindert und gesintert lichtmikroskopisch vermessen, um die Form- und Dimensionstreue der Zusammensetzung sowie den Einfluss des Abformverfahrens zu untersuchen. Bei der mikrostrukturierten Teststruktur handelt es sich um eine mittels Wachplotter hergestellte Mikrostruktur.

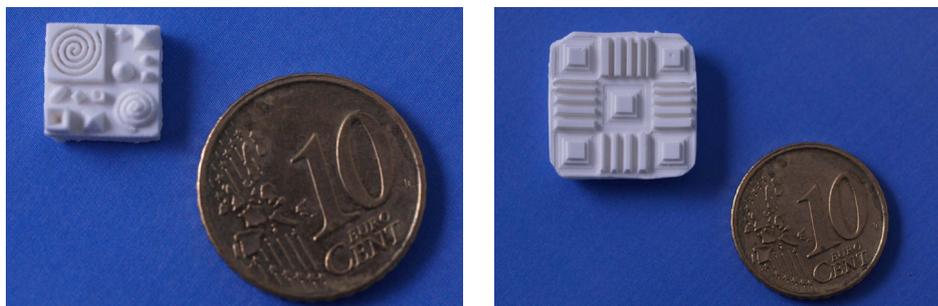


Abbildung 4.60: Mittels Niederdruckspritzgießanlage Goceram abgeformte, mikrostrukturierte Demonstratorstruktur (links) und vermessbare Wandstruktur zur Ermittlung der Replikationstreue und Schwindungsfreiheit (rechts).

Die sehr gute Replikationsgenauigkeit des Gesamtverfahrens als auch die Abformgenauigkeit der verwendeten thermoplastischen Massen lässt sich anhand der im Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Detailaufnahmen dieser Strukturen erkennen (Abbildung 4.61). Es handelt sich bei den Abbildungen 4.61 A-C um Aufnahmen im 90°-Winkel. Im Fall der Pyramide (Abbildung 4.61 D) wurde ein Winkel von 40° gewählt.

Deutlich ist der tropfenförmige Aufbau der Einzelstrukturen zu erkennen. Die Auflösung ist hierbei durch die Tropfengröße des Wachplotterverfahrens eingeschränkt, sie kann jedoch abhängig vom Urformen-Herstellungsverfahren deutlich verbessert werden [KNI03b]. Die replizierte Struktur lässt keinerlei Forminstabilität während des thermischen Entbindungsschrittes erkennen und hat den abschließenden Reaktionssinterprozess problemlos durchlaufen. Die Keramik erscheint oberflächlich porös, wie man anhand der Abbildung 4.61 E erkennen kann. Dies ist auf den Glasphaseanteil von knapp 20 Vol.% zurückzuführen. Die amorphe Phase erfährt während der Abkühlung und Erstarrung eine höhere Volumenschwindung als dies die kristalline Phase tut. Aufgrund eines guten Benetzungsverhaltens zwischen Glasphase und kristalliner Phase kann sich die glasige Phase teilweise in das Gefügebinnere zurückziehen und bildet dort ein dichtes Gefüge aus  $\text{ZrSiO}_4$  und Glas aus, wie man es in der Abbildung 4.62 erkennen kann. Die Kristallitgröße des  $\text{ZrSiO}_4$  scheint hierbei an der Oberfläche kleiner als im Inneren der Keramik.

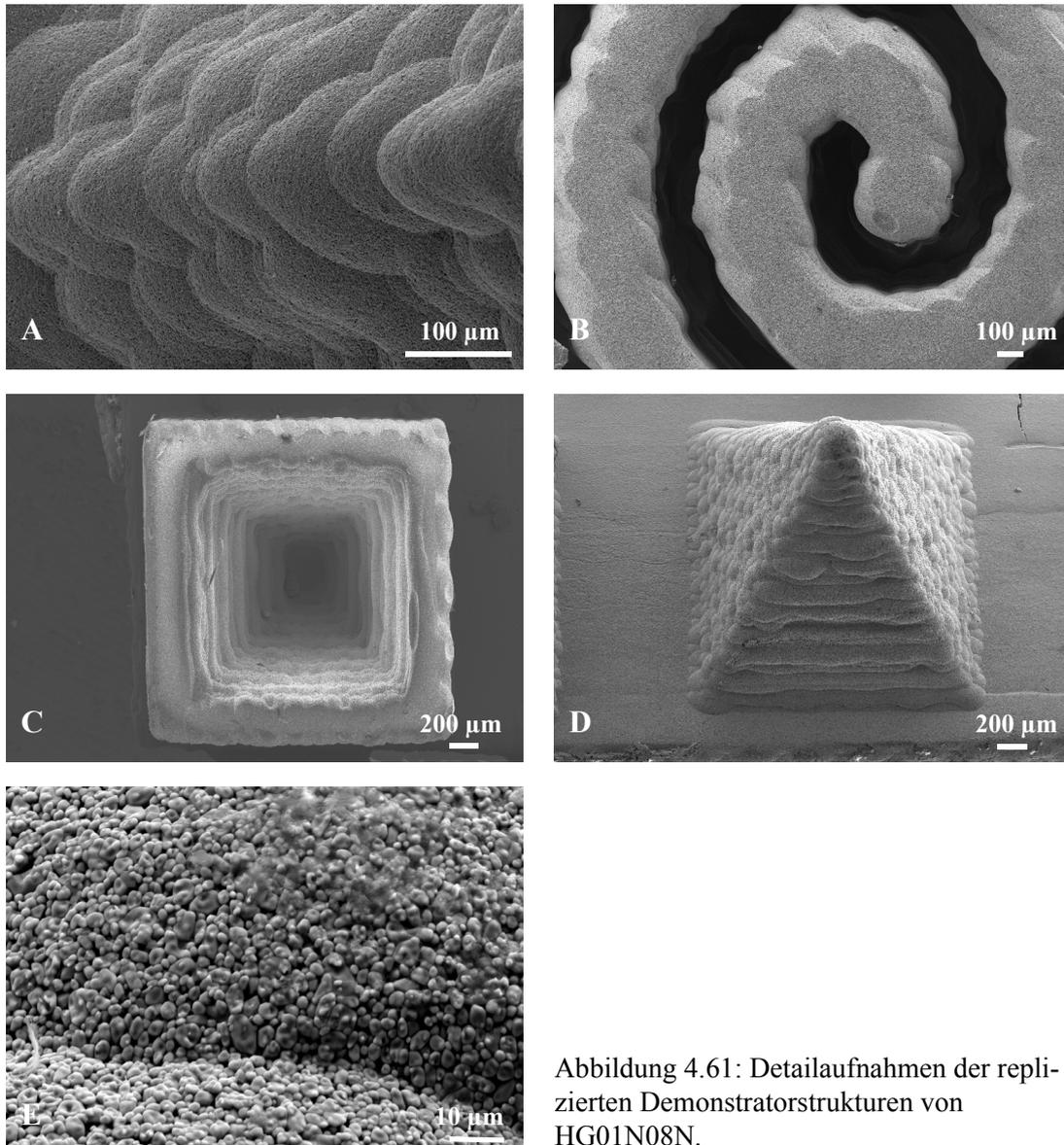


Abbildung 4.61: Detailaufnahmen der replizierten Demonstratorstrukturen von HG01N08N.

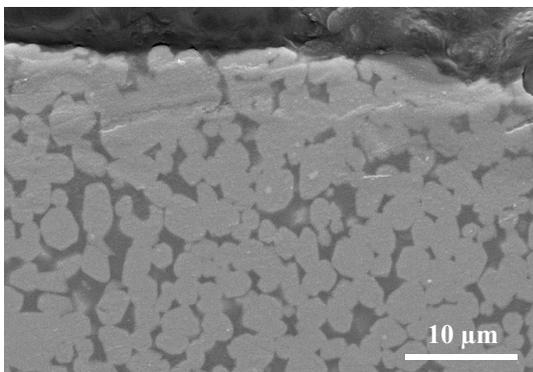


Abbildung 4.62: Querschliff einer gesinterten Mikrostruktur.

Die Abformung der vermessbaren Wandstruktur verlief durchweg erfolgreich und konnte sowohl in der Laborinjektionsanlage als auch in der Goceram erfolgen. Neben der Abformung stellt auch die Entformung der doch teilweise sehr diffizilen Strukturen kein Problem dar. Um die gesinterten Strukturen lichtmikroskopisch besser vermessen zu können, werden diese mit einer Goldschicht besputtert. Durch die Besputterung der Wandstrukturen mit Gold erhöht sich der Kontrast, was die Vermessung erleichtert. In Abbildung 4.63 sind nebeneinander die gefräste Urform aus Aluminium, der replizierte keramische Grünling und die gesinterte Struktur dargestellt. Der Vergleich von Grünling und Sinterkörper zeigt, dass es weder durch die Entbinderung noch durch die Sinterung zu offensichtlichen Defekten oder Deformationen der Strukturierung kam.

Neben der Bestimmung der Form- und Dimensionstreue anhand der Maßdifferenzen zwischen Urform und gesintertem Struktur, wird ebenso die Genauigkeit der Abformung (Urform-Grünling) und der Umfang der Sinterschwindung (Grünling-Sinterkörper) bestimmt. Die Mittelwerte als auch die Standardabweichungen der Längenänderung von jeweils drei vermessenen Proben sind in den Abbildungen 4.64-4.66 grafisch dargestellt und im Anhang A 14 aufgelistet.

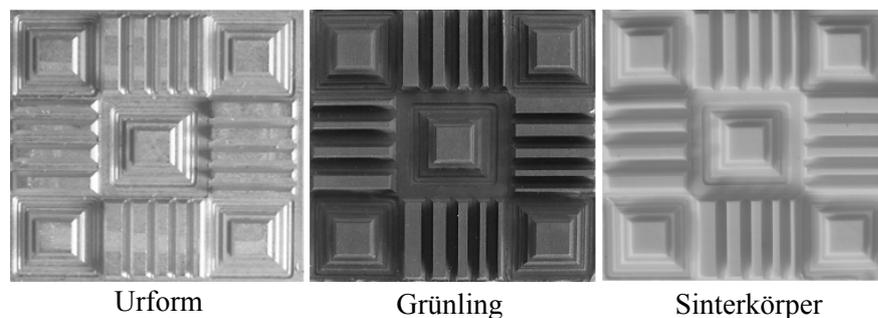


Abbildung 4.63: Urform, Grünling und Sinterkörper zur Bestimmung der Abformgenauigkeit, Sinterschwindung und Form- und Dimensionstreue. Die Darstellungen zeigen jeweils die Struktur im Positiv. Aufgrund eines fotografischen Problems verläuft der Schattenwurf bei der Aufnahme des Sinterkörpers in einer anderen Richtung als bei der Aluminiumurform und dem Grünling.

### Einfluss des Zr/Si-Verhältnisses

Die Bewertung der Form- und Dimensionstreu in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses zeigt in Bezug auf die xy-Ebene die erwartete Tendenz; mit steigendem Zr/Si-Verhältnis weichen die Dimensionen des gesinterten Bauteils zunehmend von denen des Urmodells ab, da der Feststoffanteil von 57,5 Vol.% zur Kompensation der Sinterschwindung nicht ausreichend ist (s. Abbildung 4.65). Im Anhang A 14 sind die gesamten gemittelten Messwerte detailliert aufgelistet. Bei der Betrachtung der Verläufe für die z-Ebene bzw. für die gemittelten Werte der Raumrichtung xyz zeigt sich, dass die Zusammensetzung mit dem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 dieser Gesetzmäßigkeit nicht mehr folgt und besonders in der z-Ebene nahezu schwindungsfrei erscheint.

Die auffallend niedrige Sinterschwindung der Zusammensetzung mit den Zr/Si-Verhältnis von 0,80 (HG03N07N) in der z-Richtung ist eine Folge des Abformungsprozesses; hier wiesen die Grünlinge im Mittel eine Vergrößerung von 1,0 %-Punkten auf. Die Sinterschwindung erfolgte anisotrop für xy und z. Zu ähnlichen Überhöhungen parallel zur Injektionsrichtung ist es auch bei der Abformung der thermoplastischen Massen mit dem hohen ( $xy = -0,4$ ,  $z = 0,6$ ) und dem niedrigen ( $xy = -0,5$ ,  $z = 0,7$ ) Zr/Si-Verhältnis gekommen. Das anisotrope Sinterverhalten ( $xy = -0,6$ ,  $z = -2,1$ ) der Zusammensetzung mit niedrigen Zr/Si-Verhältnis konnte diese Ungenauigkeiten nahezu vollständig ausgeglichen. Anders für die Zusammensetzung mit dem hohen Zr/Si-Verhältnis, hier verstärkt die anisotrope Sinterschwindung ( $xy = -2,8$ ,  $z = -8,2$ ) die abformungsbedingte Anisotropie.

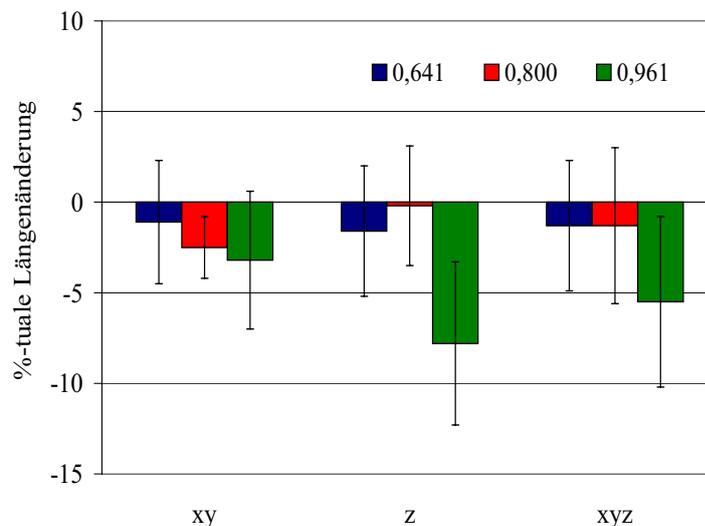


Abbildung 4.64: Form- und Dimensionstreu (Urform-Sinterteil) in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses bei einem Feststoffgehalt von 57,5 Vol.%.

### Einfluss des Feststoffgehaltes

Die Abformung der Massen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt ließ sich nicht wie geplant umsetzen. Die 50-Vol%-ige Masse (HG08N07N) war aufgrund der sehr niedrigen Viskosität nicht in der Laborinjektionsanlage verarbeitbar. Die Abbildung 4.65 stellt die Form- und Dimensionstreu replizierte Wandstrukturen in Abhängigkeit des Feststoffanteils dar. Die verwendeten thermoplastischen Massen beinhalten Pulveranteile zwischen 52,5 und 60 Vol.%. Das Pulver weist ein Zr/Si-Verhältnis von 0,80 auf und ist mit der konventionellen, unkalzinierten Metalloxidmischung hergestellt worden.

Erwartungsgemäß sind die Feststoffgehalte von 52,5 und 55,0 Vol.% (HG05N07N und HG04N07N) zu gering, um eine Pulvermischung mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 schwindungskompensiert sintern zu können. Die Ergebnisse der Formkörper der 57,5 Vol.-%-igen Masse (HG03N07N) bestätigen die unter dem Abschnitt "Versuchsplanung" in "Optimierung der thermoplastischen Massen mittels Design of Experiments (DoE)" auf Seite 82 getätigten bzw. den in der dort in Abbildung 4.28 dargestellten Vorüberlegungen. Die thermoplastische Masse mit 57,5 Vol.% ist nahezu schwindungskompensiert gesintert und weist eine mittlere Schwindung in xyz von -0,4 % linear auf. Jedoch in Kombination mit der Abformgenauigkeit kommt es zu einer mittleren Abweichung von Urform zu Sinterteil von -1,3 % linear, da der Grünling dieser Zusammensetzung um 0,9 % größere Dimensionen als die Urform aufwies. Die mittlere Längenänderungen der Dimensionen in den Raumrichtungen xyz von + 0,3 % lässt die gesinterten Formkörper der 60 Vol.-%-igen thermoplastischen Masse (HG06N07N) nahezu dimensionstreu erscheinen. Der Vergleich zwischen Grünling und Sinterteil zeigte eine mittlere Sinterschwindung von 0,2 %. Somit fällt der Unterschied zu der 57,5 Vol.% Masse überraschend niedrig aus. Die Grünlinge der 60 Vol.-%-igen Zusammensetzung waren nach der Abformung im Schnitt 0,3 % kleiner als die Urform.

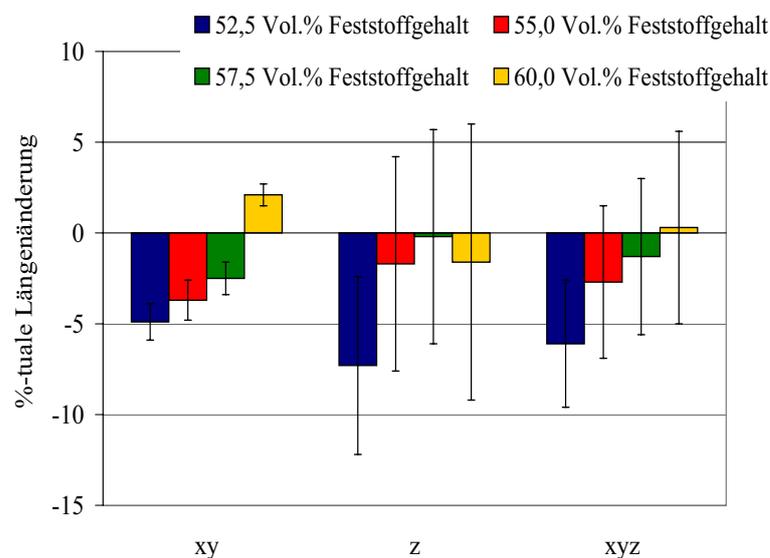


Abbildung 4.65: Form- und Dimensionstreu (Urform-Sinterteil) in Abhängigkeit des Feststoffanteils bei einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80.

### Einfluss der Partikelmorphologie und des Abformaggregats

Vergleicht man nun die Form- und Dimensionstreu der in der selbst konstruierten Laborinjektionsanlage in Abbildung 4.66 abgeformten Strukturen, so fällt zunächst auf, dass sich höher viskose Massen mit unkalzinierten Metalloxiden (HG06N07N) deutlich von den niederviskoseren thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden (HG01208N) unterscheiden. Beide weisen einen Feststoffanteil von 60 Vol.% auf. Die höherviskose Masse mit unkalzinierten Metalloxiden weist eine deutlich höhere Anisotropie auf.

Diese Unterschiede in Bezug auf die Pulvermorphologie fallen bei der Abformung in der Goceram hingegen nicht mehr auf. Die thermoplastische Masse (HG01607R) mit unkalzinierten Metalloxiden beinhaltet wiederum 60 Vol.% Pulver. Da hingegen wurde der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden ein Pulveranteil von 61,3 Vol.% zugesetzt, da dies dem rein rechnerisch theoretisch notwendigen Feststoffgehalt für eine vollständige Kompensation der Sinterschwindung entspricht unter Berücksichtigung der zugegebenen Sinteradditive MgO und  $Al_2O_3$ . Aufgrund des deutlich niedrigeren Fließverhaltens dieser Zusammensetzungen im Vergleich zu den Massen mit unkalzinierten Metalloxiden bot sich diese Vorgehensweise an.

Der unterschiedliche Feststoffanteil wirkt sich in der Form- und Dimensionstreu der replizierten Strukturen aus. Mit beiden thermoplastischen Massen ist durch deren Verarbeitung in der Goceram eine isotrope Replizierung erfolgt. Die Strukturen sind formtreu. Jedoch ist es aufgrund des nicht ausreichenden Feststoffgehaltes nicht zur dimensions-treue Replizierung gekommen.

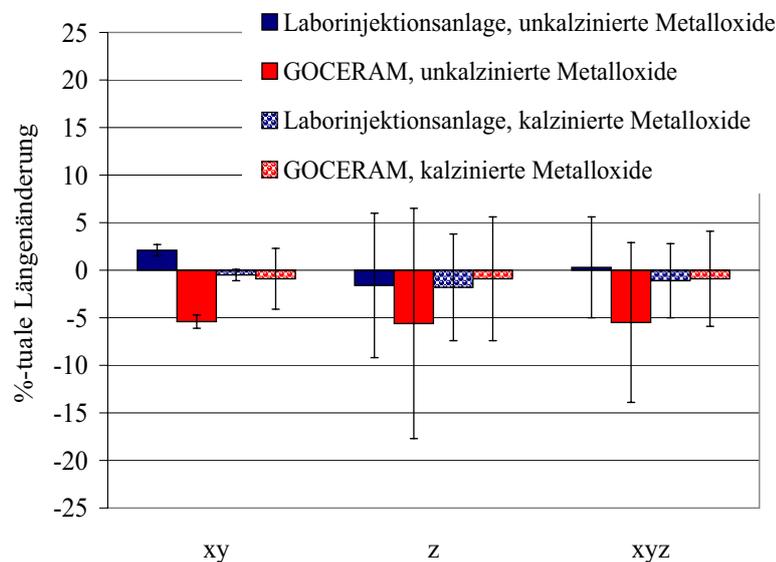


Abbildung 4.66: Gegenüberstellung der Form- und Dimensionstreu (Urform-Sinterteil) gesinterteter Wandstrukturen aus der thermoplastischen Massen mit 60 Vol.% Pulveranteil mit unkalzinierten Metalloxiden und aus der thermoplastischen Masse mit 60 Vol.% Pulveranteil mit kalzinierten Metalloxiden einem Zr/Si- Verhältnis von 0,80. Die Masse mit kalzinierten Metalloxiden, die in der Goceram verarbeitet wurde, beinhaltet 61,3 Vol.% Feststoffanteil.

Erwartungsgemäß weisen die Proben der 60. Vol.% Masse eine etwas höhere isotrope Abweichung von den Urformdimensionen von etwa - 5 % linear auf. Überraschenderweise jedoch konnte auch bei einem Feststoffanteil von 61,3 Vol.% die Aluminiumstruktur nicht vollkommen schwindungskompensiert repliziert werden und die keramischen Strukturen weisen eine isotrope Abweichung von -0,9 % linear auf. Aufgrund des niederviskosen Fließverhaltens dieser thermoplastischen Masse lässt sich aber der Feststoffanteil weiterhin erhöhen, so dass eine absolut form- und dimensionstreue Replizierung umsetzbar ist.

Die Abbildung 4.67 zeigt lichtmikroskopische Detailaufnahmen der replizierten, gesinterten Struktur. Die Formfüllung erfolgt vollständig und spitz zulaufende Bereiche wie im Beispiel der 36 µm-breiten Wand (linke Wand in Abbildung 4.67, rechts) können defektfrei ab- als auch entformt werden. Diese Wandstruktur weist ein Aspektverhältnis von 27,8 auf. Die Aluminiumstruktur konnte in einer hohen Detailtreue mit einer sehr guten Kantenschärfe nahezu schwindungskompensiert, isotrop repliziert werden.

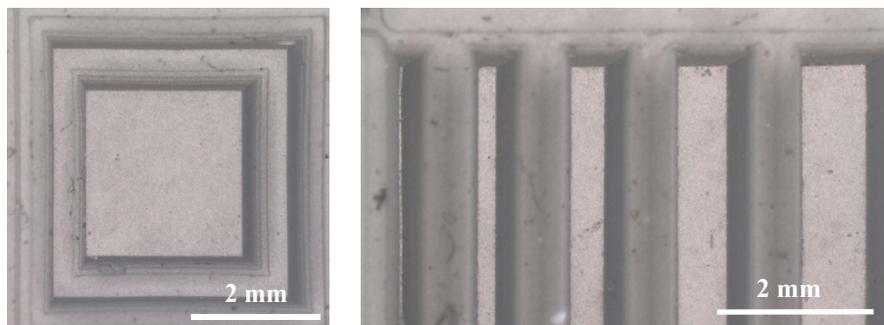


Abbildung 4.67: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen niederdruckspritzgegossener und gesintertter Strukturen reaktionsgebundener Keramiken der Zusammensetzung HG01N08N.



# 5 Diskussion

## 5.1 Pulverzusammensetzung

### 5.1.1 Kompensation der Sinterschwindung

Die Berechnungen des notwendigen Feststoffgehalts für eine vollständige Kompensation der Sinterschwindung der reaktionsgebundenen Keramiken aus  $ZrAl_3$ ,  $ZrSi_2$  und  $Zr_2Si$  zeigen, dass sich nahezu alle von diesen intermetallischen Verbindungen gebildeten Mischungen prinzipiell mit Hilfe der Niederdruckspritzgießtechnologie bei Feststoffgehalten von 47 bis etwa 71 Vol.% zu Net shape sinterbaren Grünkörpern verarbeiten lassen. Sicherlich muss den jeweiligen rheologischen Besonderheiten von thermoplastischen Massen mit sehr niedrigen Füllgraden als auch mit hohen Füllgraden, wie sie z.B. in [LIU98, SON94] beschrieben sind, entsprechend begegnet werden. Trotzdem schließt sich zunächst keine der Zusammensetzung von vornherein aus, da das Fließverhalten und der Feststoffgehalt einer thermoplastischen Masse maßgeblich über die Partikelgröße [LIU98], die Partikelform [GAI08] und durch den bi- [GRE98, STO90] oder mehrmodalen Verschnitt verschiedener Kornfraktionen beeinflusst werden kann. Feststoffgehalte von bis zu 70 Vol.% können durchaus in der Niederdruckspritzgießtechnologie unter der Verwendung von Pulvern mit einem  $d_{50} > 1 \mu m$  realisiert werden [RIS01]. Neben der Verarbeitung von reinen intermetallischen Pulvermischungen werden die Zusammensetzung und das Sinterverhalten der Keramik durch die Zugabe von Metalloxiden gezielt beeinflusst. Jedoch wirken sich Metalloxide erniedrigend auf die Massenzunahme und somit letztendlich auf die Volumenänderung der Pulvermischungen während des Reaktionsinterprozesses aus. Hierdurch muss, wie durch die Zugabe jedweder nicht oxidierbaren Komponente, eine Erhöhung des notwendigen Feststoffgehaltes für  $\Delta V = 0$  erfolgen.

### 5.1.2 Edukte

Als eine wesentliche Erkenntnis der Charakterisierung der intermetallischen Verbindungen lässt sich festhalten, dass die Pulver insbesondere aufgrund ihres reaktionsfreudigen Charakters bezüglich ihrer spezifischen Reindichte und Massenänderung von den theoretischen Kennwerten abweichen. Erfahrungsgemäß zeigen hierbei Pulver ab einem bestimmten Aufbereitungsgrad geringere Massenzunahmen [BIN02b]. Das Ausmaß der Voroxidation der Pulver fällt besonders bei den nassaufbereiteten Pulvern ins Gewicht. Das in der Rührwerkskugelmühle in 2-Propanol aufbereitete  $ZrSi_2$  weicht zum Teil 8,7 % vom theoretischen Massenänderungswert ab, wobei dieses Produkt im Lieferzustand

schon 7,5 % vom theoretischen Massenänderungswert abweicht. Dahingegen zeigt die Massenzunahme des in der Kryo-Mühle trocken aufbereiteten  $ZrAl_3$  eine Abweichung vom theoretischen Wert von nur 2 %. Da diese Werte jedoch wesentlicher Bestandteil der unter "Berechnungen zum Sinterschwund" auf Seite 109 dargestellten Berechnungsergebnisse sind, wurde aufgrund dieser Diskrepanz entschieden, die Berechnungen ausschließlich mit den theoretischen, in der Literatur belegten Pulverkennwerten zu unternehmen. Nichts desto trotz spiegeln die Berechnungen die prinzipiellen Tendenzen wider und ermöglichen eine ausreichend zuverlässige Abschätzung der praktischen Durchführbarkeit.

Die intermetallischen Pulver zeigen eine splittrige Morphologie in einer, in Abhängigkeit von der Aufbereitung, mehr oder weniger breiten Partikelgrößenverteilung. Die Berechnung der  $d_{50}$ -Werte anhand der gemessenen spezifischen Pulveroberfläche und der theoretischen Reindichte der Edukte erbrachte eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, was darauf schließen lässt, dass diese Pulver nicht oder nur im geringen Ausmaß agglomerieren.

Die metalloxidischen Pulver lassen sich zum Teil nur unzureichend mit Hilfe der Laserbeugungsmethode charakterisieren, da sie überwiegend aus nanoskaligen Pulvern bestehen, deren Agglomerate bzw. Aggregate größtenteils nicht mit Hilfe der Ultraschallbehandlung zerstört werden können. Die Berechnung der Primärpartikelgröße der Pulver anhand ihrer spezifischen Oberfläche und Reindichte zeigt  $d_{50}$ -Werte im zweistelligen Nanometerbereich. Einzig das verwendete  $Y_2O_3$  erreicht einen Wert von 270 nm. REM-Aufnahmen haben jedoch gezeigt, dass besonders im Fall des Yttriumoxides sich diese Primärpartikel zu sehr kompakten Aggregaten von teilweise bis zu 10  $\mu m$  zusammengeschlossen haben. Das Aluminiumoxid erreicht mit einem berechneten  $d_{50}$ -Wert von 12 nm die niedrigste Primärpartikelgröße, der Messwert hingegen lag bei 115,7  $\mu m$ . Betrachtet man das Pulver unter dem REM, so zeigen sich blumenkohlartige Aggregate mit einem Durchmesser von etwa 50-150  $\mu m$ . Die Aggregate bestehen überwiegend aus Partikeln in der Größenordnung von 5 bis etwa 20  $\mu m$ . Die gebildete Struktur wirkt sehr zerklüftet und die einzelnen Primärpartikel weisen ebenfalls Mikrorisse und Poren auf. An diesem Pulver konnte mittels  $N_2$ -Adsorption eine Mikroporosität mit einem mittleren Porendurchmesser von 2,58 nm gemessen werden.

Die hergestellten Pulvermischungen bestehen somit aus einer vielfältigen Mischung unterschiedlichster Partikelmorphologien, durch deren Variation die Eigenschaften und das Verhalten der Pulvermischung und das der thermoplastischen Massen deutlich beeinflusst werden kann.

### 5.1.3 Pulver- und Gefügeigenschaften

#### *Zr<sub>2</sub>Si-basierte Zusammensetzungen*

Für die Zr<sub>2</sub>Si-basierten Pulvermischungen zeigen die grundlegenden Untersuchungen der Pulvermischungen in Abhängigkeit des Aufbereitungszustandes und der Zusammensetzung deren Verhalten in Bezug auf Kompaktierbarkeit, Oxidation und Sintern. Hierbei zeigt sich, dass durch die Vormahlung des Pulvers die Schüttdichte der Pulvermischung erhöht wird, jedoch die Stampfdichte nicht das Niveau der Mischung mit unvorgemahlenem Zr<sub>2</sub>Si erreicht. Die Massenänderung durch Oxidation liegt bei dem vorgemahlenen Zr<sub>2</sub>Si Pulver höher als bei dem nicht vorgemahlenen. Jedoch zeigt die Pulvermischung mit vorgemahlenen intermetallischen Pulvern eine massive Beeinträchtigung der Massenzunahme. Die Pulvermischung mit dem nicht vorgemahlenen intermetallischen Zr<sub>2</sub>Si-Pulver liegt mit 43,3 % nicht allzu weit vom theoretischen  $\Delta m$ -Wert von 44,1 % entfernt und benötigt rein rechnerisch einen Feststoffanteil von 59,6 % für die Net shape Sinterung. Die Voroxidierung des Dizirkoniumsilizids während der Mischmahlung mit metalloxidischen Pulvern in 2-Propanol wirkt sich spürbar auf den notwendigen Feststoffanteil aus. Die Reduzierung der Massenänderung auf 36,6 % erfordert einen knapp 3 % höheren Feststoffanteil von nunmehr 62,4 Vol.%, um schwindungsfrei sintern zu können. Da die Aufbereitung des Zr<sub>2</sub>Si neben der Massenzunahme auch das Kompaktierungsverhalten der Pulvermischung beeinträchtigt, lässt sich zusammenfassen, dass der zusätzliche Prozessschritt der 2-tägigen Vormahlung des intermetallischen Pulvers keinerlei Vorteile in Hinsicht auf dessen Verwendung in einer thermoplastischen Masse erwarten lässt. Die Zr<sub>2</sub>Si-basierten Pulvermischungen mit 3 Mol.% (3,9 Gew. %) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Gew.% (2,0 Mol.%) MgO lassen sich zudem nur unzureichend sintern, jedoch weist hier die Zusammensetzung mit dem vorgemahlenen intermetallischen Pulver ein etwas dichter gesinter-tes Gefüge auf.

Eine deutliche Verbesserung der Sinterbarkeit erfolgt unter Zugabe von 5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,31 Gew.% NaF. Die verbesserte Sinteraktivität führt jedoch gleichzeitig zu einem erhöhten Kornwachstum der ZrO<sub>2</sub>-Phase. Überschreitet die Kristallitgröße des tetragonalen ZrO<sub>2</sub> eine kritische Größe kommt es zur Phasenumwandlung in die bei Raumtemperatur stabile monokline Modifikation. Für die Zusammensetzungen der Zr<sub>2</sub>Si-basierten Pulvermischungen wurde eine große Reihe von Versuchen unternommen, die alle zum Ziel hatten, mit Hilfe der Art und Konzentration der Additive, z.B. durch Erhöhung des Yttriumoxidanteils bzw. durch Variation der Sintertemperatur, die Sinteraktivität zu fördern und gleichzeitig die Stabilisierung der tetragonalen ZrO<sub>2</sub> Phase zu unterstützen. Leider führte keiner der unternommenen Versuche zum Ziel.

Da das verwendete Zr<sub>2</sub>Si zudem im Vergleich zu den anderen verwendeten intermetallischen Edukten eine äußerst hohe Reaktivität zeigt und zum Teil selbstentzündlich reagiert, insbesondere nach einer Vormahlung von 48 Stunden, ist die einfache Handhabung dieser Pulvermischungen nicht gegeben. Es müssen geeignete Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden, um eine spontane Verbrennung des Pulvers zu vermeiden. Die Entwicklung thermoplastischer Massenzusammensetzung auf Basis der intermetallischen Komponente Zr<sub>2</sub>Si wird deswegen im Rahmen dieser Arbeit eingestellt.

### ***ZrAl<sub>3</sub>-basierte Zusammensetzungen***

Die hohen Schütt- und Stampfdichten der aluminidbasierten Pulvermischung von 28,41 % (für eine AMZ-Pulvermischung) bzw. 33,99 % (für eine ZTA-Pulvermischung) sind vor allem mit dem günstigeren Partikelverhältnis zwischen Grob- und Feinkorn zu begründen. Das Kompaktierungsverhalten kann zusätzlich durch eine Silanisierung der Pulver verbessert werden, die sich jedoch auf den Oxidationsverlauf während des Reaktionsinterns auswirkt. Der gemäßigte Oxidationsfortschritt im unteren Temperaturbereich (s. Abbildung 4.22 auf Seite 72) hat seine Ursache in einer konkurrierenden Oxidationsreaktionen der Kohlenwasserstoffe während der Zersetzung des Silans und der oberflächlichen Oxidation der intermetallischen Pulver. Zusätzlich kommt es zu einer Verzögerung der Oxidation des Aluminids als Folge einer oberflächlich ausgebildeten SiO<sub>x</sub>-Schicht durch die Pyrolyse des Silans.

Durch eine geschickte Wahl der Sinteradditive für ZrAl<sub>3</sub>-basierte Keramiken und insbesondere durch eine Erhöhung des MgO-Anteils von 0,5 auf 1,0 Gew.% kann das Sinterverhalten dieser Keramiken hingegen äußerst positiv beeinflusst werden. Zusätzlich kann man die Keramiken bei deutlich reduzierten Temperaturen von 1450 °C sintern. Die Erniedrigung der Sintertemperatur ist neben der gesteigerten Sinteraktivität ein sehr positives Ergebnis. Die Sinterung der Zusammensetzungen mit erhöhtem MgO-Anteil bei Temperaturen oberhalb von 1450 °C führt jedoch nicht nur zur Abnahme der theoretischen Dichte, sondern mit zunehmender Sintertemperatur kommt es hier ebenfalls zu einem erhöhtem Kornwachstum der ZrO<sub>2</sub>-Phase.

### ***ZrSi<sub>2</sub>-basierte Zusammensetzungen***

Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Pulvermischungen für Keramiken im Ausscheidungsfeld von SiO<sub>2</sub>-Mullit-ZrSiO<sub>4</sub> zeigt, dass alle gemessenen Werte signifikant unterhalb den theoretischen Werten für die Pulvermischungen liegen. Die Zunahme der spezifischen Oberfläche mit Zugabe der Sinteradditive ist signifikant (Anhang A 3). Im Vergleich dazu variiert die BET-Oberfläche unter Variation des Zr/Si-Verhältnisses nur leicht.

Die theoretische Zunahme der spezifischen Oberfläche wird durch die Verschiebung der Volumenverhältnisse des doch verhältnismäßig groben ZrSi<sub>2</sub> zu Gunsten des nanoskaligen ZrO<sub>2</sub> Pulvers hervorgerufen. Jedoch müssen die Zusammenhänge zwischen Pulverzusammensetzung vor dem Mahlprozess und Pulvereigenschaften nach dem Mahlprozess nicht zwingend linear sein [BIN02b]. Da die Effizienz des 24-stündigen Nassmahlprozesses neben dem Verhältnis von Pulver, Mahlkugeln und Lösungsmittel auch von der Viskosität der Suspension abhängig ist, kann es in Abhängigkeit der Mischmahlsuspension zu Unterschieden kommen. Eine variierende Suspensionsviskosität ist aufgrund der stark variierenden Anteile von Grob- und Feinkorn in den einzelnen Pulvermischungen nahe liegend.

Die Messung der theoretischen Pulverpackungsdichte in Form der Schütt- und Stampfdichte erbrachte eine nur geringe Abhängigkeit von dem Zr/Si-Verhältnis. Die Messung des Pulvers ohne Metalloxide zeigt, dass durch die Zugabe der feinkörnigen Sinteradditi-

ve die Packungsdichte der Pulverpartikel nur geringfügig verschlechtert wird.

Die metalloxidischen Pulver, die als Sinteradditive den ZrSi<sub>2</sub>-basierten Pulvermischungen zugegeben werden, beeinflussen nicht nur das Sinterverhalten und somit die Gefügezusammensetzung der Keramik, sondern haben trotz des teilweise geringen Anteils in den Versätzen einen entscheidenden Einfluss auf die BET-Oberfläche und somit schließlich auch auf das rheologische Verhalten der thermoplastischen Massen. Insbesondere das verwendete  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fällt hier aufgrund seiner zerklüfteten Morphologie auf. Zudem haben nanoskalige Pulver eine erhöhte Neigung zur Bildung stabiler Agglomerate bzw. Aggregate, wie man es am Beispiel des MgO oder Aerosil OX 50 beobachten kann.

Die Sinteradditive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO tragen bei den ZrSi<sub>2</sub>-basierten Keramiken einen erheblichen Anteil zum Erfolg des Reaktionssinterprozesses bei, indem sie mit dem durch die Oxidationsreaktion gebildeten SiO<sub>2</sub> eine vergleichsweise mobile Schmelzphase bilden, die die Diffusionsprozesse während der Phasenbildung und Sinterung positiv beeinflusst. Die hergestellten Keramiken mit variierendem Zr/Si-Verhältnis weichen jedoch allesamt von ihrer theoretischen Phasenzusammensetzung ab und beinhalten mehr amorphe Glasphase als berechnet. Die Ursache hierfür liegt in einer Abhängigkeit der Zirkonbildung von der Stoffdiffusion des SiO<sub>2</sub> durch die schon gebildete Zirkonphase, wie sie im Folgenden beschrieben wird.

Die Untersuchung [SAL07] der thermischen Zersetzung von ZrSiO<sub>4</sub> ergab, dass geringste Verunreinigungen im ppm Bereich die Cristobalitbildung unterdrücken und die Dissoziation in ZrO<sub>2</sub> und Schmelzphase fördern. Bei der Untersuchung der Zirkonbildung aus den Oxiden wurde beobachtet, dass diese schon ab einer Temperatur von 1200°C beginnt, abhängig von der Stabilisierung der ZrO<sub>2</sub>-Phase und der Dauer der Haltezeit. Des Weiteren wurde beobachtet, dass das ZrO<sub>2</sub> von dem neu gebildeten ZrSiO<sub>4</sub> umrandet wird und als Folge dessen die weitere ZrSiO<sub>4</sub>-Bildung von der Stoffdiffusion des SiO<sub>2</sub> durch das ZrSiO<sub>4</sub> bestimmt wird.

Die angewendeten Bedingungen während der Reaktionsbindung der Zirkonkeramik sind somit offensichtlich unzureichend und es verbleibt gleichzeitig mit dem erhöhten Glasphasenanteil auch nicht mehr zu ZrSiO<sub>4</sub> reagiertes ZrO<sub>2</sub> im keramischen Gefüge. Für eine vollständige Umwandlung zum ZrSiO<sub>4</sub> bedarf es demnach längerer Haltezeiten und/oder geringerer Kühlraten. Eine glasphasenfreie Zusammensetzung ist somit unter den vorherrschenden Bedingungen nicht herstellbar.

#### 5.1.4 Fazit

Das Dizirkoniumsilizid schließt sich unter anderem aufgrund der unsicheren Handhabung für eine Anwendung als thermoplastische Masse aus. Ein rein kristallines Gefüge aus teilstabilisiertem ZrO<sub>2</sub> und ZrSiO<sub>4</sub> ist in Hinblick auf seine mechanischen Eigenschaften interessant, es lässt sich jedoch nicht auf Basis dieser intermetallischen Verbindung umsetzen. Reaktionsgebundene Keramiken mit einem Zr/Si-Verhältnis von 2,0, was dem Verhältnis des Zr<sub>2</sub>Si entspricht, können auch über Mischungen aus ZrO<sub>2</sub> und ZrSi<sub>2</sub> hergestellt werden [BIN02a]. Allerdings erhöht sich hierdurch der notwendige Feststoffgehalt zur Kompensation der Sinterschwindung von 59,5 auf 78,6 Vol.% Pulver und er-

scheint daher mit der thermoplastischen Formgebung nicht umsetzbar.

Die Verwendung von  $ZrAl_3$  zur Herstellung von reaktionsgebundenen, schwindungskompensiert gesinterten Keramiken mit Hilfe des Niederdruckspritzgießen scheint dagegen umsetzbar, da die benötigten Feststoffgehalte realisierbar sind und die Pulver zudem ein verbessertes Kompaktierungsverhalten mit zunehmenden  $ZrAl_3$ -Anteil in der Pulvermischung zeigen. Das Reaktionssinterverhalten dieser Zusammensetzungen ist ebenfalls unproblematisch und aufgrund des sich bildenden keramischen Gefüges, bestehend aus  $Al_2O_3$ , Mullit und teilstabilisiertem  $ZrO_2$  haben Keramiken dieser Zusammensetzung verbesserte mechanische Eigenschaften [GES05] im Vergleich zu den zirkonhaltigen Keramiken.

Die Verwendung von  $ZrSi_2$  bietet aufgrund des verhältnismäßig niedrigen Feststoffbedarfs zur Erreichung der Schwindungsfreiheit ein hohes Potential für die Verwendung in einer thermoplastischen Masse zur Herstellung von zirkon- und glasphasehaltigen Keramiken. Die Wahrscheinlichkeit einen schwindungskompensiert sinterbaren Formkörper mit Hilfe des Heißgießens bzw. des Niederdruckspritzgießens herstellen zu können, ist hier am höchsten. Zudem zeigt das Zirkoniumdisilizid im Vergleich zum Dizirkoniumsilizid keine Neigung zur spontanen Selbstentzündung, was die Handhabung der Pulvermischungen und die Arbeitssicherheit deutlich verbessert.

## 5.2 Rheologie

### 5.2.1 Bindemittelkonzept

Insbesondere die Mischung verschiedener Bindemittel bzw. Dispergatoren kann oftmals aufgrund unterschiedlicher Dichten zu einem verfälschten Eindruck bei der Beurteilung der Fließeigenschaften von thermoplastischen Massen führen. Dies wird unter anderem bei der Auswertung und Beurteilung des statistischen Versuchsplans deutlich (HG01107N-HG18107N). Neben den zu erwartenden Einflussfaktoren wie dem Feststoffgehalt, dem Zr/Si-Verhältnis und der Temperatur werden unerwartete Wechselwirkungsterme des Siliplast LP13 mit dem Feststoffgehalt bzw. dem Zr/Si-Verhältnis als viskositäts- bzw. fließgrenzenerniedrigend bestimmt. Der Siliplast LP13-Anteil wird mit Siliplast LP65 verschnitten und sein Anteil in den Grenzen zwischen 3,5 und 11,5 Gew.% variiert. Jedoch zeigt sich, dass die Dichten beider Bindemittel (Siliplast LP13 und LP65) deutlich von den Herstellerangaben von  $0,9 \text{ g/cm}^3$  abweichen (Anhang A 7). Beide liegen oberhalb dieses Wertes, wobei das Siliplast LP13 die niedrigere Dichte von beiden aufweist. In Folge unterschiedlicher Dichten verschieben sich die Feststoffgehalte der thermoplastischen Massen. Besonders im hochgefüllten Bereich reagiert die Rheologie der Massen jedoch sehr sensibel auf Änderungen im Feststoffgehalt. Hierdurch kommt es zum einen prinzipiell zu einer Verschiebung des realen Feststoffgehaltes zu höheren Werten. Zum anderen führt die Abweichung der beiden Produkte zu einer nicht linearen Verschiebung des Feststoffgehaltes in Abhängigkeit der Bindemittelmischung. Dies hat zur Folge, dass bei den untersuchten hohen Siliplast LP13-Konzentrationen von 10 Gew.% bei gleichzeitig hohem Feststoffgehalt, die Viskosität der thermoplastischen Massen nicht von dem reduzierten Dispergatoranteil beeinträchtigt wird, sondern vielmehr in Folge der stärkeren Verschiebung zu niedrigeren Feststoffgehalten (s. Anhang A 21) deutlich erniedrigt wird.

### 5.2.2 Einfluss der Aufbereitung

Die Vorgehensweise während der Aufbereitung ist von entscheidender Bedeutung für die Rheologie der thermoplastischen Massen. Der optimale Arbeitsbereich eines Dissolvers ist erreicht, wenn der Becher zu  $1/3$  gefüllt ist und sich ein gleichmäßiges Doppel-Doughnut-Profil radial im  $90^\circ$  Winkel zur Dissolverradkante ausbilden kann. Da die Berechnungen der Feststoffreihe für diese Versuchsreihen (HG08308N, HG04806N und HG05806N) so ausgelegt sind, dass sie bei einem Volumen von  $50 \text{ cm}^3$  beginnen, erreichen diese niemals den optimalen Arbeitsbereich von knapp  $80 \text{ cm}^3$  Massenvolumen (für ein Dissolverbechervolumen von  $250 \text{ cm}^3$ ). In Folge einer schlechteren Aufbereitungseffizienz bei der Feststoffreihe verbleiben zunehmend unzerstörte Agglomerate in der Wachs-Pulver-Suspension. Diese Agglomerate können nach Song [SON94] entweder Gase enthalten oder adsorbieren das Bindemittel je nach Anteil des undispergierten Pulvers, Sättigung des Porenvolumens der Agglomerate und Packungsdichte innerhalb der

Agglomerate. Kommt es zur Adsorption des Bindemittels innerhalb des Porenvolumens der Agglomerate, ist dies einer Erhöhung des effektiven Feststoffanteils gleichzusetzen. Wird die thermoplastische Masse jedoch im effizienten Arbeitsbereich des Dissolvers aufbereitet (HG03N07N-HG06N07N und HG08N07N), so erfolgt eine wesentlich effizientere Desagglomeration die sich in Form von deutlich besseren Fließverhalten äußern.

Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse bei der Bewertung des kritischen Feststoffgehaltes mit Hilfe verschiedener Kurvenfitmodelle. Anhand des damit unter anderem ermittelnden  $\Phi_{\max}$  wird das Packungsverhalten von Pulvern ermittelt und beurteilt. Da es sich bei diesem untersuchten Partikelsystem um eine Mischung 65,4 Vol.% unspährischer und sehr splittriger Partikel handelt und nur etwa 34,6 Vol.% der Pulvermischung eine nahezu sphärischen Morphologie aufweisen (s. "Pulvermischungen" auf Seite 65, Abbildung 4.15, links), wird ein Großteil der gängigen Fit-Methoden diesem Partikelsystem nicht gerecht.

Modifiziert man die Gleichung nach Chong, Eilers und Mooney dahingehend, dass der jeweilige Zahlenfaktor durch die Variable  $k$  ersetzt wird, erhält man nur im Fall der Fit Funktion nach Eilers deutliche Verbesserungen der Modellierung (s. Tabelle 5.1).

Die ursprünglichen Zahlenfaktoren der ursprünglichen Gleichungen beschreiben hierin die Einflüsse der Partikelgeometrie und deren Verteilung von hochkonzentrierten Suspensionen aus sphärischen Partikeln.

Der Korrelationskoeffizient der Gleichung nach Mooney hat sich zwar deutlich verbessert, jedoch wird in allen Fällen  $\Phi_{\max}$  mit 1,0005 angegeben. Die Fit-Parameter der Modellierung nach Chong änderten sich in fast allen Fällen nur unwesentlich, jedoch erhöhte sich der Zahlenfaktor für die thermoplastische Masse mit sukzessiver Feststoffsteigerung von 0,25 auf 0,5. Der Fließkurvenfit nach der modifizierten Eilers-Gleichung erreicht die Qualität der Zhang-Evans-Gleichung (s. Anhang A 18).

*Tabelle 5.1: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 100/s von thermoplastischen Massen in Abhängigkeit der Aufbereitung mit Hilfe der modifizierten Gleichungen nach Chong, Eilers und Mooney.*

		Chong <sub>mod.</sub>	Eilers <sub>mod.</sub>	Mooney <sub>mod.</sub>
	$R^2$	0,1683	0,9931	0,8581
HG08308N	$\Phi_{\max}$	0,6036 ± 0	0,6982 ± 0,01	1,0005 ± 0,21
	$k$	0,5 ± 0,08	19,73 ± 1,43	5,97 ± 1,88
	$R^2$	-0,1174	0,9545	0,5638
HG03N07N- HG06N07N	$\Phi_{\max}$	0,5913 ± 0,01	0,7846 ± 0,0539	1,0005 ± 0,36
	$k$	0,25 ± 0,43	21,23 ± 4,08	5,41 ± 2,85

Die Variable  $k$  der abgewandelten Eilers-Gleichung scheint ähnlich dem Variablenwert  $k$  der Zhang-Evans-Funktion die Einflüsse der Pulvermorphologie und deren Partikelgrößenverteilung beschreiben zu können, wobei in der Zhang-Evans-Gleichung durch  $k$  die Wirkung von auf den Partikeln oberflächlich adsorbierten Dispergatormolekülen berücksichtig

sichtigt wird. Durch eine intensivere Aufbereitung erfolgt eine effizientere Desagglomeration. Dies scheint sich in dem höheren Wert der Variablen  $k$  widerzuspiegeln. Der Vergleich der ermittelten kritischen Feststoffgehalte unterstreicht die Wichtigkeit, die dem Schritt der effizienten Massenaufbereitung zukommt, da hier durch die unvollständige Aufbereitung und unzureichende Desagglomeration der kritische Feststoffgehalt von 78,5 Vol.% auf 69,8 Vol.% reduziert wird. Letztendlich bestimmt somit das Packungsdichteverhalten der Agglomerate und nicht mehr das der Partikel das Fließverhalten der thermoplastischen Massen.

### 5.2.3 Einfluss des Dispergators

Prinzipiell lassen sich die hydrophilen Pulver der  $ZrSi_2$ -basierten Zusammensetzungen nur ab einer bestimmten Dispergatorkonzentration zu einer thermoplastischen Masse mit 60 Vol.% Pulveranteil verarbeiten. Bei Verwendung des Siliplast LP65 ist der enthaltene Dispergator ausreichend dosiert, um auch ohne eine zusätzliche Hydrophobisierung der Pulver eine fließfähige Masse zu bilden (HG02606C). Da die beiden anderen Bindemittel Terhell Paraffin 6403 und Siliplast LP13 kein bzw. vergleichsweise weniger Dispergator enthalten, können diese nicht in Kombination mit den hydrophilen Pulvern verarbeitet werden (HG01506N und HG03606C). Dahingegen lassen sich die silanisierten Pulver mit allen Bindemitteln zu thermoplastischen Massen (HG01406C, HG01706N und HG02706C) aufarbeiten, die Silankonzentration in den Grenzen zwischen 2 und 5 Gew.% bleibt dabei unerheblich (HG01806N-HG03806N). Jedoch ist deren Viskosität deutlich höher als die des hydrophilen Pulvers in Siliplast LP65 (HG02606C).

Die Wirkung der Oberflächenhydrophobisierung hat sich schon als äußerst positiv auf das Packungsverhalten der Pulver ausgewirkt. Horn [HOR90] berichtet von erhöhten Packungsdichten, wenn die Anziehungskräfte der Partikel untereinander, vornehmlich die wirkenden van der Waals Kräfte, schwach ausgeprägt sind.

Das Fließverhalten der thermoplastischen Masse mit Siliplast LP65 zeigt bei hohen Feststoffgehalten ein äußerst niederviskoses Fließverhalten mit schlecht ausgeprägter Fließgrenze. Das Verschneiden der beiden Siliplastprodukte führt generell zu höherviskosen Massen mit deutlich ausgeprägteren Fließgrenzen. Jedoch kommt der Bindemittelmischung bzw. dem enthaltenen Dispergator in Bezug auf die Bewertung des kritischen Feststoffgehaltes nahezu eine ebenbürtige Bedeutung zu, wie der Effizienz der Aufbereitung (HG04806N, HG05806N). Ein unwirksamer Dispergator bzw. ein unzureichender Dispergatoranteil führt zu einer unzureichenden Zerstörung der Pulveragglomerate und zu einer erhöhten Scherviskosität. Dies wirkt sich letztendlich in höheren Viskositäten und geringeren  $\Phi_{\max}$ -Werten aus (Tabelle 5.2). Ähnlich wie bei der Bewertung der kritischen Feststoffgehalte der thermoplastischen Massen, die nach unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden hergestellt werden, zeigt auch hier der Kurvenfit mit der modifizierten Eilers-Gleichung eine deutliche Verbesserung des Fließkurvenfits und es wird wiederum die Qualität des Zhang-Evans-Fits erreicht (s. Anhang A 8.6). Ebenso spricht der erhöhte  $k$ -Wert für eine deutlich verbesserte Dispergierung der Partikel in Folge der effektiveren Dispergator dosierung bei der thermoplastischen Masse HG05806N.

Tabelle 5.2: Modellierung der relativen Viskosität bei Scherrate 10/s einer thermoplastischen Masse in Abhängigkeit der Bindemittelzusammensetzung mit den modifizierten Gleichungen nach Chong, Eilers und Mooney.

		Chong <sub>mod.</sub>	Eilers <sub>mod.</sub>	Mooney <sub>mod.</sub>
	R <sup>2</sup>	0,3354	0,9999	0,9014
HG04806N	Φ <sub>max</sub>	0,5725 ± 0,03	0,6521 ± 0,0008	1,0005 ± 0,24
	k	0,25 ± 9,95	35,39 ± 0,31	7,66 ± 2,45
	R <sup>2</sup>	-0,1944	0,9996	0,70273
HG05806N	Φ <sub>max</sub>	0,5784 ± 0,06	0,704 ± 0,004	1,0005 ± 0,38
	k	0,25 ± 14,18	41,17 ± 0,87	7,27 ± 3,71

Die relativ hohe Viskosität der Zusammensetzung HG02706C mit Siliplast LP65 und 60 Vol.% eines hydrophobisierten Pulvers im Vergleich zu der Zusammensetzung mit dem hydrophilen Pulver ist erstaunlich. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann eine viskositätserhöhende Wechselwirkung zwischen Dispergierhilfsmittel und dem oberflächlich chemisorbiertem Silan sein. Ähnliche Effekte wurden u.a. von Novak [NOV97] beobachtet. Bei der Untersuchung der Wirkung grenzflächenaktiver Zusätze auf das rheologische Fließverhalten aluminiumoxidhaltiger Niederdruckspritzgießmassen wurden u.a. viskositätserhöhende Effekte beobachtet. Diese wurden mit dem Vernetzen der polaren Molekülen begründet, sobald die grenzflächenaktiven Stoffe im Überschuss dosiert werden.

Eine solche Vernetzung der Molekülen des Dispergators und des chemisorbierten Silans ist auch hier als Ursache für die vergleichsweise hohe Viskosität zu sehen. Eine Überdosierung amphiphiler Moleküle kann zudem den vormals hydrophobisierten Oberflächencharakter der Partikel aufheben [HOR90], indem durch eine Anlagerung der im Bindemittel enthaltenen amphiphilen Dispergatoren mit ihrem unpolaren Ende an die unpolaren Molekülen des chemisorbierten Silans eine zunehmende Hydrophilisierung der Partikel stattfindet, da das polare Köpfchen des Dispergators die Oberflächenladung des Partikels nun bestimmt (s. Abbildung 5.1). Als Folge dessen kommt es zur zunehmend schlechteren Dispergierbarkeit der Partikel im unpolaren Medium und somit zur Viskositätserhöhung.

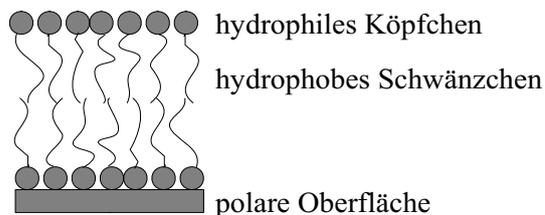


Abbildung 5.1: Hydrophilisierung von hydrophoben Partikeln durch Überdosierung amphiphiler Moleküle [HOR90].

Eine generelle Beobachtung im Rahmen der Versuche ist es, dass die thermoplastischen Massen mit unkalzinierten Metalloxiden ein oder mehrere (bis zu 3) Tage nach der initia-

len Aufbereitung niedrigere Viskositäten zeigen als bei der ersten Messungen der Masse. Voraussetzung hierfür ist natürlich die Lagerung der thermoplastischen Masse im schmelzflüssigen Zustand und in einem abgedeckten Dissolverbecher bei einer Temperatur von 80°C. Vor der wiederholten Messung der Rheologie wird die Masse nochmals im Dissolver aufgerührt und homogenisiert, um eventuelle Sedimentationserscheinungen zu egalisieren und/oder gebildete innere Strukturen zu zerstören. Dieser viskositätserniedrigende Effekt kann bei den thermoplastischen Massen mit unkalzinierten Metalloxiden mehrfach beobachtet werden. Offensichtlich ermöglicht die Lagerung der Masse über dem Schmelzpunkt des Binders eine homogenere Verteilung bzw. gleichmäßigere Ankopplung des Dispergators an die Pulverpartikel. Als Folge der besseren Separation der Einzelpartikel kommt es zur Erniedrigung der Viskosität unter Scherbeanspruchung.

#### 5.2.4 Heißgießmassenstabilität

In der Niederdruckspritzgießtechnologie haben gut stabilisierte thermoplastische Massen den Vorteil, dass man erkaltete Massenreste wie z.B. Angüsse oder auch unbrauchbare Abformungen in der Regel problemlos dem Formgebungsprozess wieder zuführen kann. Wichtig hierbei ist es, dass die wieder zugeführten Massenbestandteile nicht verunreinigt sind. Außerdem ist es notwendig, dass die Bindemittel, Dispergatoren und Pulverbestandteile thermisch und chemisch stabil sind und sich nicht gegenseitig negativ beeinflussen. Ebenso müssen die Massen ausreichend stabilisiert sein, um Entmischungserscheinungen und Sedimentationen während der Abformung oder auch bei der Lagerung im schmelzflüssigen Zustand zu vermeiden. Zudem sollte eine thermoplastische Masse nach dem Erkalten wieder problemlos aufzuarbeiten sein, ohne dass sich die rheologischen Eigenschaften aufgrund zu intensiver interpartikulärer Anziehungskräfte verschlechtern, wie es z.B. von Dakskobler für Niederdruckspritzgießmassen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet wurde [DAK08]. Hierbei konnte er einen deutlichen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Aufwand der Wiederaufarbeitung feststellen. Thermoplastische Massen mit feineren Partikeln benötigen eine deutlich intensivere Aufarbeitung, um die Eigenschaften einer frisch aufbereiteten Masse zu erlangen, als dies Massen mit größeren Partikeln benötigen.

Die thermoplastischen Massen mit unkalzinierten Metalloxiden zeigen bezüglich ihrer Wiederverwertbarkeit keine besonderen Auffälligkeiten und scheinen die oben genannten Anforderungen zu erfüllen. Auch bei längerer Lagerung im schmelzflüssigen Zustand sind bei Feststoffgehalten oberhalb von 55 Vol.% in der Regel keine Sedimentationserscheinungen erkennbar. Nach dem Erkalten lassen sich diese Massen mühelos, wenn auch teilweise etwas zeitaufwendig, wieder aufschmelzen und aufarbeiten. Die Rheologie der Massen ändert sich hierdurch nicht negativ.

Anzumerken ist jedoch, dass die thermoplastischen Massen, deren Pulver mit kalzinierten Metalloxiden aufbereitet werden, während der Lagerung im schmelzflüssigen Zustand ein vollkommen anderes Verhalten zeigen. Innerhalb weniger Stunden der Lagerung zeigen diese schon deutliche Degradationserscheinungen. Diese sind in Form von dunklen, schlierenartigen Paraffinansammlungen auf der Oberfläche der thermoplastischen Mas-

sen zu erkennen. Zudem ist ein deutlicher Dichtegradient zu spüren, wenn versucht wird, die Masse mit einem Spatel manuell aufzurühren. Als Folge der Verringerung der spezifischen Oberfläche haben diese Massen einen verminderten Bedarf an oberflächenaktiven Substanzen, kurz Dispergatoren. Außerdem können amphiphile Moleküle aufgrund der mangelnden OH-Gruppen an der Pulveroberfläche kalzinierter Pulver nicht ausreichend stabil ankoppeln [WOL89].

Da es sich bei dem verwendeten Siliplast LP65 um eine konstante Mischung aus Paraffin und Dispergator handelt, konnte auf die reduzierte Pulveroberfläche nicht entsprechend reagiert werden. Dennoch scheint die thermoplastische Masse aufgrund des doch sehr dünnfließenden Verhaltens noch nicht mit Dispergator übersättigt zu sein und es kommt nicht zu einer Viskositätssteigerung, gemäß dem in Abbildung 5.1 dargestellten Effekt. Dies müsste jedoch durch eine gezielte Dispergatorreihe bestätigt werden.

Die frisch aufbereiteten Massen mit kalzinierten Metalloxiden zeigen trotz einer sehr intensiven Aufbereitung unter Vakuum nach einer gewissen Zeit im Ruhezustand eine Art Entgasungserscheinung, die sich in Form von regelrechten „Siedebblasen“ an der Oberfläche der thermoplastischen Masse äußern. Die thermoplastischen Massen mit hydrophilen AMZ-Pulvern verhalten sich ähnlich. Nachdem die Massen vollständig erstarrt sind, lassen sich diese trotz ihres initialen äußerst dünnfließenden Verhaltens nicht wieder aufarbeiten.

Neben den Unterschieden in der Partikelverteilung beeinflussen die Bedingungen während des Auskühlens und Erstarrens der Massen die sich bildende innere Struktur zusätzlich. Kommt es zusätzlich zu einer unzureichenden Ankopplung der Dispergatoren an die kalzinierten metalloxidischen Partikel, so kann es zu einer zunehmenden Instabilisierung der Dispergatormoleküle kommen. Die frei gewordenen Dispergatormoleküle können nun mit ihrem hydrophoben Ende an die oberflächlich adsorbierten Dispergatormoleküle der intermetallischen Pulver ankoppeln und lassen diese dadurch zunehmend hydrophil erscheinen [HOR90]. Die Partikel neigen schließlich dazu, sich untereinander anzuziehen und das lipophile Bindemittel zunehmend zu verdrängen. Des Weiteren ist anzunehmen, dass durch ein langsames Auskühlen einer thermoplastischen Masse mit unzureichend stabilisierten Partikeln aufgrund von Sedimentation andere Strukturen gebildet werden, als wenn diese Masse sehr schnell auskühlen kann. In Folge einer unzureichenden Absorption der Dispergatoren an die Partikeloberflächen der kalzinierten Metalloxide und deren zunehmenden Hydrophilisierung bilden diese mit den mittlerweile nach außen auch hydrophil wirkenden Partikeln der intermetallischen Pulver stabile Partikelagglomerate. Sollte im Innern dieser Agglomerate zusätzlich Bindemittel eingeschlossen werden, reduziert sich hierdurch der effektive Bindemittelanteil in der thermoplastischen Masse. Können diese Agglomerate während des Wiederaufschmelzens und Aufrührens nicht wieder zerstört werden, wird die Masse unbrauchbar.

An dieser Stelle kann eine Kalzination unter gemäßigeren Bedingungen zu kleineren Metalloxidpartikeln mit geringerer Masse führen. Zusätzlich sollten die Oberflächen der kalzinierten Metalloxide erneut mit OH-Gruppen belegt werden, so dass die stabilisierend wirkenden amphiphilen Moleküle des Dispergators zuverlässig oberflächlich chemisorbieren können. In Verbindung mit einer geringeren Eigenmasse der kalzinierten Metalloxidpartikel wirken diese Maßnahmen der Sedimentation entgegen.

## 5.3 Heißgießmassen für reaktionsgebundene Keramiken

### 5.3.1 Entbinderung

Keramischen Pulvern wird bei der Bindemittelpyrolyse ein katalytischer Effekt zugesprochen [FER94]. Die Effektivität der katalytischen Wirkung ist hierbei vom Säure-Base Charakter des Keramikpulvers abhängig. Dieser katalytische Effekt wird bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung des Bindemittels aus der Heißgießmasse heraus deutlich und zeigt sich in Form einer bevorzugten Verdampfung der Paraffinbestandteile (Abbildung 5.2).

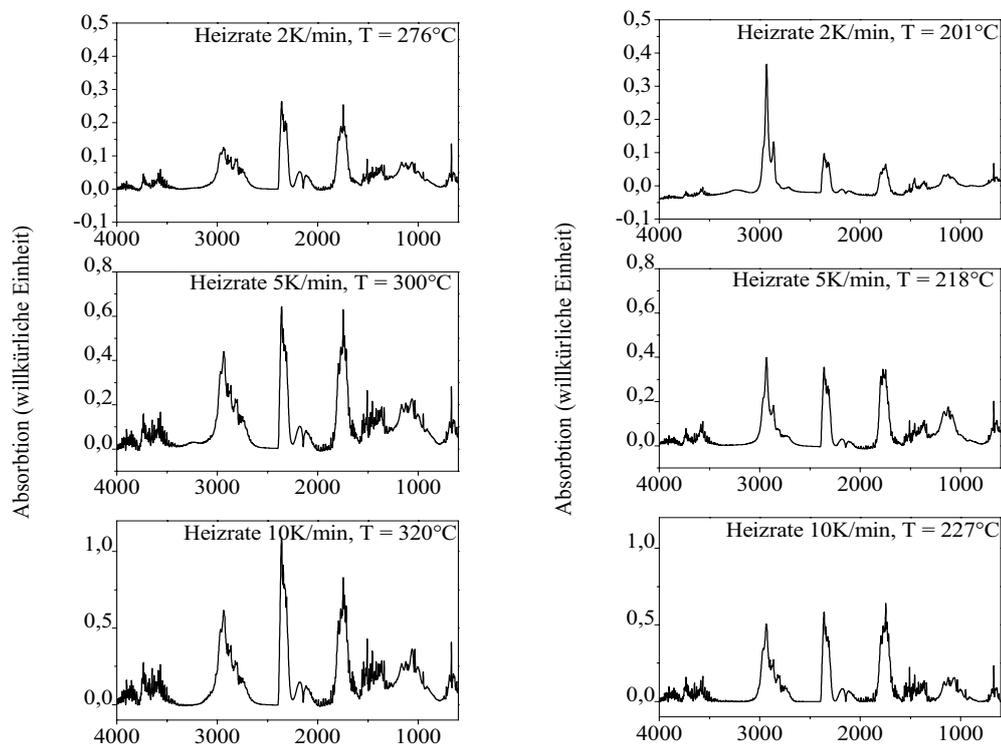


Abbildung 5.2: Vergleich der FT-IR-Spektren bei 50 % Masseverlust während der heizratenabhängigen Bindemittelpyrolyse. Links die reine Bindemittelmischung, rechts die thermoplastische Masse mit 57,5 Vol.% Pulveranteil.

Die Abbildung 5.2 stellt die extrahierten Spektren dieser TGA/FT-IR-Kopplungs-Untersuchungsreihe bei 50 % Masseverlust dar. Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich die Temperatur, bei der 50 % des Bindemittels zersetzt sind, zu höheren Temperaturen. Generell liegen diese Temperaturen im Fall der Pyrolyse des reinen Bindemittels höher als bei der Pyrolyse einer bindemittelhaltigen thermoplastischen Masse, da die keramischen Partikel katalytisch auf die Pyrolyse des Bindemittels einwirken. Dies wird besonders deutlich bei der thermischen Zersetzung des Bindemittels aus der thermoplastischen Masse bei einer Heizrate von 2K/min. Hier zeigt sich, dass das Paraffin vornehmlich in Form seiner Crackingprodukte verdampft, was man an der vergleichsweise hohen Intensität der

Absorptionsbanden von  $-\text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_3$  im oberen Wellenzahlbereich knapp unterhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  erkennen kann.

Im Anhang A 8.17 sind die entsprechenden Kopplungsspektren der Untersuchung des thermischen Zersetzungsverhaltens dieser Bindemittelmischung in Reinform und zu einem Anteil von 42,5 Vol.% in einer  $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ -Massen mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 dargestellt. Die jeweils extrahierten Spuren der entstandenen Zersetzungsprodukte sind dort in den Darstellungen 7-9 bis 7-14 detailliert gegenübergestellt.

Bei dem keramikpulverfreien Bindemittel ist mit steigender Heizrate eine ausgeprägte Zweistufigkeit des Massenverlustes zu erkennen. Der Vergleich der extrahierten Spuren zeigt, dass die Zweistufigkeit des Massenverlustes mit steigender Heizrate auf die konkurrierenden Prozesse der Verdampfung des Bindemittels ( $\text{dCH}_x$ -Darstellung) im Gegensatz zur Verbrennung des Bindemittels ( $\text{dCO}$  und  $\text{dCO}_2$ -Darstellung) begründet ist. Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des Verbrennungsprozesses.

Die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse zwischen den Banden von  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist sowohl für die reine Bindemittelzerlegung als auch für die Zerlegung des Bindemittels aus der Heißgießmasse heraus deutlich zu erkennen. Mit steigender Heizrate steigt die Defektanfälligkeit der Formkörper, da sich im Probeninnern als Folge der Binderpyrolyse große Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte bilden, die nicht ausreichend schnell an die Oberfläche der Probe diffundieren können. Der in den Porenkanälen sich dadurch ausbildende Dampfdruck überschreitet die mechanische Belastbarkeit der Formkörper und es kommt zur Defektbildung.

Die thermische Entbinderung von abgeformten Mikrostrukturen erfolgt in der Regel auf einem saugfähigen Vlies oder in einer Pulverschüttung aus  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um im Anfangsstadium des Prozesses das Ausschmelzen des Bindemittels positiv zu unterstützen. Beide Hilfsmittel wirken hierbei wie ein Schwamm und unterstützt das Austreiben des schmelzflüssigen Paraffins aus den Poren des Formkörpers zusätzlich, indem sie durch ihre Kapillarkräfte das sich oberflächlich anlagernde Paraffin permanent wegtransportieren.

Prinzipiell lässt sich aus diesen Ergebnissen rückschließen, dass eine möglichst niedrige Heizrate zu bevorzugen ist, um den Kapillareffekt möglichst effektiv nutzen zu können und somit die Grünlingsstabilität zu unterstützen. Zu langsam sollte die Heizrate im Bereich des Bindemittelaustreibens über das Ausschmelzen jedoch auch nicht gewählt werden, da insbesondere während dem Ausschmelzen der Formling unter seiner Eigenlast deformieren kann, sollte er sich zu lange im plastischen Zustand befinden.

Die Versuche zur Lösungsmittelentbinderung zeigen vor allem, dass nicht ausschließlich das thermoplastische Bindemittel durch die Lösungsmittel dem Formkörper entzogen wird, sondern dass auch mit zunehmender Zeit vermehrt Partikel mit „gelöst“ werden. Dabei trübt sich das Lösungsmittel. Die Trübung intensiviert sich von Diethylether hin zu Toluol und Chloroform.

In Folge der zunehmenden Hydrophilisierung der silanisierten Keramikpartikel durch den Dispergator des Siliplast LP65 (s. Abbildung 5.1 auf Seite 134) sind die nunmehr wieder polaren Partikel nur noch unzureichend in der unpolaren Matrix eingebunden und lassen sich somit unter geringerem Aufwand diesem Verbund lösen. Alle Versuchsbedingungen während der Lösungsmittelentbinderung führten zum Herauslösen

von Partikeln aus der Matrix. Somit sind die in Tabelle 4.19 auf Seite 105 aufgelisteten Massenverluste kritisch zu betrachten.

Eine Auslagerungszeit von 15 Sekunden ist bei weitem ausreichend. Aufgrund der beobachteten, mit gelösten Partikel ist eher über eine Verkürzung der Auslagerungszeit und/oder Verdünnung des Lösungsmittels nachzudenken, um replizierte, diffizile Strukturen nicht zu schädigen.

Die thermische Zersetzung der thermoplastischen Massen verlagert sich nach der chemischen Entbinderung nahezu vollständig zu Gunsten der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Hierbei findet eine intensive Emission des  $\text{CO}_2$  bei der Maximaltemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Dieser Emissionsverlauf ist unabhängig von der Art des Lösungsmittels und wird genauso für in Diethylether bzw. Chloroform ausgelagerte Probekörper beobachtet. Trotz dieser Unterstützung des thermischen Entbinderungsprozesses durch eine vorangegangene chemischen Lösung des Bindemittels aus den Kapillaren zeigen die Proben der Zusammensetzung mit Siliplast LP65 immer noch nach erfolgter thermischer Entbinderung massive Risse (Abbildung 5.38 auf Seite 147), die sogar stärker ausgeprägt sind als ohne zusätzliche Entbinderung. Die Herauslösung des Bindemittels führt hier zu einer zusätzlichen Destabilisierung des Formkörpers, der der massiven und recht spontanen Emission des verbrennenden  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht standhalten kann. Hier erscheint eine weitere Verbesserungen durch Anpassung des Temperaturprofils als sinnvoll und hilfreich.

### 5.3.2 $\text{ZrAl}_3$ -basierte Zusammensetzungen

Prinzipiell bilden die thermoplastischen,  $\text{ZrAl}_3$ -basierten Massen mit hydrophilen Pulvern (HG01108N, HG01209N) mit den Siliplast Produkten äußerst dünnfließende thermoplastische Massen mit schlecht ausgeprägter Fließgrenze. Eine deutliche Erhöhung der Viskosität lässt sich durch die Verwendung hydrophober Pulver erreichen (HG01309N). Jedoch lässt sich diese Masse nicht mit dem vollständigen Anteil des Feststoffgehaltes aufarbeiten, dessen theoretischer Wert durch die Silanisierung ebenfalls höher liegt als bei der Verwendung von hydrophilen Pulvern. Bei der Stabilisierung der thermoplastischen Masse HG01309N durch Silanisierung kommt es zu verstärkter Wechselwirkung der oberflächlich chemisorbierten Octadecylsilan-Moleküle mit den Dispergatormolekülen des Siliplast LP13, gemäß Abbildung 5.1, infolgedessen die Partikel zunehmend hydrophilisiert werden. Aufgrund des nunmehr oberflächlich hydrophilen Charakters der vermeintlich hydrophobisierten Partikel kommt es zur massiven Viskositätssteigerung, so dass diese Masse unterhalb einer Temperatur von  $98\text{ }^\circ\text{C}$  nicht mehr zuverlässig messbar ist. Gleichzeitig erhöht sich der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität, da diese nun mit zunehmender Wärmedehnung des Bindemittels stärker abnimmt. Als sinnvolle Alternative zu den dispergatorhaltigen Bindemitteln ist die Verwendung von dispergatorfreien Paraffinen mit diversen, eigens zugemischten Dispergatoren zu empfehlen, da hierdurch vor allem die Fließgrenze der Masse positiv beeinflusst wird und die Massen nicht mehr zur Sedimentation neigen (HG01509NB, Terhell Paraffin 6403 mit Hypermer LP1).

Der Verlauf der Aktivierungsenergien unterscheidet sich für die  $ZrAl_3$ -basierten, thermoplastischen Massen HG01108N und HG01209N deutlich von dem der hochviskosen Zusammensetzung HG01309N (Tabelle 5.3). Die Sensibilität gegenüber der Temperatur (Abbildung 5.3) dieser Massen ist stark ausgeprägt und wird vom Bindemittelkonzept und der Zusammensetzung der Pulvermischung bestimmt. Die temperaturabhängige Viskosität der Zusammensetzung HG01309N mit silanisiertem Pulver in Siliplast LP13 zeigt eine verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergie; auffallend an dieser Stelle ist jedoch deren Temperaturabhängigkeit. Die Modellierung der Fließaktivierungsenergie wurde als nicht-linearer Kurvenfit mit dem Programm Origin 7.0 durchgeführt (s. Anhang A 18).

Tabelle 5.3: Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius der  $ZrAl_3$ -basierten Heißgießmassen.

thermoplastische Masse	dyn. Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s	Fließaktivierungsenergie $E_a$ in kJ/mol	Präexponentialfaktor A	$R^2$	Temperaturbereich des Fits in °C
HG01108N	6,32	10,28	0,02294	0,9949	79-104
		5,54	0,01031	0,9866	104-117
HG01209N	2,95	10,16	0,02511	0,9963	60-83
		6,47	0,01474	0,9931	83-120
HG01309N	11,11	7,07	0,01334	0,8094	98-120
HG01509NB	19,31	5,35	0,0074	0,7942	105-120
HG01707N	4,59 <sup>a</sup>	14,35	0,03662	0,9850	60-88
		6,43	0,01463	0,9793	88-120

a. [BOH09]

Der Einfluss des Dispergators auf die Partikelseparation der  $ZrAl_3$ -basierten Massen ist ebenfalls ersichtlich. Bei den Materialpaarungen aus jeweils einer hydrophilen Pulvermischung mit den beiden Siliplastprodukten nimmt die Fließaktivierungsenergie im unteren Temperaturbereich Werte von etwa 10 kJ/mol ein. Nach dem Überschreiten einer gewissen Schwelltemperatur nimmt die Fließaktivierungsenergie spürbar ab. Diese Schwelltemperatur liegt etwa 20 °C höher für die thermoplastische Masse HG01108N mit Siliplast LP13, die im oberen Temperaturbereich die niedrigere Fließaktivierungsenergie aufweist. Diese Temperaturverschiebung ist analog zur Temperaturabhängigkeit der Dichte der Bindemittel (s. Anhang A 7). Das Siliplast LP65 erreicht in der temperaturabhängigen Messung der Dichte etwa 20 °C später die Dichtewerte des Siliplast LP13. Die Bindemitteldichten verhalten sich linear im Temperaturbereich zwischen 60 und 120 °C. Somit ist der effektive Feststoffgehalt der Zusammensetzung mit Siliplast LP13 im Gegensatz zu der Masse mit Siliplast LP65 bei einer vergleichbaren Temperatur etwa 0,5 Vol.% niedriger (s. Anhang A 21); sprich die Partikel in der Siliplast LP13-haltigen Masse sind auf größerem Abstand. Das heißt auch, dass im unteren Temperaturbereich der Wärmeübertrag in dem System mit dem höheren effektiven Feststoffgehalt besser erfolgen kann [ZHA89b], wodurch Fließzustände geringerer Aktivierungsenergie bei der Verwendung des Siliplast LP65 bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden.

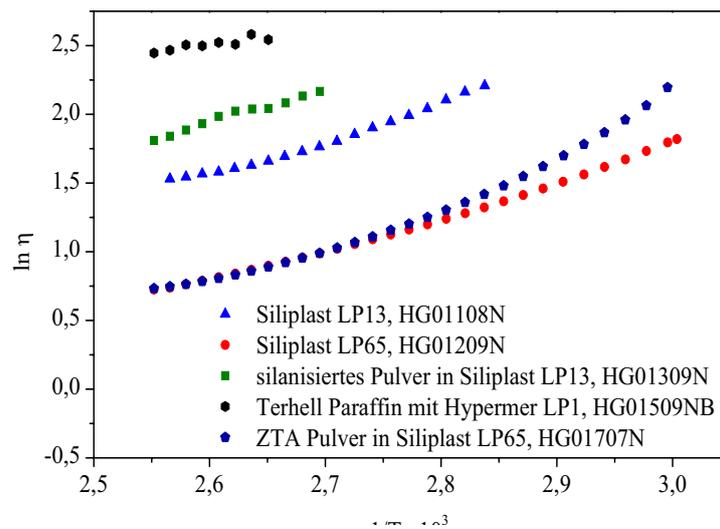


Abbildung 5.3: Arrhenius-Plot der Fließaktivierungsenergie der dynamischen Viskosität verschiedener AMZ-Massen.

Im weiteren Verlauf nach dem Überschreiten dieser so genannten Schwelltemperatur scheint die Fließaktivierungsenergie der beiden thermoplastischen Massen mit hydrophilen Pulvern (HG01108N und HG01209N) von der Effizienz des Dispergators abhängig zu sein. Das vergleichsweise höhere spezifische Volumen des Siliplast LP13 ist nicht ausreichend, um den Einfluss des erhöhten Dispergatoranteils im Siliplast LP65 auszugleichen. Obwohl es sich bei den AMZ-Pulvern um Pulver mit vergleichsweise sehr niedriger Oberflächen/Raumeinheit handelt ( $17,12 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ), scheint das Siliplast LP65 als thermoplastisches Bindemittel geeigneter zu erscheinen.

Der alternative Ansatz mit Hypermer LP1 (HG01509NB) zeigt ebenfalls eine erhöhte Viskosität bei erniedrigter Fließaktivierungsenergie und höherer Temperatursensibilität. Die thermoplastische Masse HG01707N (zu 62,5 Vol.% gefüllt) basiert zu über 95 Gew.% auf  $\text{ZrAl}_3$  und weist im Vergleich zu den beiden Zusammensetzungen mit geringerem Aluminidanteil (zu 63,1 Vol.% gefüllt) eine deutlich höhere Fließaktivierungsenergie (Tabelle 5.3). Neben dem leicht erniedrigtem Feststoffanteil dieser Masse weist sie zusätzlich eine um  $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  (18 %) geringere Pulveroberfläche/Raumeinheit von auf.

### Fazit

Die Herstellung von Keramiken oder keramischen Mikrostrukturen auf Basis von  $\text{ZrAl}_3$ -basierten, thermoplastisch formbaren Massen ist unter anderem aufgrund der zu erwartenden Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von hoher Attraktivität. Um das System jedoch erfolgreich in die Anwendung zu überführen, sind zunächst weitere Optimierungen in Bezug auf das rheologische Verhalten der Massen notwendig. Hierzu ist die Verwendung von alternativen Bindemittel/Dispergator-Rezepturen sinnvoll. Weitere Verbesserungen der Rheologie können durch eine gezielte Einflussnahme auf das Partikelspektrum der Pulvermischungen erzielt werden.

Die Herstellung einer thermoplastisch formbaren, reaktionsgebundenen, schwindungskompensiert sinterbaren ZTA-Keramik wird aufgrund des notwendigen Feststoffgehaltes

von 71,4 Vol.% (s. Anhang A 2) weiterhin eine Herausforderung sein, wobei auch hier eine Verbesserung der Rheologie und eine Erhöhung des Feststoffgehaltes durch eine gezielte Verschneidung der Partikelfraktionen zu erwarten ist.

### 5.3.3 ZrSi<sub>2</sub>-basierte Zusammensetzungen

#### *Einfluss des variierenden Zr/Si-Verhältnisses*

Analog zu den Pulvereigenschaften, wie z. B. Schütt- und Stampfdichte, wirkt sich die variierende Zusammensetzung nur geringfügig auf die rheologischen Eigenschaften der untersuchten thermoplastischen Massen aus (Anhang A 6), wobei insbesondere die Fließgrenze ab einem Zr/Si-Verhältnis von 0,8 deutlicher ausgeprägt ist. Da hingegen erscheinen die dynamischen Viskositäten nahezu vergleichbar.

Trotz nicht wirklich offensichtlicher Unterschiede im rheologischen Verhalten der thermoplastischen Massen beeinflusst die Zusammensetzung die Eigenschaften der abgeformten und gesinterten Formkörper. Besonders die Zusammensetzung mit dem hohen Zr/Si-Verhältnis fällt hierbei durch ihre verhältnismäßig niedrigen Festigkeiten und hohe Streuung der prozentualen theoretischen Dichte auf. Die Abbildung 5.4 stellt die jeweiligen biaxialen Biegefestigkeiten in Abhängigkeit der Sinterdichte der Proben dar.

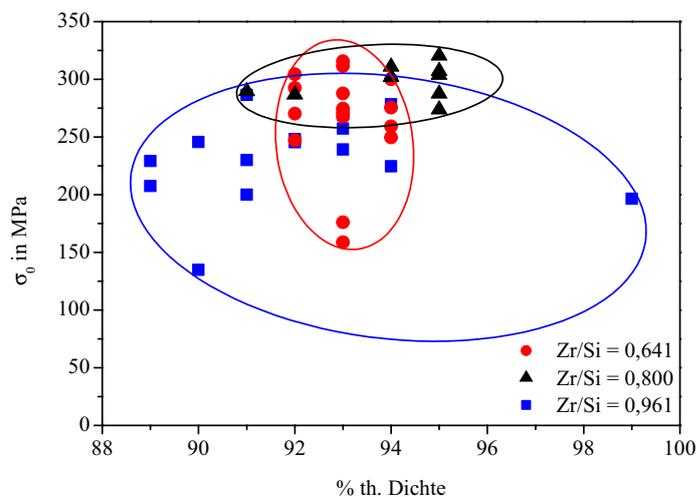


Abbildung 5.4: Verteilung der biaxialen Biegefestigkeiten und prozentualer, theoretischer Sinterdichten in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses des Pulvers, das zu jeweils 57,5 Vol.% in der thermoplastischen Masse eingearbeitet ist.

Die breiteste Verteilung der Sinterdichte zeigen hierbei, wie schon erwähnt, die Proben der thermoplastischen Masse mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,961. Dennoch ist kein linearer Zusammenhang zwischen Dichte und gemessener Biegefestigkeit erkennbar. Die niedrige Festigkeit und die damit verbundene Weibullverteilung sowie die geringe Härte dieser Zusammensetzung scheint durch formgebungsbedingte intrinsische Defekte in Form von Poren und Rissen hervorgerufen zu sein.

Die schmalste Verteilung der prozentualen, theoretischen Sinterdichte zeigt die nieder-viskoseste Masse mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,641. Die Festigkeitswerte dieser Proben schwanken um etwa 150 MPa. Im Fall dieser glasphasenreichen Zusammensetzung sind die Festigkeit und die Weibull-Verteilung offenbar aufgrund des hohen Glasphasenanteils verhältnismäßig niedrig.

Die höchsten Festigkeiten wurden in diesem Vergleich an Proben der thermoplastischen Masse mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 gemessen. Die Streuung der Sinterdichte ist hierbei breiter verteilt als im Fall der niederviskosesten Masse, jedoch schmaler als im Fall der hochviskosen Masse. Die Weibull-Festigkeit von 304 MPa bei einem gleichzeitig sehr hohen Weibull-Modul von 24,2 lässt eine homogen verteilte Defektstruktur in Form kleiner, feinverteilter Poren rückschließen.

Die unterschiedliche Struktur der gesinterten keramischen Gefüge in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Deutlich ist eine zunehmende Porosität mit zunehmendem Zr/Si-Verhältnis erkennbar. Bei der Zusammensetzung mit dem Zr/Si-Verhältnis von 0,961 wird zudem eine veränderte Porengeometrie deutlich. Statt der bisher eher rundlichen Porenform zeigen sich nun größere, langgezogene Poren.

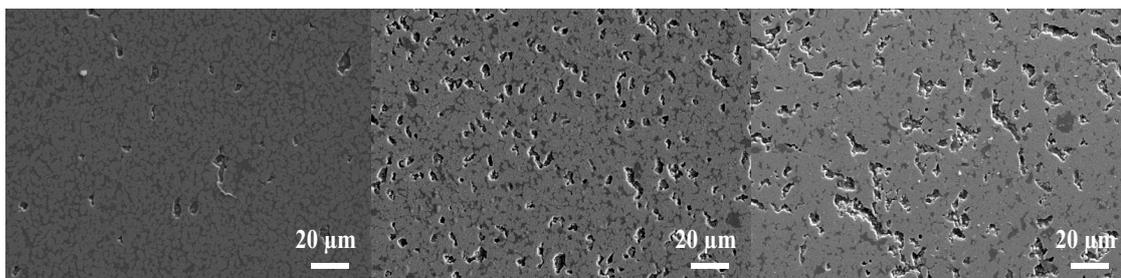


Abbildung 5.5: Gefügebraufnahmen der gesinterten zirkonbasierten Keramiken in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses. Links: Zr/Si = 0,641, mitte: Zr/Si = 0,80 und Rechts: Zr/Si = 0,961.

Bei diesem Vergleich überlagern sich somit zwei entscheidende Einflussfaktoren auf die Festigkeit. Die relativ geringen Werte  $< 95\%$  theoretischer Dichte sind nicht ausschließlich durch eine feinverteilte geschlossene Porosität zu begründen, sondern auch durch das Vorhandensein größerer formgebungsinduzierter Poren. So zeigt sich bei der Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Proben zum einen das Potential der Zusammensetzung, wie man deutlich an den thermoplastischen Massen mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,641 und 0,80 erkennen kann. Zum anderen ruft die Formgebung bei der Zusammensetzung mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,961 eine sehr diffuse Verteilung großer Defekte hervor, die sich signifikant auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

Prinzipielle Abhängigkeiten vom Zr/Si-Verhältnis konnten auch bei der Untersuchung trockengepresster Formkörper mit variierendem Zr/Si-Verhältnis in Bezug auf die Sinterdichte und die Weibull-Festigkeit bis zu einem Zr/Si-Verhältnis von 1,0 nicht festgestellt werden [BIN02b]. Jedoch enthielten diese Zusammensetzungen noch kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anstelle einer amorphen Glasphase bildete sich Cristobalit. Zudem enthielt das vorhandene keramische Gefüge auch schon bei niedrigeren Zr/Si-Verhältnissen mehr Rest- $\text{ZrO}_2$ . In

Bezug auf die Risszähigkeit der Proben wurden in den erwähnten Untersuchungen ebenfalls ähnliche Werte erreicht.

Diese Zusammenhänge konnten bei den Untersuchungen der niederdruckspritzgegosse-  
nen Proben nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die formgebungsbedingten Defekte  
die Einflüsse der Zusammensetzung überlagern.

Bei der Beurteilung der Form- und Dimensionstreuung (Abbildung 4.64 auf Seite 120) ist  
zunächst auffallend, dass offensichtlich eine Anisotropie unabhängig vom Zr/Si-Verhält-  
nis vorliegt, jedoch ist anzumerken, dass die Standardabweichung der Messwerte in z-  
Richtung verhältnismäßig groß ausfallen. Die Strukturen sind in der Regel nach der Sin-  
terung in der z-Richtung (parallel zur Injektion) kleiner als in der Ebene (xy, orthogonal  
zur Injektion). Eine Ausnahme stellt hier die Zusammensetzung mit einem Zr/Si-Verhält-  
nis von 0,80 dar. Die höhere Schwindung der Strukturen in Einspritzrichtung ist mit einer  
Ausrichtung der plättchenförmigen oder stängeligen, intermetallischen Partikel parallel  
zur Injektionsrichtung zu erklären. Während des Reaktionssinterprozesses führt die Oxi-  
dation und letztendliche Phasenumwandlung dazu, dass die texturierte Struktur aufgehoben  
wird und als Folge dessen kommt es parallel zur Injektionsrichtung zu einer höheren  
Schwindung als orthogonal zu ihr. Scherspannungsinduzierte Orientierungseffekte von  
non-sphärischen Partikeln während der Formgebung sind vielseitig beschrieben worden  
[BLA08, KRU99, TUR00, ZHA97] und als die Ursache für die anisotrope Sinterschwin-  
dung zu sehen.

In Bezug auf die Form- und Dimensionstreuung der replizierten Mikrostrukturen zeigte  
sich erwartungsgemäß bei gleichem Feststoffanteil eine Verbesserung der Dimensions-  
streuung mit abnehmendem Zr/Si-Verhältnis. Ebenso litt die Formtreue der replizierten  
Strukturen mit zunehmendem Zr/Si-Verhältnis unter dem sich verschlechterten Fließver-  
halten der thermoplastischen Massen. Rein rechnerisch sollte die Zusammensetzung mit  
einem Zr/Si-Verhältnis 0,641 an dieser Stelle eine nur leicht negative Abweichung der  
Abmaße zeigen, da diese Zusammensetzung theoretisch 57,2 Vol.% Pulver benötigt, um  
die Sinterschwindung zu kompensieren. Die Zusammensetzung mit dem Zr/Si-Verhältnis  
0,80 benötigt 61,3 Vol.% und die Zusammensetzung mit dem Zr/Si-Verhältnis 0,961 be-  
nötigt sogar 65,5 Vol.% Pulver zur schwindungskompensierten Sinterung.

Mit steigendem Zr/Si-Verhältnis steigt der Anteil nanoskaliger Metalloxidpulver und  
die Viskosität der thermoplastischen Massen steigt. Die Form- und Dimensionstreuung der  
Massen mit dem niedrigsten Zr/Si-Verhältnis erscheint als Einzige nahezu isotrop. Trotz  
des hohen Anteils des intermetallischen Pulvers  $ZrSi_2$  ist hier auf den ersten Blick keine  
Vorzugsrichtung der Sinterschwindung als Folge einer Partikelorientierung erkennbar.  
Ebenso kann es, als Folge der niedrigen Viskosität, während der Abformung zu Entmi-  
schungen gekommen sein, die den realen Feststoffanteil erniedrigt haben und somit die  
gesinterten Formkörper tendenziell kleiner erscheinen lassen als die Urform.

### ***Einfluss des variierten Pulveranteils***

In der Darstellung der Biegefestigkeiten über der Sinterdichte (Abbildung 5.6) wird deutlich, dass die niederviskoseste thermoplastische Masse mit einem Feststoffanteil von 52,5 Vol.% die schmalste Verteilung der Sinterdichte aufweist. Jedoch streuen die gemessenen Biegefestigkeiten deutlich ausgeprägter als im Fall der höherviskoserer Massen. Da die Dichten kaum oberhalb von 95 % liegen kann dies, wiederum ein Hinweis auf Inhomogenitäten und Entmischungen sein.

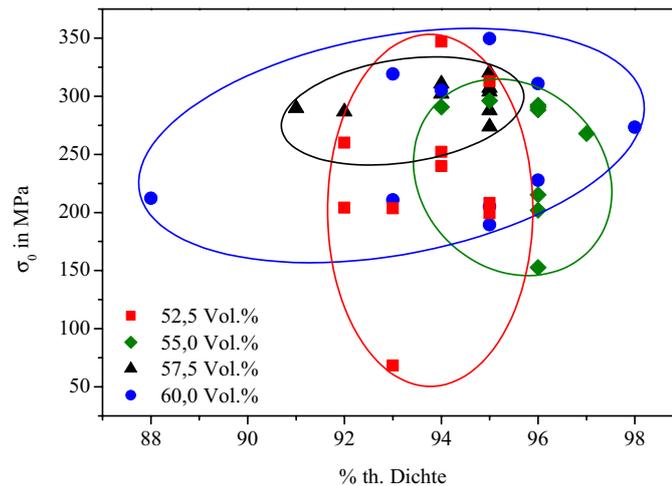


Abbildung 5.6: Verteilung der biaxialen Biegefestigkeiten und prozentualer, theoretischer Sinterdichten in Abhängigkeit des Pulveranteils ( $Zr/Si = 0,80$ ) der thermoplastischen Masse.

Die Zusammensetzung mit 55,0 Vol.% zeigt eine vergleichbare Streuung der Dichte, wie die Zusammensetzung mit 52,5 Vol.%, jedoch erreicht sie Werte von 94 und 97 %. Die Verteilung der Festigkeitswerte ist deutlich schmäler und homogener, sie erreicht allerdings nicht die Maxima der niedrig gefüllten Masse. Die breiteste Verteilung der Dichte zeigt auch hier die hochviskoseste Masse, diesmal mit 60 Vol.% Pulveranteil.

Die Form- und Dimensionstreu der Bauteile ist als relativ gut für einen Feststoffanteil von 57,5 Vol.% zu beurteilen. In der Ebene erfolgte nahezu die vollständige Kompensation der Sinterschwindung (- 0,2 %), jedoch schwinden die Strukturen in der Höhe noch um -2,5 %. Mit zunehmendem Feststoffanteil kommt es beim Übergang von 52,5 auf 55,0 Vol.% scheinbar zu einem Wechsel in der Vorzugsrichtung der Schwindung. Schwinden die Formkörper aus der thermoplastischen Masse mit 52,5 Vol.% Feststoff verstärkt in der Höhe, so zeigen die anderen Zusammensetzungen in der Ebene das verhältnismäßig stärker ausgeprägte Schwindungsverhalten. Auch dieser Vergleich zeigt, neben dem Einfluss des  $Zr/Si$ -Verhältnisses, den starken Einfluss der Rheologie auf die Anisotropie der Sinterschwindung. Niederviskose Massen können leicht zu Entmischungen neigen bzw. können sich die  $ZrSi_2$  Partikel in einem niederviskosen System leichter ausrichten und orientieren. Das Ganze wird neben der Rheologie natürlich von den vorherrschenden Strömungsbedingungen während der Injektion beeinflusst.

### ***Einfluss von kalzinierten Metalloxiden***

Durch den schon unter 4.2.3 “Pulvermischungen” auf Seite 65 beschriebenen Kalzinationsschritt der Metalloxide konnte die Pulveroberfläche signifikant von etwa  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  auf nur noch etwa  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  reduziert werden. Das Kristallwachstum in Folge des Kalzinierungsschritts hat einen vorverdichtenden Effekt, indem viel und feinverteilter interpartikuläres Zwickelvolumen in weniger und gröber verteiltes Zwickelvolumen als Folge des Kornwachstums und der Oberflächenreduzierung umgewandelt wird.

Auffallend unterschiedlich verhält sich auch der Oxidationsverlauf der Pulvermischungen mit kalzinierten und unkalzinierten Metalloxiden, deren Ursache in einem veränderten Wärmeleitfähigkeitsverhalten der Pulvermischung zu finden sein kann. Da die Schüttdichte der Pulvermischungen vergleichbar ist, kommt dies nicht als Ursache in Frage. Allerdings ist es denkbar, dass aufgrund der nun veränderten Pulververteilung zwischen intermetallischen und metalloidischem Pulver, es lokal, in Bereichen mit verhältnismäßig viel intermetallischer Phase, zu einer Überhitzung in Folge der Kombination aus exothermer Oxidationsreaktion und unzureichendem Wärmeabfluss, kommen kann. Die Oxidation beschleunigt sich aufgrund der fortgeschrittenen Temperatur in diesen Bereichen. Der Einfluss der Pulverzusammensetzung auf deren Oxidationsverhalten ist von Geßwein [GES09] für  $\text{ZrAl}_3$ -haltigen Pulvermischungen beobachtet worden. Hierbei führte die Zugabe von  $\text{ZrSi}_2$  zu  $\text{ZrAl}_3$  zu einem deutlich gemäßigterem Oxidationsverlauf in Folge eines besseren Wärmeabtransports und somit der Vermeidung eines Wärmestaus.

Der Vergleich der gesinterten Gefüge in den Abbildungen 5.7 zeigt zunächst, dass die Porosität der Zusammensetzung mit kalzinierten Metalloxiden kleiner und insgesamt gesehen geringer ausfällt. Des Weiteren hat sich bei der Verwendung von kalzinierten Metalloxiden (Abbildung 5.7, rechts) ein keramisches Gefüge mit einer vergleichsweise offenbar feinkristallineren Zirkonphase gebildet.

Dies ist sehr erstaunlich, wenn man bedenkt, dass sich das Zirkon durch die Diffusion des  $\text{SiO}_2$  in das vorhandene  $\text{ZrO}_2$  bildet. Bei der Verwendung von unkalzinierten Metalloxiden liegt dieses sehr feinverteilt vor und die Reaktion kann gleichzeitig vielerorts beginnen. Bei der Verwendung von kalzinierten Metalloxiden hingegen kann die Phasenbildung an einer vergleichsweise geringeren  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche beginnen, da dieses durch den Kalzinationsschritt ein starkes Kornwachstum erfahren hat. Offensichtlich führt die Bildung von Zirkon an nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$  zunächst zu Zirkonkristalliten ähnlicher Größe. Diese haben aufgrund ihrer geringen Größe eine erhöhte Oberflächenenergie und somit eine erhöhte Sinteraktivität, wodurch sich die einzelnen Kristallite zu größeren Zirkonansammlungen vereinigen. Im Vergleich dazu liegt das  $\text{ZrO}_2$  der kalzinierten Metalloxidmischung wesentlich größer vor, was gleichzeitig zur Bildung größerer Zirkonkristallite mit vergleichsweise niedriger Sinteraktivität führt, die sich im anschließenden Sinterprozess nur noch vereinzelter zu kleineren Zirkonansammlungen vereinigen.

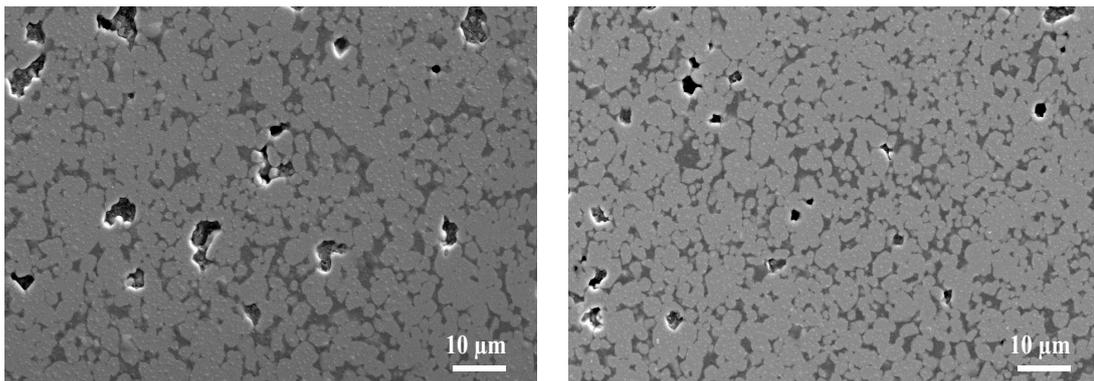


Abbildung 5.7: Gefügeaufnahmen von niederdruckspritzgegossenen Massen mit einem Feststoffanteil von 60 Vol.% und einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80. Links HG06N07N mit unkalzinierten Metalloxiden, rechts HG01208N mit kalzinierten Metalloxiden.

Mit der Pulveroberfläche verändert sich auch das Fließverhalten der 60 Vol.%-igen thermoplastischen Masse deutlich und weist eine wesentlich niedrigere dynamische Viskosität auf. Die positive Beeinflussung des Fließverhaltens der thermoplastischen Massen zeichnet sich in der Erhöhung der biaxialen Biegefestigkeiten von 279 auf 331 MPa ab. Der Weibull-Modul der Proben ändert sich hingegen nur geringfügig. Allerdings fällt die Sinterdichte der Proben höher und die Standardabweichung der Sinterdichte deutlich geringer aus, was direkt auf eine höhere Zuverlässigkeit des Formgebungsprozesses in Kombination mit dieser untersuchten niederviskosen Zusammensetzung schließen lässt.

Vergleichbare Zusammensetzungen auf Basis der Siliplastbindemittelmischungen werden zusätzlich im Rahmen einer feststoffanteilabhängigen Versuchsreihe untersucht (HG01208N für kalzinierte Metalloxide, HG08308N für unkalzinierte Metalloxide). Ein weiterer Vergleich des temperaturabhängigen Fließverhaltens beider Massen oberhalb eines Feststoffgehaltes von 60,0 Vol.% ist hierbei kaum möglich, da die thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden aufgrund ihres aufbereitungstechnisch bedingten, schlechten Fließverhaltens kaum auf höhere Feststoffgehalte aufarbeitbar ist. Diese weist in der schubspannungsgesteuerten Messung bei 90 °C eine dynamische Viskosität von 19,8 Pa·s bei einer Scherrate von 100/s auf.

Die thermoplastische Masse mit kalzinierten Metalloxiden wird bis zu einem Feststoffgehalt von 65 Vol.% aufbereitet. Im Rahmen der schubspannungsgesteuerten Messung bei 85°C kann der Scherratenbereich von 100/s bei einer Schubspannung von 3000 Pa nicht erreicht werden. Die Masse weist bei einem Feststoffgehalt von 62,5 Vol.% eine dynamische Viskosität von 5,3 Pa·s bzw. bei einem Feststoffgehalt von 60 Vol.% eine Viskosität 2,78 Pa·s auf. Die Viskosität bzw. besonders deren Temperaturabhängigkeit ist für die Masse HG01N08N mit kalzinierten Metalloxiden deutlich schwächer ausgeprägt (Tabelle 5.4).

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Fließaktivierungsenergie (Abbildung 5.8) zeigt, dass diese für die thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden (HG01607R) wesentlich niedriger liegt als für die deutlich niederviskosere Masse mit kalzinierten Metalloxiden (HG01N08N).

Tabelle 5.4: Fließaktivierungsenergie der thermoplastischen Massen nach Arrhenius.

thermoplastische Masse	dyn. Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s	Fließaktivierungsenergie $E_a$ in kJ/mol	Präexponential Faktor A	$R^2$	Temperaturbereich des Fits in °C
HG01607R	10,9 <sup>a</sup>	4,93	0,00739	0,9977	77-105 <sup>b</sup>
HG01N08N	3,92	8,82	0,02062	0,9951	60-88
HG03409NB	3,93	6,09	0,01305	0,9961	88-120
HG10409NB	12,79	7,24	0,01318	0,9937	83-120
HG11409NB	15,72	9,76	0,01917	0,9973	88-120

a.  $T = 85^\circ\text{C}$   
 b. Messbereich 65- 105 °C

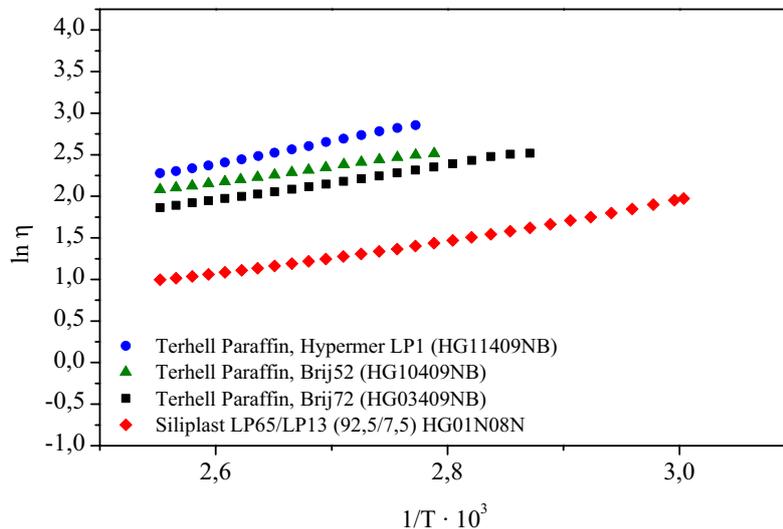


Abbildung 5.8: Arrhenius-Plot der Fließaktivierungsenergie der dynamischen Viskosität verschiedener, schwindungsfrei sinterbarer  $\text{SiO}_4\text{-ZrSiO}_4$ -Massen.

Eine thermoplastische  $\text{ZrSi}_2$ -basierte Masse zeigt generell eine vergleichsweise hohe Temperaturempfindlichkeit der Viskosität, was sich gleichzeitig in einer niedrigen Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius auswirkt (Tabelle 5.4). Mit Erniedrigung der Viskosität sinkt deren Temperaturabhängigkeit und die Fließaktivierungsenergie steigt. An dieser Stelle muss jedoch auch beachtet werden, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Temperaturbereiche bei ansonsten gleichbleibender Messeinstellung unterschiedliche Kühlraten ergeben haben. So wurde die hochviskose Masse HG01607R mit einer Rate von 5,6 K/min gekühlt, während alle anderen Massen mit einer Kühlrate von 6,7 K/min gemessen wurden. Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Massen lässt sich jedoch trotz der leicht unterschiedlichen Rahmenbedingungen prinzipiell damit erklären, dass im Fall der höherviskosen thermoplastischen Massen die Partikel-Partikel Abstände geringer

sind. Dies kann sowohl die Folge einer veränderten Pulvermorphologie, eines veränderten Feststoffanteils oder einer unzureichenden Dispergierung sein. In Folge der dichteren Partikelabstände verändert sich unter anderem die thermische Leitfähigkeit von thermoplastischen Massen [ZHA89b], da die Einzelpartikel von einer deutlich dünneren Bindemittelschicht getrennt sind und Temperaturänderungen somit effektiver in das Bindemittelsystem übertragen können. Die Viskosität des Bindemittels sinkt schneller mit steigender Temperatur in Folge der besseren Wärmeübertragung und die Fließaktivierungsenergie ist geringer.

Die alternativen Bindemittelkonzepte für die Massen mit kalzinierten Metalloxiden zeigen eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Dispergator. So zeigt die thermoplastische Masse HG03409NB mit Brij 72 ein sehr ähnliches Verhalten wie die Masse HG01N08N, für die eine Bindemittelmischung aus 7,5 Gew.% Siliplast LP13 und 92,5 Gew.% Siliplast LP65 verwendet wurde. Unter der Verwendung des Brij 52 in HG010409NB steigt die Viskosität. Die Fließaktivierungsenergie ist davon unbeeinflusst, der Temperaturbereich des Fits jedoch nicht. Die Verwendung des Hypermer LP1 in der Zusammensetzung von HG11409NB lässt sowohl die Fließaktivierungsenergie als auch die Viskosität ansteigen. Für diese thermoplastische Masse ist der Bereich, in dem sich die Masse temperaturabhängig bei konstanter Scherrate messen lässt, am geringsten.

Die Verwendung von kalzinierten Metalloxiden führt neben der Verbesserung der rheologischen Eigenschaften auch generell zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. In Bezug auf die Untersuchung der Form- und Dimensionstreu können unter der Verwendung von thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden nahezu schwindungskompensiert replizierte Bauteile hergestellt werden. Die Isotropie der Replikationsgenauigkeit ist hierbei jedoch nicht von der Pulvermorphologie der Massen abhängig, sondern vielmehr von dem verwendeten Abformaggregat (s. "Einfluss der Formgebung auf die keramischen Eigenschaften" auf Seite 155).

### ***Einfluss der Probengeometrie auf die Anisotropie***

Die Standardabweichungen der Messergebnisse zur Form- und Dimensionstreu der Strukturen fallen in der Ebene niedriger aus als in z-Richtung. Dieser Effekt ist nicht messtechnisch bedingt. Die Standardabweichung der Vermessung in der z-Richtung wurde an drei Wiederholungsmessungen der Urform mit 0,00673 mm (0,673 %) bestimmt. Dahingegen fällt die Standardabweichung der Messmethode in der xy-Richtung mit 0,01198 mm (0,599 %) nur geringfügig niedriger aus. Somit scheint die hohe Standardabweichung der Messungen in der z-Ebene durchaus real zu sein und spiegelt die Reproduzierbarkeit der Abformung wider. Betrachtet man jedoch die Sinterschwindung der 5 Pyramiden orts aufgelöst, so erkennt man eine eindeutige Vorzugsrichtung der Anisotropie. Besonders die Pyramiden im Randbereich der Probe weisen eine zum Teil sehr stark ausgeprägte, anisotrope Sinterschwindung auf. Hierbei schwindet die Pyramide in der Regel in dem Bereich mehr, der dem Probenrand zugewiesen ist und die Sinterschwindung fällt niedriger in den Bereichen aus, die der Probe zugewendet sind. Die Abbildung 5.9 B-F gibt eine Übersicht über die Sinterschwindung in Abhängigkeit der Messposition und Zusammensetzung der Heißgießmasse. Hierbei stellen die beiden ersten Wertepaare je-

weils die Schwindung in der Ebene der jeweiligen, mit einer Ziffer benannten Pyramide dar. Die römische Ziffer markiert die Messrichtung. Die beiden folgenden Wertepaare zeigen dann die relative Schwindung der Proben in Vertikalen. Die Abbildung B zeigt die Pyramide im Zentrum der Probe, die Abbildungen C-F zeigen das Schwindungsverhalten der Pyramiden im Randbereich der Probe. Die Messstrategie als Solches ist in der Abbildung 5.9 A dargestellt. Die Höhe der Pyramiden wird dabei jeweils entgegen der jeweiligen Messrichtung linksseitig erfasst.

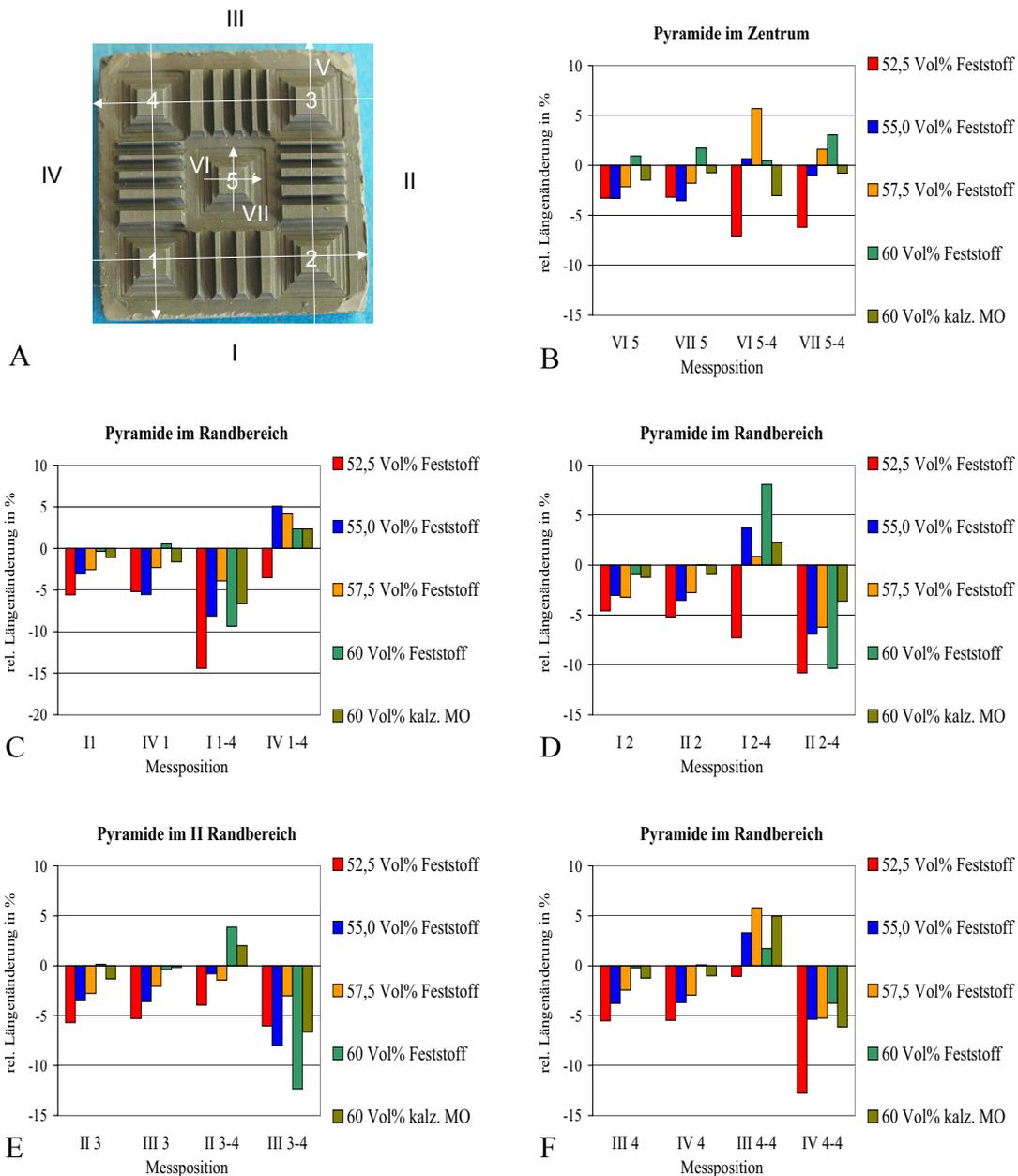


Abbildung 5.9: Ortsaufgelöstes Schwindungsverhalten der thermoplastisch abgeformten Massen in Abhängigkeit der Messposition und der Zusammensetzung .

Die Abweichungen in der Ebene können mit der Zusammensetzung direkt zugeordnet werden. Mit zunehmendem Feststoffanteil reduziert sich die Sinterschwindung. In der Vertikalen sind diese Tendenzen teilweise noch erkennbar, jedoch nicht mehr so eindeutig und vergleichbar für die einzelnen Pyramiden untereinander.

Die Betrachtung der Form- und Dimensionstreu in Abbildung 5.10 verdeutlicht, dass vor allem die zentrale Pyramide der Struktur nahezu schwindungskompensiert und isotrop repliziert werden kann, indem eine Masse mit 60 Vol.% Pulver und kalzinierten Metalloxiden verwendet wird (Abbildung 5.10 B).

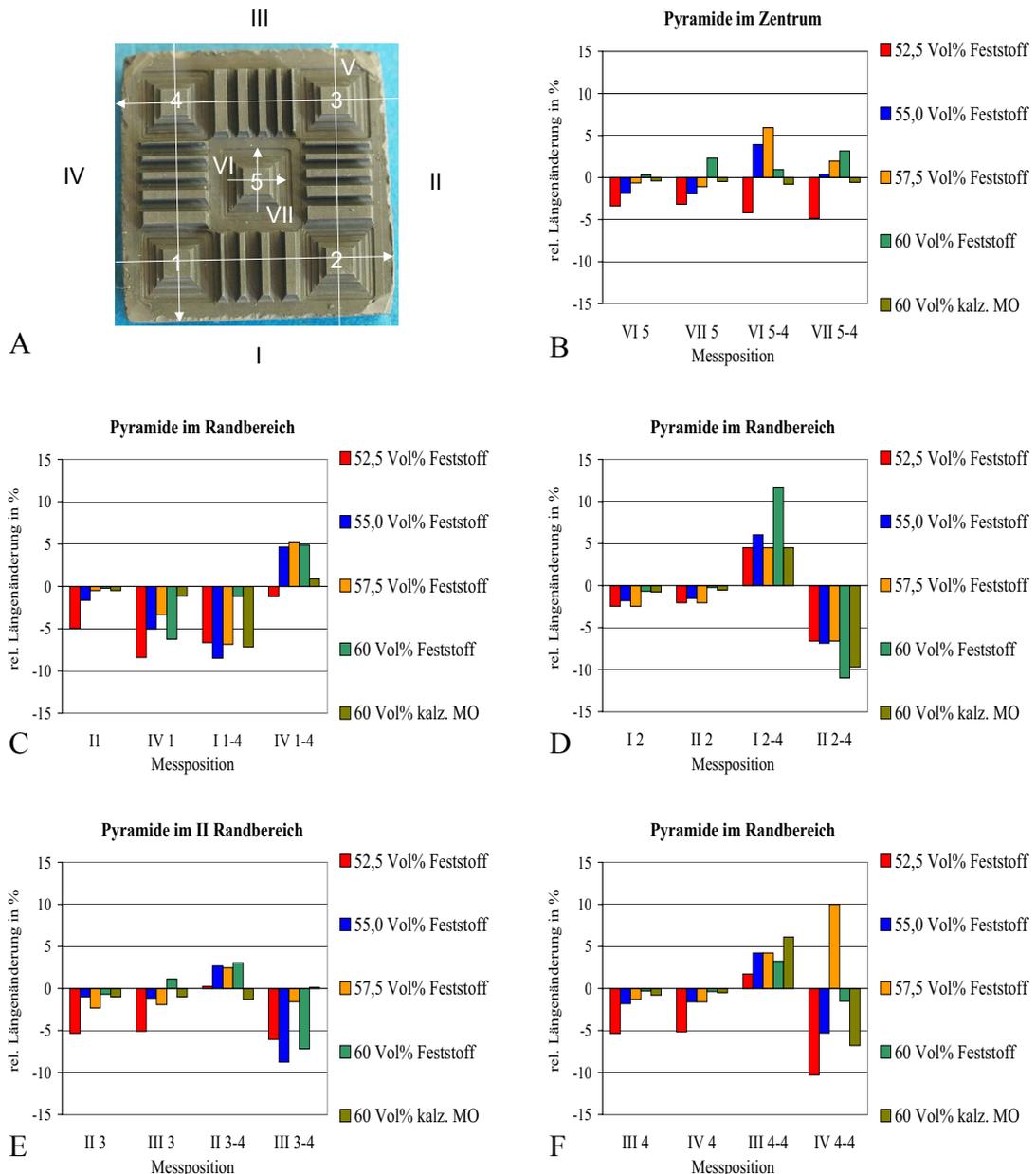


Abbildung 5.10: Ortsaufgelöste Form- und Dimensionstreu der thermoplastisch abgeformten Massen in Abhängigkeit der Messposition und der Zusammensetzung.

Das anisotrope Verhalten der äußeren Pyramidenstrukturen kann jedoch nicht verbessert werden. Hier ist in keinem Fall eine isotrope Replizierung erfolgt. Da bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit die Massenzuführung zentral über einen 5 mm Gußkanal erfolgt ist, ist eine ungleichmäßige Massenzuführung in Verbindung mit daraus entstehenden Dichtegradienten zum jetzigen Zeitpunkt als wesentliche Ursache für das anisotrope Verhalten zu sehen. Hinzu kommen die Effekte einer formgebungsbedingten Textur der intermetallischen Partikel. Um eine isotrope Replizierung mikrostrukturierter Bauteile umsetzen zu können ist somit neben der Anpassung der Massenrheologie eine verbesserte Massenzuführung notwendig.

### **5.3.4 Einfluss der Miniaturisierung auf die mechanischen Eigenschaften**

Die Ergebnisse der biaxialen Biegefestigkeiten an makroskopischen Proben verdeutlichen zudem den Einfluss des Fließverhaltens auf die Defektverteilung der Proben und somit auf die letztendlich resultierende Bauteilfestigkeit. Bei dem Übergang von millimetergroßen Bauteilen auf mikrometergroße Bauteile kommt es zu einer Verschiebung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und somit auch zur Verschiebung des Verhältnisses der Anzahl von Oberflächendefekten zu Volumendefekten.

Die Untersuchung der Mikrofestigkeit der abgeformten Massen HG17107N und HG01N08N zeigt ebenfalls einen starken Einfluss der rheologischen Eigenschaften der Massen bzw. des verwendeten Abformaggregats. Die Mikro-Dreipunktbiegefestigkeiten der mittels Heißgießen abgeformten, vergleichsweise hochviskosen, thermoplastischen Massen mit unkalzinierten Metalloxiden zeigen im Vergleich zu den gemessenen „as fired“ Makro-Proben eine nur unwesentlich schlechtere Weibull-Verteilung bei einer fast 100 MPa höheren Biegefestigkeit (s. Abbildung 4.58 auf Seite 115 und Abbildung 4.59 auf Seite 116).

Betrachtet man die Bruchflächen zweier solcher getesteten Proben näher (Abbildung 5.11, A und B), so erkennt man, dass nahezu alle Proben der Charge HG17107N, die mit Hilfe des Heißgießens hergestellt wurden, von den Kantenfläche orthogonal ausgehende ins Innere der Proben verlaufende Risse mit einer Länge von 10-40  $\mu\text{m}$  zeigen. Vereinzelt sind diese Rissstrukturen auch im Innern der Proben zu erkennen. Die Risse sind wahrscheinlich die Folge von internen Spannungen aufgrund durch Dichtegradienten verursachten, unterschiedlichen Sinterschwindungen. Offensichtlich haben auch hier durch die Formgebung hervorgerufene massive Gründichtegradienten zu einer oberflächlich teils sehr stark ausgeprägten Rissverteilung geführt.

Im Vergleich hierzu zeigen die Bruchflächen der Mikrobiegebalken der in der Goceram abgeformten niederviskosen Masse HG01N08N keine solche Defektverteilung (Abbildung 5.11, C). Vermutlich können durch das Ausmerzen der Oberflächendefekte schließlich Mikro-Dreipunktbiegefestigkeiten von 578 MPa bei einem deutlich verbesserten Weibull-Modul von 8,8 erreicht werden, was nahezu einer Verdopplung der Festigkeit im Vergleich zu den „as fired“ getesteten Makro-Dreipunktbiegebalken entspricht. Im Vergleich zu den Mikrobiegebalken der mittels Heißgießen abgeformten hochviskosen Masse weisen diese Proben keine Risse ausgehend von den Kantenflächen auf. Alle

hergestellten Proben zeigen zudem keinerlei Kantenverrundung.

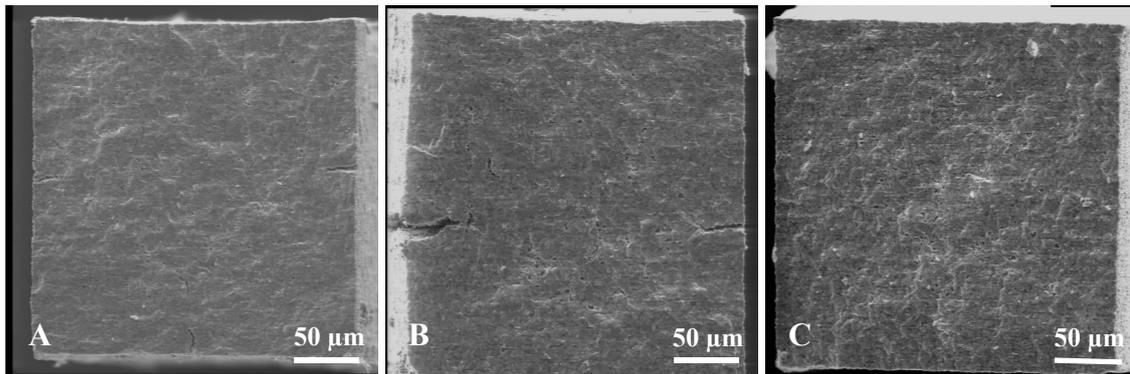


Abbildung 5.11: Typische Bruchflächen der mittels Heißgießen abgeformten Mikrobiegebalken der thermoplastischen Masse HG17107N (A und B). Die Abbildung C zeigt Bruchfläche eines Mikrobiegebalkens der thermoplastischen Masse HG01N08N, der maschinell in der Goceram abgeformt wurde.

Die Berechnung der erwarteten Festigkeiten in Abhängigkeit der Probengröße gemäß “Einfluss der Miniaturisierung auf die mechanischen Eigenschaften” auf Seite 52 ist unter der Annahme zulässig, dass eine vergleichbare Defektverteilung vorliegt, sprich die gemessenen Werte der Makro- und Mikroproben einen vergleichbaren Weibull-Modul aufweisen. Die Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht der berechneten Dreipunktbiegefestigkeiten in Abhängigkeit des Weibull-Moduls und der Effektgröße. Die Berechnung der Mikrofestigkeit anhand der Weibullparameter der Makroproben zeigt eine große Abweichung der volumenbezogenen Festigkeit von 1122 MPa vom gemessenen Wert der Mikrobiegebalken von 578 MPa. Ebenso weicht die berechnete, oberflächenbezogene Festigkeit mit 768 MPa noch deutlich vom Messwert der Mikrobiegebalken ab. Die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften anhand der mikroskopischen Weibullparameter zeigt zumindest unter Berücksichtigung des oberflächenbezogenen Effektes eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. So liegt der berechnete Wert von 292 MPa nur 13 MPa unterhalb des Messwerts der Makrobiegeproben.

Tabelle 5.5: Berechnete Dreipunktbiegefestigkeit von HG01N08N gemäß Weibull-Theorie.

	Mikrobiegebalken	Makrobiegebalken
erwartete Festigkeit in MPa in Bezug auf Volumeneffekte	1122	221
erwartete Festigkeit in MPa in Bezug auf Oberflächeneffekte	768	292

Offensichtlich herrscht am Mikrobauteil eine ähnliche Verteilung der Oberflächendefekte wie sei am Makrobauteil vorherrscht. Es ist in Folge der Miniaturisierung zu keiner festigkeitssteigernden Defektausheilung gekommen, wie sie z.B. bei der Herstellung von miniaturisierten  $ZrO_2$ -Biegebalken beobachtet wurde [MUE07]. Dies lässt darauf schließen, dass zu einer weiteren Optimierung der Bauteilfestigkeiten im Mikrometermaßstab

zunächst eine eingehende Reduzierung der Oberflächendefekte stattfinden muss, um eine signifikante Festigkeitssteigerung erzielen zu können. Prinzipiell stellt sich jedoch hier die Frage, ob dies bei der Verarbeitung von reaktionsgebundenen Oxidkeramiken generell möglich sein wird, da die Oberfläche von z. B. reaktionsgebundenen Zirkonkeramiken an sich eine hohe Rauigkeit aufweisen (s. Abbildung 4.61 auf Seite 118).

Die Berechnung der Festigkeit von makroskopischen Proben anhand der Daten der Mikrobiegebalken ergab eine deutlich niedrigere Festigkeit von 221 MPa im Vergleich zu dem Messwert von 305 MPa. Somit scheint in Bezug auf die Volumendefekte die Anzahl und Verteilung im Mikrobauteil an sich schlechter zu sein als im Makrobauteil, deren Ursache ggf. in den Parametern der Abformung zu finden sind. Generell sind an dieser Stelle weitere, eingehendere Untersuchungen notwendig, um belastbare Aussagen treffen zu können.

## 5.4 Einfluss der Formgebung auf die keramischen Eigenschaften

Im Bereich des Hochdruckspritzgießens ist es möglich, mit geeigneten Programmen die Formfüllung zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch darauf verzichtet. Zum einen wären die berechneten Ergebnisse, wie z.B. Injektionsgeschwindigkeit, nicht auf die Laborinjektionsanlage übertragbar gewesen. Zum anderen erfolgt die Eingabe der Parameter des Formenwerkstoffes hauptsächlich in Form von thermischer Dehnung und Wärmeleitfähigkeit. Mechanische Daten wie z.B. die Kompressibilität bleiben unberücksichtigt, da im Hochdruckspritzguß starre Metallformen verwendet werden. In wie fern dieser Effekt auf die thermische Dehnung der Silikonform bzw. die Kompression der Silikonform durch die druckinjezierte Masse zurückzuführen ist, bleibt an dieser Stelle ungeklärt.

Generell ließen sich sehr niederviskose Massen nahezu kaum in der Laborinjektionsanlage verarbeiten. In der Goceram bereitete die höherviskose Zusammensetzung HG01607R eher Schwierigkeiten im Vergleich zur niederviskoseren Masse HG01N08N. Für die Heißgießtechnik sind niederviskosere Massen natürlich von Vorteil, wobei auch hier auf die Neigung der Massen zur Sedimentation geachtet werden muss.

Anhand von Proben für die Festigkeitsuntersuchungen ist der Einfluss der Formgebungsaggregate und der veränderten rheologischen Bedingungen in Folge der Verwendung von Zusammensetzungen mit kalzinierten Metalloxiden ebenfalls deutlich erkennbar. Die sehr geringe Weibull-Festigkeit, der schlechte Weibull-Modul und die relativ geringe Sinterdichte der oberflächlich bearbeiteten Proben der Goceram sind auf für diese Probengeometrie schlecht angepasste Abformparameter zurückzuführen. Die Abformung in die vergrößerte Kavität hat zu einer verstärkteren Freistrahlbildung geführt und zu einer formgebungsbedingten Defektstruktur in Folge von der Ausbildung von so genannten „Bindernähten“ an den Kontaktzonen des Freistrahls (Abbildung 5.12).



Abbildung 5.12: Dreipunktbiegeproben der thermoplastischen Masse HG01N08N. Die obere Probe wurde mit Aufmaß abgeformt um abschließend mechanisch bearbeitet werden zu können, die untere Probe wurde im Endmaß abgeformt und ohne mechanische Bearbeitung „as fired“ getestet. Beide Proben wurden mit den gleichen Parametern in der Goceram abgeformt.

Solche Phänomene sind vor allem im Bereich des Hochdruckspritzgießens bekannt, wo deutlich höherviskosere thermoplastische Massen unter der Beaufschlagung höherer Einspritzdrücke und höherer Einspritzgeschwindigkeiten abgeformt werden. Das Ausmaß einer solchen formgebungsbedingten Defektstruktur kann hier vor allem durch die gezielte Abstimmung der Geometrieverhältnisse von Düsendurchmesser, Angussdurchmesser und Kavitätsgröße aufeinander reduziert werden [KRU99]. Ebenso beeinflusst der Pulverfüllgrad einer Masse aufgrund seiner veränderten Wärmetransportmechanismen

[ZHA92] die Wahrscheinlichkeit, solche Defekte im Innern vor dem letztendlichen Auskühlen und Erstarren des Formlings selber zum Teil oder sogar vollständig auszuheilen.

### 5.4.1 Mechanische Eigenschaften

Im Abschnitt 4.4.1 “Laborinjektionsanlage” auf Seite 95 wird bereits beschrieben, wie sich eine gezielte Variation der Einspritzgeschwindigkeit auf die Probengüte von in der kommerziell erhältlichen Niederdruckspritzgießanlage Goceram abgeformten Proben auswirkt. Hierbei führt eine auf den ersten Blick unerhebliche Erhöhung von 2 auf 3 ml/s zur signifikanten und reproduzierbaren Verschlechterung der Formfüllung. Dem entgegen scheint der Einfluss der Vorwärmung der Silikonnegativform bei diesem Vergleich in den Hintergrund zu rücken. Entgegen den von Zhang [ZHA05] beobachtetem direkten Einfluss der Formen- und Einlasstemperatur auf die Rissverteilung in niederdruckspritzgegossenen AlN-TiB<sub>2</sub>-Grünlingen, macht es bei diesen Formkörpern offensichtlich keinen Unterschied, ob sie in der Laborinjektionsanlage in eine 100 °C vorgewärmte Form injiziert werden oder ob die schmelzflüssige Masse in der Goceram in einen Negativform bei Raumtemperatur gespritzt wird. Vorrangig sind hier die Einflüsse der Einspritzgeschwindigkeit und der Rheologie.

Die Abformung der entsprechenden thermoplastischen Massen mit einem Volumenstrom von 2 ml/s in der Goceram führt somit zu einer weiteren signifikanten Verbesserung der Probenqualität. Sowohl die Weibull-Festigkeit als auch die Sinterdichte wird deutlich erhöht. Zudem verbessert sich die Standardabweichung der Dichte. Der Weibull-Modul der Proben aus der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden kann leicht gesteigert werden. Aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit der Anlage kann bei geringem Zeitaufwand die Probenausbeute deutlich erhöht werden. Der Ausschuss kann nur im Fall der Masse mit kalzinierten Metalloxiden drastisch reduziert werden.

Die thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden verhält sich jedoch vollkommen gegenläufig. Nach erfolgtem Reaktionssinterprozess müssen 32 der 45 abgeformten Proben von der weiteren Bearbeitung ausgeschlossen werden, da sie radial zum Zentrum verlaufende Risse aufweisen (s. Abbildung 5.13). Deren Form und Ausprägung lässt eine massive intrinsische Verspannung im Grünling vermuten, die sich während des Reaktionssinterprozesses durch Rissbildung entlasten kann. Die wenigen verbleibenden Proben zeigen eine vergleichbare Dichte wie die Proben der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden.



Abbildung 5.13: Das Bild zeigt in der Goceram abgeformte Pellets der Charge HG01607R. Aufgrund inhomogener Dichteverteilungen, hervorgerufen durch die Formgebung, entlasten sich die während des Reaktionssinterns entstandenen Spannungen im Gefüge in Form von radial verlaufenden Rissen.

Die Abbildung 5.14 stellt auch hier wieder einmal die biaxiale Biegefestigkeit der Proben den Sinterdichten gegenüber. Die sehr schmale Verteilung der Sinterdichte der in der Goceram abgeformten Teile beider Massen spricht für die gute Reproduzierbarkeit. Die hohe Probenausbeute bei der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden spricht für sehr gut aufeinander angepasste Abformparameter von thermoplastischer Masse und Formgebungsprozess.

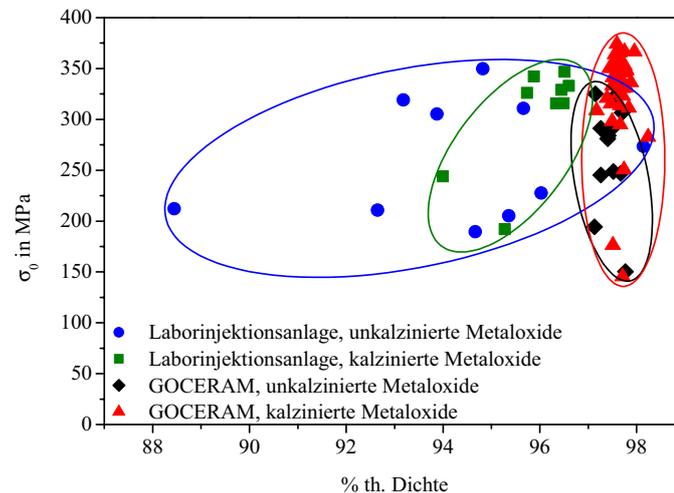


Abbildung 5.14: Biaxiale Biegefestigkeit in Abhängigkeit der prozentualen, theoretischen Sinterdichte. Sowohl die durch die Pulveroberfläche beeinflusste Rheologie der Massen als auch die Wahl des Abformaggregates und der Abformparameter hat letztendlich einen entscheidenden Einfluss auf die Probengüte und mechanischen Eigenschaften der thermoplastisch abgeformten, reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken.

Die niedrige Sinterdichte der in der Laborinjektionsanlage abgeformten Proben spricht für eine höhere Anzahl von Defekten in Form von Poren. Die direkte Korrelation zwischen Viskosität und Defektstruktur spiegelt sich im Vergleich der Sinterdichten wider. Die höherviskose thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden weist in der Regel die geringeren Dichten und biaxiale Biegefestigkeiten auf.

Eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch Reduzierung der formgebungsbedingten Defektstrukturen in den Probekörpern aufgrund eines verbesserten Fließverhaltens von keramischen thermoplastischen  $ZrO_2$ -Massen konnte von Turnec [TUR00] beobachtet werden. Chung [CHU01] konnte einen direkten Zusammenhang zwischen Poren bzw. Fehlstellenanzahl und den Abformparametern Einspritzgeschwindigkeit und Einspritztemperatur nachweisen. Bei der Hochdruckspritzgießabformung einer 57 Vol.%  $Al_2O_3$ -Masse stieg die Anzahl der Defekte signifikant mit steigender Temperatur und steigender Einspritzgeschwindigkeit. Bei der Niederdruckspritzgießabformung in der Laborinjektionsanlage treten Volumenströme von  $2,6 \text{ cm}^3/\text{s}$  auf, unter der Annahme dass ein vollständiger Hub pro Sekunde ausgeführt wird.

### 5.4.2 Form- und Dimensionstreue

Neben den Ergebnissen der mechanischen Eigenschaften verdeutlichen auch die Untersuchungen zur Form- und Dimensionstreue, wie sehr neben der Zusammensetzung der thermoplastischen Masse, die daran gekoppelte Rheologie und die Parameter der Abformung die Probengüte beeinflussen. Ein besonderer Optimierungsbedarf besteht in der genauen Reproduzierbarkeit der thermischen Dehnung der dreiseitig gekapselten Silikonkautschukform, da diese bei dem Versuchsaufbau mit der Laborinjektionsanlage in metallenen Kapseln allseitig umschlossen sind. Der Verschluss dieser Kapseln erfolgt mittels einer Quetschpassung, indem über einen Überwurfbügel eine 6-Kantschraube zentral auf den Deckel gedrückt wird. Die dabei wirkende Kraft ist in dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht messbar und somit undefiniert. Es ist somit nahe liegend, dass die Negativformen hierdurch unterschiedlich komprimiert werden, zumal bei der Herstellung der Silikonformen nur die Dimension des Durchmessers durch die Teflonform definiert wird, jedoch nicht die Höhe der Form in z-Richtung.

Die durch die Quetschpassung auftretende Komprimierung wird durch die Vorwärmung der Silikonformen auf 100 °C deutlich verstärkt. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des Altropol Neukasil RTV20 wurde im Temperaturbereich zwischen 30 und 100 °C mit  $7,1 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$  bestimmt. Dem Problem der thermischen Dehnung des Silikons kann man begegnen, indem man das Formenmaterial bei höheren Temperaturen aushärten lässt. Jedoch schließt die Verwendung von Wachsurformen und Wachshilfsteilen eine solche Vorgehensweise leider aus. Es wurde versucht, die thermische Dehnung des Silikons zumindest radial zu berücksichtigen, indem der Durchmesser des Metallzylinders der Kapsel um 0,4 mm größer war als die bei Raumtemperatur ausgehärtete Silikonform.

Im Vergleich dazu wird bei den Abformungen in der Goceram die Silikonform nicht vorgewärmt. Sie wird radial von einem zylindrischen Aluminiummantel umschlossen. Die Fixierung in der Vertikalen erfolgt über einem Deckel, auf den ein pneumatisch betriebener Druckstempel mit definierter Last drückt. Eventuelle Höhenunterschiede bzw. der Spalt zwischen Oberkante der Silikonform und Oberkante des Aluminiummantels werden mit Hilfsteilen aus Silikon unterschiedlicher Höhen aufgefüllt, so dass die Silikonform auch in z-Richtung definiert fixiert ist.

Der Einfluss der Massenzusammensetzung auf die Abformgenauigkeit ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Hier zeigt sich, dass alle Proben, unabhängig vom verwendeten Abformaggregat, anisotroper Dimensionsabweichungen aufweisen. Fast alle untersuchten Grünlinge sind in der Ebene (xy) kleiner als in der Vertikalen, also der z-Richtung. Außer die Grünlinge, die aus der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden in der Goceram abgeformt wurden. Diese weisen in der Ebene größer Dimensionen als in der Vertikalen auf.

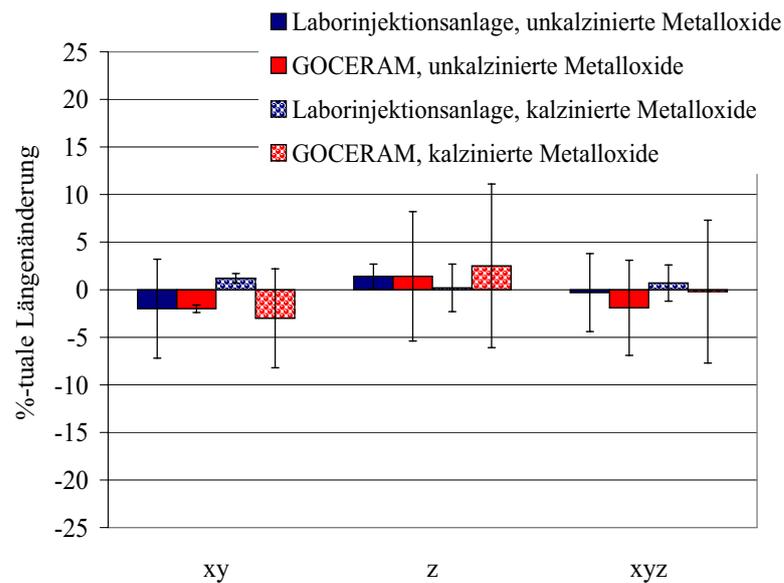


Abbildung 5.15: Abformgenauigkeit (Urform-Grünling) in Abhängigkeit der Pulvermorphologie und des Abformaggregates.

Für die Grünlinge der Massen mit kalzinierten Metalloxiden in der Goceram mitteln sich die Dimensionsabweichung in xyz zu null. Bei der thermoplastischen Masse mit unkalzinierten Metalloxiden, die ebenfalls in der Goceram abgeformt wurde, erscheinen die Grünlinge im Schnitt 1,9 % kleiner als die Urform. Ebenso ist bei den Proben von Massen mit unkalzinierten Metalloxiden die vergleichsweise hohe Standardabweichung der Messwerte für die xy-Ebene auffallend. Für Formlinge aus thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden fällt die Standardabweichung für die z-Richtung höher aus als für die Ebene. Generell zeigt sich in Bezug auf die Standardabweichung des Vergleichs zwischen Grünling und Urform, dass diese, insbesondere in z-Richtung, nicht so ausgeprägt ist, wie sich dies in Abbildung 5.56 unter "Form- und Dimensionstreue" auf Seite 161 beim Vergleich der Dimensionen von gesinterten Bauteilen mit der Urform darstellt. Dies lässt unter anderem eine anisotrope Sinterung als Folge der Partikelausrichtung parallel zur Injektionsrichtung vermuten.

Dieses auf den ersten Blick sehr ernüchternde Ergebnis lässt vermuten, dass eine form- und dimensionstreue Herstellung von keramischen Net shape Bauteilen nicht umsetzbar ist. Jedoch entscheidet über die Qualität des Formgebungsverfahrens letztendlich das Zusammenspiel von Abformgüte und Sinterschwindung.

Betrachtet man nun als nächstes die Sinterschwindung dieser Proben (Abbildung 5.16), so zeigt sich wiederum ein ganz anderer Verlauf. Die thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden und einem Feststoffanteil von 60 Vol.%, die in der Laborinjektionsanlage abgeformt wurde, zeigt als Einzige eine isotropes Sinterschwindungsverhalten von -0,2 % linear und ist somit nahezu schwindungskompensiert gesintert. Die thermoplastische Masse gleicher Zusammensetzung, die in der Goceram abgeformt wurde, zeigt hingegen offensichtlich ein anisotropes Schwindungsverhalten von -3,5 % in der Ebene und -6,3 % in der Vertikalen.

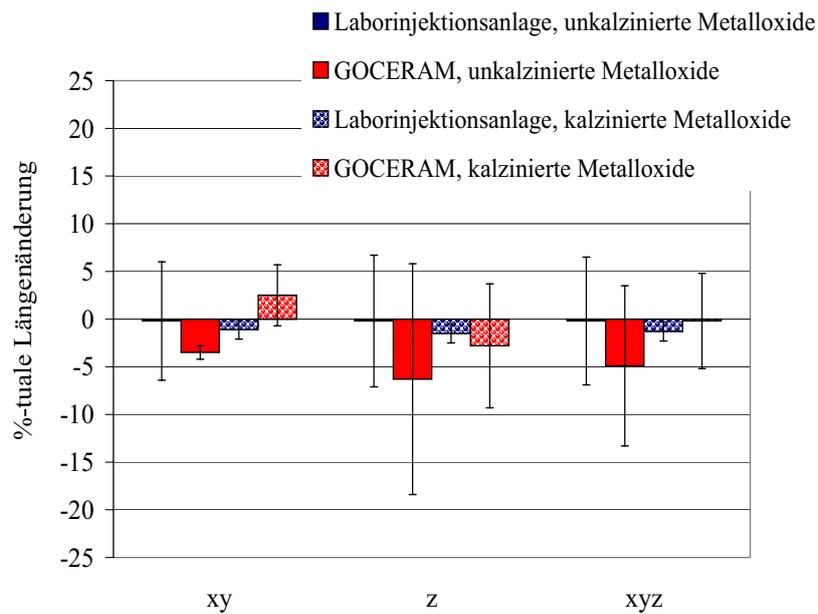


Abbildung 5.16: Sinterschwindung (Grünling-Sinterteil) der replizierten Wandstrukturen in Abhängigkeit der Pulvermorphologie und des Abformaggregates.

Die Abformungen der thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden und einem höherem Feststoffgehalt 61,3 Vol.% sintern unabhängig vom Formgebungsaggregat anisotrop und nicht schwindungskompensiert. Die Formteile aus der Laborinjektionsanlage schwinden -1,1 % in der Ebene und -1,5 % in der Vertikalen. Insbesondere in der Ebene weisen die Formteile dieser Zusammensetzung, die in der Goceram abgeformt wurden, eine positive Schwindung von 2,5 % auf. In der Vertikalen ist die Sinterschwindung negativ und beträgt -2,8 %. Dies kann ein Hinweis auf eine Entmischung der thermoplastischen Masse während der Injektion sein, die zu einer inhomogenen Partikelverteilung im Grünling geführt hat. Das heißt, es kam zu einer zunehmenden Abnahme der Partikelkonzentration von der Formenwand hin zum Einspritzkanal, parallel zur Einspritzrichtung. Als Folge der überhöhten Gründichte bzw. des erhöhten Feststoffgehaltes an dieser Stelle reduzierte sich die Sinterschwindung und das Bauteil schwand weniger als erwartet. Dahingegen zeigen die Bauteile aus der Goceram durchweg isotrope Dimensionsabweichungen, unabhängig von der Zusammensetzung der Massen.

Die Viskosität der thermoplastischen Masse scheint keinen Einfluss auf die Formtreue zu haben. Die Bauteile dieser Zusammensetzung weichen in der xy-Ebene um -5,4% und in der z- Ebene um -5,6% von der Urform ab, so dass sich eine mittlere lineare Abweichung in allen drei Raumrichtungen von -5,5 % ergibt. Die thermoplastische Masse mit kalzinierten Metalloxiden weist für alle drei Werte eine Abweichung von -0,9 % auf und ist somit auch nahezu dimensionstreu. An dieser Stelle zahlt sich nun der erhöhte Feststoffgehalt von 61,3 Vol.% aus und aufgrund der höheren Volumenänderung des Formkörpers in Folge der Oxidation erfolgte die nahezu vollständige Kompensation der Sinterschwindung.

Diese Ergebnisse veranschaulichen das sehr sensible Zusammenspiel von Zusammensetzung und der darin verwendeten Pulvermorphologie mit den Einflussfaktoren des Formgebungsprozesses. Ebenso verdeutlichen diese Ergebnisse, dass rechnerische Abschätzungen zum benötigten Feststoffgehalt für eine schwindungskompensierte Sinterung keramischer Bauteile aus heißgegossenen reaktionsgebundenen Oxidkeramiken, generell zutreffend und empfehlenswert sind, jedoch zeigt das Beispiel der in der Goceram abgeformten thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden, dass diese Berechnungen nur als Näherung zu sehen sind und der letztendlich notwendige Feststoffgehalt im Experiment ermittelt und bestätigt werden muss.

Prinzipiell ermöglicht das Niederdruckspritzgießen im Vergleich zu anderen Formgebungsmethoden eine äußerst gute Replizierung mikrostrukturierter Bauteile. Im direkten Vergleich zur elektrophoretischen Abscheidung oder dem Mikrofräsen [PFR08] der reaktionssinternden Keramiken zeigen sich deutlich die Vorzüge des Niederdruckspritzgießens. Im Vergleich zur elektrophoretischen Abscheidung erfolgt eine riss- und blasenfreie Ab- und Entformung der vermessbaren Struktur. Es gibt keinerlei Einschränkung in Bezug auf die Entformbarkeit von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen und es müssen keinerlei Trocknungszeiten eingehalten werden. In Bezug auf die realisierbaren Aspektverhältnisse scheidet auch das Mikrofräsen oftmals an einer mangelnden Grünkörperstabilität, die insbesondere bei sehr dünnen Strukturen zu Ausbrüchen führt.

Ebenso konnte mit dem Niederdruckspritzgießen im Vergleich zu den beiden anderen Methoden eine isotrope und nahezu vollständig kompensierte Sinterschwindung von -0,9 % nachgewiesen werden.



# 6 Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wird die thermoplastische Formbarkeit für reaktionsgebundene Net shape Keramiken aus dem ternären System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  untersucht. Der notwendige Feststoffgehalt zu Erreichung der kompensierten Sinterschwindung liegt für Mischungen aus den intermetallischen Pulvern zwischen 47 und 71 Vol.% und erhöht sich entsprechend der Zugabe metalloxidischer Pulver.

Es werden keine thermoplastischen Massen auf Basis der intermetallischen Komponente  $\text{Zr}_2\text{Si}$  untersucht, da es vorab nicht gelungen ist, dicht gesinterte keramische Gefüge aus den Pulvermischungen herzustellen, ohne die Teilstabilisierung des tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  in Folge eines erhöhten Kornwachstums zu verlieren.

Die Zusammensetzung der  $\text{ZrSi}_2$ -basierten Pulvermischung in Abhängigkeit des Zr/Si-Verhältnisses und der Zugabe von Sinteradditiven in Form von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  beeinflusst das Kompaktierungsverhalten der Pulver. Die Erhöhung des Volumenanteils des nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  von 15,3 auf 36,4 % zur Erhöhung des Zr/Si-Verhältnisses im Bereich zwischen 0,641 und 0,961 beeinflusst hierbei die Schütt- und Stampfdichte nicht so signifikant wie die Zugabe von 7,1 Vol.% Sinteradditive zu einer Zusammensetzung mit einem Zr/Si-Verhältnis von 0,8. Das Kompaktierungsverhalten dieser Pulvermischungen kann jedoch deutlich verbessert werden, indem die metalloxidische Mischung bei 1300 °C für 10 h vorkalziniert und dann erst mit der intermetallischen Komponente homogenisiert wird. Des Weiteren führt eine Hydrophobisierung der Partikel mit Hilfe von Octadecyltrimethoxysilan zu einer deutlichen Erhöhung der Packungsdichte.

Das geeignete Bindemittelkonzept wird anhand hydrophiler und hydrophober Pulvermischungen ohne Sinteradditive bei einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 evaluiert. Hierzu werden die Pulver jeweils mit dem dispergatorfreien Terhell Paraffin 6403 der Fa. Sasol Wax und mit zwei dispergatorhaltigen Paraffinmischungen Siliplast LP13 und Siliplast LP65 der Fa. Zschimmer&Schwarz (Lahnstein) in einem Volumenverhältnis von Pulver zu Bindemittel von 60:40 zunächst in einer Kryo-Mühle homogenisiert und anschließend im Dissolver weiterverarbeitet. Hierbei können ausschließlich die hydrophoben Pulver mit allen drei Bindemitteln aufgearbeitet werden, wobei diese Massen äußerst zähviskos sind. Das hydrophile Pulver lässt sich hingegen mit Siliplast LP65 zu einer äußerst dünnfließenden Masse aufarbeiten. Somit hat sich das Siliplast LP65 zunächst als sehr gut geeignet erwiesen, um bei den notwendigen Feststoffgehalten von etwa 60 Vol.% ein gut verarbeitbares Fließverhalten der thermoplastischen Massen zu erreichen. Jedoch ist unter alleiniger Verwendung des Siliplast LP65 die Fließgrenze der thermoplastischen Massen sehr schwach ausgeprägt und Deformationen während der thermischen Entbinderung sind nicht auszuschließen. Die Verschneidung von Siliplast LP65 mit Siliplast LP13 kommt effektiv einer Erniedrigung der Dispergatorkonzentration gleich und führt zu deutlich

ausgeprägteren Fließgrenzen bei erhöhten Viskositäten.

Die Wirkung der Einflussfaktoren Feststoffgehalt, Zr/Si-Verhältnis, Siliplast-Mischungsverhältnis und Temperatur auf die rheologischen Eigenschaften der thermoplastischen ZrSi<sub>2</sub>-basierten Massen wurde systematisch im Rahmen eines statistischen Versuchsplans evaluiert. Dieser ergibt in der Auswertung eine überraschende Wechselwirkung zwischen Siliplast LP13-Anteil mit den Faktoren des Feststoffanteils bzw. des Zr/Si-Verhältnisses. Diese begünstigten das Fließverhalten in Bezug auf die Viskosität, leider erniedrigt sich aber auch gleichzeitig die Fließgrenze. Es zeigt sich, dass entgegen der Herstellerangabe, die Bindemitteldichte dieser beiden Produkte voneinander abweichen und somit den realen Feststoffanteil der thermoplastischen Massen verschieben. Bei höheren Feststoffgehalten haben kleinste Verschiebungen im Feststoffgehalt letztendlich einen signifikanten Einfluss auf das Fließverhalten der thermoplastischen Massen. Der gesamte Bereich des untersuchten statistischen Versuchsplans lässt sich mit Hilfe der Niederdruckspritzgießtechnologie verarbeiten, einige Ansätze eignen sich ebenso für das drucklose Heißgießen. Generell verbessert sich die Eignung für das drucklose Heißgießen mit Erhöhung der Temperatur und mit Erhöhung des Siliplast LP13-Anteil bei hohen Feststoffgehalten und/oder hohen Zr/Si-Verhältnissen. Die alleinige Erhöhung des Feststoffanteils und des Zr/Si-Verhältnisses erhöht die Viskosität der Massen und verschiebt das Arbeitsgebiet zunehmend in den Bereich des Niederdruckspritzgießens. Die Zuverlässigkeit des Modells des Versuchsplans konnte zufriedenstellend im Rahmen von Optimierungsversuchen bestätigt werden.

Das Fließverhalten der Massen kann durch die Verwendung von kalzinierten Metalloxidmischungen nochmals verbessert werden. Jedoch zeigen diese Massen Sedimentationserscheinungen während der Lagerung im schmelzflüssigen Zustand. Nach dem vollständigen Auskühlen dieser thermoplastischen Massen können die thermoplastischen Massen mit kalzinierten Metalloxiden im Vergleich zu den höherviskosen Massen gleicher Zusammensetzung nicht wieder aufbereitet werden. Eine instabile Ankopplung der Dispergatormoleküle an die an OH-Gruppen verarmte Oberfläche der kalzinierten Metalloxide scheint hier eine Hauptursache für diese Erscheinung zu sein. Scheinbar bildet sich durch die Sedimentation der Partikel bis zur vollständigen Erstarrung der Masse eine sehr stabile Struktur aus irregulären ZrSi<sub>2</sub>-Partikeln und den in Folge der Kalzinierung nunmehr deutlich größeren und irregulär geformten Metalloxidpartikeln aus. Die Stabilität der dadurch gebildeten Aggregate ist so hoch, dass sie nicht mehr durch die eingebrachte Scherenergie zerstört werden kann.

Alternative Bindemittelkonzepte auf Basis von Terhell Paraffin und den Dispergatoren Brij 52, Brij 72 und Hypermer LP1 sind zwar deutlich höher viskos, sie neigen jedoch nicht zur Sedimentation.

Im frisch aufbereiteten Zustand lassen sich die thermoplastischen, ZrSi<sub>2</sub>-basierten Massen alle problemlos verarbeiten. Die Massen aus der statistischen Versuchsplanung werden aufgrund der kleinen Gebindegröße in der selbstgebauten Laborinjektionsanlage verarbeitet. Der Einfluss des Feststoffgehaltes und des Zr/Si-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften und die Form- und Dimensionstreue replizierter Strukturen wird hierbei untersucht. Ebenso wird eine thermoplastische Masse mit kalzinierten Metalloxiden wie beschrieben verarbeitet und untersucht. Der Einfluss des Abformagregats auf

die Güte und Eigenschaften replizierter Bauteile wird sowohl anhand einer Masse mit kalzinierten und mit unkalzinierten Metalloxiden bei einem Zr/Si-Verhältnis von 0,80 betrachtet. Hierzu werden die Probekörper der Laborinjektionsanlage mit solchen aus der kommerziell erhältlichen Niederdruckspritzgießanlage der Fa. Goceram verglichen.

Hierbei zeigt die thermoplastische Masse mit einem hydrophilen Pulver, dessen Zr/Si-Verhältnis bei 0,80 und der Feststoffanteil bei 61,3 Vol.% liegt, in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften als auch in Bezug auf die Form- und Dimensionstreuung die besten Ergebnisse. Für die Pulvermischung werden wiederum kalzinierte Metalloxide verwendet und die Bindemittelzusammensetzung besteht aus 7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65. Die Weibull-Parameter für die in der Laborinjektionsanlage abgeformten Proben liegen bei einem  $\sigma_0$  von 331 MPa bei einem Weibull Modul  $m$  von 5,6. In der Niederdruckspritzgießanlage Goceram können sogar Proben mit einem  $\sigma_0$  von 356 MPa hergestellt werden, der Weibull-Modul  $m$  liegt hierbei mit 6,3 nur geringfügig höher. Die Dichten der Proben aus der Laborinjektionsanlage sind in Anbetracht der mechanischen Eigenschaften erstaunlich niedrig und liegen im Mittel bei 95,9 %. In der Goceram können 97,7 % theoretische Sinterdichte erreicht werden. Trockengepresste Proben dieser Zusammensetzung erreichen biaxiale Biegefestigkeiten von 340 MPa, allerdings bei einem deutlich besseren Weibull-Modul von 11 [SCH06]. Somit ist die Defektverteilung in Folge der thermoplastischen Formgebung zum jetzigen Zeitpunkt noch etwas höher als bei trockenepressten Bauteilen.

Eine isotrope Form- und Dimensionstreuung des Gesamtprozesses kann einzig über eine Abformung der thermoplastischen Massen in der Goceram realisiert werden. Hierbei weist die thermoplastische Masse mit unkalzinierten Metalloxiden unter anderem aufgrund des um 1,3 % niedrigeren Feststoffanteils eine etwas höhere Schwindung auf als die Masse mit kalzinierten Metalloxiden und einem Feststoffanteil von 61,3 Vol.%. Die gesinterten Bauteile der thermoplastischen Masse mit unkalzinierten Metalloxiden weicht in der Horizontalen um -5,4 %, in der Vertikalen um -5,6 % und im Mittel somit um -5,5 % linear von den Abmaßen der Aluminiumurform ab. Die gesinterten Bauteile der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden weicht isotrop nur 0,9 % linear ab, wobei zu betonen ist, dass die Messmethode als solche mit einer Streuung von  $\pm 0,6$  % behaftet ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die eigens konstruierte Laborinjektionsanlage prinzipiell zur Abformung und somit zur Beurteilung der thermoplastischen Masseigenschaften geeignet ist. Jedoch zeigen die Abformversuche in der Goceram, wie entscheidend sich unter anderem die Einspritzgeschwindigkeit auf die Bauteilgüte auswirkt, so dass eine eingehende Umrüstung der Laborinjektionsanlage in Bezug auf eine genaue Steuerung und Kontrolle von Einspritzdruck und -geschwindigkeit notwendig erscheint, um die Defekte zu reduzieren.

Die Miniaturisierung der Bauteile führt zu einer Erhöhung der mechanischen Eigenschaften. Auch hier erreichten die Proben, die in der Goceram aus der thermoplastischen Masse mit kalzinierten Metalloxiden hergestellt wurden, die deutlich besseren Ergebnisse als Proben, die mittels Heißgießen aus einer thermoplastischen Masse der gleichen Zusammensetzung, jedoch mit unkalzinierten Metalloxiden hergestellt wurden. Während die letztgenannten Dreipunktbiegefestigkeiten um die 400 MPa zeigten, kann durch eine Optimierung der thermoplastischen Masse und der Verwendung eines reproduzierbaren

Formgebungsprozesses Werte von 580 MPa bei einem Weibull-Modul von 9 erreicht werden. Die Festigkeitssteigerung in Folge der Miniaturisierung fällt hierbei jedoch nicht so deutlich aus, wie dies bei heißgegossenen Mikrobiegebalken aus teilstabilisiertem  $ZrO_2$  nachgewiesen werden konnte [MUE07], da es bei den Formkörpern aus reaktionsgebundenen Net shape Keramiken unter anderem in Folge des angepassten Entbindungsprofils nicht zur Kantenverrundung bzw. Ausheilung von Oberflächendefekten kommt. Generell gilt an dieser Stelle zu klären, ob eine glatte, möglichst defektfreie Probenoberfläche ohne eine mechanische Nachbearbeitung bei der Verarbeitung der reaktionsgebundenen Oxidkeramiken herstellbar ist. Die Berechnung der volumenbezogenen Festigkeit von Makro-Bauteilen anhand der Weibullparameter der Mikrobiegebalken gemäß der Weibull Theorie zeigt, dass die Defektverteilung im Mikrobiegebalken höher zu sein scheint als im Makrobiegebalken. Hier kann eine Anpassung der Abformparameter ggf. eine Verbesserung ergeben.

Die Formstabilität der Formkörper während der thermischen Entbinderung kann erhöht werden, indem der Bereich, in dem das Bindemittel vorzugsweise über Ausschmelzprozesse aus dem Formkörper entweicht, schneller durchlaufen wird. Hierdurch kann die Formstabilität insbesondere von thermoplastischen Massen mit schwach ausgeprägter Fließgrenze deutlich verbessert werden. Die thermische Entbinderung ist für thermoplastische Massen mit silanisierten Pulvern ungeeignet, da das Silan sich vor dem Bindemittel zersetzt und es dadurch zur oberflächlichen Blasenbildung kommt. Thermoplastische Massen mit silanisierten Pulvern werden zweistufig entbindert, indem vor dem thermischen Entbindern ein teilweises Lösungsmittelentbindern stattfindet. Die Versuche mit Diethylether, Toluol und Chloroform als Lösungsmittel erweisen sich als äußerst effizient. Jedoch wird in allen Fällen nicht ausschließlich das Bindemittel gelöst, sondern der Formkörper löst sich oberflächlich auf und vereinzelte Partikel werden aus dem Verbund gelöst.

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der  $ZrSi_2$ -basierten thermoplastischen Massen werden auf thermoplastische Massen auf Basis der intermetallischen Komponente  $ZrAl_3$  übertragen. Die thermoplastischen Massen zeigen in Kombination mit Siliplast LP13 und mit Siliplast LP65 ein äußerst dünnfließendes Verhalten ohne eine ausgeprägte Fließgrenze und lassen sich nicht in der Laborinjektionsanlage verarbeiten. Durch eine Silanisierung der Partikeloberflächen kann die Viskosität und die Fließgrenze drastisch erhöht werden. Der notwendige Feststoffanteil erhöht sich durch die Silanisierung von 63,4 auf 68,1 Vol.% Pulver, wovon jedoch nur noch 62,5 Vol.% in die thermoplastische Masse eingearbeitet werden können. Diese thermoplastische Masse lässt sich nun sehr gut formgeben, jedoch werden die Proben während der thermischen Entbinderung aufgrund der frühzeitigen Zersetzung des Silans zerstört. Auch hier zeigen alternative Bindemittelkonzepte auf Basis des Terhell Paraffin 6403 mit Hypermer LP1 eine deutliche Verbesserung. Des Weiteren ist es möglich, durch eine gezielte Beeinflussung der Kornverteilung die Rheologie weitergehend zu beeinflussen.

Durch eine Optimierung der sterischen Stabilisierung der Partikel und durch das Anpassen der Partikelverteilungen lassen sich die zurzeit noch vereinzelt vorhandenen Schwierigkeiten des Fließverhaltens der Massen und der Massenstabilität beheben.

Mit den thermoplastisch formbaren reaktionsgebundenen Net shape Oxidkeramiken auf

Basis des  $ZrAl_3$  und des  $ZrSi_2$  steht der Technik ein Material zur Verfügung, mit dem sich äußerst flexibel keramische Prototypen ohne Schwindungsaufmaß einfach und zeitnah fertigen lassen. Ein schnelles Re-Design des keramischen Bauteils lässt sich aufgrund des Formenwerkstoffs Silikon ebenfalls einfach und zeitnah umsetzen. Aufgrund der Schwindungskompensation wird der Aufwand zur Herstellung der Urform wesentlich erniedrigt und es ist möglich, die gewünschte Urform unmittelbar in Silikon abzuformen, ohne einen weiteren Prozessschritt zur Vergrößerung der Urform zwischenschalten zu müssen. Hierdurch kann eine einfache und schnelle Replikation von komplex geformten Bauteilen aus verschiedenen Werkstoffen in Keramik erfolgen. Jedoch ist zu beachten, dass die Bauteilgeometrie ein gewisses Maß nicht überschreitet, um zum einen den Bindemittelausbrand und zum anderen der Reaktionssinterprozess vollständig erfolgen zu lassen.

Somit eignen sich diese Keramiken in Verbindung mit dieser Formgebungsmethode zur Herstellung keramischer Mikrokomponenten. Ebenso ist eine Anwendung des Systems im Dentalbereich zur Herstellung von keramischem Zahnersatz denkbar. In Anlehnung an die Herstellung von metallischen Kronen- und Brückengerüsten mit Hilfe der Gießformgebung nach dem Prinzip der verlorenen Form können über die Niederdruckspritzgießformgebung keramische Kronen- und Brückengerüste hergestellt werden. Der entscheidende Vorteil liegt hierbei im Vergleich zur gängigen CAD/CAM Technologie im geringen Geräteaufwand und materialsparenderen Formgebung.



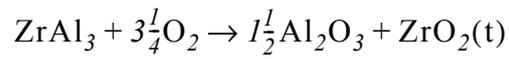
# Anhang

## A.1 Für die Berechnungen verwendete Materialkennwerte [ICDD99].

Material	Molmasse in g/mol	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96	3,99
MgO (Merck)	40,31	3,58
Mullit	426,05	3,17
SiO <sub>2</sub> (Aerosil OX 50, Degussa)	60,09	2,20 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub> (Cristobalit)	60,08	2,33
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Reacton)	225,81	5,01
ZrAl <sub>3</sub> (Alfa Aesar)	172,16	4,12
ZrO <sub>2</sub> (monoklin) / Tosoh TZ-0	123,22	5,87
ZrO <sub>2</sub> (tetragonal)	123,20	6,10
ZrSi <sub>2</sub> (H.C. Starck)	147,39	4,90
Zr <sub>2</sub> Si (H.C. Starck)	210,53	6,04
ZrSiO <sub>4</sub>	183,3	4,67

a. Herstellerangabe

A.2 Rechenbeispiel für  $\Delta m$  und  $\Delta V$  anhand des Beispiels  $ZrAl_3$ .



$\Delta m$ :

$$172,16 \text{ g} + 103,94 \text{ g} = 152,90 \text{ g} + 123,20 \text{ g} = 276,10 \text{ g} = 60,4\% \text{ Massenzunahme}$$

$\Delta V$ :

$$\rho_{sinter} = \frac{\sum m_i}{\sum m_i / \rho_i}$$

$$\rho_{sinter} = \frac{276,10 \text{ g}}{58,52 \text{ cm}^3} = 4,72 \text{ g/cm}^3$$

	100 % t. Dichte	95 % t. Dichte
$m_i$	1	1
$\Delta m_i$	0,604	0,604
$\rho_{grün}$	4,12 g/cm <sup>3</sup>	4,12 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{sinter}$	4,72 g/cm <sup>3</sup>	4,48 g/cm <sup>3</sup>
$\Delta V^a$ in %	40,01	47,51
$V_p^b$ in Vol.%	71,4	67,8

- a. gemäß Gleichung 2.1  
b. gemäß Gleichung 2.3

### A.3 Spezifische Oberfläche (BET) der mischgemahlen Pulvermischungen (für Zirkon-basierte Keramiken, sofern nicht anders bezeichnet).

Pulvermischung gemäß thermoplastischer Masse	Spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	theoretische Dichte der Pulvermischung in g/cm <sup>3</sup>	Pulvermischung gemäß thermoplastischer Masse	Spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	theoretische Dichte der Pulvermischung in g/cm <sup>3</sup>
HG01506N	9,80	5,16	HG10107N	14,31	5,16
HG01806N <sup>a</sup>	-	4,72	HG01607R <sup>b</sup>	13,93	5,08
HG02806N <sup>a</sup>	-	4,42	HG01N07N	15,92	5,04
HG03806N <sup>a</sup>	-	4,15	HG02N07N	14,27	5,14
HG03606C <sup>c</sup>	9,40	5,20	HG08N07N		
HG01706C <sup>c</sup>	9,65	4,15	HG05N07N		
HG02606C <sup>c</sup>	9,35	5,20	HG04N07N	13,73	5,08
HG02706C <sup>c</sup>	9,53	4,15	HG03N07N		
HG01706N	13,21	5,08	HG06N07N		
HG02706N	13,21	5,08	HG08308N	12,43	5,08
HG03706N	9,43	5,20	HG01208N	6,79	5,08
HG04806N	14,42	5,08	HG01N08N	6,85	5,08
HG05806N			HG03409NB <sup>d</sup>		
HG09107N	13,34	4,96	HG10409NB <sup>d</sup>	6,11	5,08
HG01107N			HG11409NB <sup>d</sup>		
HG03107N	13,99	5,01	HG01108N <sup>e</sup>	3,99	4,29
HG05107N			HG01209N <sup>d</sup>	4,17	4,29
HG07107N			HG01309N <sup>a,e</sup>	-	3,55
HG11107N- HG18107N	14,45	5,08	HG01509NB <sup>d,f</sup>	6,52	4,23
			HG02509NB <sup>d,f</sup>		
HG02107N			HG01707N <sup>g</sup>	3,43	4,12
HG04107N	14,27	5,13			
HG06107N					
HG08107N					

a. silanierte Pulvermischung, BET nicht zuverlässig messbar

b. [RAI07]

c. [HAN06]

d. [BOH09]

e. AMZ-Keramik

f. [BOH09], ZrAl<sub>3</sub> Lot: I21S033

g. ZTA-Keramik

## A.4 Absolute Schütt- und Stampfdichten der Pulvermischungen.

Pulvermischung gemäß thermoplastische Masse	Silan-gehalt	abs. Schüttdichte in g/cm <sup>3</sup>	Stabw.	abs. Stampfdichte in g/cm <sup>3</sup>	Stabw.
HG03706N	0	1,15	0,01	1,43	0,01
HG01806N	1,0	1,31	0,01	1,56	0,01
HG02806N	2,5	1,44	0,02	1,68	0,03
HG03806N	5,0	1,61	0,03	1,84	0,02
HG01107N	0,0	1,07	0,01	1,33	0,01
HG02107N	0,0	1,06	0,01	1,32	0,01
HG09107N	0,0	1,04	0,02	1,34	0,02
HG10107N	0,0	1,08	0,02	1,37	0,03
HG11107N	0,0	1,09	0,01	1,37	0,01
HG01607R	0,0	1,07	0,02	1,35	0,02
HG01N08N	0,0	1,09	0,05	1,58	0,03
HG01N08N <sup>a</sup>	5,0	1,34	0,03	1,74	0,01
HG01108N	0,0	0,84	0,02	1,22	0,02
HG01209N	0,0	0,88	0,03	1,35	0,02
HG01309N	5,0	1,25	0,02	1,66	0,01
HG01707N	0,0	0,91	0,00	1,40	0,03
P02907N <sup>b</sup>	0,0	1,18	0,03	1,53	0,02
P02007N <sup>c</sup>	0,0	1,06	0,01	1,77	0,03

a. nachträglich silanisiert

b. nicht zur thermoplastische Masse weiterverarbeitet

c. nicht zur thermoplastische Masse weiterverarbeitet, Zr<sub>2</sub>Si 48h vorgemahlen

## A.5 Relative Schütt-und Stampfdichten der Pulvermischungen.

Pulvermischung gemäß thermoplastische Masse	Silan- gehalt	rel. Schüttdichte in % t.D.	Stabw.	rel. Stampfdichte in % t.D.	Stabw.
HG09107N	0,0	21,03	0,37	26,97	0,39
HG01107N	0,0	21,40	0,13	26,48	0,17
HG11107N	0,0	21,48	0,25	26,96	0,08
HG02107N	0,0	20,64	0,08	25,65	0,10
HG10107N	0,0	20,98	0,30	26,45	0,63
HG01607R	0,0	21,19	0,46	26,71	0,31
HG01806N	1,0	27,76	0,17	33,05	0,20
HG02806N	2,5	32,68	0,53	38,02	0,68
HG03806N	5,0	38,82	0,77	44,30	0,46
HG01N08N	0,0	21,41	1,04	31,01	0,60
HG01N08N <sup>a</sup>	5,0	31,14	0,73	40,63	0,30
HG01108N	0,0	19,68	0,38	28,41	0,48
HG01209N	0,0	20,46	0,62	31,48	0,37
HG01309N	5,0	35,06	0,60	46,74	0,38
HG01707N	0,0	22,19	0,12	33,99	0,84
P02907N <sup>b</sup>	0,0	19,70	0,53	25,51	0,29
P02007N <sup>c</sup>	0,0	17,69	0,18	29,55	0,48

a. nachträglich silanisiert

b. nicht zur thermoplastische Masse weiterverarbeitet

c. nicht zur thermoplastische Masse weiterverarbeitet, Zr<sub>2</sub>Si 48h vorgemahlen

A.6 Zusammensetzung und rheologische Eigenschaften der thermoplastischen Massen des statistischen Versuchsplans.

Bezeichnung	Zr/Si-Verhältnis	Siliplast LP13-Anteil in Siliplast LP65 in Gew.%	Feststoffanteil in Vol.%	Messtemperatur in °C	dyn. Viskosität bei Scherrate 100/s in Pa·s	Fließgrenzen in Pa
HG01107N	0,70	5	55,0	85/115	3,9/2,7	92/82
HG02107N	0,90	5	55,0	85/115	5,7/4,5	172/160
HG03107N	0,70	5	60,0	85/115	10,7/5,2	208/78
HG04107N	0,90	5	60,0	85/115	20,6/12,5	1050/582
HG05107N	0,70	10	55,0	85/115	5,3/3,7	135/110
HG06107N	0,90	10	55,0	85/115	8,0/5,2	320/216
HG07107N	0,70	10	60,0	85/115	10,2/6,9	305/225
HG08107N	0,90	10	60,0	85/115	13,98,2	540/150
HG09107N	0,64	7,5	57,5	100	3,1	83
HG10107N	0,96	7,5	57,5	100	6,9	178
HG11107N	0,8	7,5	53,5	100	3,7	135
HG12107N	0,8	7,5	61,5	100	17,9	605
HG13107N	0,8	7,5	57,5	76/85/124	8,2/5,4/4,6	230/192/177
HG14107N	0,8	3,5	57,5	100	5,9	190
HG15107N	0,8	11,5	57,5	100	5,3	170
HG17107N	0,8	7,5	57,5	100	6,1	180
HG18107N	0,8	7,5	57,5	100	5,8	185

A.7 Temperaturabhängige Bindemitteldichte in g/cm<sup>3</sup>.

Temperatur in °C	Siliplast LP13 <sup>a</sup>	Siliplast LP65 <sup>a</sup>	Terhell Paraffin 6403 <sup>b</sup>
20 <sup>c</sup>	0,9	0,9	0,9
20	0,9061	0,9208	0,9144
60	0,7880	0,8022	-
70	0,7817	0,7955	0,7861
80	0,7773	0,7901	0,7794
90	0,7681	0,7808	0,7735
100	0,7619	0,7746	0,7669
110	0,7552	0,7665	0,7640
120	0,7491	0,7602	0,7603

a. Hersteller: Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG

b. Hersteller: Sasol Wax GmbH

c. Herstellerangabe aus jeweiligem Produktdatenblatt

A.8 Temperaturabhängige Dispergatorichte in g/cm<sup>3</sup> [BOH09].

Temperatur in °C	Brij 52 <sup>a</sup>	Brij 72 <sup>a</sup>	Hypermer LP1 <sup>b</sup>
20	0,9696	0,9678	0,9221
60	0,8741	0,8684	0,8985
70	0,8659	0,8622	0,8920
80	0,8586	0,8533	0,8845
90	0,8526	0,8457	0,8794
100	0,8450	0,8369	0,8732
110	0,8378	0,8300	0,8662
120	0,8289	0,8241	0,8593

a. Hersteller: Fluka Chemie AG

b. Hersteller: Croda/Uniquema

## A.9 Kurvenfitparameter des Fließkurvenfits.

	Bingham		Casson		Herschel-Bulkey		Windhab	
	orig.	transf.	orig.	transf.	orig.	transf.	orig.	transf.
$R^2$	0,8770	0,9447	0,8061	0,9150	0,5706	0,5483	0,6347	0,6073
$Q^2$	0,6626	0,8719	0,4594	0,7982	-0,1182	-0,0636	-0,0068	0,0013
Model-Validität	-0,2	-0,1205	0,0679	0,5023	0,7170	0,8662	0,4512	0,4924
Reproduzierbarkeit	0,9995	0,9990	0,9923	0,9793	0,7345	0,3872	0,9302	0,9107

## A.10 Zusammensetzung weitere AMZ-Pulvermischungen [EMM07].

Bezeichnung	ZrAl <sub>3</sub> in Gew.%	ZrSi <sub>2</sub> in Gew.%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.%	MgO in Gew.%	Aerosil OX50 in Gew.%
P01607ME	75,59	20,02	3,89	0,5	-
P01407ME I	75,88	20,13	3,91	1,0	-
P01407ME II	75,88	20,13	3,84	0,98	1,0
P01407ME III	74,45	19,45	3,78	0,96	2,5
P01407ME IV	71,43	18,95	3,68	0,94	5,0

## A.11 Abformparameter der Goceram.

Abformparameter	HG01607R	HG01N08N
Temperature in °C	80	90
ml/Motor Revolution in ml	3,52	3,52
Ramp Time Acceleration in ms	300	300
Ramp Time Retardation in ms	300	300
Max. Number of Revolutions	2000	2000
Flow 1-3 in ml/s	0	0
Flow 4 in ml/s	7 (Wandstrukturen) 3 (Pellets)	2
Acceleration Time 1-4	300	300
Flow Dwell 1-3 in ms	300	300
Pressure Dwell in ms	5000	5000
Pressure in bar	2 (Wandstrukturen) 1 (Pellets)	2
Pressure at 20mA on Gage in bar	60	60
Max. Manual Sequence in ml	200	200
Wait Manual Sequence in ms	3000	3000
Tool Holder Cylinder Wait Down in	3000	3000
Tool Holder Cylinder Wait Up in ms	2000	2000
Wait Next Cycle in ms	5000	5000
Pressure Amplification in kp	35	35
Max. Acceleration in ml/s <sup>2</sup>	1000	1000
Calibration distance	50	50

## A.12 Entbinderungsprogramme.

Programm I		Programm II		Programm III	
Temperatur in	Zeit in min	Temperatur	Zeit in min	Temperatur in	Zeit in min
20		20		20	
	130		260		160
150		150		180	
	360		750		1200
240		240		240	
	320		640		1040
400		400		500	
	10		10		10
400		400		500	
	96		76		96
20		20		20	

## A.13 Sinterprogramme.

Programm 56c ZS-Keramiken		Programm I AMZ-Keramiken		Programm II AMZ-Keramiken		Programm III AMZ-Keramiken		Programm 5 ZZS-Keramiken	
Temperatur in °C	Zeit in min	Temperatur in °C	Zeit in min	Temperatur in °C	Zeit in min	Temperatur in °C	Zeit in min	Temperatur in °C	Zeit in min
20		20		20		20		20	
	1060		56		56		56		110
550		300		300		300		350	
	2500		700		700		700		643
800		1000		1000		1000		800	
	60		45		55		55		60
800		1450		1500		1550		800	
	175		180		180		180		155
1575		1450		1500		1550		1575	
	240		143		148		153		360
1575		20		20		20		1575	
	155								155
20								20	

## A.14 Daten der lichtmikroskopischen Vermessung der Wandstrukturen.

in der xy-Ebene:

Zr/Si- Verhältnis	Feststoff- anteil	Abform- aggregat	Kalzination der Metalloxide	Abformgenauigkeit		Sinterschwindung		Form- und Dimensi- onstreue		
				absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	
0,641				-11,1 $\pm 25,8$	-0,5 $\pm 1,3$	-11,7 $\pm 45,0$	-0,6 $\pm 2,2$	-22,8 $\pm 34,0$	-1,1 $\pm 1,7$	
0,961	57,5			-8,4 $\pm 23,7$	-0,4 $\pm 1,2$	-56,3 $\pm 28,2$	-2,8 $\pm 1,4$	-64,7 $\pm 27,7$	-3,2 $\pm 1,4$	
		Laborinjektionsanlage		14,6 $\pm 17,2$	0,7 $\pm 0,9$	-36,1 $\pm 8,9$	-1,8 $\pm 0,4$	-50,7 $\pm 18,2$	-2,5 $\pm 0,9$	
	55,0		nein	36,0 $\pm 12,6$	1,8 $\pm 0,6$	-39,3 $\pm 14,7$	-1,9 $\pm 0,7$	-75,2 $\pm 23,3$	-3,7 $\pm 1,1$	
	52,5			-1,0 $\pm 12,6$	0,0 $\pm 0,6$	-99,8 $\pm 19,0$	-4,9 $\pm 0,9$	-98,9 $\pm 20,6$	-4,9 $\pm 1,0$	
0,800					-39,6 $\pm 104,7$	-2,0 $\pm 5,2$	-3,2 $\pm 104,0$	-0,2 $\pm 6,2$	36,4 $\pm 11,5$	2,1 $\pm 0,6$
	60,0			23,6 $\pm 9,8$	1,2 $\pm 0,5$	-22,1 $\pm 8,5$	-1,1 $\pm 0,4$	1,5 $\pm 13,5$	0,1 $\pm 0,7$	
		GOCERAM	ja	-61,0 $\pm 105,0$	-3,0 $\pm 5,2$	43,0 $\pm 107,7$	2,5 $\pm 6,2$	-17,9 $\pm 64,7$	-0,9 $\pm 3,2$	
	61,3				-39,4 $\pm 8,8$	-2,0 $\pm 0,4$	-69,6 $\pm 15,4$	-3,5 $\pm 0,7$	-109,0 $\pm 13,8$	-5,4 $\pm 0,7$
	60,0		nein							

in der z-Ebene:

Zr/Si- Verhältnis	Feststoff- anteil	Abform- aggregat	Kalzination der Metalloxide	Abformgenauigkeit		Sinterschwindung		Form- und Dimensi- onstreue	
				absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %
0,641				7,4 $\pm 51,5$	0,7 $\pm 4,7$	-24,7 $\pm 54,0$	-2,1 $\pm 4,7$	-17,3 $\pm 54,3$	-1,6 $\pm 4,9$
0,961	57,5			7,0 $\pm 59,1$	0,6 $\pm 5,3$	-93,3 $\pm 57,9$	-8,2 $\pm 5,0$	-86,3 $\pm 52,0$	-7,8 $\pm 4,7$
		Laborinjektionsanlage	nein	11,4 $\pm 25,2$	1,0 $\pm 2,3$	9,9 $\pm 49,6$	0,9 $\pm 4,5$	-1,5 $\pm 65,1$	-0,2 $\pm 5,9$
	55,0			10,8 $\pm 17,4$	1,0 $\pm 1,6$	-8,4 $\pm 55,8$	-0,8 $\pm 5,0$	-19,2 $\pm 65,7$	-1,7 $\pm 5,9$
	52,5			25,8 $\pm 16,2$	2,3 $\pm 1,5$	-56,9 $\pm 47,4$	-5,1 $\pm 4,2$	-82,7 $\pm 54,9$	-7,3 $\pm 4,9$
0,800	60,0			15,5 $\pm 14,7$	1,4 $\pm 1,3$	-2,4 $\pm 77,6$	-0,2 $\pm 6,9$	-17,9 $\pm 84,4$	-1,6 $\pm 7,6$
		GOCERAM	ja	1,7 $\pm 28,3$	0,2 $\pm 2,5$	-16,3 $\pm 47,2$	-1,5 $\pm 4,3$	-14,6 $\pm 69,1$	-1,3 $\pm 6,2$
	61,3			27,7 $\pm 94,0$	2,5 $\pm 8,6$	-38,0 $\pm 128,4$	-2,8 $\pm 9,7$	-10,3 $\pm 72,5$	-0,9 $\pm 6,5$
	60,0			16,1 $\pm 76,3$	1,4 $\pm 6,8$	-77,5 $\pm 133,7$	-6,3 $\pm 12,1$	-61,4 $\pm 174,3$	-5,6 $\pm 14,8$

in der xyz:

Zr/Si- Verhältnis	Feststoff- anteil	Abform- aggregat	Kalzination der Metalloxide	Abformgenauigkeit		Sinterschwindung		Form- und Dimensi- onstreue	
				absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %	absolut in $\mu\text{m}$	relativ in %
0,641				-1,8 $\pm 40,8$	0,1 $\pm 3,4$	-18,2 $\pm 48,8$	-1,3 $\pm 3,6$	-20,0 $\pm 44,2$	-1,3 3,6
0,961	57,5			-0,7 $\pm 44,5$	-0,1 $\pm 3,8$	-74,8 $\pm 48,2$	-5,5 $\pm 4,5$	-75,5 $\pm 42,0$	-5,5 $\pm 4,7$
		Laborinjektionsanlage	nein	13,0 $\pm 21,1$	0,9 $\pm 1,7$	-13,1 $\pm 42,9$	-0,4 $\pm 3,3$	-26,1 $\pm 52,2$	-1,3 $\pm 4,3$
	55,0			23,4 $\pm 19,6$	1,4 $\pm 1,2$	-23,8 $\pm 49,0$	-1,3 $\pm 3,6$	-47,2 $\pm 50,5$	-2,7 $\pm 4,2$
	52,5			12,4 $\pm 19,7$	1,1 $\pm 1,6$	-78,3 $\pm 36,1$	-5,0 $\pm 3,2$	-90,8 $\pm 46,0$	-6,1 $\pm 3,5$
0,800	60,0			-12,0 $\pm 78,0$	-0,3 $\pm 4,1$	-2,8 $\pm 93,6$	-0,2 $\pm 6,7$	9,2 $\pm 58,6$	0,3 $\pm 5,3$
		GOCERAM	ja	12,7 $\pm 23,5$	0,7 $\pm 1,9$	-19,2 $\pm 33,1$	-1,3 $\pm 3,0$	-6,5 $\pm 49,1$	-0,6 $\pm 4,4$
	61,3			-16,6 $\pm 107,1$	-0,2 $\pm 7,5$	2,5 $\pm 122,6$	-0,2 $\pm 8,4$	-14,1 $\pm 67,0$	-0,9 $\pm 5,0$
	60,0			-11,7 $\pm 60,0$	-1,9 $\pm 5,0$	-73,5 $\pm 95,8$	-4,9 $\pm 8,4$	-85,2 $\pm 120,4$	-5,5 $\pm 10,3$

A.15

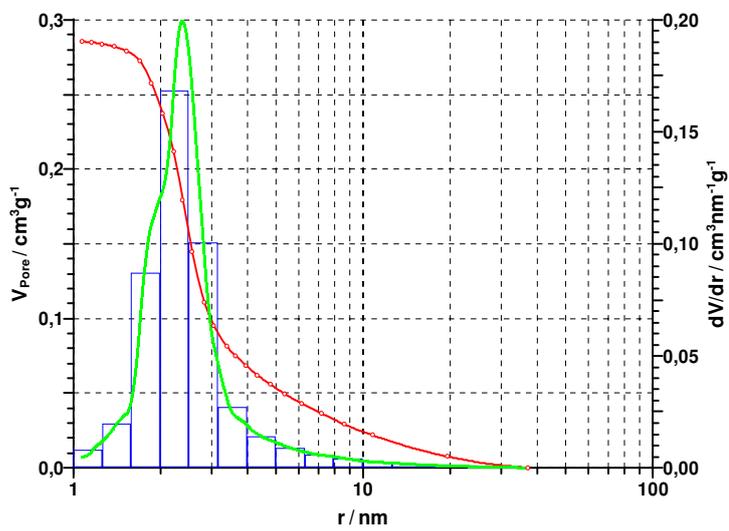
**Mesopores (B.J.H.)**

Abbildung 8.1:  
Bestimmung der  
Mesoporosität des  $\gamma$ -  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Hilfe der  
 $\text{N}_2$ - Sorption<sup>a</sup>.

a. Messung bei Fa. Porotec vom 23.06.2009

A.16.

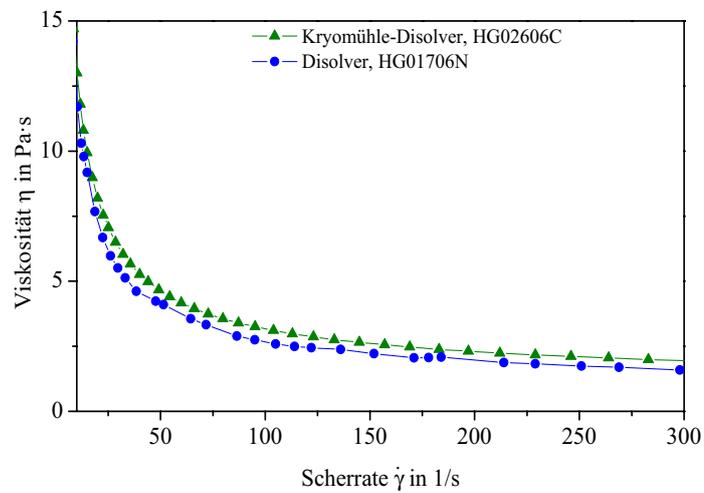


Abbildung 8.2: Vergleich der Viskositätskurven zweier thermoplastischer Massen in Siliplast LP65 in Abhängigkeit der Aubereitungsaggregate ( $T_{\text{mess}} = 85 \text{ °C}$ ).

A.17

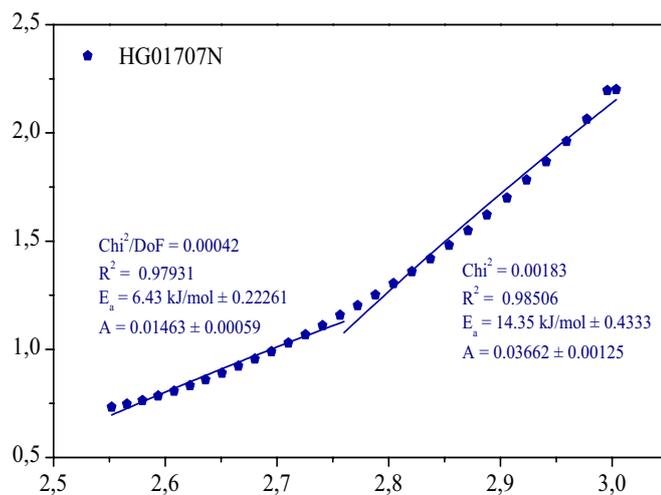


Abbildung 8.3: Nichtlinearer Kurvenfit der temperaturabhängigen Messung der dynamischen Viskosität bei Scherrate 100/s der Zusammensetzung HG01707N zur Modellierung der Fließaktivierungsenergie. Aufgrund des Kurvenverlaufes wurde hier, wie auch an andere Stelle, die Kurve zweifach gefittet.

A.18

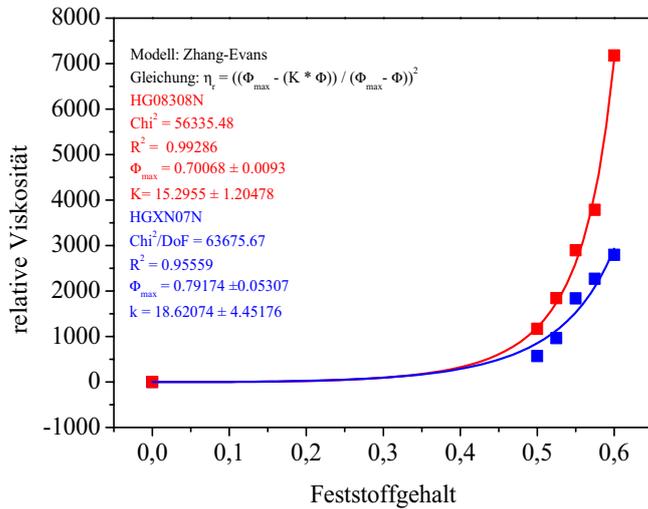


Abbildung 8.4: Kurvenfit des kritischen Feststoffgehalts für die Feststoffreihen nach unterschiedlichen Aubereitungsmethoden nach Zhang-Evens.

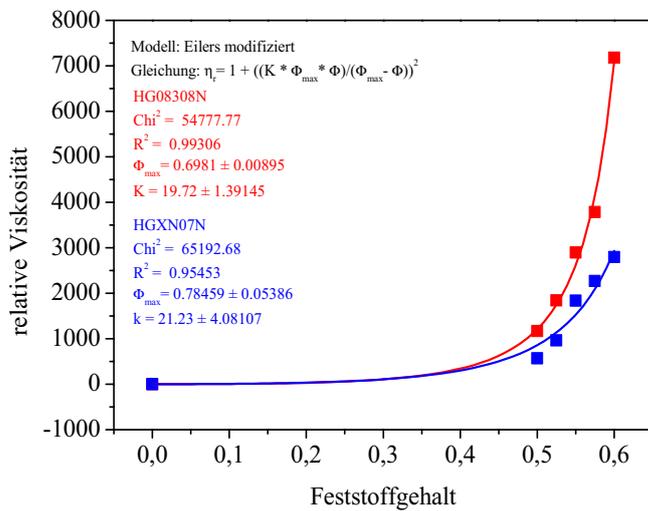


Abbildung 8.5: Kurvenfit des kritischen Feststoffgehalts für die Feststoffreihen nach unterschiedlichen Aubereitungsmethoden nach der modifizierten Eilers-Gleichung.

A.19.

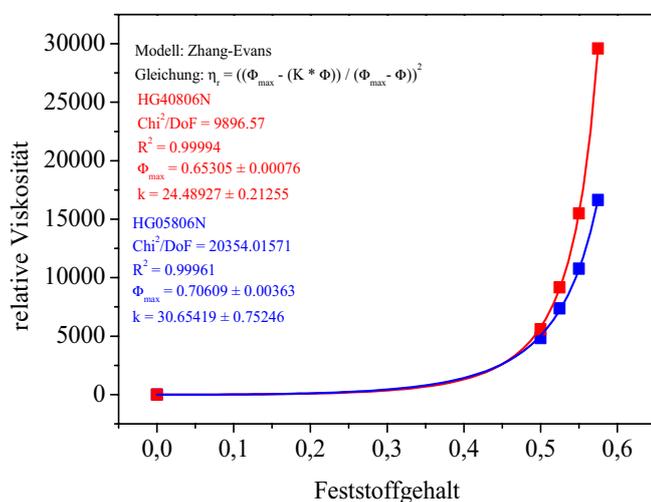


Abbildung 8.6: Kurvenfit des kritischen Feststoffgehalts für die Feststoffreihen mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen nach Zhang-Evans.

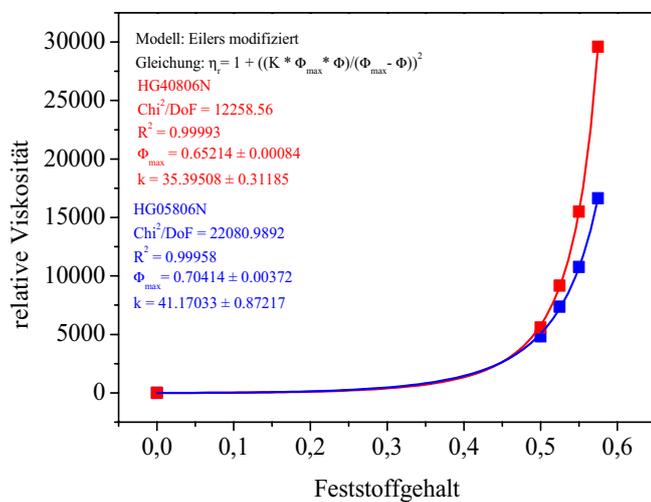


Abbildung 8.7: Kurvenfit des kritischen Feststoffgehalts für die Feststoffreihen mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen nach der modifizierten Eilers-Gleichung.

A.20

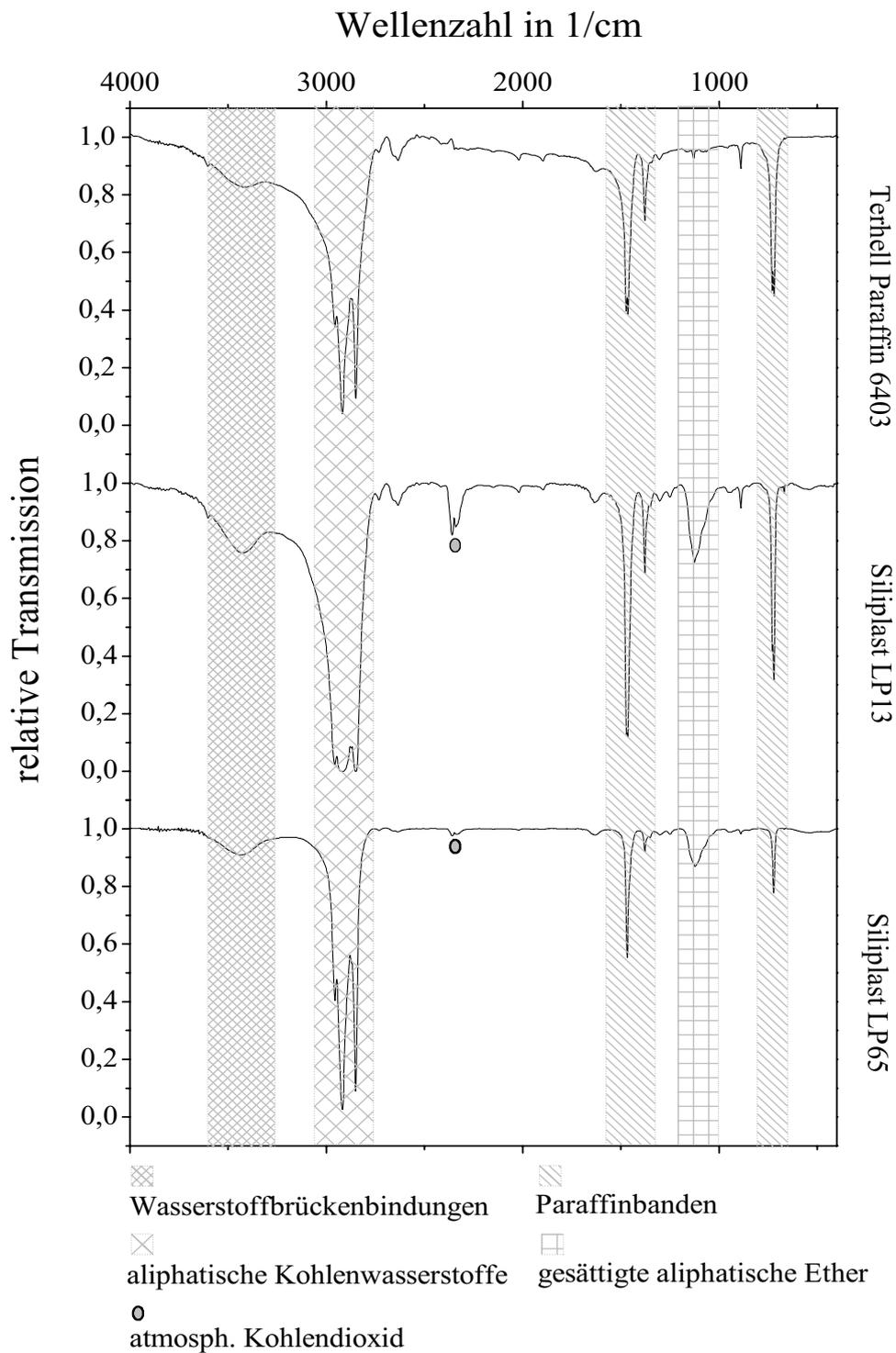
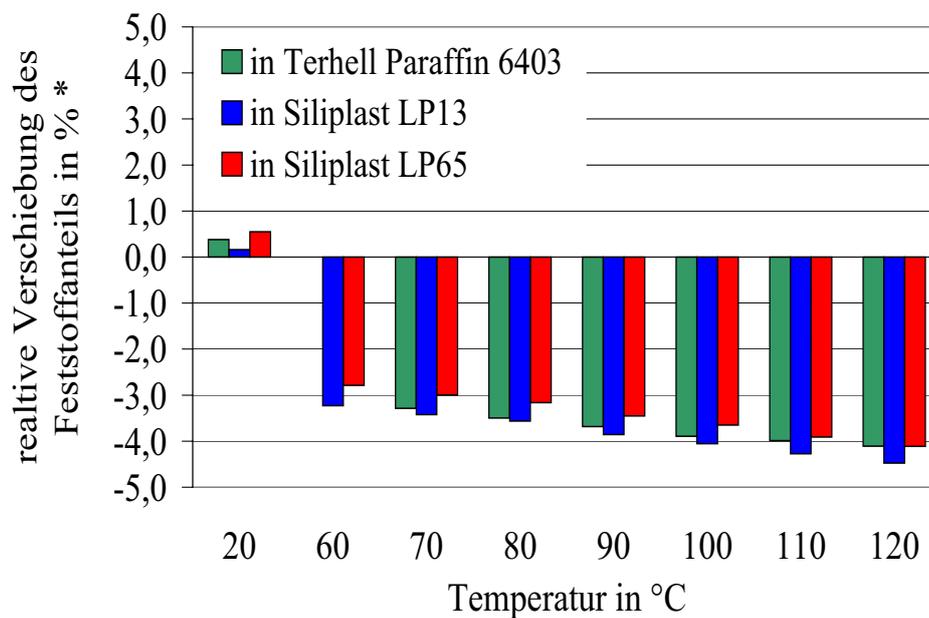


Abbildung 8.8: FT-IR-Spektren der verwendeten Bindemittel Terhell Paraffin 6403, Siliplast LP13 und Siliplast LP65.

A.21 .



\*Grundlage ist eine Heißgießmasse mit 60 Vol.% Pulveranteil unter der Annahme einer Bindemitteldichte laut Herstellerangabe von 0,90 g/cm<sup>3</sup>.

Abbildung 8.9: Temperaturabhängige Verschiebung des Feststoffanteils in % in Abhängigkeit des Bindemittels.

A.22

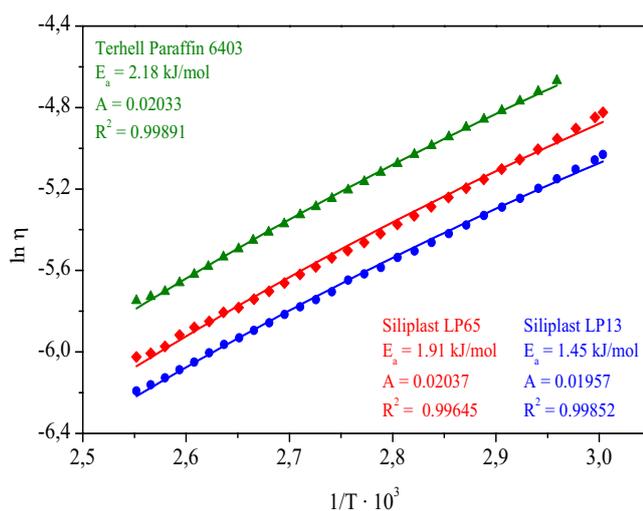


Abbildung 8.10: Fließaktivierungsenergie der Bindemittel.

## A.23

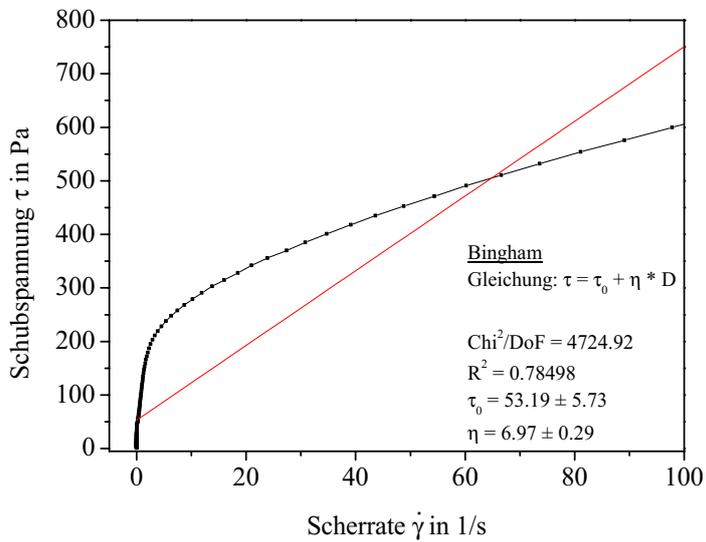


Abbildung 8.11: Kurvenfit der Schubspannungskurve zur Evaluierung der Fließgrenze HG18107N (PP25, 100°C) nach Bingham.

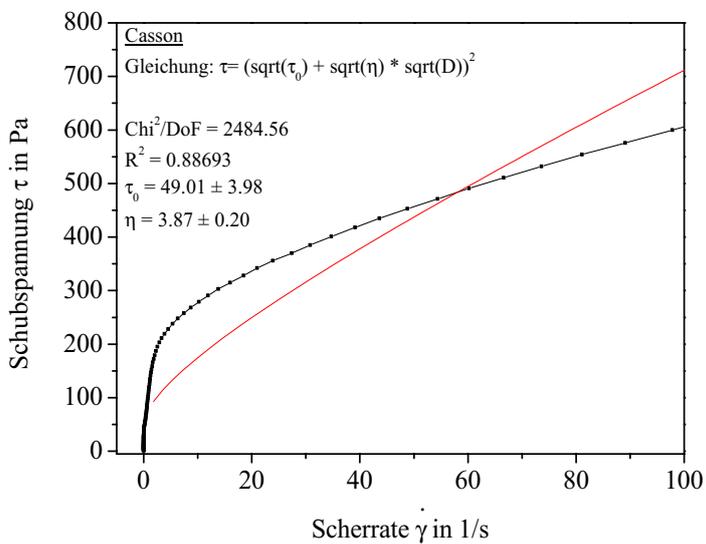


Abbildung 8.12: Kurvenfit der Schubspannungskurve zur Evaluierung der Fließgrenze HG18107N (PP25, 100°C) nach Casson.

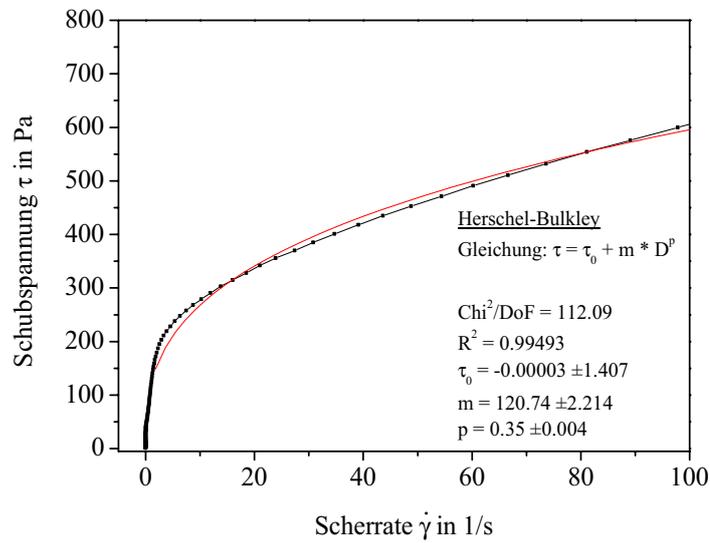


Abbildung 8.13: Kurvenfit der Schubspannungskurve zur Evaluierung der Fließgrenze HG18107N (PP25, 100°C) nach Herschel-Bulkey.

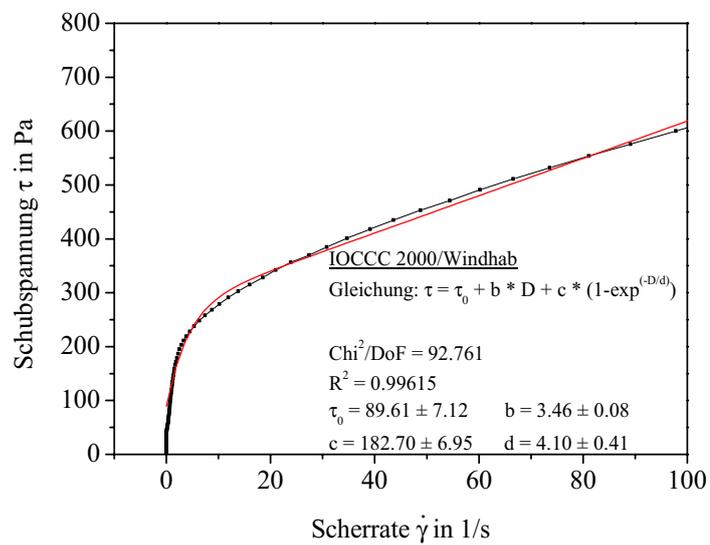


Abbildung 8.14: Kurvenfit der Schubspannungskurve zur Evaluierung der Fließgrenze HG18107N (PP25, 100°C) nach IOCCC200/Windhab.

A.24

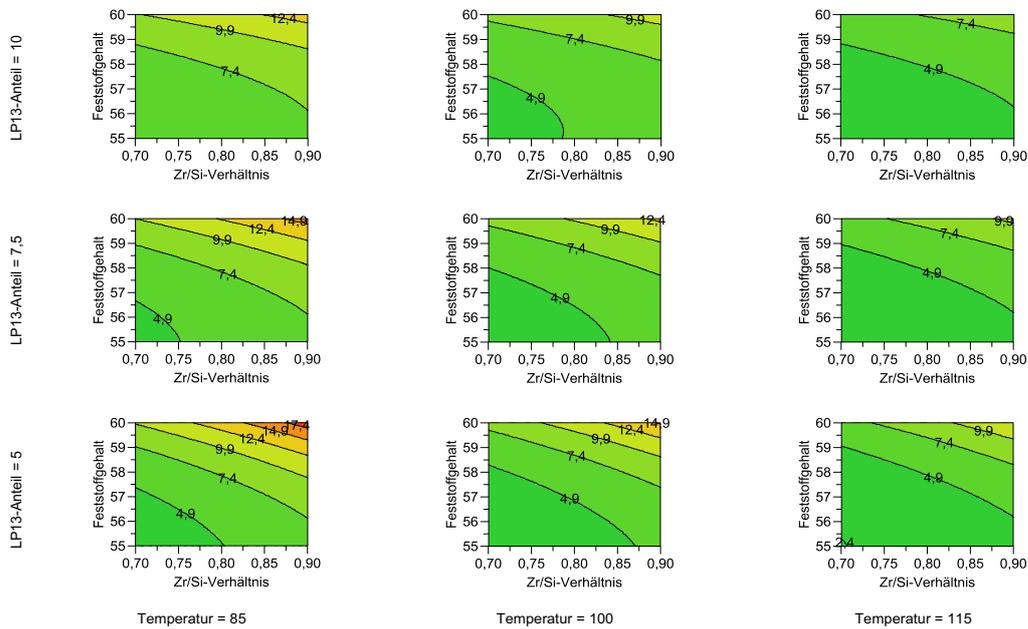


Abbildung 8.15: Verlauf der Zielgröße „Viskosität“ in Abhängigkeit der gewählten Einflussfaktoren des statistischen Versuchsplans.

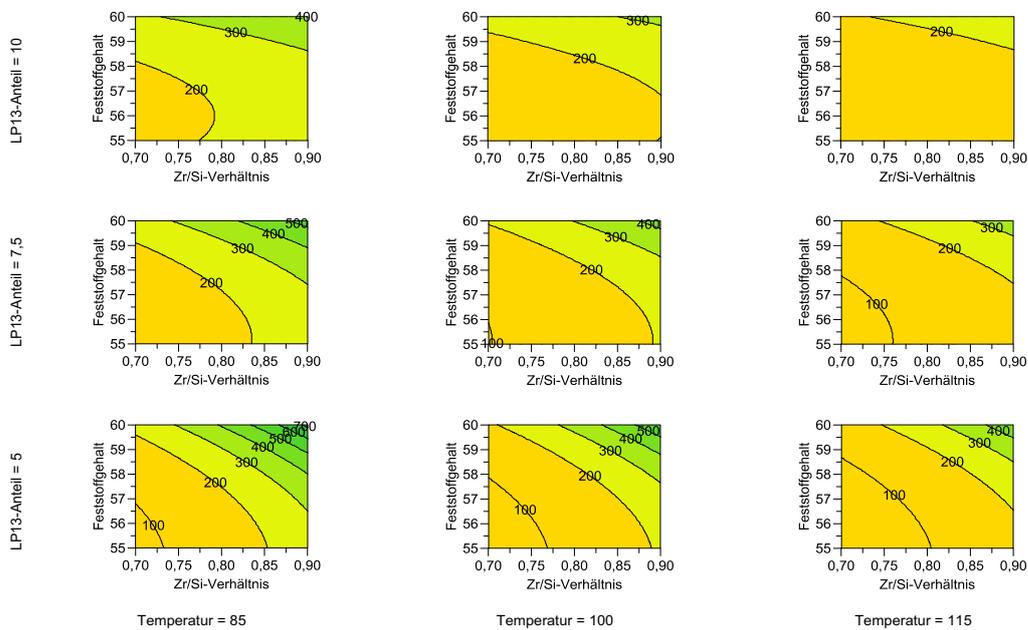


Abbildung 8.16: Verlauf der Zielgröße „Fließgrenze“ in Abhängigkeit der gewählten Einflussfaktoren des statistischen Versuchsplans.

## A.25

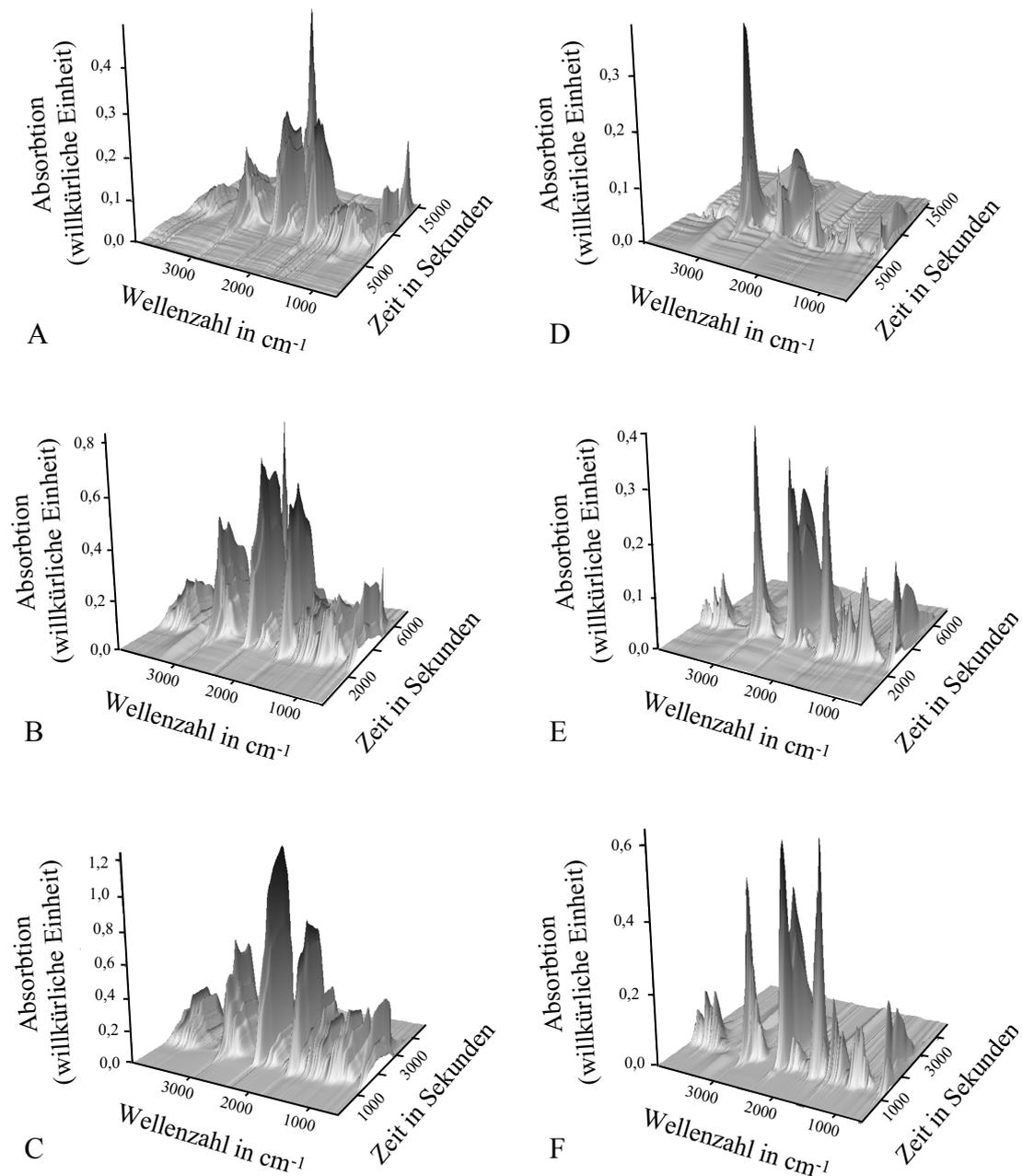
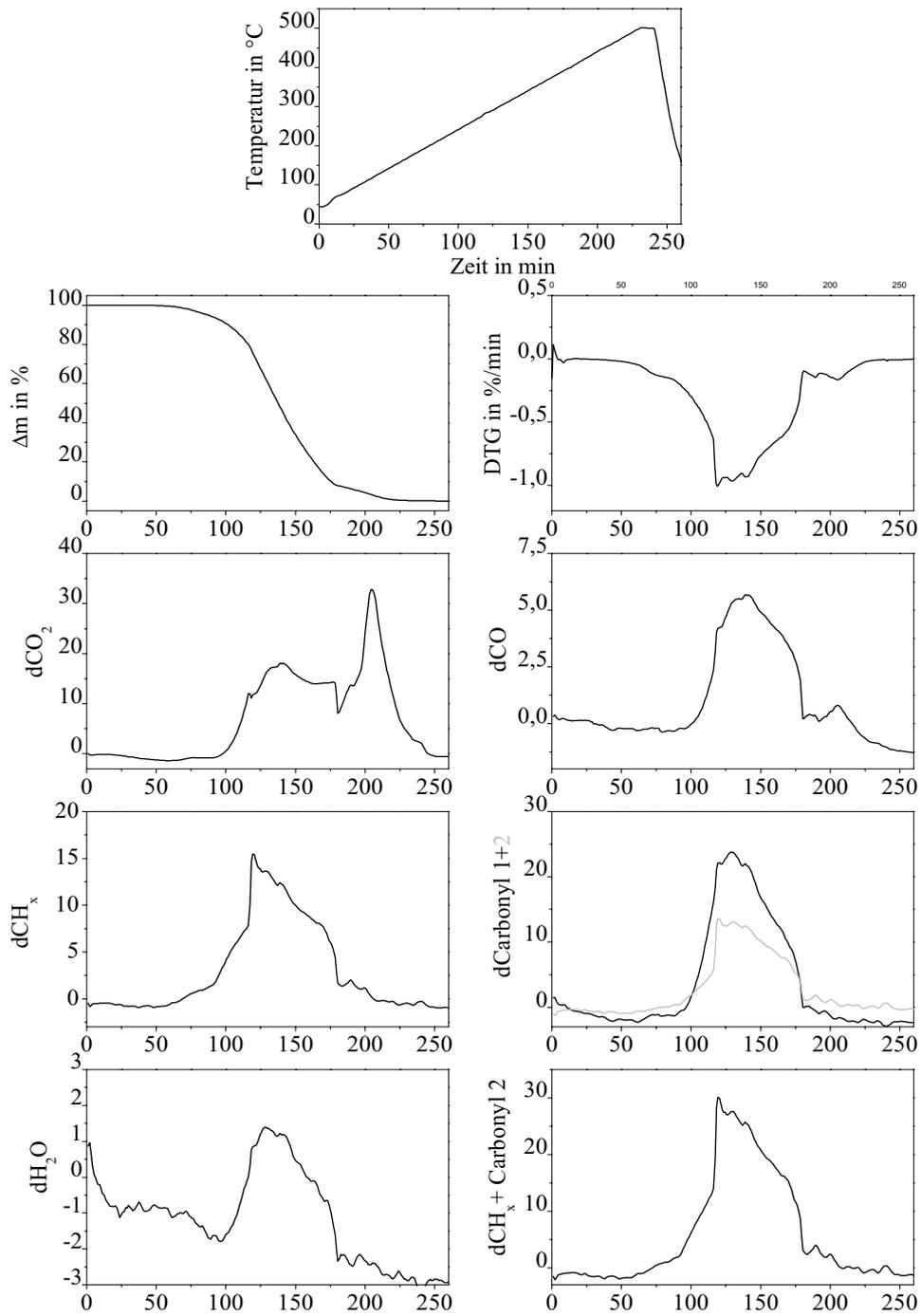


Abbildung 8.17: TGA-FT-IR Spektren und extrahierte Spuren der heizratenabhängigen thermischen Zersetzung des Bindemittels und der thermoplastischen Massen. A-C = Zersetzung der reinen Bindemittelmischung, D-F = Zersetzung der selben Bindemittelmischung bei Pyrolyse aus einer Masse mit 57,5 Vol.% Feststoff. A+D: 2 K/min, B+E: 5 K/min, C+F: 10 K/min.



Bindemittelmischung, 2K/min

Abbildung 8.18: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der Bindemittelmischung (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65) bei 2 K/min.

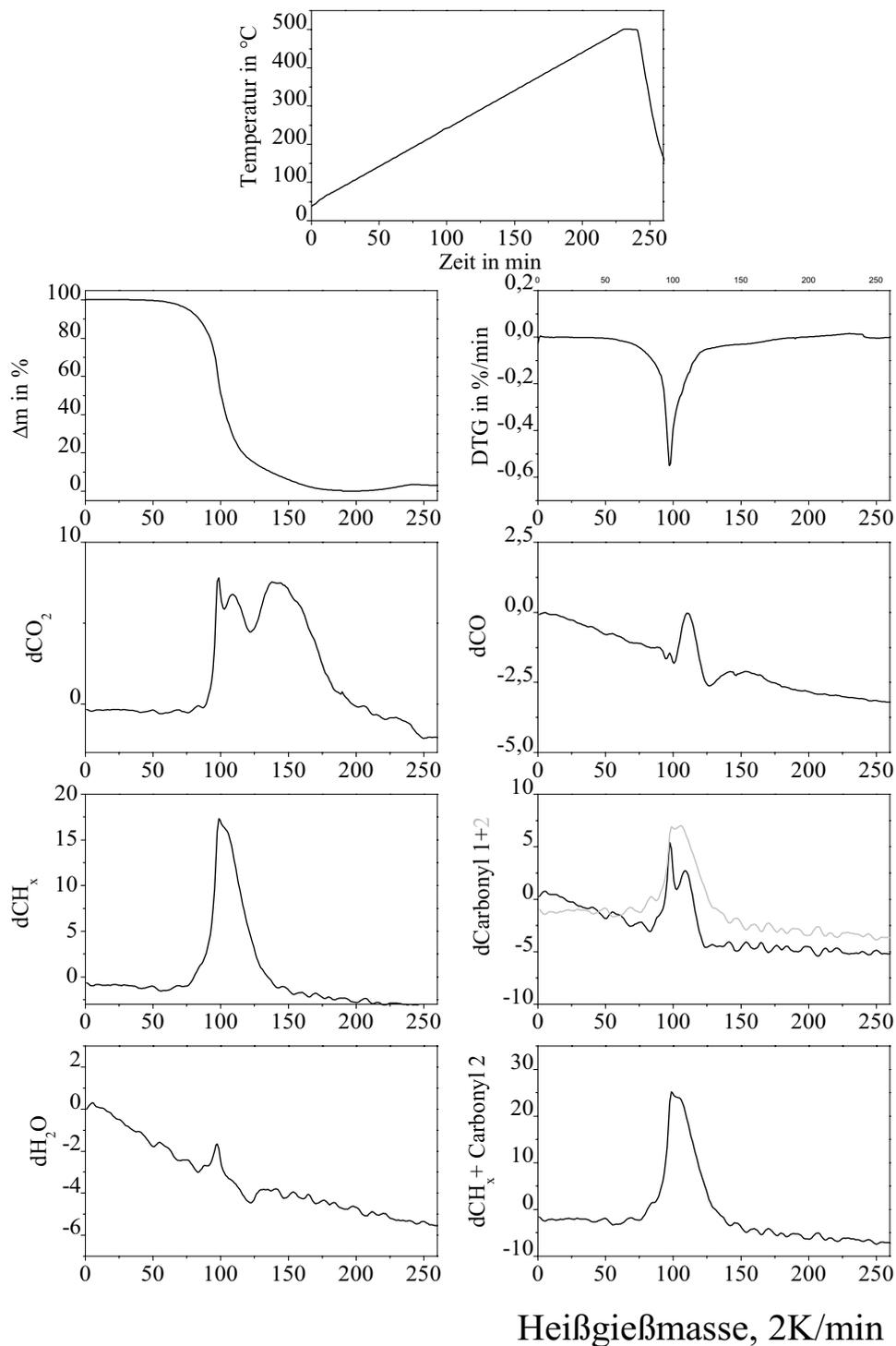


Abbildung 8.19: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 57,5 Vol.%) bei 2 K/min.

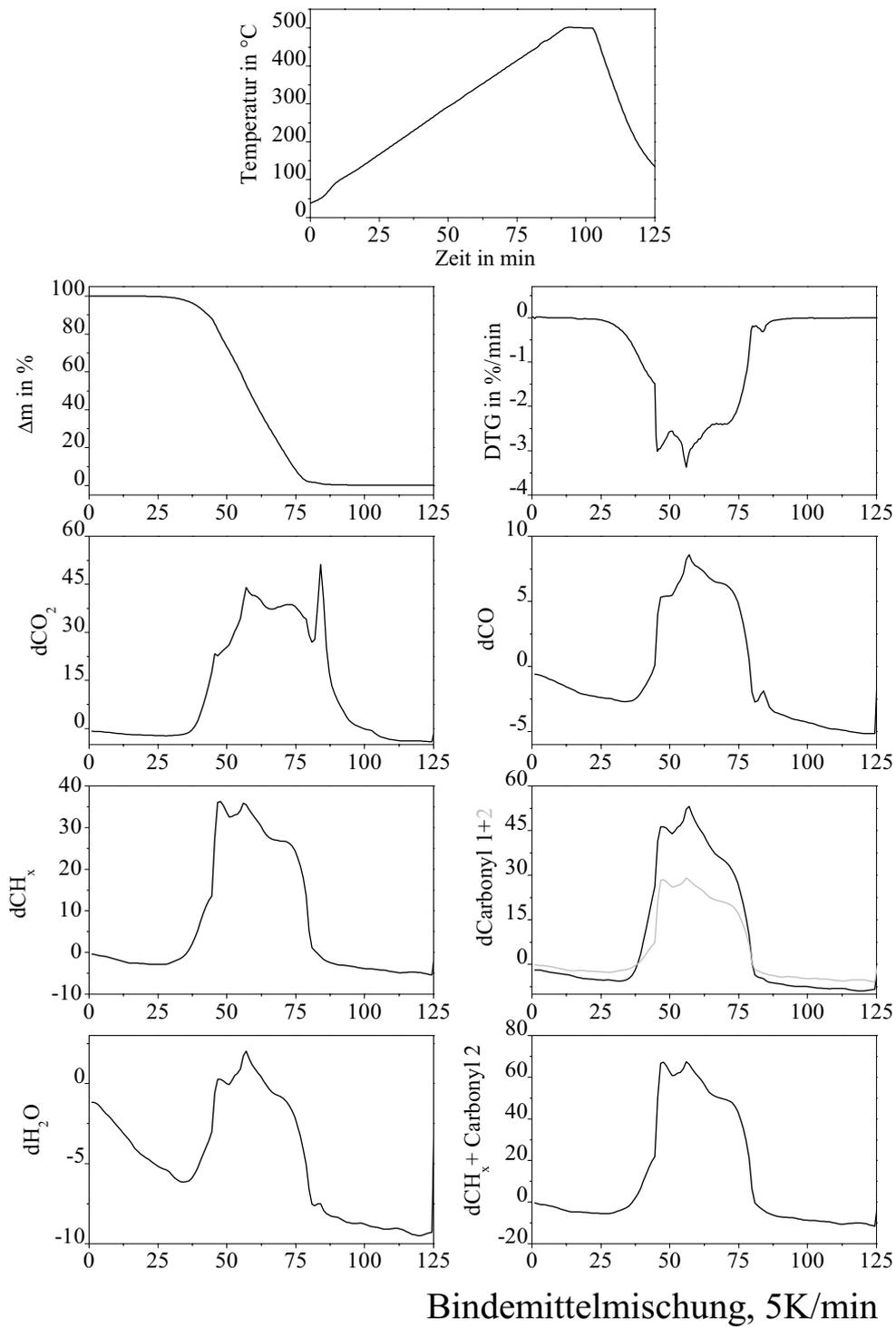


Abbildung 8.20: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der Bindemittelmischung (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65) bei 5 K/min.

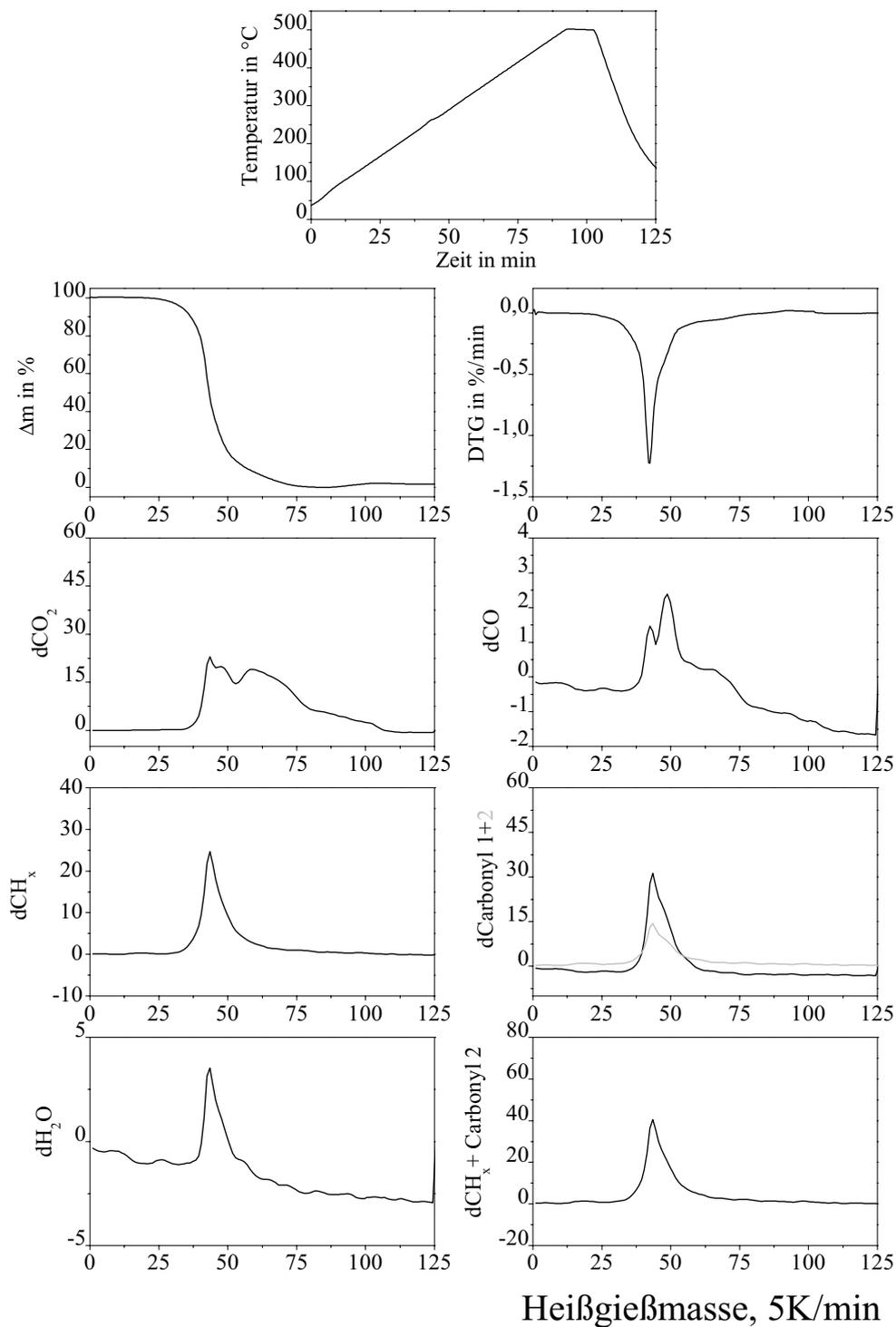
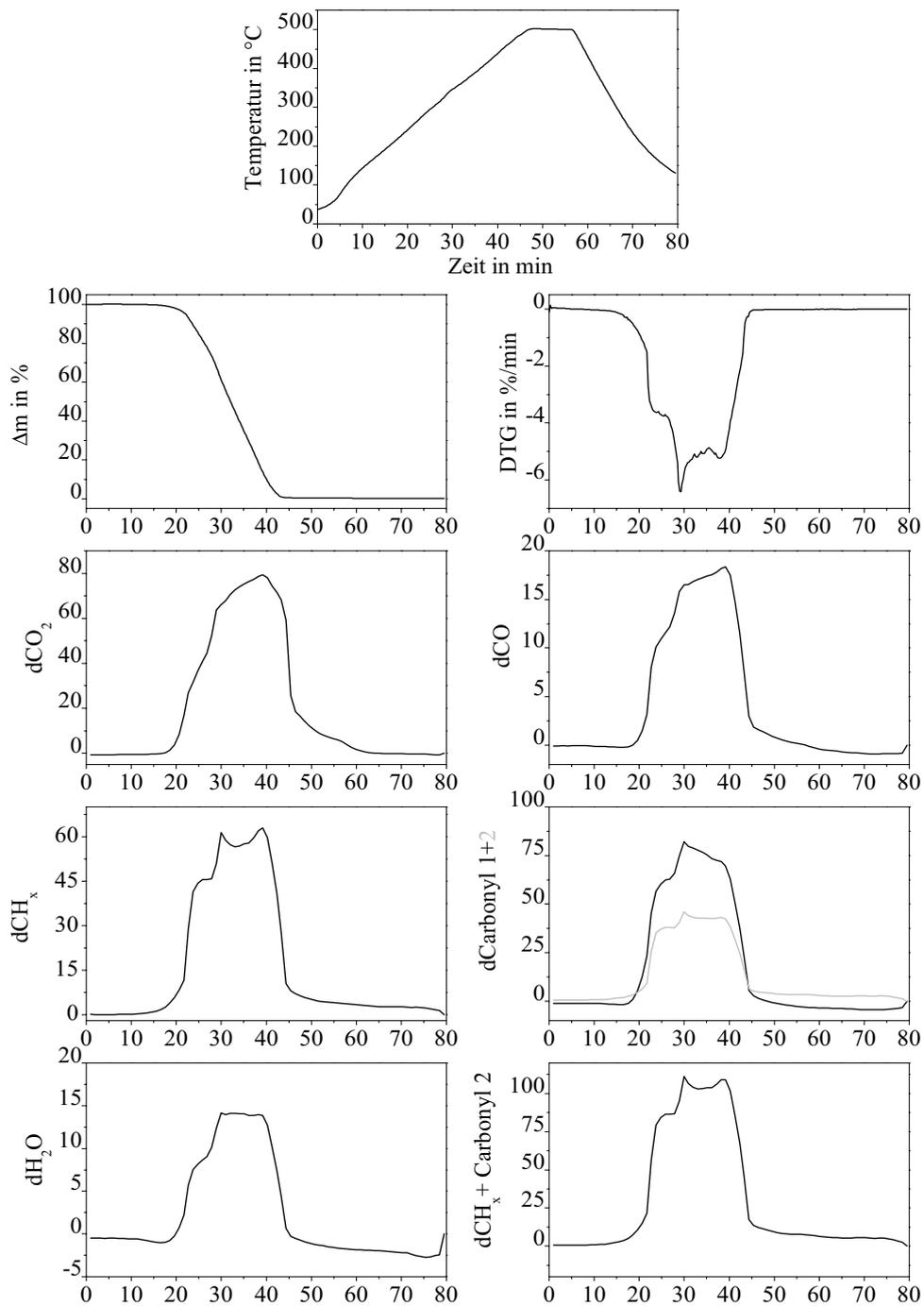


Abbildung 8.21: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 57,5 Vol.%) bei 5 K/min.



### Bindemittelmischung, 10K/min

Abbildung 8.22: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der Bindemittelmischung (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65) bei 10 K/min.

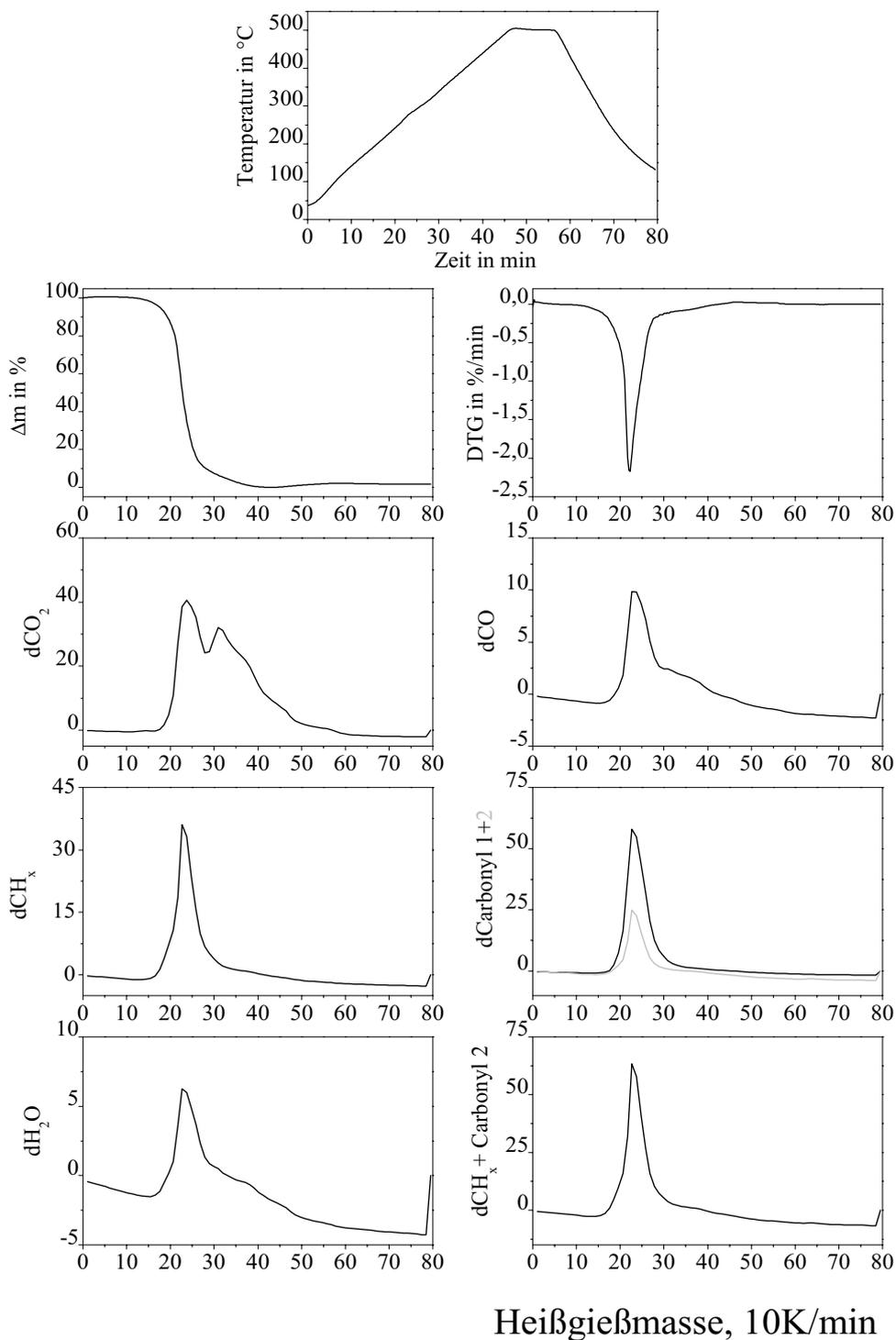
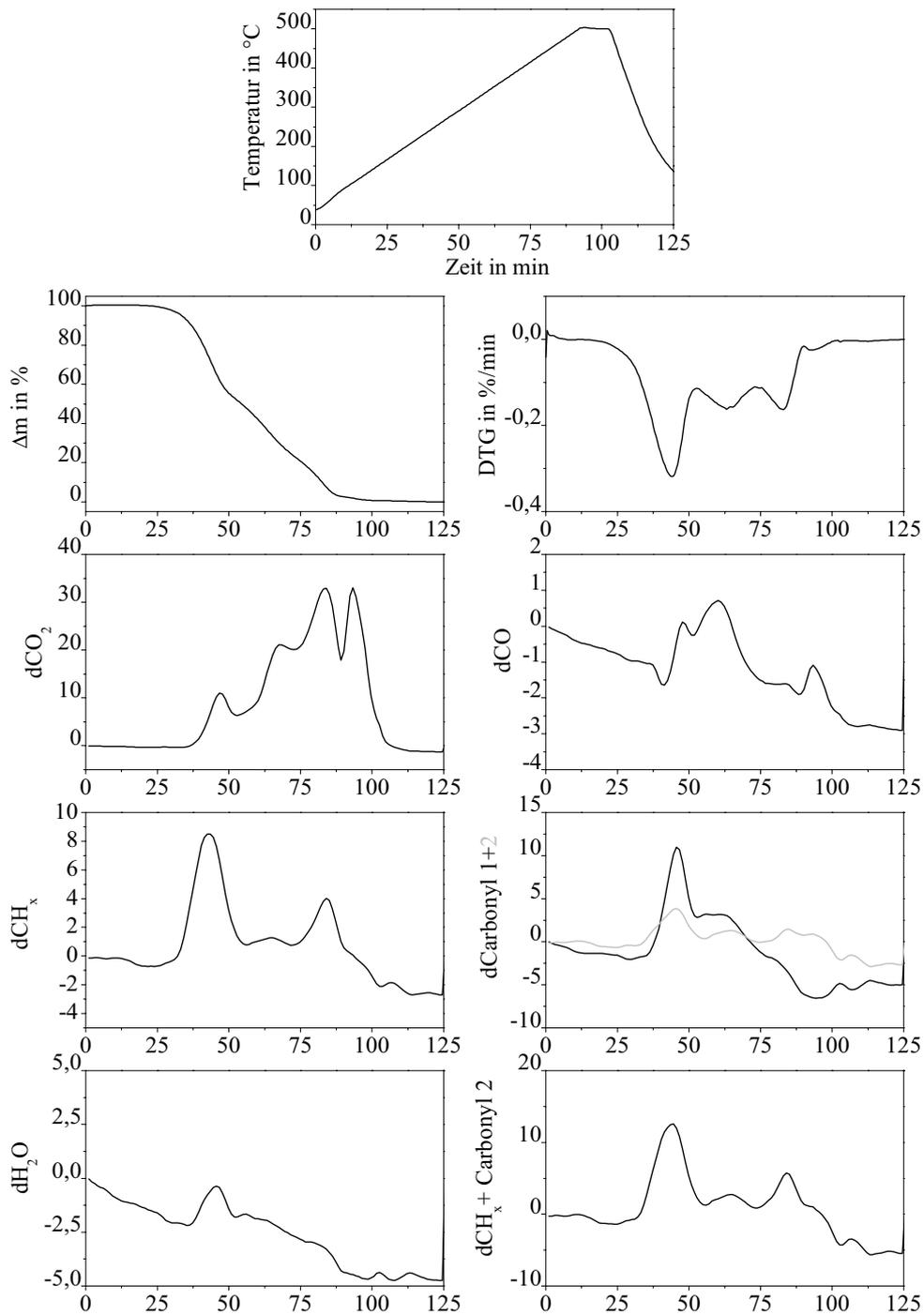


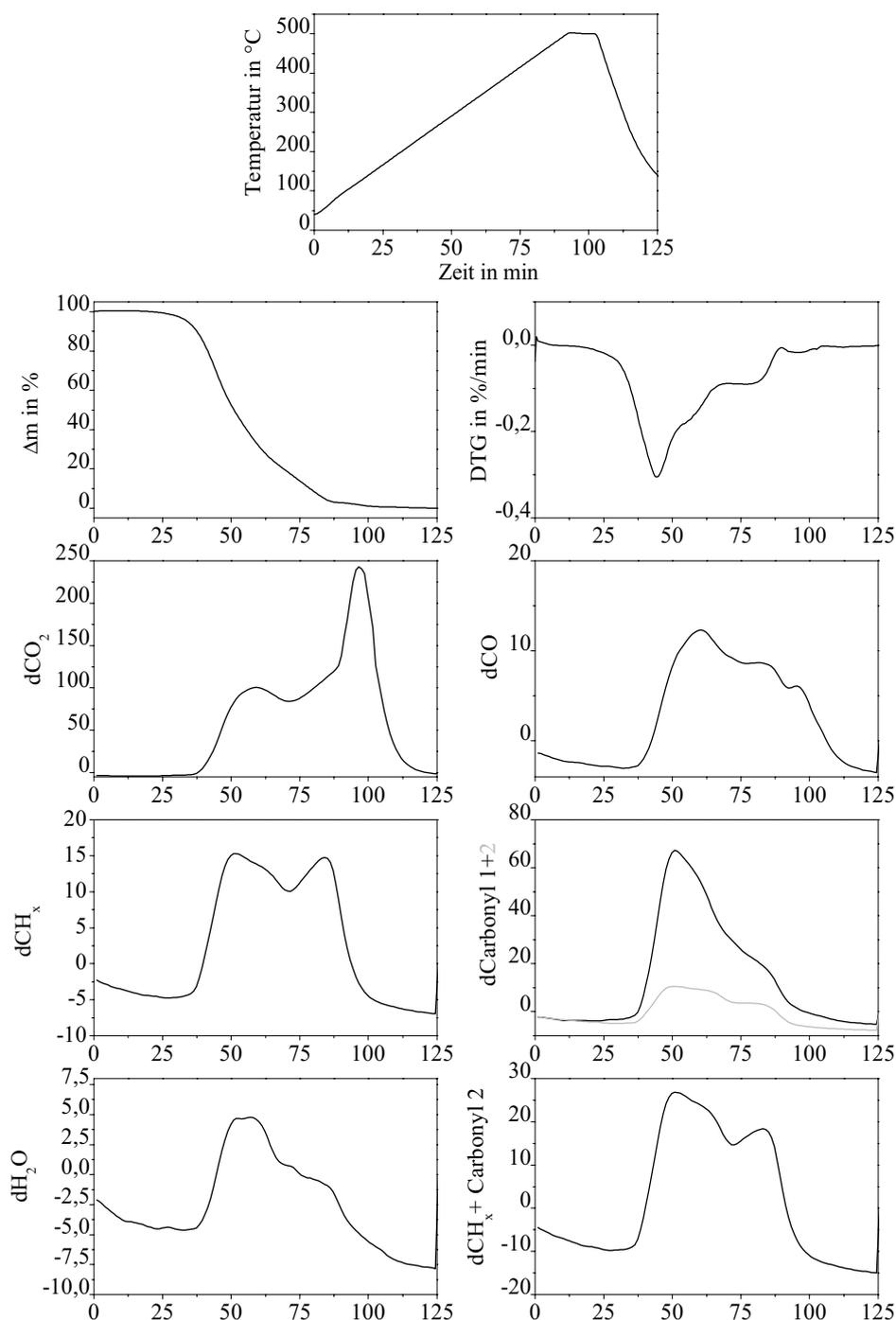
Abbildung 8.23: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse (7,5 Gew.% Siliplast LP13 in Siliplast LP65, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 57,5 Vol.%) bei 10 K/min.

A.26 .



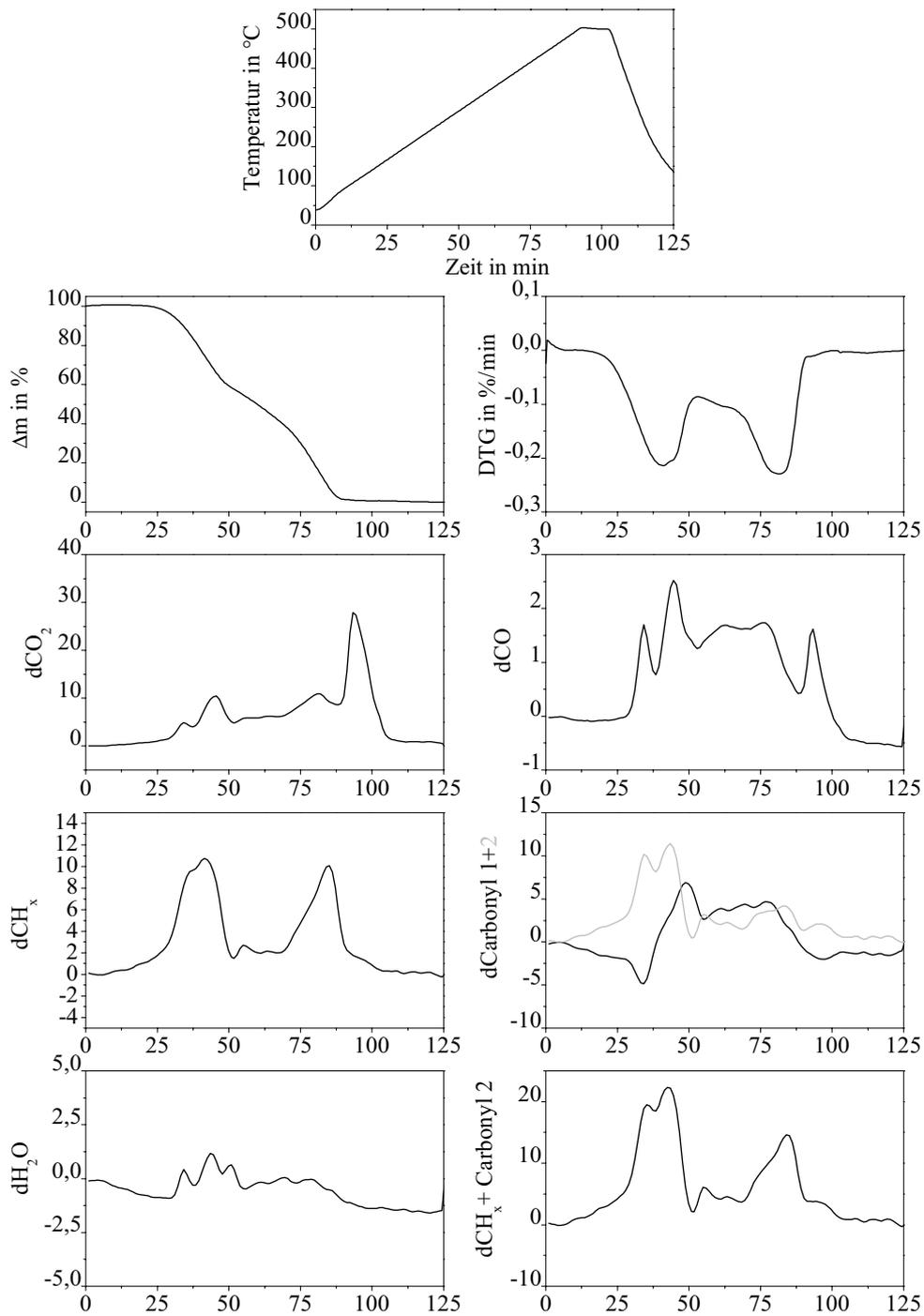
silanisertes Pulver in Siliplast LP13, 5K/min

Abbildung 8.24: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse (silanisertes Pulver, Siliplast LP13, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 60,0Vol.%) bei 5 K/min.



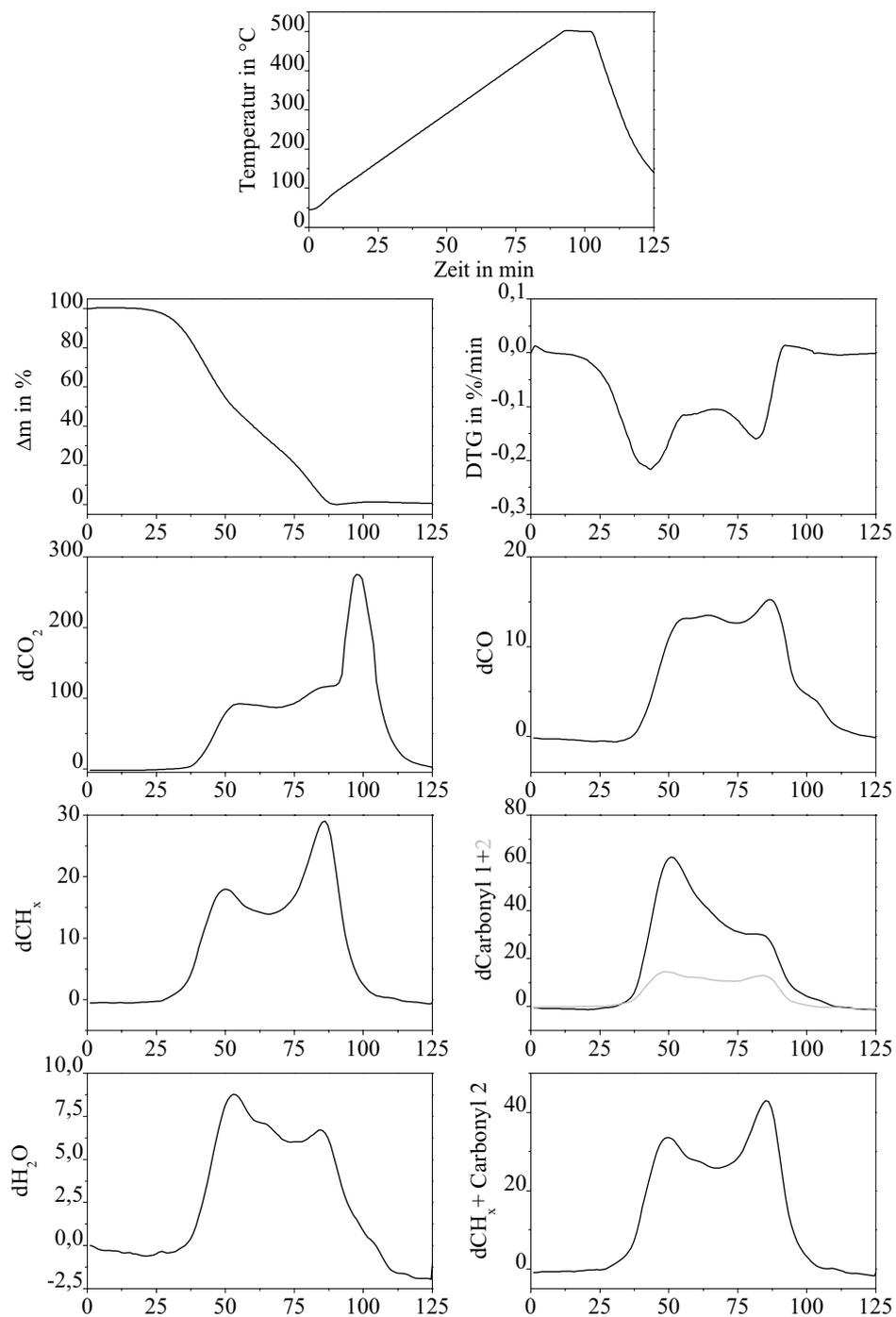
### silanisiertes Pulver in Siliplast LP13, 15 s in Toluol, 5K/min

Abbildung 8.25: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse nach chemischer Entbinderung für 15s in Toluol (silanisiertes Pulver, Siliplast LP13, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 60,0Vol.%) bei 5 K/min.



silanisertes Pulver in Siliplast LP65, 5K/min

Abbildung 8.26: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse (silanisertes Pulver, Siliplast LP65, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 60,0 Vol.%) bei 5 K/min.



silanisiertes Pulver in Siliplast LP65, 15 s in Toluol, 5K/min

Abbildung 8.27: Extrahierte Spuren der TGA/FT-IR-Kopplung der thermoplastische Massenpyrolyse nach chemischer Entbinderung für 15s in Toluol (silanisiertes Pulver, Siliplast LP65, Zr/Si-Verhältnis = 0,80, Feststoffgehalt = 60,0 Vol.%) bei 5 K/min.



# Literaturverzeichnis

- [CHA81] Chantikul P., Anstis G. R., Lawn B. R., Marshall D. B.: „A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, I: Direct crack measurements“, J. Am. Ceram. Soc., 64, 533-538, 1981
- [AUH02a] Auhorn M.: „Mechanische Eigenschaften urgeformter Mikroproben aus Au<sub>58</sub>Ag<sub>23</sub>Cu<sub>12</sub>Pd<sub>5</sub> und ZrO<sub>2</sub>“ Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Shaker Verlag, Aachen, 2002
- [AUH02b] Auhorn M.: „Quasi-static and cyclic testing of specimens with high aspect ratios produced by micro-casting and micro-powder-injection-moulding“, Microsystem Technologies, 8, 109- 112, 2002
- [AUH05] Auhorn M., Kasanická B., Beck T., Schulze V., Löhe D.: „Microstructure, Surface Topography and Mechanical Properties of molded ZrO<sub>2</sub> Microspecimens“, Part II: Special Replication Techniques, Automation and Properties, Weinheim [u.a.], Wiley-VCH, 555-578, 2005
- [BAR02] Bartelt G., Bauer W., Haußelt J.: „Hot moulding of ceramics micro parts“, Progr. Colloid. Polym. Sci., 121, 19-22, 2002
- [BAU01] Bauer W., Knitter R., Bartelt G., Risthaus P.: „Development of a Rapid Prototyping Process Chain (RPPC) for the fabrication of Ceramic Microcomponents“, Beitrag uRapid Mai 2001 in Amsterdam
- [BAU04] Bauer W., Piottter V.: „Pulverspritzgießen von keramischen Mikrobauteilen“, Keramische Zeitschrift (05), 292-297, 2004
- [BAU05a] Bauer W., Haußelt J., Merz L., Müller M., Örlygsson G., Rath S.: „Microceramic Injection Molding, Microengineering of Metals and Ceramics“, Part I: Design, Tooling and Injection Molding, Weinheim [u.a.], Wiley-VCH, 325-356, 2005
- [BAU05b] Bauer W.: „Ceramic Materials in Microsystems Technology“, Interceram 54, (3), 168-172, 2005
- [BIN02a] Binder J. R., Ray S., Klose E.: „Schwindungsfreie Keramiken im System Zr-Si-O“, in: J. Kriegesmann (Hrsg.), DKG- Technische Keramische Werkstoffe, HvB Verlag, 2002, Kapitel 3.6.4.4.
- [BIN02b] Binder J. R., Klose E.: „Entwicklung schwindungsfreier keramischer Werkstoffe durch Reaktionsbindungsverfahren im System Zr-Si-O“, Abschlussbericht für das „Hot Topics“ Projekt 03N8621, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III, April 2002

- [BLA93] Blackburn S., Böhm H.: „The influence of powder packing on paste extrusion behaviour“, Trans. IChemE, 71, 250-256, 1993
- [BLA08] Blackburn S., Wilson D. I.: „Shaping Ceramics by plastic processing“, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1341- 1351, 2008
- [BOE94] Böhm H., Blackburn S.: „Effect of mixing procedure on fine alumina paste extrusion“, Br. Ceram. Trans. J., 93, 169-177, 1994
- [BOH09] Bohn N.: „Optimierung des Bindemittelkonzeptes von thermoplastischen Massen für reaktionsgebundene Net shape Oxidkeramiken im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>“, Diplomarbeit SS2009, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
- [BRO59] Brodnyan J. G.: „The concentration dependence of newtonian viscosity of prolate ellipsoids“, Trans. Soc. Rheol., III, 61-68, 1959
- [CHA94] Chartier T., Ferrato M., Baumgard J. F.: „Supercritical Debinding“, in: Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transactions Volume 51, Hrsg.: Hausner H., Messing G.L., Hirano S., 327- 331, 1994
- [CHA95] Chartier T., Ferrato M., Baumgard J. F.: „Supercritical debinding of injection molded ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1787- 1792, 1995
- [CHO71] Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A.D.: „Rheology of concentrated suspensions“, J. Appl. Polym. Sci., 15, 2007- 2021, 1971
- [CHU01] Chung Y. H., Kato K., Otake N.: „Melt front surface and welding-defect generation in ceramic injection molding“, J. Mater. Proc. Tech., 111, 219-224, 2001
- [CLA89] Claussen N., Le T., Wu S.: „Low shrinkage reaction bonded alumina“, J. Eur. Ceram. Soc., 5, 29-35, 1989
- [DAK08] Dakskobler A., Kosmac T.: „Rheological properties of remeled paraffin-wax suspensions used for LPIM“, J. Eur. Ceram. Soc., article in press, available online 3. Januar 2009, 2009
- [DAN06] Danzer R.: „Some notes on the correlation between fracture and defect statistics: Are weibull statistics valid for very small specimens?“, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3043-3049, 2006
- [DER94] Derby B.: „Reaction Bonding of ceramics by Gas-Metal Reactions“, in: Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transactions Volume 51, Hrsg.: Hausner H., Messing G.L., Hirano S., 217-224, 1994
- [DIN66132] DIN 66132: „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption -Einpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dümgen-“, 1975
- [DIN66133] DIN 66133: „Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion“, 1993
- [DIN6872] DIN 6872: „Dentalkeramik“, 1999

- [DIN725-5] DIN725-5: „Hochleistungskeramik-Prüfung für keramische Pulver- Teil 5: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung“, 1996
- [DUC97] Ducker W. A., Luther E. P., Clarke D. R., Lange F. F.: „Effect of Zwitterionic Surfactants on Interparticle Forces, Rheology, and Particle Packing of Silicon Nitride Slurries“, J. Am. Ceram. Soc., 80, 575- 583, 1997
- [EIL41] Eilers H.: „Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration“, Kolloid-Zeitschrift, 97, 313-321, 1941
- [EIN06] Einstein A.: „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“, Ann. Phys., 17, 549-560, 1906
- [EMM07] Emmel M.: „Einfluss der thermoplastischen Formgebung auf die mechanischen Eigenschaften reaktionsgebundener Net shape Keramiken“, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, SS2007
- [ENG77] Engel W., Lange E., Müller N.: „Injection Molded and Duo Density Silicon Nitride“, Ceram. High Perform. Appl., 2, 527- 538, 1977
- [EPH07] <http://www.ephy-mess.de/deutsch/daten/tejd.htm> (Stand September 2007)
- [EVA08] Evans J. R. G.: „Seventy ways to make ceramics“, J. Eur. Ceram. Soc. 28, 2421-1432, 2008
- [FAN89] Fanelli A. J., Silver R. D., Frei W. S., Burlew J. V., Marsh G. B.: „New Aqueous Injection Molding Process for Ceramic Powders“, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1833-1836, 1989
- [FAR68] Farris R. J.: „Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data“, Trans. Soc. Rheol., 12:2, 281- 301, 1968
- [FER94] Ferrato M., Chartier T., Baumgard J. F., Coudamy G.: „Der Bindemittelabgang in keramischen Scherben“, cfi/Ber. DKG, 71, 8-12, 1994
- [FLE03] Fleischer J., Buchholz C., Weule H.: „Automation of the Powder-Injection-Moulding Process for Micromechanical Parts“, Ann. CIRP, 52, 419- 422, 2003
- [FUR28] Furnas C. C.: „The relations between specific volume, voids, and size composition in system of broken solids of mixed size“, Report of investigations No 2894, Department of Commerce, Bureau of Mines, 1928
- [GAI08] Gai G., Yang Y., Lin L., Zou X., Wu Y.: „Particle shape modification and related property improvements“, Pow. Tech., 183, 115-121, 2008
- [GER87] Germann R. M.: „Theory of thermal debinding“, Int. J. Pow. Met., 23, 237-245, 1987
- [GER92] Germann R. M., Bulger M.: „A Modell for densification by sintering of bimodal particle size distributions“, Int. J. Pow. Met., 28, 301- 311, 1992
- [GES05] Geßwein H.: „Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>“, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Dissertation, 2005

- [GES06a] Geßwein H., Binder J. R., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Fabrication of net-shape reaction-bonded oxide ceramics“, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 697-702, 2006
- [GES06b] Geßwein H., Binder J. R.: „Thermokinetic study of the oxidation of  $ZrAl_3$  powders“, Thermochemica Acta, 444, 6-12, 2006
- [GES06c] Geßwein H., Binder J. R., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Reaction-diffusion model for the reaction bonding of alumina-zirconia composites using the intermetallic compound  $ZrAl_3$ “, Thermochemica Acta, 451, 139-148, 2006
- [GES09] Geßwein H., Schlechtriemen N., Binder J. R., Haußelt J.: „Finite-difference model for the reaction sintering of oxide ceramics by direct oxidation of intermetallic powder compacts“, J. Therm. Anal. Cal., accepted 22.04.09
- [GRE99] Greil P.: „Near net shape manufacturing of ceramics“, Mater. Chem. Phys., 61, 64-68, 1999
- [GRE98] Greenwood R., Luckham P. F., Gregory T.: „Minimising the viscosity of concentrated suspensions by using bimodal particle size distributions“, Col. Surf. A, 144, 139-147, 1998
- [HAG91] Haggerty J. S.: „Reaction Sintering“, in: Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, 4, ASM International, 291- 295, 1991
- [HAN06] Hane C.: „Thermoplastische Formgebung der reaktionsgesinterten Zirkonkeramik für die dentale Anwendung“, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Studienarbeit SS2006
- [HAU67] Hausner H. H.: „Friction Conditions in a Mass of Metal Powder“, J. Powd. Met., 3, 7-13, 1967
- [HE99] He. D., Ekere N. N., Cai L.: „Computer simulation of random packing of unequal particles“, Phys. Rev. E., 60, 7098- 7104, 1999
- [HEN90] Hens K. F., Lee D., Lin S. T., German R. M.: „Injection Molding of powders into complex Shapes“, Proceedings 1990 Powder Metallurgy Conference Exhibition, C283-C298, 1990
- [HEN98] Hennige V. D.: „Verfahrens- und Werkstoffentwicklung zur Herstellung oxidischer Mikroformteile mit minimiertem Sinterschrumpf“, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Dissertation, 1998
- [HEN99] Hennige V. D., Haußelt J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Windmann T.: „Shrinkage-Free  $ZrSiO_4$ -Ceramics: Characterisation and Application“, J. Eur. Ceram. Soc., 19, 2901-2908, 1999
- [HES94] Hesse W., ter Maat J. H. H., Trübenbach P.: „Injection moulding and catalytic debinding of zirconia (Y-TZP) ceramics with a polyacetal based binder system“, in: Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transactions Volume 51, Hrsg.: Hausner H., Messing G.L., Hirano S., 309- 313, 1994
- [HEW07] Mündliche Mitteilung d. Fa. Hewid

- [HIM00] Himpel G., Leitner G., Lenk R.: „Verfahren zur Freisetzung organischer Additive aus keramischen Formkörpern und ihre Abfallprodukte“, Beitrag bei: Energiesparende und umweltentlastende Verfahren in der keramischen Fertigung, Fachausschuss Verfahrenstechnik der DKG, Bayreuth, Oktober 2000
- [HLA96] Hlavacek V., Puszynski J. A.: „Chemical engineering aspects of advanced ceramic materials“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 349-377, 1996
- [HOL94] Holz D., Röger M., Janssen R., Claussen N.: „Mechanical Properties of reaction-bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites“, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15, 651- 658, 1994
- [HOR90] Horn R. G.: „Surface Forces and their Action in Ceramic Materials“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1117-1135, 1990
- [HUN88] Hunt K. N., Evans J. R. G.: „The Influence of Mixing Route on the Properties of ceramic Moulding Blends“, *Br. Ceram. Trans. J.*, 87, 17-21, 1988
- [ICDD99] ICDD (International Center for Diffraction)- file, 1999, patterns: 46-1212, 39-1425, 80-966, 32-1499, 6-266
- [JAM72] James P. J.: „Fundamental Aspects of the Consolidation of Powders“, *Pow. Met. Int.*, 4, 193-198, 1972
- [JAN08] Jansen R., Scheppokatr S., Claussen N.: „Tailor-made ceramic-based components- Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 1369-1379, 2008
- [JAY79] Jayatilake A. S.: „Fracture of Engineering brittle Materials“, Applied Science Publishers LTD, Essex, England, 1979
- [JUS99] Justino J. G., de Resende L. M., Fredel M. C., Wendhausen P. A. P., da Chuna neto J. A. B., Ristow jr. K. W., Klein A. N.: „Powder injection molding: comparison of two debinding procedures based on solvent extraction“, *Mater. Sci. For.*, 299-300, 448- 456, 1999
- [KAR70] Karlsson K., Spring L.: „The Packing of irregular Particles“, *J. Mater. Sci.*, 5, 340-344, 1970
- [KIM09] Kim J.-S., Jiang K., Chang I. T.: „Net shape Alumina Microcomponents by Conversion of Al Powder“, *Adv. Eng. Mater.*, 11, 106-110, 2009
- [KIT81] Kitano T., Kataoka T., Shiota T.: „An emperical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers“, *Rheol. Acta*, 20, 207- 209, 2007
- [KLE87] Kleebe H.-J., Ziegler G.: „Nachsintern von reaktionsgebundenem Siliciumnitrid unter erhöhtem Stickstoff-Druck“, *Z. Werkstofftech.*, 18, 285- 297, 1987
- [KLE89] Kleebe H.-J., Ziegler G.: „Influence of Crystalline Secondary Phase on the Densification Behaviour of Reaction-Bonded Silicon Nitride During Postsintering under increased Nitrogen Pressure“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 2314-2317, 1989

- [KNI01] Knitter R., Bauer W., Göhring D., Haußelt J.: „Manufacturing of ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain“, *Adv. Eng. Mater.*, 3, 49-54, 2001
- [KNI03a] Knitter R., Bauer W.: „Ceramic microfabrication by rapid prototyping process chains“, *Sādhanā*, 28, 307-318, 2003
- [KNI03b] Knitter R., Bauer W., Göhring D.: „Microfabrication of ceramics by rapid prototyping process chains“, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, J. Mechanical Engineering Science*, 217, 41-51, 2003
- [KOS97] Kosmac T., Janssen R.: „Low pressure injection moulding of SiC platelet reinforced reaction bonded silicon nitride“, *J. Mater. Sci.*, 32, 469-474, 1997
- [KRI59] Krieger I. M., Dougherty T.J.: „A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres“, *Trans. Soc. Rheol.*, III, 137-152, 1959
- [KRI01] Kriegesmann J.: Vorlesungsskript Werkstoffkunde, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Gals und Keramik in Höhr-Grenzhausen, SS2001
- [KRI02] Kriegesmann J.: „Verfahrenstechnische Grundprinzipien für die Herstellung keramischer Werkstoffe“, J. Kriegesmann (Hrsg.), DKG- Technische Keramische Werkstoffe, HvB Verlag, Kapitel 3.1.0.0, 2002
- [KRI09] Krishnamurthy K., Lombardo S. J.: „Pressure distribution and defect formation in green ceramic bodies during supercritical extraction of binder“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 365- 370, 2009
- [KRU99] Krug S., Evans J. R. G., ter Maat J. H. H.: „Jetting and weld lines in ceramic injection moulding“, *Brit. Ceram. Trans.*, 98, 178-181, 1999
- [KRU01] Krug S., Evans J. R. G., ter Maat J. H. H.: „Transient effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2275-2283, 2001
- [KRU02] Krug S., Evans J. R. G., ter Maat J. H. H.: „Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 173-181, 2002
- [LEE09] Lee H. M., Huang C. Y., Wang C. J.: „Forming and sintering behaviours of commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with different particle size distribution and agglomerate“, *J. Mater. Proc. Tech.*, 209, 714- 722, 2009
- [LEN95a] Lenk R.: „Heißgießen von Keramik“, in: J. Kriegesmann (Edt.), DKG- Technische Keramische Werkstoffe, HvB Verlag, 1995, Kapitel 3.4.8.1
- [LEN95b] Lenk R.: „Heißgießen- ein interessantes Formgebungsverfahren“, *cfi/Ber. DKG*, 10, 640-642, 1995
- [LEN00] Lenk R., Krivoshchepov A. Ph.: „Effect of Surface-Active Substances on the Rheological Properties of Silicon Carbide Suspensions in Paraffin“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 83, 273-276, 2000

- [LEW00] Lewis J. A.: „Colloidal Processing of Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2341-2359, 2000
- [LEW06] Lewis J. A., Smay J. E., Stuecker J., Cesarano III J.: „Direct Ink Writing of Three-Dimensional Structures“, J. Am. Ceram. Soc., 89, 3599-2916, 2006
- [LIN88] Lindqvist K., Carlström E., Carlsson R.: „Low pressure injection moulding of alumina“, in: Ceramic Powder Processing Science, DKG, Hrsg.: Hausner H., Messing G.L., Hirano S., Proc. of the sec. Int. Conf. Berchtesgaden (Bavaria) Oct. 1988, 589-597, 1988
- [LIN89] Lindqvist K., Carlström E., Perrson M., Carlsson R.: „Organic Silanes and Titanates as Processing Additives for Injection Molding of Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 72, 99-103, 1989
- [LIU98] Liu D.-M., Tseng W. J.: „Yield behaviour of zirconia-wax suspensions“, Mater. Sci. Eng. A254, 136-146, 1998
- [LIU99] Liu D.-M.: „Effect of Dispersants on the Rheological Behaviour of Zirconia-Wax Suspensions“, J. Am. Ceram. Soc., 82, 1162-1168, 1999
- [LIU02] Liu Z. Y., Loh N. H., Tor S. B., Khor K. A., Murakoshi Y., Maeda R., Shimizu T.: „Micro-powder injection molding“, J. Mater. Proc. Tech., 127, 165-168, 2002
- [MAN78] Mangels J. A.: „Development of Injection Molded Reaction Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ “, in: Ceramics for High Performance Applications-II, Hrsg.: Burke J.J., Massachusetts, USA, 113- 130, 1978
- [MAS09] Mason M. S., Huang T., Landers R. G., Leu M. C., Hilmas G. E.: „Aqueous-based extrusion of high solids loading ceramic pastes: Process modelling and control“, J. Mater. Proc. Tech., 209, 2946-2957, 2009
- [MET00] Metzger T.: „Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern“, Vincent Verlag, Hannover, 2000
- [MEY93] Meyer W. H.: „Grundlagen der Wechselwirkung von Polymeren mit anorganischen Oberflächen und ihre Anwendung in der keramischen Verfahrenstechnik“, Symposium „Organische Additive in der Keramischen Fertigung“, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Werkstoff-Verfahren-Anwendung, Band 8, Heft 4, ISSN 0177-6983, 1993
- [MIL78] Milewski J. V.: „The Combined Packing of Rods and Spheres in Reinforced Plastics“, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17, 363-366, 1978
- [MON51] Mooney M.: „The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles“, J. Colloid Sci., 6, 162- 170, 1951
- [MOR05] Morales A. M., Pitchumani R., Garino T. J., Gutmann A. K., Domeier L. A.: „Fabrication of ceramic Microstructures via Microcasting of Nanoparticulate Slurry“, J. Am. Ceram. Soc., 88, 570-578, 2005

- [MUE07] Müller M., Bauer W., Knitter R.: „Factors influencing the Mechanical Properties of Moulded Zirconia Micro Parts“, in: „Proceedings of the 10th international conference and exhibition of the European Ceramic Society in Berlin“, 1291- 1296, 2007
- [MUN99] Munz D., Fett. T.: „Ceramics -mechanical properties, failure behaviour, materials selection“, Kapitel 8, Springer-Verlag, 1999
- [NAG04] Nagy A., Lenk R.: „Rapid Prototyping- Fertigungsverfahren für die schnelle Bereitstellung keramischer Funktionsmuster“, in: J. Kriegesmann (Edt.), DKG- Technische Keramische Werkstoffe, HvB Verlag, 2004, Kapitel 3.4.2.1.
- [NOV97] Novak S., Vidovic K., Sajko M., Kosmac T.: „Surface Modification of Alumina Powder for LPIM“, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 217-223, 1997
- [NOV00] Novak S., Dakskobler A., Ribitsch V.: „The effect of water on the behaviour of alumina-paraffin suspension for low-pressure injection-moulding (LPIM)“, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2175-2181, 2000
- [NOV04] Novak S., Henriques Olhero S. M., Fonte Ferreira J. M., Zupancic A.: „Rheological properties of paraffin suspensions of surface modified alumina powder for low-pressure injection moulding“, Rheol. Acta, 43, 559-566, 2004
- [ODN98] Odnik H. M. & McMurdie H. F. (Hrsg.): „Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems“, Am. Ceram. Bul., 1998
- [ORT04] Orth A.: Kursunterlagen „Modellgestützte Versuchsplanung und Optimierung“, 3- tägiger Einsteigerkurs im Mai 2004 der Umesoft GmbH, Eschborn
- [ORT07] Orth A., Oberacker H.: „Logarithmus oder nicht? Effizientere Entwicklungsversuche durch DOE“, Sonderdruck d. Zeitschrift Qualität und Zuverlässigkeit, Carl Hanser Verlag, München, 49, 7, 2007
- [PFR08] Pfrengle A.: „Mikrostrukturierung schwindungsfreier Oxidkeramiken -elektrophoretische Abscheidung und mikromechanische Bearbeitung“, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Dissertation, 2008
- [PIG93] Pigeon R. G., Varma A., Miller A. E.: „Some factors influencing the formation of reaction-bonded silicon nitride“, J. Mater. Sci., 28, 1919-1936, 1993
- [POW09] Powell J., Blackburn S.: „The unification of paste rheologies for the co-extrusion of solid oxide fuel cells“, J. Eur. Ceram. Soc., 29, 893-897, 2009
- [QUE77] Quemada D.: „Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle“, Rheol. Acta, 16, 82- 94, 1977
- [RAI07] Raich C.: „Konstruktion und Aufbau einer kompakten Laboranlage zum Niederdruckspritzgießen thermoplastisch formbarer Net shape Keramiken“, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Diplomarbeit SS 2007
- [RHA07] Rahaman M. N.: Injection Molding, in: Ceramic Processing, Kapitel 7.3.3.3, Taylor & Francis Group, 2007

- [RID03] Ridgeway J. S., Hull J. B., Gentle C. R.: „A PRIME approach for the moulding of conduit ceramic parts“, *J. Mater. Proc. Tech.*, 133, 181-188, 2003
- [RIS01] Risthaus P., Göhring D., Knitter R.: „A rapid prototyping process chain for ceramic microcomponents“, in: *Euro ceramics VII, Part I Key engineering materials*, Hrsg.: Armanios E., Mai Y.-W., Newaz G.M., Wöhlbier F.H., *Trans. Tech. Publ.*, Vol. 206-213, 337-340, 2001
- [RIT05] Ritzhaupt-Kleissl H.-J., von Both H., Dauscher M., Knitter R.: „Further Ceramic Replication Techniques“, in: *Microengineering of Metals and Ceramics, Part II: Special Replication Techniques, Automation, and Properties*, Hrsg.: H. Baltes, O. Brand, G. K. Fedder, C. Hierold, J. G. Korvink, O. Tabata, *Wiley-VCH, Weinheim*, 421-447, 2005
- [RIT06] Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Binder J. R., Gietzelt T., Kotschenreuter J.: „Net Shape Reaction Bonded Ceramic Micro Parts by Mechanical Microstructuring“, *Adv. Eng. Mater.*, 8, 983-988, 2006
- [ROE95] Römpp Chemie Lexikon, Multimedia Viewer Version 2.00, Georg-Thieme Verlag 1995
- [RUS87] Russel W. B.: „The Dynamics of Colloidal Systems“, *University of Wisconsin Press, London, UK*, 8-10, 1987
- [RUS89] Russel W. B., et al.: „Colloidal dispersions“, *Cambridge University Press, UK*, 456-506, 1989
- [SAJ97] Sajko M., Kosmac T., Discherl R., Janssen R.: „Microstructure and mechanical properties of low-pressure injection moulded reaction-bonded alumina ceramics“, *J. Mater. Sci.*, 32, 2647-2654, 1997
- [SAL07] Salmang H., Scholze H.: *Keramik, 7., neubearbeitete und erweiterte Auflage*, R. Telle (Hrsg.), Kapitel 3.3.2.4, Springer-Verlag, ISBN10- 3-540-63273-5
- [SCH06] Schlechtriemen N., Binder J. R., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Reaktionsgebundene Keramiken als festsitzender Zahnersatz“, *J. Kriegesmann (Hrsg.), DKG- Technische Keramische Werkstoffe*, HvB Verlag, Kapitel 8.7.3.0, 2006
- [SHE04] Shende R. V., Redfearn T. R., Lombardo S. J.: „Defect formation during supercritical extraction of binder from green ceramic components“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1254- 1258, 2004
- [SHI99] Shivashankar T. S., German R. M.: „Effective length scale for predicting solvent-debinding times of components produced by powder injection molding“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1146- 1152, 1999
- [SIG00] Sigmund W. M., Bell N. S., Bergström L.: „Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1557-1574, 2000
- [SOB07] Sobolev K., Amirjanov A.: „The simulation of particulate materials packing using a particle suspension model“, *Adv. Pow. Tech.*, 18, 261- 271, 2007
- [SOC94] Socrates G.: „Infrared Characteristic Group Frequencies -Tables and Charts-“, *Sec. Ed.*, John Wiley Sons Ltd., West Sussex, England, ISBN: 0 471 94230 8

- [SON94] Song J. H., Karakas Y.: „The effect of undispersed agglomerates on the relative viscosity of ceramic moulding suspensions“, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 1642-1644, 1994
- [SON95] Song J. H., Evans J. R. G.: „Ultrafine ceramic powder injection moulding: The role of dispersants“, *J. Rheol.*, 40, 131-152, 1995
- [SOY05] Soykan H. S., Karakas Y.: „Injection moulding of thin walled zirconia tubes for oxygen sensors“, *Adv. Appl. Ceram.*, 104, 285-290, 2005
- [SPU97] Spur G., Merz P.: „Compounding of Feedstocks for Injection Moulding“, *cfi/Ber. DKG*, 74, 371-375, 1997
- [STE90] Stedmann S. J., Evans J. R. G.: „Rheology of composite ceramic injection moulding suspension“, *J. Mater. Sci.*, 25, 1833-1841, 1990
- [STE91] Stevens R.: „Engineering Properties of Zirconia“, in: *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, 4, ASM International, 775- 786, 1991
- [STO90] Storms R. F., Ramaro B. V., Weiland R. H.: „Low shear rate viscosity of bimodally dispersed suspensions“, *Pow. Tech.*, 63, 247-259, 1990
- [SU08] Su B., Dhara S., Wang L.: „Green ceramic machining: A top down approach for the rapid fabrication of complex-shaped ceramics“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2109-2115, 2008
- [SUR02] Suri P., Atre S. V., German R. M.: „Effect of Mixing on the Rheology of Alumina Feedstocks“, *Adv. Powd. Met. Part. Mater.*, 10, 23-32, 2002
- [TSE00] Tseng W. J.: „Influence of Surfactant on Rheological Behaviours of Injection-Molded Alumina Suspensions“, *Mater. Sci. Eng. A289*, 116- 122, 2000
- [TUR00] Turnec M., Dobsak P., Cilhar J.: „Effect of powder treatment on ceramic injection moulded zirconia ceramics“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 859-866, 2000
- [UHL08] Uhlmann M., Olschewski C., Landeck S., Bauer M., Vieth S.: „Rheologische Eigenschaften von Suspensionen aus silanisierten Keramikpulvern“, Teil 1 und 2, *Keram. Z.*, 60 [1] 2008, 6-10, [2] 2008, 178-183
- [WES30] Westmann A. E. R.: „The Packing of Particles: Empirical Equations for intermediate Diameter Ratios“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 13, 767- 769, 1930
- [WHA77] Whalen T. J., Noakes J. E., Turner L. L.: „Progress an Injection-Molded Reaction-Bonded SiC“, *Ceram. High Perform. Appl.*, 2, 179-189, 1977
- [WIL78] Willermet P. A., Pett R. A., Whalen T. J.: „Developement and Processing of Injection-Moldable Reaction-Sintered SiC- Compositions“, *Ceram. Bul.*, 57, 744-747, 1978
- [WOL89] Wolfrum S. M., Ponjeé J. J.: „Surface modifications of powders with carboxylic acids“, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 667-669, 1989
- [WU91] Wu S., Gesing A. J., Travitzky N. A., Claussen N.: „Fabrication and Properties of Al-Infiltrated RBAO-based Composites“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7, 277-281, 1991

- [WU93] Wu S., Holz D., Claussen N.: „Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 970-980, 1993
- [WU04] Wu R.-Y., Wei W.-C. J.: „Kneading behaviour and homogeneity of zirconia feedstocks for micro injection moulding“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3653-3662, 2004
- [WU05] Wu R.-Y., Wei W.-C. J.: „De-Agglomeration Kinetics of Feedstocks with Granule Tetragonal Zirconia Polycrystalline Powder“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1734-1739, 2005
- [YAN03] Yang W.-W., Yang K.-Y., Wang M.-C., Hon M.-H.: „Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water soluble binders“, *Ceram. Int.*, 745-756, 2003
- [ZHA88] Zhang J. G., Edirisinghe M. J., Evans J. R. G.: „The Use of Silane Coupling Agents in Ceramic Injection Moulding“, *J. Mater. Sci.*, 23, 2115-2120, 1988
- [ZHA89a] Zhang T., Evans J. R. G.: „Predicting the viscosity of ceramic injection moulding suspensions“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, 165-172, 1989
- [ZHA89b] Zhang T., Evans J. R. G., Dutta K. K.: „Thermal Properties of Ceramic Injection Moulding Suspensions in Liquid and Solid States“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, 303-309, 1989
- [ZHA92] Zhang T., Evans J. R. G.: „The calculation of temperature distributions during the solidification stage in ceramic injection molding“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2260-2267, 1992
- [ZHA95] Zhang T., Evans J. R. G., Woodthorpe J.: „Injection Moulding of Silicon Carbide Using an organic Vehicle Based on Pre-ceramic Polymer“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 729-734, 1995
- [ZHA96] Zhang C., Vlajic M. D., Krstic V. D., Hasselmann D. P. H.: „Sintering and Thermal Conductivity of Low Shrinkage Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Ceramics“, *Sci. Sint.*, 28, 165-173, 1996
- [ZHA97] Zhang T., Blackburn S., Bridgwater J.: „The orientation of binders and particles during ceramic injection moulding“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 101-108, 1997
- [ZHA05] Zhang X., Zheng Y., Han J.: „Low-pressure injection molding and SHS-HIP without envelope of AlN-TiB<sub>2</sub> ceramic slender tube with blind hole“, *Mater. Des.*, 26, 410-416, 2005
- [ZHE90] Zheng J., Johnson P. F., Reed J. S.: „Improved equation of the continuous particle size distribution for dense packing“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1392-1398, 1990
- [ZHU04] Zhu X., Zhou Y., Hirao K.: „Post-densification behaviour of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): Effect of various characteristics of RBSN“, *J. Mater. Sci.*, 39, 5785-5797, 2004

- [ZIE87] Ziegler G., Heinrich J., Wötting G.: „Relationships between processing, microstructure and properties of dense reaction-bonded silicon nitride“, J. Mater. Sci., 22, 3041-3086, 1987
- [ZIM09] persönliche Mitteilung der Fa. Zschimmer & Schwarz

## Eigene Veröffentlichungen und Beiträge

### Veröffentlichungen:

- [1] Schlechtriemen N., Binder J. R., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Reaktionsgebundene Keramiken als festsitzender Zahnersatz“, Jochen Kriegesmann (Hrsg.), Technische Keramische Werkstoffe, Kölner Wirtschaftsdienst, Kapitel 8.7.3.0, November 2006
- [2] Schlechtriemen N., Binder J. R., Hane C., Müller M., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Manufacturing of Net-Shape Reaction-Bonded Ceramic Microparts by Low-Pressure Injection Moulding“, Advanced Engineering Materials, Wiley VCH, 11 (2009) Nr. 5, 339-345
- [3] Schlechtriemen N., Binder J. R., Knitter R., Haußelt J.: “Optimisation of Feedstock Properties for Reaction-Bonded Net-Shape Zircon Ceramics by Design of Experiments”, Ceramics International, online available August 2009, doi:10.1016/j.ceramint.2009.07.003
- [4] Schlechtriemen N., Binder J. R., Knitter R., Haußelt J.: “Effect of powder morphology on workability and reliability of low-pressure injection moulded reaction bonded net-shape zircon ceramics”, in Bearbeitung
- [5] Schlechtriemen N., Binder J. R., Knitter R., Haußelt J.: “Influence of miniaturisation on mechanical properties of low-pressure injection moulded reaction bonded net-shape zircon ceramics”, in Bearbeitung
- [6] Binder J. R., Schlechtriemen N., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Reaktionsgebundene Keramiken als festsitzender Zahnersatz“, Ceramic forum International: cfi/Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 82 (2005) Nr. 13, S. 265-268
- [7] Binder J. R., Schlechtriemen N., Jegust S., Pfrengle A., Geßwein H., Ritzhaupt-Kleissl H.-J.: „Im Grünzustand bearbeitbare, schwindungsfrei sinternde Keramiken: Werkstoffe und Anwendungen“, Peter Greil (Hrsg.), Rapid Prototyping: Verfahren und Anwendung in der Keramik, Erlangen, 29.- 30. November 2005, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft: Verfahrenstechnik, 19 (2005) Nr.1, S.161- 166

- Binder J. R., Schlechtriemen N., Jegust S., Pfrengle A., Geßwein H., Ritzhaupt-Kleissl H.-J.: „Green machining of net-shape reaction-bonded ceramics: materials and applications“, Ceramic forum International: cfi/Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft
- [8] 84(2007) Nr. 6, S. E57-E60
- Geßwein H., Schlechtriemen N., Binder J. R., Haußelt J.: „Finite-difference model for the reaction sintering of oxide ceramics by direct oxidation of intermetallic powder compacts“, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,
- [9] angenommen April 2009

Konferenzbeiträge:

- Slechtriemen N., Binder J. R., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Reaction-bonded ceramics with compensated sintering shrinkage for the use as dental all ceramic prostheses material“, Junior EuroMat 2006, Lausanne, CH, 4.-7. September 2006
- Slechtriemen N., Binder J. R., Hane C., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Haußelt J.: „Hot molding of reaction-bonded net shape ceramics“, 10th International Conference and Exhibition. of the European Ceramic Society, Berlin, 1.7-21. Juni 2007
- Slechtriemen N.: “Optimierung von thermoplastischen Formmassen reaktionssinternder Net-Shape Keramiken mit Hilfe von DoE”, 7. Kongress „Design of Experiments“, Fulda, 9. Oktober 2008 (eingeladen)
- Slechtriemen N., Binder J. R., Haußelt J.: „Einflussfaktoren auf die form- und dimensionstreue Replikation niederdruckspritzgegossener Mikrostrukturen aus reaktionsgebundenen Net-Shape Oxidkeramiken“, DKG-Symposium „Plastische und thermoplastische Formgebung“, Erlangen, 01. und 02. Dezember 2009
-

Patente:

„Dentalkeramik und Verfahren zu ihrer Herstellung“

Binder J. R., Haußelt J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Schlechtriemen N., Stolz S.

DE-PS 10 2004 045 752 (5.12.2005)

EP-OS 1 793 794 (13.06.2007)

„Grünkörper, Verfahren zur Herstellung einer Keramik und deren Verwendung“

Binder J. R., Haußelt J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Schlechtriemen N.

DE-OS 10 2006 024 489 (29.11.2007)

WO-OS 2007/137696 (6.12.2007)

Betreute Studien- und Diplomarbeiten:

„Thermoplastische Formgebung der reaktionsgesinterten Zirkonkeramik für die dentale Anwendung“, Studienarbeit SS 2006, Christina Hane, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

„Einfluss der thermoplastischen Formgebung auf die mechanischen Eigenschaften reaktionsgebundener Net shape Keramiken“, Studienarbeit SS 2007, Marcus Emmel, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

„Konstruktion und Aufbau einer kompakten Laboranlage zum Niederdruckspritzgießen thermoplastisch formbarer Net shape Keramiken“, Christian Raich, Diplomarbeit SS 2007, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

„Optimierung des Bindemittelkonzeptes von thermoplastischen Massen für reaktionsgebundene Net shape Oxidkeramiken im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ “, Diplomarbeit SS 2009, Nicole Bohn, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH



---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Nadja Schlechtriemen  
Geburtsdatum: 14.02.1977  
Geburtsort: Wissen/Sieg

## Schul- und Berufsausbildung:

1983-1987: St. Babara Grundschule Katzwinkel  
1987-1989: Orientierungsstufe des Kopernikusgymnasiums Wissen  
1989-1993: Staatl. Realschule Wissen  
1993-1997: Lehre zur Zahntechnikerin  
bei Wolfgang Weller Zahntechnik in Wissen  
1999-2003: Studium der Werkstofftechnik Glas und Keramik  
an der Fachhochschule Koblenz/ FB Höhr-Grenzhausen  
Oktober 2003: Diplom Ingenieur (FH)  
Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik

## Berufstätigkeit:

02.1997-03.1997 Zahntechnikerin  
bei Wolfgang Weller Zahntechnik in Wissen  
04.1997-09.1999 Zahntechnikerin  
bei Dentalkeramik Kasper in Elben  
11.2003-08.2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Materialfor-  
schung III des Forschungszentrums Karlsruhe  
seit 01.09.2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Ivoclar-Vivadent AG



---

### **Ich bedanke mich recht herzlich bei**

Herrn Prof. Dr. Cristos Aneziris (TU Bergakademie Freiberg) für die Übernahme des Erstgutachtens,

Herrn Prof. Dr. Gernot Klein (FH- Koblenz) für die Übernahme Zweitgutachtens,

Herrn Prof. Dr. Jürgen Haußelt für die Ermöglichung meine Dissertation am Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe zu bearbeiten,

Herrn Dr. Joachim R. Binder für die Betreuung der Arbeit, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen und für das kritische Korrekturlesen der Arbeit,

Herrn Dr. Marcus Müller, Herrn Dr. Werner Bauer und Herrn Dr. Holger Geßwein für ihre Unterstützung und die hilfreichen Diskussionen und Gespräche,

Herrn Dr. Joachim Rögner vom IWK I der Universität Karlsruhe für die Vermessung der Mikrobiegebalken,

Herrn Dr. Giuliano Bissacco des IPL der Technischen Universität von Dänemark für das Fräsen und Herrn Dr. Andreas Pfengle für die Bereitstellung der mikrostrukturierten Aluminiumteststruktur,

Frau DI (FH) Christina Hane, Frau DI (FH) Nicole Bohn, Herrn DI (FH) Marcus Emmel und Herrn DI (FH) Christian Raich für ihre gute Arbeit im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten, deren Ergebnisse teilweise mit in die vorliegende Dissertation mit einfließen,

Frau Margarete Offermann, Frau Christina Odemer und Frau Bianca Wagner für ihre zahlreichen Analysen, Schliffe, REM- und lichtmikroskopischen Aufnahmen,

Herrn Bernhard Dörzapf für die zahlreichen Fotografien, die mechanische Bearbeitung der Proben und für die hilfreiche Unterstützung beim Bau und der Inbetriebnahme der Laborinjektionsanlage,

Herrn Christian Frey ebenfalls für die hilfreiche Unterstützung beim Bau und der Inbetriebnahme der Laborinjektionsanlage,

Herrn Omar Martinez für seine hilfreiche und vielseitige Unterstützung im Rahmen seiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft,

allen Mitarbeitern des Instituts für Materialforschung III für die kollegiale Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.