

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5831

**Einfluß der Eigenschaften
unterschiedlich hergestell-
ter Si_3N_4 -Granulate auf ihr
Verdichtungsverhalten zu
definierten Formkörpern**

E. Günther

Institut für Materialforschung

November 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5831

**Einfluß der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter
Si₃N₄-Granulate auf ihr Verdichtungsverhalten zu definierten
Formkörpern**

Elmar Günther

Institut für Materialforschung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

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

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Es wurden Granulate aus Si_3N_4 -Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Additivanteilen jedoch mit verschiedener "processing-Vorgeschichte" (Fest-Flüssig- oder Fest-Fest-Mischtechnik) hergestellt und ihre Eigenschaften und ihr Verdichtungsverhalten anhand charakterisierender Untersuchungen untereinander und mit den Ausgangspulvern verglichen. Die beiden Verfahren zur Aufbereitung der Ausgangspulver waren der Sprühtrocknungs- und der Misch-Mahlprozeß. Zur Granulaterzeugung wurden zwei Geräte eingesetzt, wovon das eine nach dem Verfahren der Sprühgranulation und/oder -Agglomeration in der Wirbelschicht und das andere nach dem Sprühtrocknungsverfahren arbeitet.

Es wurde deutlich, daß manche, durch ungenügende Pulveraufbereitung festgelegten Eigenschaften wie z.B. die inhomogene Verteilung von Additiven, auch durch den Granulierprozeß nicht mehr korrigierbar sind, wogegen sich die Schüttguteigenschaften, die Morphologie, die Größenverteilung, die Festigkeit, die Preßbarkeit und die Kompressibilität der Granulate verbessern lassen. Jedoch ergeben sich Unterschiede bezüglich der vorher genannten Eigenschaften zwischen den Granulatvarianten, die auf die verschiedenen Aufbereitungsvorgeschichten der Pulver zurückzuführen sind. Dabei spielen Ausgangspulverprocessing, Menge und Art des Granulierungsmittels eine wesentliche, Granulierungparameter und Konzentration der Suspension eine geringere Rolle. Ebenso ist das Pulverprocessing für das thermische Verdichtungsverhalten der hergestellten Grünkörper verantwortlich, aber auch die Glühbehandlungsmethode (Sintern und HIP'en).

Betrachtet man die Mikrostruktur der Sinterkörper so ist der Porenanteil bzw. die Dichte und damit die Festigkeit vom angewandten Pulverkonditionierungsverfahren abhängig, die Gefügemorphologie und damit die Reißähigkeit jedoch weitgehend von der Temperaturbehandlung.

Abstract

Effect of the properties of Si₃N₄-granules, differently prepared, on their densification behaviour to defined shaped bodies

Granules of siliconnitride (Si₃N₄)-powders with the same chemical composition and equal amounts of additives, however with different processing history (solid-solid- oder solid-liquid mixing technique), were produced and their properties and compaction behaviour were compared mutually and with the starting poders.

The two methods for the conditioning of the starting powders were a spray drying- and a co-milling process. For the production of granules two plants were used. One of them operates with the spray granulation - and/or spray agglomeration process in a fluidized bed and the other one works with the spray drying process.

It became evident, that some properties, like for example the inhomogeneous distribution of additives, based on deficient powder conditioning, are also no more correctable by a granulation process, whereas the bulk material properties, the morphology, the particle size distribution, the strength, the compaction behaviour and the compressibility of the granules, can be improved. However, there are differences concerning the properties named before, between the variants of granules which lead back to the different conditioning history of the powders. More over, starting powder processing, amount and kind of granulation agent are of great importance, granulation parameters and concentration of suspension are of smaller consequence.

Likewise powder processing is responsible for the thermal compaction behaviour of the green compacts produced, as well as the annealing method (sintering and HIPing).

Looking at the microstructure of the sinterparts, the amount of porosity respectively the density and with it the strength is dependent on the powder condition process employed, the morphology of microstructure and with it the fracture toughness depends on the thermal treating process.

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Zusammenfassung	3
1. Einleitung	3
2. Beschreibung der Aufgabe und Zielsetzung	5
3. Pulverprocessing und Charakterisierung	6
3.1 Aufbereitung der Ausgangspulver	6
3.2 Herstellung von Granulaten	16
3.2.1 Sprühtrocknung	16
3.2.2 Sprühgranulation und Sprühagglomeration in der Wirbelschicht	30
3.3 Chemische Zusammensetzung der Granulate	42
4. Granulatfestigkeit	48
5. Vergleich des Granuliertvermögens von TM-HITEC und MP-1 anhand der Eigenschaften und des Verdichtungsverhaltens der hergestellten Si ₃ N ₄ -Granulate	50
6. Ergebnis	53
Literatur	56
Übersicht der eingesetzten Geräte	57
Abkürzungen der Pulver- und Granulatvarianten	58

Teil II

Zusammenfassung	61
1. Einleitung	62
2. Pulveraufbereitung	62
3. Ergebnis und Interpretation	65

Teil III

Zusammenfassung	79
1. Einleitung	79
2. Beschreibung der Aufgabe und Zielsetzung	82
3. Probenmaterial	83
4. Thermische Verdichtung	83
4.1 Dilatometerversuche	83
4.2 Entwachsungsversuche	85
4.3 Sintern	86
4.4 "Sintern plus HIP"	89
5. Charakterisierung der nach dem Sinterverfahren sowie dem Sinter + HIP-Prozeß verdichteten Formkörper	91
5.1 Dichte	91
5.2 Porosität	94
5.3 Gefügebildung	95
5.4 Elementverteilung und Phasenbestand	101
5.5 Gefügemorphologie	102
6. Bruchmechanik	103
7. Festigkeit	106
8. Ergebnis	108
Übersicht der eingesetzten Geräte	110
Literatur	111

Teil I

Zusammenfassung

Es wurden Granulate aus Si_3N_4 -Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Additivanteilen jedoch mit verschiedener "processing-Vorgeschichte" (Fest-Flüssig- oder Fest-Fest-Mischtechnik) hergestellt und ihre Eigenschaften und ihr Verdichtungsverhalten anhand charakterisierender Untersuchungen untereinander und mit den Ausgangspulvern verglichen. Die beiden Verfahren zur Aufbereitung der Ausgangspulver waren der Sprühtrocknungs- und der Misch-Mahlprozeß. Zur Granulaterzeugung wurden zwei Geräte eingesetzt, wovon das eine nach dem Verfahren der Sprühgranulation und/oder -Agglomeration in der Wirbelschicht und das andere nach dem Sprühtrocknungsverfahren arbeitet.

Es wurde deutlich, daß manche, durch ungenügende Pulveraufbereitung festgelegte Eigenschaften wie z.B. die inhomogen Verteilung von Additiven, auch durch den Granulierprozeß nicht mehr korrigierbar sind, wogegen sich die Schüttguteigenschaften, die Morphologie, die Größenverteilung, die Festigkeit, die Preßbarkeit und die Kompressibilität der Granulate verbessern lassen. Jedoch ergeben sich Unterschiede bezüglich der vorher genannten Eigenschaften zwischen den Granulatvarianten, die auf die verschiedene Aufbereitungsvorgeschichte der Pulver zurückzuführen sind. Dabei spielen Ausgangspulverprocessing, Menge und Art des Granulierungsmittels eine wesentliche, Granulierungparameter und Konzentration der Suspension eine geringere Rolle.

Es konnte gezeigt werden, daß Eigenschaften von Si_3N_4 -Pulvern durch Granulieren so verändert werden können, daß sich anfänglich mangelhaftes Verdichtungsverhalten sichtlich verbessert.

1. Einleitung

Grobkörnige anstelle pulvriger Handelsformen werden heute nicht nur für neue, sondern auch für bereits lange am Markt eingeführte Produkte gefordert. Dies gilt aus Gründen der Sicherheit und Hygiene insbesondere für toxische und umweltbelastende Stoffe. Darüber hinaus ermöglicht diese Schüttgutform die Automatisierung von Weiterverarbeitungsprozessen durch z.B. günstigeres Fließverhalten. Grobkörnigkeit verbessert zudem eine Reihe anwendungstechnischer Eigen-

schaften wie beispielsweise das Verdichtungsverhalten pulverförmiger Materialien bei der Herstellung von Formkörpern.

Für die Erzeugung größerer Partikel bieten sich zahlreiche Prozesse an. Diese lassen sich allgemein in 2 Gruppen mit den Hauptverfahren:

- Zusammenfügen feiner Teilchen und
- Verfestigen von Flüssigkeiten

aufteilen /1/.

Aus der Vielzahl der möglichen Verfahren, die die beiden letztgenannten Punkte bieten, werden in dieser Arbeit drei Varianten verglichen. Am Beispiel eines Pulvers auf Si_3N_4 -Basis werden die

- Agglomeration in der Wirbelschicht
- Wirbelschichtsprühgranulation und
- Sprühtrocknung

untersucht.

Die Sprühtrocknung und die Wirbelschichtsprühgranulation kommen insbesondere für die Erzeugung von Partikeln aus anfänglich flüssigem Produkt z.B. aus Suspensionen in Frage.

Die Agglomeration in der Wirbelschicht geht von einem festen Produkt aus, das fluidisiert, in einem Sprühtropfennebel aus Granulierungsmittel, zu größeren Partikeln wächst.

Zur vergleichenden Bewertung der Einsatzmöglichkeiten zweier Geräte aus der NIRO¹-Produktpalette als Granulieranlagen wurde nachfolgend beschriebene Untersuchung mit dem Arbeitstitel

”Einfluß der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Si_3N_4 -Granulate auf ihr Verdichtungsverhalten zu definierten Formkörpern”

durchgeführt. Zur Anwendung kamen eine

- Sprühtrocknungsanlage (Typ TM-HITEC) und ein
- Wirbelschichtsprühgranulator (Typ MP-1)

deren unterschiedliche Funktions- und Verarbeitungstechnik die Pulvergranulierung nach den vorher erwähnten Prozeßvarianten ermöglicht.

1. NIRO Gladsaxevej 305, DK-2860 Seoborg/Denmark

2. Beschreibung der Aufgabe und Zielsetzung

In vielen Bereichen der Technik finden keramische Werkstoffe eine immer breitere Anwendung. Insbesondere die neuen Hochleistungs-Strukturkeramiken gewannen an Bedeutung, wie z.B. das Si_3N_4 mit seinen guten Festigkeitseigenschaften auch bei hohen Temperaturen, seiner Korrosionsbeständigkeit und seinem umweltneutralen Verhalten.

Die Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken mit hoher Dichte und besten mechanischen Eigenschaften erfordert ein in allen Punkten optimiertes Herstellungsverfahren. Hier spielt bereits die Pulveraufbereitung eine wichtige Rolle. Das wegen seines unpolaren Bindungscharakters schlecht sinternde Si_3N_4 -Pulver benötigt Sinterhilfsmittel in möglichst homogener Verteilung, um durch Flüssigphasensintern zu einer Verbesserung seiner Sinterfähigkeit zu kommen. Weiterhin muß die Pulvermischung aus rieselfähigen, nicht zu harten Granulaten bestehen, die während eines Granulierprozesses mit Hilfe von gleichmäßig im Ausgangspulver verteilten Granuliertmitteln entstehen. Idealerweise werden bei der Kaltformgebung diese Granulate vollständig zerstört und Grünkörper hoher Dichte erzielt /3/.

Über die homogene Verteilung der Sinteradditive im Ausgangspulver soll ein Vergleich zweier Vorbehandlungstechniken, nämlich ein Misch-Mahlprozeß und ein Sprühtrocknungsprozeß Auskunft geben.

Bei der konventionellen Pulveraufbereitung werden die oxidischen Additive und das Si_3N_4 -Pulver mit Mahlflüssigkeit gemeinsam in einer Kugelmühle gemischt und gemahlen und anschließend im Rotationsverdampfer getrocknet.

Für den Zerstäubungstrocknungsprozeß werden die Sinterhilfen in gelöster Form mit dem Si_3N_4 -Pulver dispergiert und die entstandene Suspension sprühgetrocknet. Im Pulver noch teilweise als organische Verbindungen vorliegende Additive werden in einem sich anschließenden Kalzinierschritt in die Oxide umgewandelt.

Aus beiden, auf diese Weise konditionierten Pulversorten, werden nach den in der Einleitung beschriebenen Verfahren, durch Zugabe von Plastifizier- und Bindemitteln, Granulate hergestellt und ihre Eigenschaften vergleichend charakterisiert, bezüglich

- Homogenität (makroskopisch: Schüttguteigenschaften
mikroskopisch: Verteilung der Komponenten wie Sinter- und Granulieradditive)
- Größenverteilung
- Morphologie und Festigkeit.

Zur Ermittlung des Verdichtungsverhaltens dieser Zwischenprodukte werden durch axiales- und isostatisches Kaltpressen Grünlinge hergestellt. Dabei wird mit Hilfe eines instrumentierten Presswerkzeuges /3, 4, 5/ am pulverförmigen Material dessen Fähigkeit zur

- Volumenreduzierung unter Druck, definiert als Kompressibilität und
- Bildung von defektfreien Presskörpern mit optimaler Festigkeit, definiert als Pressbarkeit

untersucht.

Es wird also Ziel dieser Arbeit sein, die Verfahrensstufe "Pulverprocessing" durch Variation verschiedener Parameter beim Granulieren zu optimieren um die Herstellung verbesserter Si_3N_4 -Presskörper mit guten Sintereigenschaften zu erreichen, was insgesamt zu einer Erhöhung des Eigenschaftsniveaus der gewonnenen Endprodukte führen soll.

3. Pulverprocessing und Charakterisierung

3.1 Aufbereitung der Ausgangspulver

Für die Mischansätze zur Pulveraufbereitung wurden folgende Ausgangssubstanzen eingesetzt:

- Si_3N_4 -Pulver, Typ SN-E 10, Fa. UBE, KOKUSHI, Japan
- $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \sim 4 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Johnson Matthey, Karlsruhe
- $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, 98 %, Fa. Johnson Matthey, Karlsruhe
- Y_2O_3 -Pulver, 99,99 %, Fa. Johnson Matthey, Karlsruhe
- Al_2O_3 -Pulver, 99,9 %, Fa. Johnson Matthey, Karlsruhe
- PVA, MG ~ 75000 , 100 % Hydrol., Fa. Aldrich, Steinheim
- PEG, Typ 6000, Fa. Roth, Karlsruhe

Die Y- und Al-Verbindungen dienen als Sinteradditive, PVA und PEG als Granulierhilfsmittel. In Tab. 1 sind die vom Hersteller angegebenen Analysenwerte des Si_3N_4 -Ausgangspulvers protokolliert, und ergänzend wurden von uns Angaben über die Zersetzungsgebiete der organischen Y- und Al-Verbindungen sowie über die Feinheit des UBE-Pulvers gemacht.

Tabelle 1: Chemische - und physikalische Daten einiger Ausgangs-
substanzen

Chemische + physikalische Analyse von Si ₃ N ₄ , Typ SN- E 10		
Stickstoff	[Gew. %]	> 38,0
Sauerstoff	[Gew. %]	= 1,31
Kristallanteil	[Gew. %]	> 99,5
β / (α + β)	[Gew. %]	< 5
Spezifische Oberfläche (BET)	[m ² / g]	= 10,0
Feinheit d ₅₀	[μm]	= 1,4
Thermogravimetrie von	Y(CH ₃ COO) ₃ · 4 H ₂ O u. Al(OC ₃ H ₇) ₃	
Zersetzungsbereich von	Y(CH ₃ COO) ₃ · 4 H ₂ O : 300 - 400 °C	
	Al(OC ₃ H ₇) ₃	: 300 - 400 °C

Die Aufbereitung der Ausgangspulver geschieht durch

- Mischmahlung oder
- Sprühtrocknung

mit dem Ziel, die Sinteradditive möglichst homogen einzuarbeiten und die Granulierbarkeit beider Pulvervarianten zu vergleichen. Diese werden im weiteren Berichtsverlauf mit "MM" für mischgemahlen und "SPT" für sprühtrocknet gekennzeichnet.

Das Fließbild (Abb. 1) zur Gewinnung der Pulvervarianten "MM" zeigt die Einarbeitung der Sinteradditive als Oxide durch Mischmahlen. Hierfür wurde

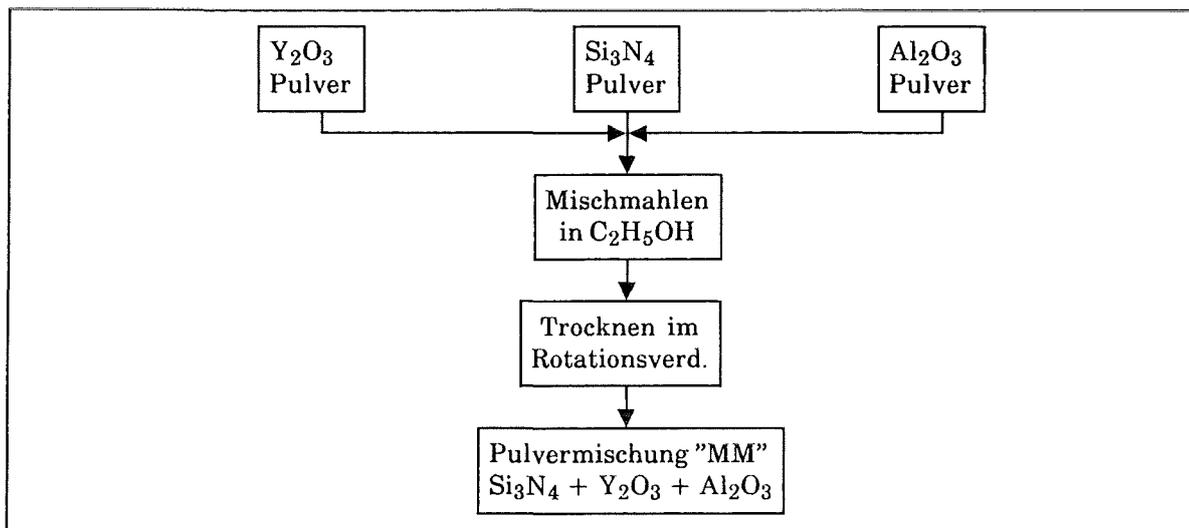


Abb. 1: Aufbereitung der Pulvervariante "MM": Einarbeitung von Sinter-
additiven (Y₂O₃: 5 Gew.%, Al₂O₃: 1,5 Gew. %) durch Mischmahlung

eine Pulvermischung bestehend aus 93,5 Gew. % Si_3N_4 , 5 Gew. % Y_2O_3 und 1,5 Gew. % Al_2O_3 während 24 h in einer Planetenkugelmühle mit Si_3N_4 -Kugeln unter Ethanol als Mahlflüssigkeit gemischt und anschließend im Rotationsverdampfer getrocknet. Auf diese Weise wurden insgesamt 4 kg Pulver hergestellt.

Das Fließbild (Abb. 2) zur Aufbereitung der Pulvervarianten "SPT" zeigt die Einarbeitung der Sinteradditive als Fest-Flüssig-Mischprozeß mit anschließender Sprühtrocknung und Kalzination. Da Si_3N_4 mit wässrigen Medien zu reagieren tendiert, wird das Si_3N_4 -Pulver in einer alkoholischen Lösung von Al-Isopropylat dispergiert. In diese Suspension wird eine wässrige Y-Acetat-Lösung eingerührt um die Hydrolyse des Al-Isopropylats einzuleiten. Sofort schließt sich die Sprühtrocknung unter Stickstoff an, um die Verweilzeit des Si_3N_4 in dem polaren Lösungsmittelgemisch so kurz als möglich zu halten.

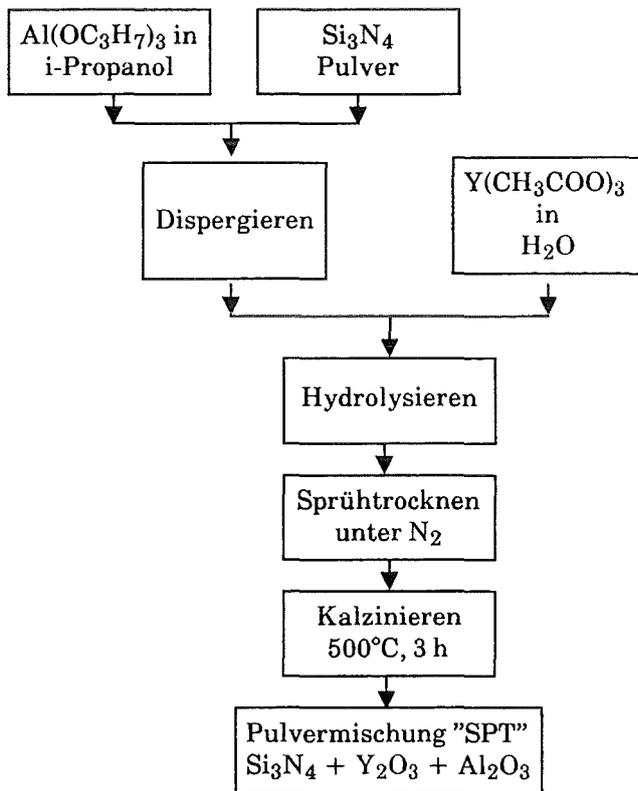


Abb. 2: Aufbereitung der Pulvervariante "SPT": Einarbeitung von Sinteradditiven (Y_2O_3 : 5 Gew.%, Al_2O_3 : 1,5 Gew. %) durch Sprühtrocknen und Kalzinieren

Bei der so gewonnenen Pulvermischung mußte zunächst untersucht werden, ob aus den organischen Ausgangssubstanzen der Sinteradditive während des Sprühtrocknungsprozesses die Oxide entstanden sind. Deshalb wurden thermogravimetrische Analysen des $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ und der sprühgetrockneten Si_3N_4 -Pulvermischung mit diesen Bestandteilen durchgeführt (Abb. 3,4,5,6) mit dem Ergebnis, daß die vollständige Zersetzung dieser Verbindungen in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C abläuft, und somit die Sprühtrocknungstemperatur von meist weniger als 200 °C hierfür nicht ausreicht. Das sprühgetrocknete Produkt enthält also die Sinteradditive noch zum Teil in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung, so daß nur noch ein sich

anschließender Kalzinationsschritt für die Umwandlung dieser organischen Verbindungen in die entsprechenden Oxide sorgen kann.

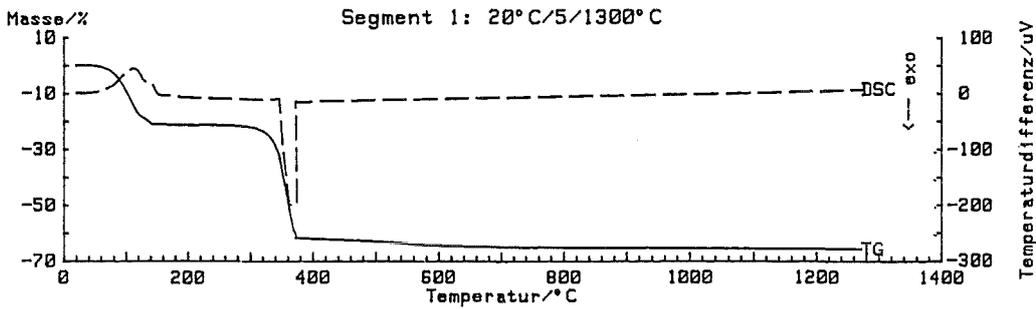


Abb. 3: Thermogravimetrische Analyse des $Y(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$

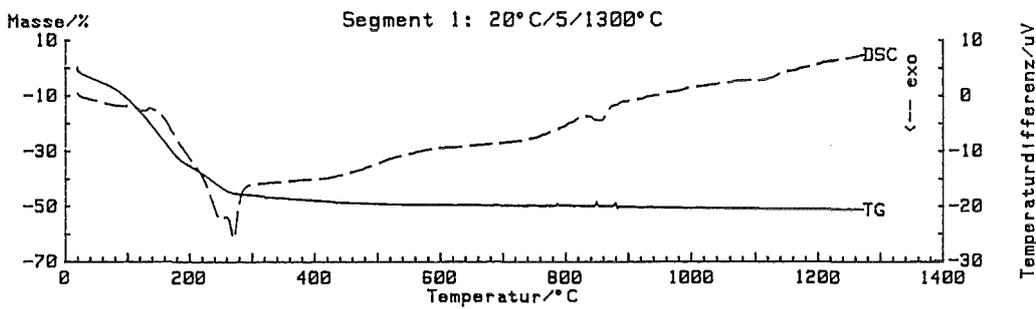


Abb. 4: Thermogravimetrische Analyse von $Al(OC_3H_7)_3$

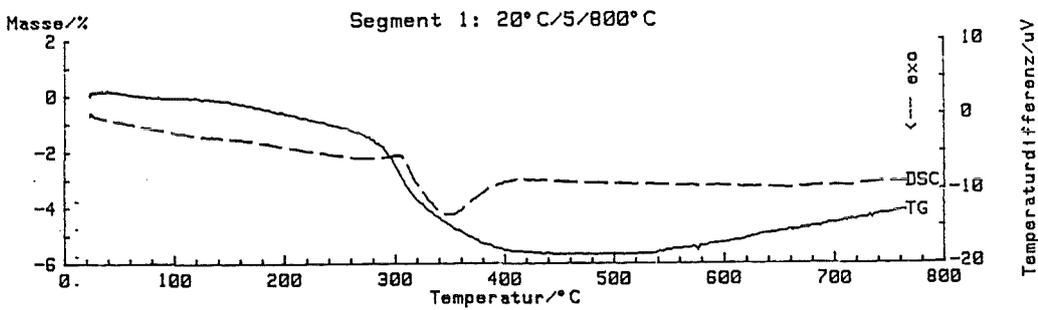


Abb. 5: Thermogravimetrische Analyse der sprühgetrockneten Pulvermischung aus Si_3N_4 , $Y(CH_3COO)_3$ und $Al(OC_3H_7)_3$

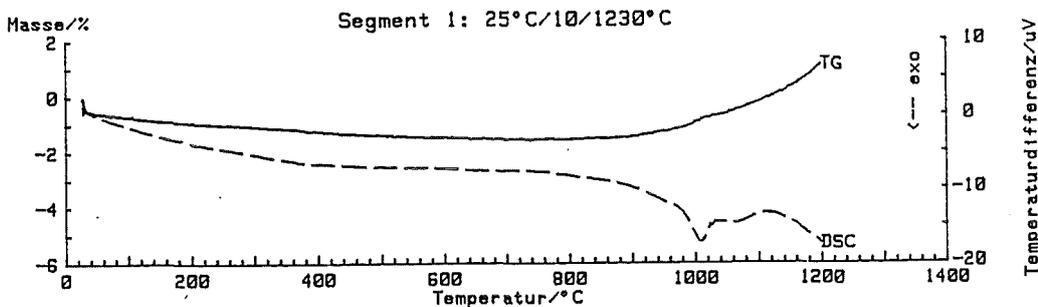


Abb. 6: Thermogravimetrische Analyse des "SPT"-Pulvers

Das Pulver wurde 3 Stunden lang bei 500 °C unter Luft geglüht und die Bildung der Oxide mittels Röntgendiffraktometermessungen überprüft. Abb. 7 zeigt den Phasenbestandteil einer solchen Probe, in der α - Si_3N_4 und Y_2O_3 identifizierbar sind. Das Al_2O_3 liegt wegen seines geringen Anteils unterhalb der Nachweisgrenze. Die Einwaage des Al-Isopropylats und Y-Acetats wurde so berechnet, daß am Ende 1,5 Gew. % Al_2O_3 und 5 Gew. % Y_2O_3 in der Pulvermischung vorlagen. Auf diese Weise wurden ebenfalls 4 kg Pulver hergestellt.

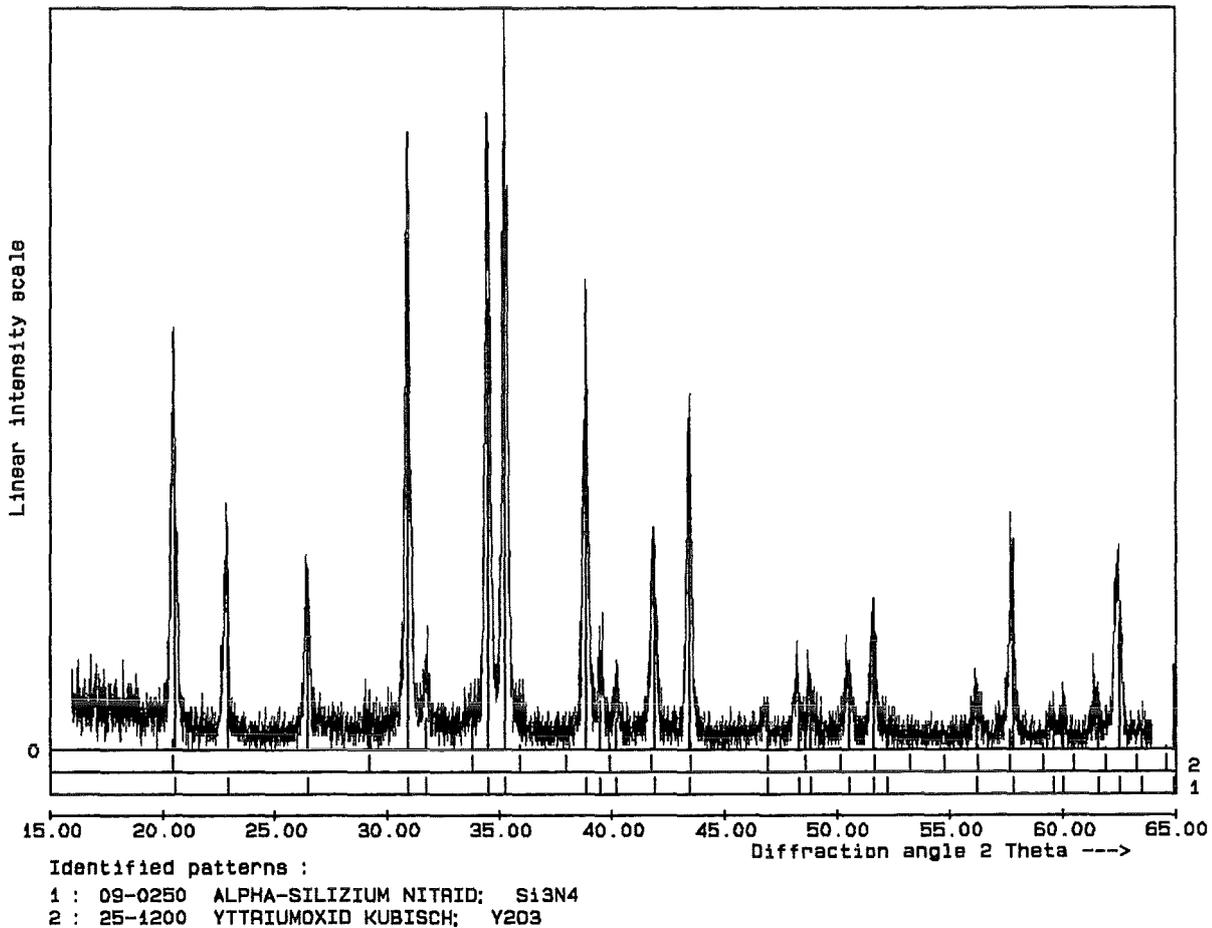


Abb. 7: Röntgen-Pulverdiagramm einer Si_3N_4 -Probe mit Y_2O_3 nach der Kalzinationsbehandlung

Charakterisierung der Ausgangspulver und Bewertung der Ergebnisse

Die beiden wie vorher beschrieben, aufbereiteten Pulvervarianten "MM" und "SPT" wurden zur Beurteilung der Granulierbarkeit, auf ihre makroskopische und mikroskopische Homogenität hin, mittels verschiedener Meß- und Analysemethoden überprüft.

Zur Darstellung der Morphologie (Abb. 8) und des Aufbaus (Abb. 9) der Ausgangspulverpartikel wurden von beiden Varianten Streupräparate und Anschliffe elektronenmikroskopisch untersucht. Die Partikel des "SPT"-Pulvers haben die bekanntermaßen kugelige Gestalt und sind teilweise hohl, der mittlere Kugeldurchmesser beträgt ca. 10 µm. Die Teilchen des "MM"-Pulvers sind meist quaderförmig und weisen keine Hohlräume auf; ihr mittlerer Durchmesser liegt bei 1 µm.

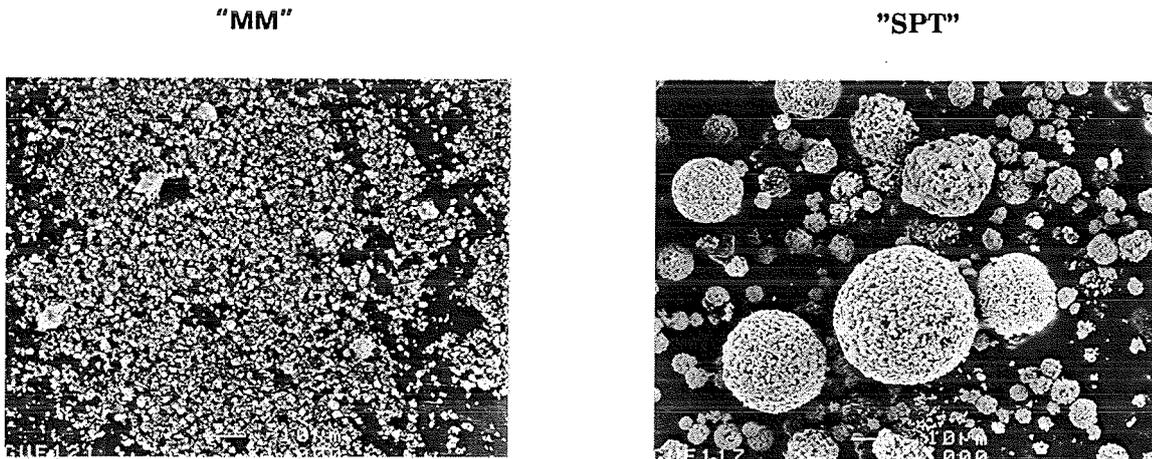


Abb. 8: REM-Aufnahmen zur Morphologie der Ausgangspulver

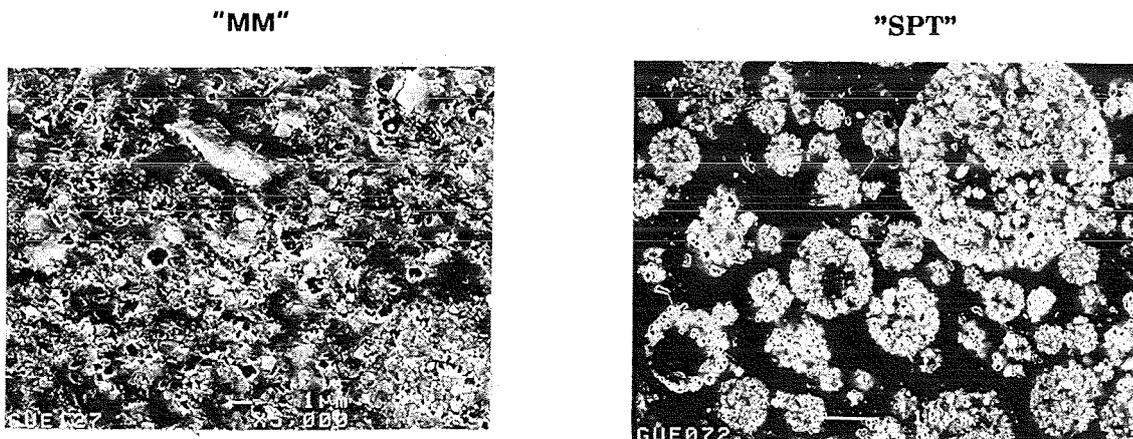


Abb. 9: REM-Aufnahmen zum Aufbau der Ausgangspulver

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung der Aufbereitungsart beider Pulversorten ist die Verteilung der Sinteradditive in der Mischung. Besonders bei Fest-Fest-Mischprozessen mit stark unterschiedlichen Anteilen der Mischungspartner tritt meist keine gleichmäßige Verteilung derselben auf. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurde mittels energiedispersiver Analyse mit dem Elektronenmikroskop (Abb. 10) die Verteilung der Elemente Y und Al in Presskörpern aus "MM"- und "SPT"-Pulver untersucht. Es zeigte sich, daß die Sinteradditive im

"SPT"-Pulver äußerst homogen verteilt sind, während sie im "MM"-Pulver unregelmäßig angehäuft zu finden sind. Hier zeigt sich ein Vorteil des Fest-Flüssig-Mischprozesses (Suspensionsbildung) mit anschließender Sprühtrocknung gegenüber dem Fest-Fest-Mischmahlverfahren.

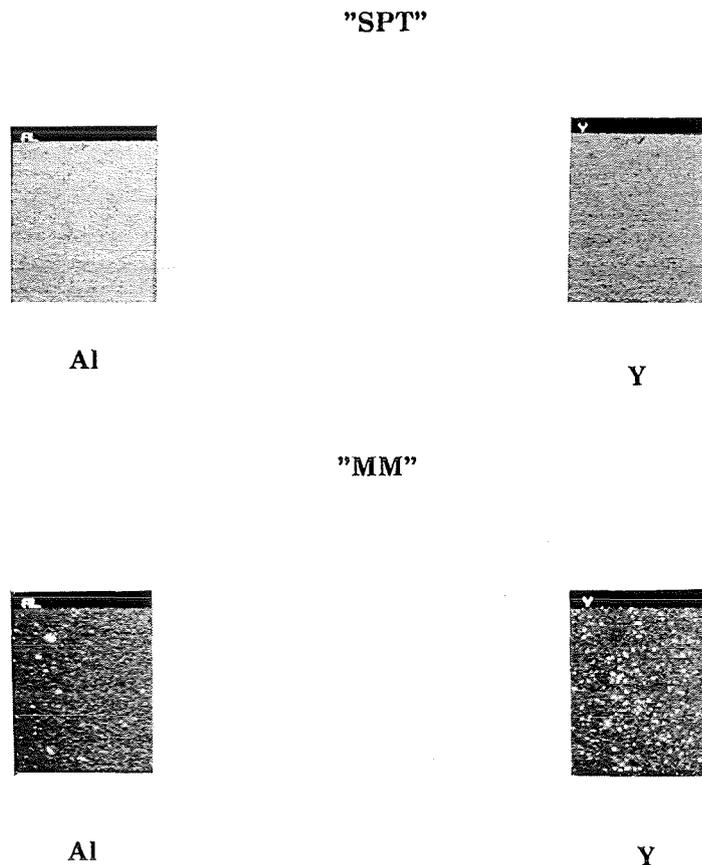


Abb. 10: Energiedispersive Analyse zur Verteilung der Elemente Y und Al in den "SPT"- und "MM"-Ausgangspulvern

Die Teilchengrößenverteilung der Ausgangspulvervarianten (Abb. 11), dargestellt als Summenverteilungskurve in halblogarithmischer Auftragung macht deutlich, daß die Partikel des "MM"-Pulvers um nahezu eine Größenordnung kleiner sind als die des "SPT"-Pulvers. Die Feinheitswerte der "MM"-Variante liegen bei $d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$, die des "SPT"-Pulvers bei $d_{50} \approx 10 \mu\text{m}$. Dieses Ergebnis wird von den REM-Aufnahmen der Streupräparate dieser Pulver bestätigt.

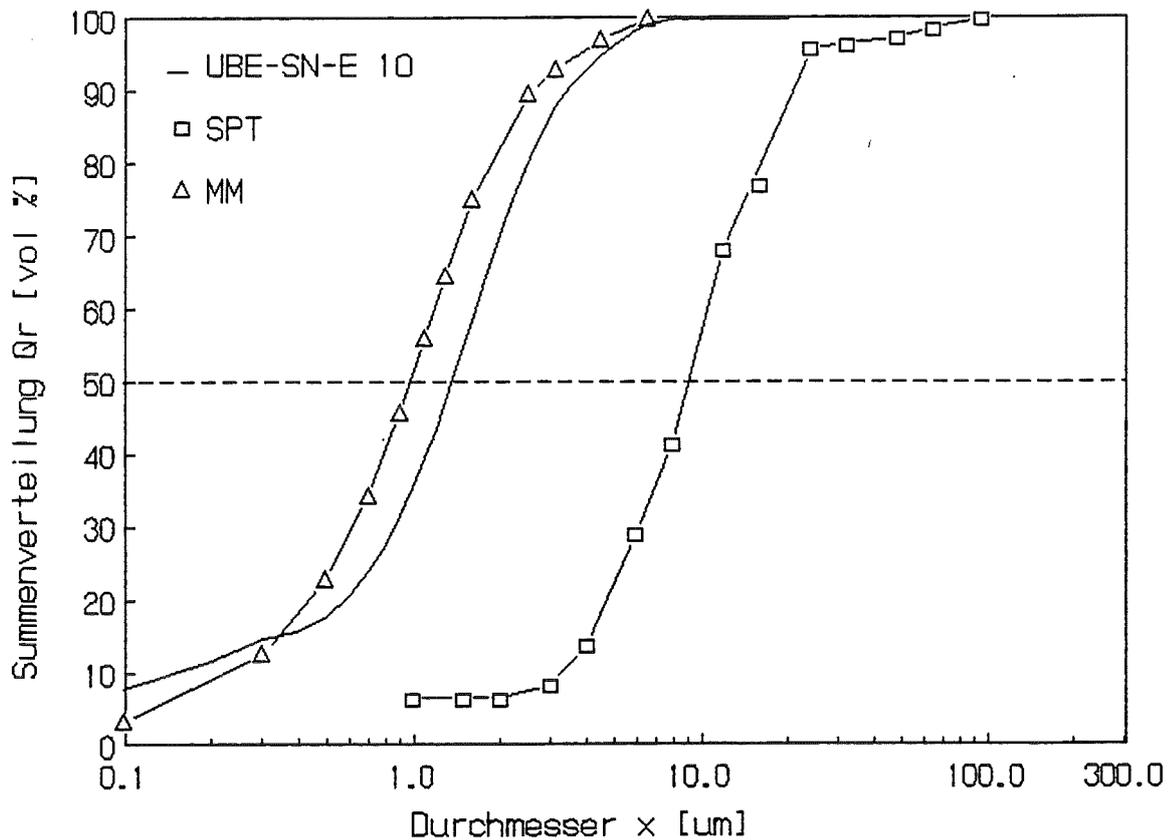


Abb. 11: Teilchengrößenverteilung der Ausgangspulver

Die Schüttguteigenschaften beider Pulver unterscheiden sich deutlich auf Grund des Aufbaus und der äußeren Gestalt der einzelnen Pulverpartikel. Der Hohlkugelaanteil des "SPT"-Pulvers verursacht eine geringere Schütt- und Stampfdichte im Vergleich zu dem aus kompakten und schweren Teilchen bestehenden "MM"-Pulver. Aus dessen kleineren Partikeldurchmessern resultiert auch die geringere spezifische Oberfläche (gemessen nach BET) gegenüber der des "SPT"-Pulvers. Das Fließverhalten beider Pulver ist ungünstig was bedeutet, daß sie nur "bei Anstoßen rieseln" oder bei kleineren Trichteröffnungen ($< 12,5 \text{ mm } \varnothing$) überhaupt nicht fließen.

Das Verdichtungsverhalten der Pulvervarianten ist unbefriedigend und unterschiedlich. Die Pressbarkeit der Pulver (Abb. 12) wurde an durch axiales - und isostatisches Kaltpressen hergestellten Presskörpern durch die Messung von Schalllaufzeit, Dichte und Festigkeit charakterisiert.

Um zunächst Unterschiede im Gefügebau festzustellen und vor allem um zu gewährleisten, daß nur defektfreie Grünlinge zur Untersuchung kamen, wurden an allen Proben Schalllaufzeitmessungen durchgeführt und auf diese Weise, mit nicht sichtbaren Pressfehlern behaftete Grünlinge aussortiert. Die nach beiden

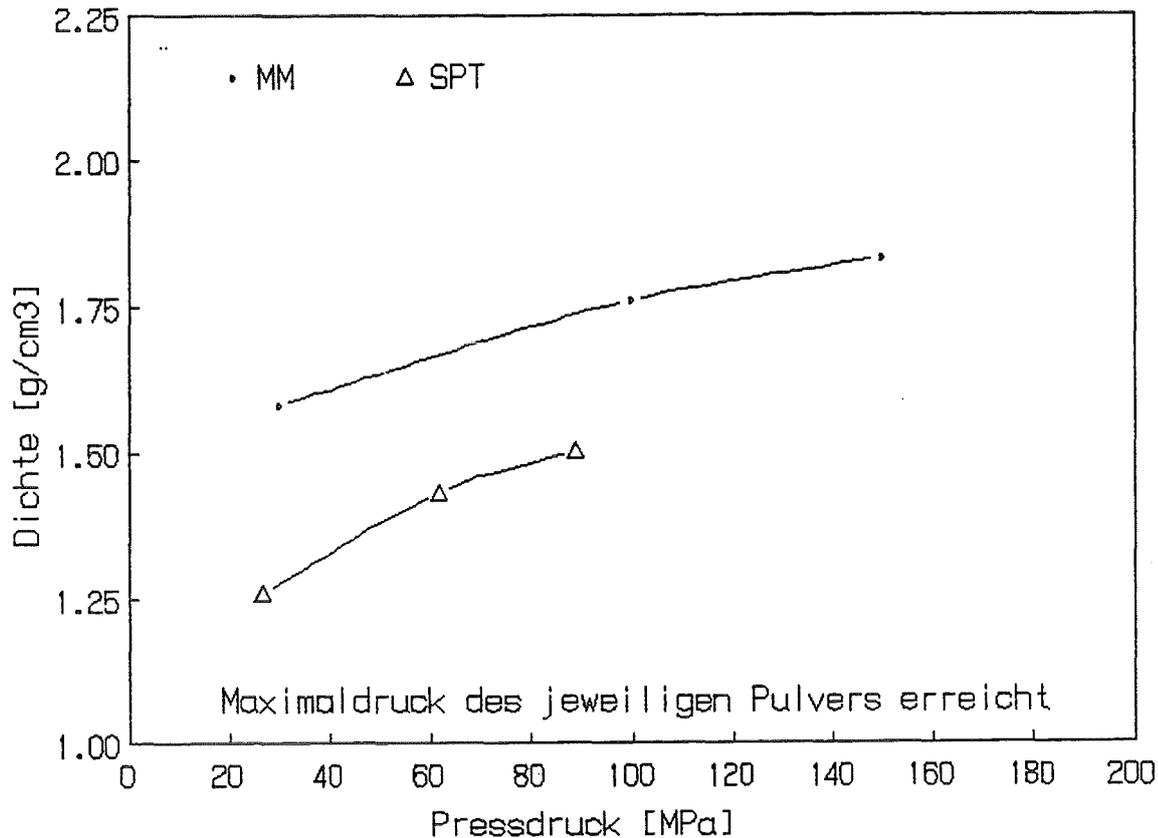


Abb. 12: Abhängigkeit der Dichte zylindrischer Preßkörper vom Preßdruck bei axialer Verdichtung

Pressmethoden erreichten maximalen Preßkörperdichten liegen bei den vom "SPT"-Pulver stammenden Grünlingen um 55 % th. D. und bei den aus dem "MM"-Pulver hergestellten bei 57 % bezogen auf $3,27 \text{ g/cm}^3$ theoretischer Dichte. Dagegen verhält sich die Druckfestigkeit dieser Formkörper umgekehrt. Die "SPT"-Grünlinge zeigen deutlich höhere Festigkeitswerte als die aus dem "MM"-Pulver gewonnenen, was auf einen möglicherweise wabenstrukturähnlichen Aufbau der "SPT"-Presskörper schließen läßt. Diese Struktur könnte durch die Fragmentierung während des Pressvorgangs des zum Teil aus Hohlkugeln bestehenden "SPT"-Pulvers entstehen. Die Kompressibilität der Pulvervarianten "MM" und "SPT" ist durch ihre Druckübertragungseigenschaften gekennzeichnet und wurde durch die Bestimmung der Reibkoeffizienten μ und der Spannungsverteilung während des Pressvorgangs dokumentiert. Pulver- und Wandreibkoeffizienten beider Pulverarten unterscheiden sich geringfügig; sie liegen jedoch mit μ_{Pulver} -Werten von nahezu 0,5 und μ_{Wand} -Werten von ca. 0,65 zwei- bis dreimal ungünstiger, als man sie z. B. von entsprechend behandelten Metallpulvern kennt. Die Druck- und Scherspannungsverteilung ist durch niedrigere Werte bei der Entstehung von "MM"-Grünlingen gekennzeichnet, was darauf hinweist, daß

eine homogenere Dichteverteilung im Presskörper vorliegt, und die Neigung zur Rißbildung geringer als bei den "SPT"-Presskörpern ist.

Zusammenfassend sind sämtliche Charakterisierungsergebnisse der "MM"- und "SPT"-Pulver in Tabelle 2 aufgelistet. Die teilweise inhomogene Verteilung der Sinteradditive, die ungenügenden Schüttguteigenschaften sowie das unbefriedigende Verdichtungsverhalten beider Pulvervarianten erfordert Optimierungsschritte. Diese müssen in Richtung Herstellung verbesserter Granulate durchgeführt werden.

Tabelle 2: Eigenschaften und Verdichtungsverhalten der Ausgangspulver "MM" und "SPT"

Charakterisierung	Ausgangspulver	
	"MM"	"SPT"
Sauerstoff [Gew. %]	3.66	4.20
Y ₂ O ₃	röntgenografisch nachweisbar	
Al ₂ O ₃	röntgenografisch nicht nachweisbar	
H ₂ O bei 150 °C [Gew. %]	0	0.4
Fließverhalten t _F [s/50g]; 12.5 mm Ø	1.8	fließt nicht
Schttichte [g/cm ³]	0.65	0.43
Stampfdichte nach DIN 53194 [g/cm ³]	0.99	0.65
Spez. Oberfläche nach BET [m ² /g]	10.9	16.9
Teilchenfeinheit d ₅₀ [µm]	1.0	9.0
Elementverteilung (Y u. Al)	nicht homogen	homogen
Gründichte [g/cm ³] nach:		
- axialem Pressen	max. 1.84 b. 150 MPa	max. 1.50 b. 100 MPa
- kaltisostat. Pressen bei 200 MPa	1.87	1.82
- instrumentiertem Pressen bei 250 MPa	1.87	1.65
Druckfestigkeit [N/mm ²] nach:		
- axialem Pressen	4.5 bei 100 MPa	8.8 bei 90 MPa
- kaltisostat. Pressen	5.8 bei 150 MPa	12.0
	3.2	
Kompressibilität während instrument. Pressen auf 250 MPa		
- Wandreibkoeffizient µ _w	0.64	0.67
- Pulverreibkoeffizient µ _p	0.49	0.48
- Druckspannungsverteilung σ _D [N/mm ²]		
σ _{D_{oben}}	333.11	355.82
σ _{D_{unten}}	67.62	53.88
σ _{D_{Mitte}}	166.50	155.96
- Scherspannungsverteilung τ [N/mm ²]		
τ _{oben}	84.18	93.09
τ _{unten}	17.09	14.10

3.2 Herstellung von Granulaten

Die Herstellung von Granulaten mit höherem Eigenschaftspotential aus den Pulvervarianten "MM" und "SPT" erfolgt unter Zumischung von Granulierhilfsmitteln durch

- Sprühtrocknung in einer Laborzerstäubungstrocknungsanlage /6/ (Typ TM-HITEC, Fa. NIRO/AS, DK-Kopenhagen),
- Sprühgranulation in der Wirbelschicht und
- Sprühagglomeration in der Wirbelschicht,

beides in einer Labormultiprozessoranlage (Typ MP-1, Fa. NIRO-AEROMATIC, CH-Bubendorf).

Zum Vergleich des Granuliertvermögens der eingesetzten Geräte und der Qualität der gewonnenen Granulate wurden diese charakterisierend untersucht, um mögliche Abhängigkeiten von den Prozeßparametern sichtbar zu machen.

3.2.1 Sprühtrocknung

Das Fließbild (Abb. 13) zur Aufbereitung der im weiteren Berichtsverlauf "MMGRAN" und "SPTGRAN" genannten Pulvervarianten zeigt die Herstellung von Granulaten durch Einarbeiten von Granulieradditiven mittels

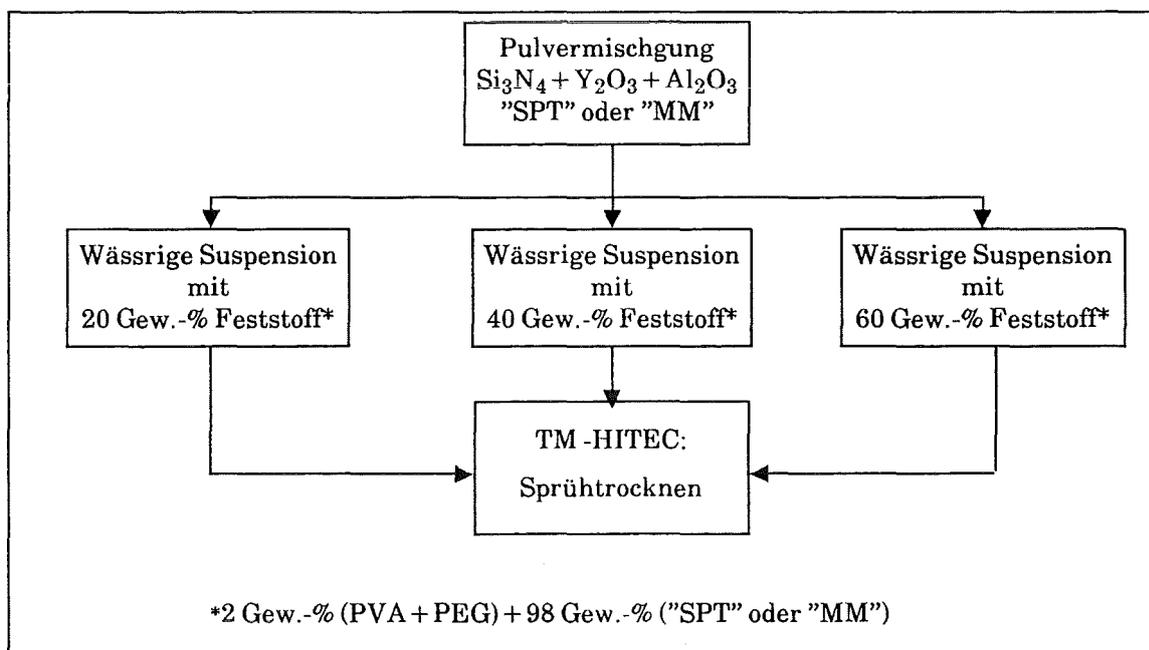


Abb. 13: Aufbereitung der Pulvervarianten "SPTGRAN" und "MMGRAN": Herstellung von Granulaten durch Einarbeiten von Granulieradditiven (PVA: 1,5 Gew.-%, PEG: 0,5 Gew.-%) mittels Sprühtrocknung

Sprühtrocknung. Der Granuliermittelgehalt sollte dabei so gering als möglich sein, um das Risiko einer eventuellen Entstehung von Poren im Formkörper beim späteren Sinterprozeß klein zu halten, er muß aber auch so hoch als möglich sein, um noch die Granulatbildung zu gewährleisten /7/. Es wurden wässrige Suspensionen mit 20, 40 und 60 Gew. % Feststoffgehalt durch Dispergieren verschiedener Mengen "MM"- bzw. "SPT"-Pulver mit 1,5 Gew. % Polyvinylalkohol (PVA) und 0,5 Gew. % Polyethylenglycol (PEG) bezogen auf die Pulvereinwaage sowie einer definierten Tropfenzahl eines wasserlöslichen Verflüssigers (Typ DOLAPIX CE 64) hergestellt.

Damit sollte der Einfluß der Feststoffkonzentration der Suspension und deren Viskosität auf den Sprühtrocknungsprozeß, die Bildung sowie die Eigenschaften der Granulate untersucht werden. Die Suspensionen mußten nach höchstens einer halben Stunde verarbeitet werden, weil danach ihre Stabilität nicht mehr gewährleistet war. Da die Viskosität der Suspensionen mit zunehmender Feststoffkonzentration steigt (Abb. 14) und dadurch zu einer Ver-

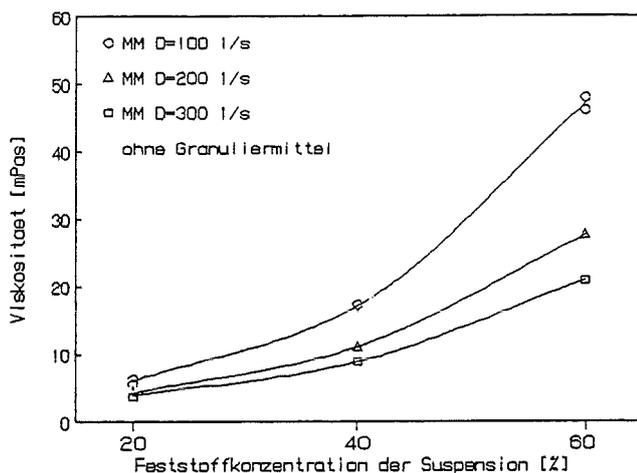


Abb. 14: Viskosität der Suspensionen ohne Granulierungsmittel

schlechterung des Sprüheffektes führt, außerdem die Zugabe von z. T. viskositätserhöhenden Granulierhilfsmitteln notwendig ist, mußten deren Anteile in einer Lösung so gewählt und ihr rheologisches Verhalten so eingestellt werden, daß sie in möglichst geringer Menge zwar noch zur Granulatbildung beitragen, gleichzeitig aber die Viskosität der Ausgangssuspensionen nicht noch zusätzlich steigern /8/. Die vorher erwähnte mengen- und formelmäßige Kombination dieser organischen Additive erwies sich als günstig, da sie keine Viskositätserhöhung in den einzelnen Suspensionen bewirkte (Abb. 15).

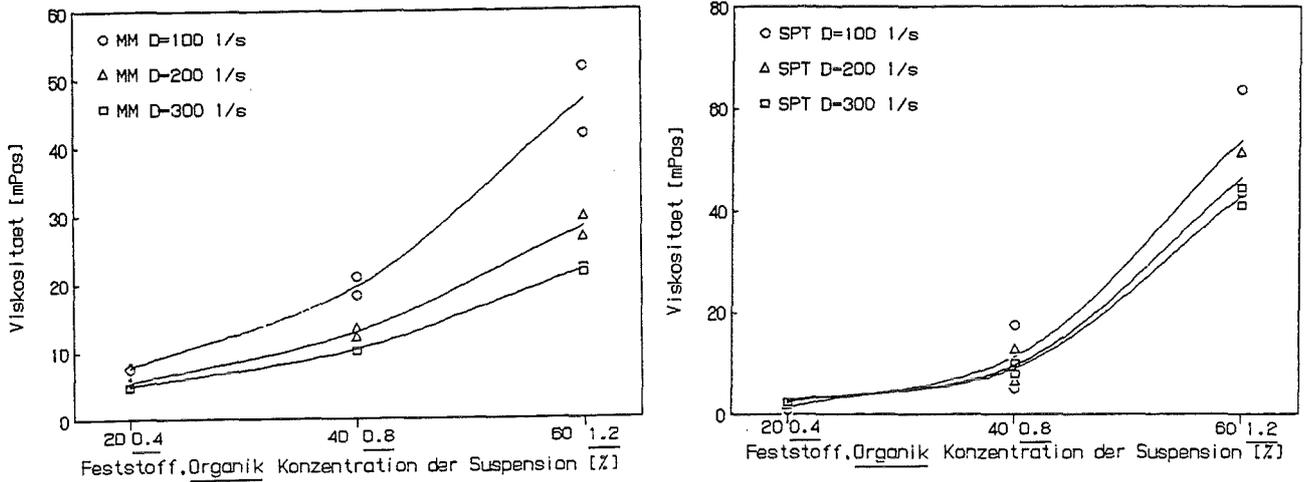


Abb. 15: Viskosität der Suspensionen mit Granulierungsmittel (Organik)

Obwohl die wässrige PVA-Lösung nur sehr schwach strukturviskos ist, verursacht ihr hoher Anteil in der Mischung mit der stark dilatanten PEG-Lösung insgesamt gesehen eine Abnahme der Viskosität (Abb. 16). Diese Granulierungsmittellö-

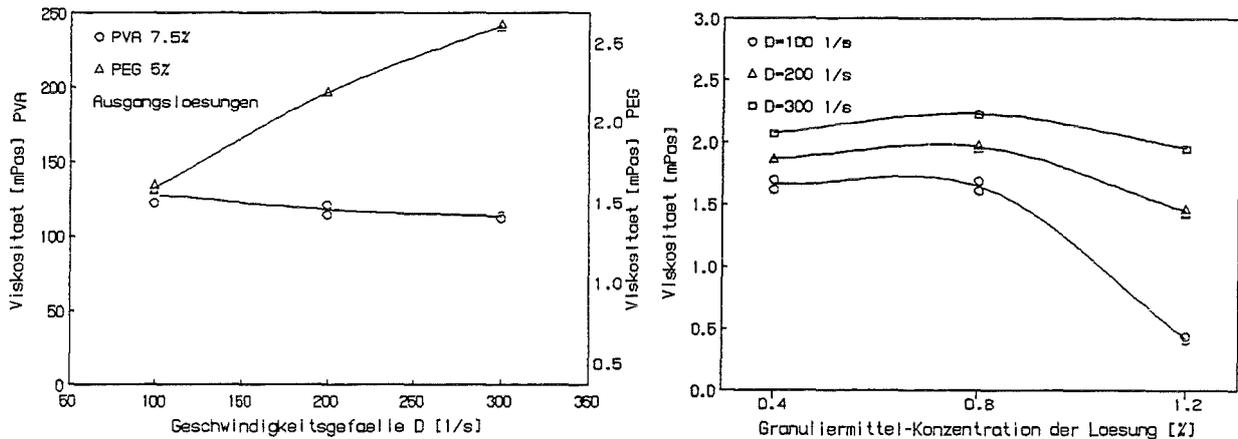


Abb. 16: Rheologische Eigenschaften der Granulierungsmittel

sung in Verbindung mit wenig Verflüssiger verändert also die Viskosität der Ausgangssuspensionen nicht. Erhöht man jedoch die Konzentration der PVA- und PEG-Anteile z. B. um das doppelte, so erhält man eine Viskositätssteigerung um das zwei- bis dreifache (Abb. 17). Da die Suspensionen dank ihrer strukturviskosen Eigenschaft mit größer werdendem Geschwindigkeitsgefälle eine Viskositätsabnahme erfahren, bedeutet dies für die Praxis, daß dauerndes und bei den höherkonzentrierten Suspensionen intensiveres Rühren während des Sprühvorganges von Vorteil ist. Auf diese Weise gelingt es, den konzentrationsabhängigen Visko-

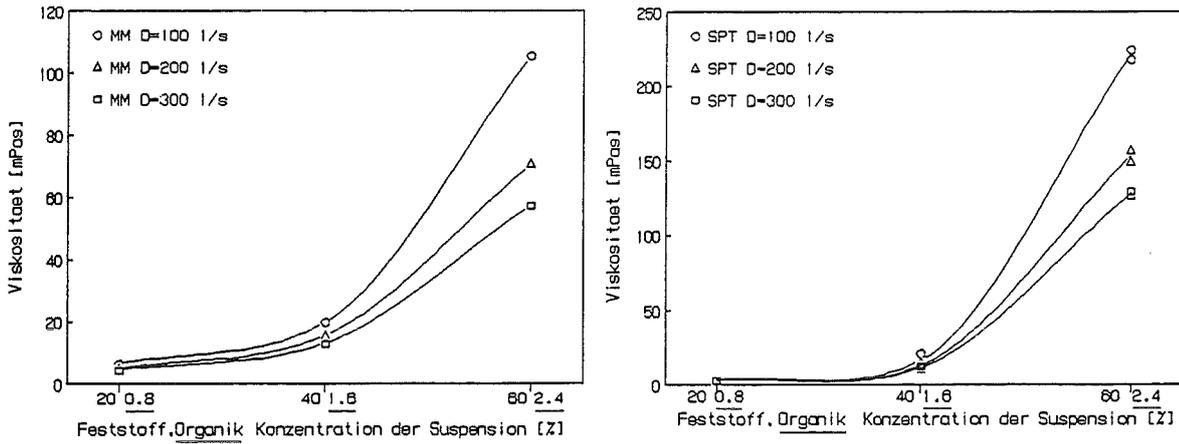


Abb. 17: Einfluß der Granulierhilfsmittelkonzentration (Organik) auf die Viskosität der Suspensionen

sitätsanstieg etwas abzufangen. (Weiterführende Versuche zu einer möglichen Abhängigkeit der Sprühparameter und der Granulateigenschaften vom Schergefälle der Suspensionen [Röhreffekt, Geschwindigkeitsgefälle an der Austrittsöffnung der Düse] wurden nicht durchgeführt).

Die Suspensionen wurden also unter ständigem Rühren im Gegenstromverfahren mit Stickstoff als Treib- und Trocknungsgas durch ein Zweistoffdüsensystem versprüht. Zur Einhaltung einer bestimmten Restfeuchte im Trocknungsprodukt wurde eine konstante Gasausgangstemperatur angestrebt. Dazu waren, abhängig vom Feststoffgehalt der Suspension, steigende Gaseingangstemperaturen bei abnehmender Suspensionskonzentration notwendig. Bei diesen Sprühparametern hatten die Granulate unabhängig vom Feststoffanteil in den Suspensionen gleiche Feuchtigkeitsgehalte, unterschieden sich jedoch nach ihrer Herkunft. D. h. die "SPT"-Granulate waren etwas feuchter als die vom "MM"-Pulver stammenden. Die Durchsatzrate der Suspensionen war konzentrationsabhängig, die Sprühzeit und der Massenstrom jedoch konstant, d. h. , die Sprühzeit von 500 ml einer 60 Gew. %-igen Suspension war so groß wie die von 1500 ml einer 20 Gew. %-igen Suspension, wobei jeweils 300 g Feststoff pro Stunde gefördert wurden. Diese Feststellungen gelten sowohl für Suspensionen aus "MM"- wie auch für "SPT"-Pulver (Tab. 3).

Tabelle 3: Parameter zur Herstellung von Granulaten durch Sprühtrocknung (TM-HITEC)

Sprühparameter	"MM"- oder "SPT"- Feststoffkonzentration i. d. Suspension [Gew. %]		
	20	40	60
Durchsatz [ml / h]	1500	750	500
Massenstrom [g / h]	300	300	300
Sprühzeit [h]	1	1	1
Temp. Gaseingang [°C]	230	170	160
Temp. Gasausgang [°C]	106	106	106

Charakterisierung der Granulate und Bewertung der Ergebnisse

Da die TM-HITEC-Anlage die Gesamtausbeute aufgeteilt in Grob- und Feinanteil liefert, war es möglich, über diese Fraktionen einige Aussagen zu machen.

Die Gesamtgranulatausbeute (Abb. 18) ist bei beiden Pulvertypen mit nahezu 80 Gew. % relativ hoch und nimmt mit steigendem Feststoffgehalt in der Suspension noch zu, ebenso der Grobkornanteil bei der "SPTGRAN"-Variante während dieser beim "MM"-Typ konzentrationsabhängig abnimmt (Abb. 19). Mit dem Feinanteil der Granulatausbeute verhält es sich demnach umgekehrt.

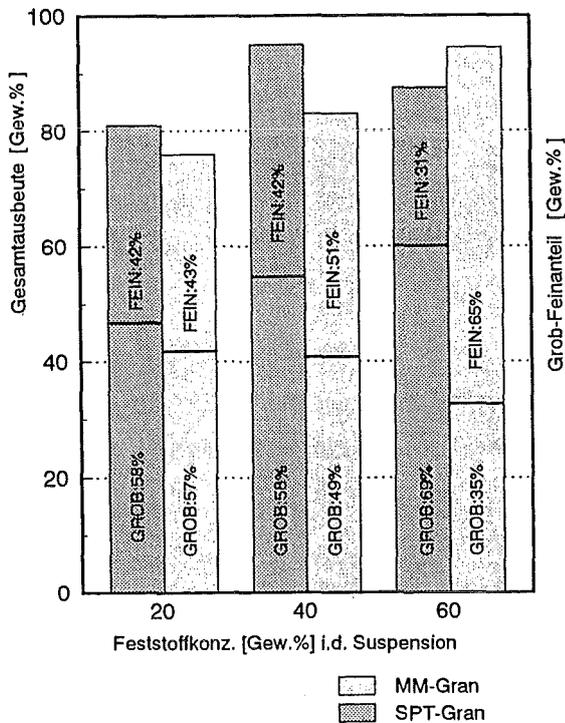


Abb. 18: Granulatausbeute und Grob-Fein-Anteile beim Sprühtrocknen

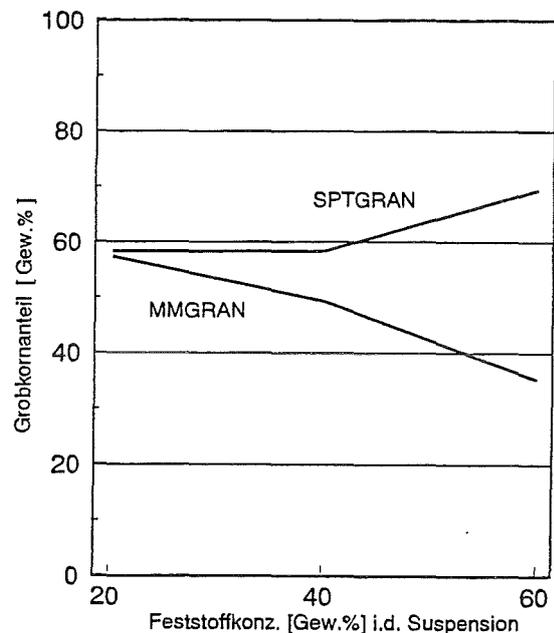


Abb. 19: Granulatanteil beim Sprühtrocknen

Zur Auswirkung der Feststoffkonzentration der Suspension auf die Schüttguteigenschaften der Granulatpulver läßt sich folgendes sagen: Generell gilt, die Schütt- und Stampfdichte, nachfolgend Pulverdichte genannt, der "MM"-Granulate ist größer als die der "SPT"-Granulate. Jedoch steigt die Pulverdichte des "SPTGRAN"-Typs, die der "MMGRAN"-Variante nimmt mit größer werdender Feststoffkonzentration der Suspension ab (Abb. 20).

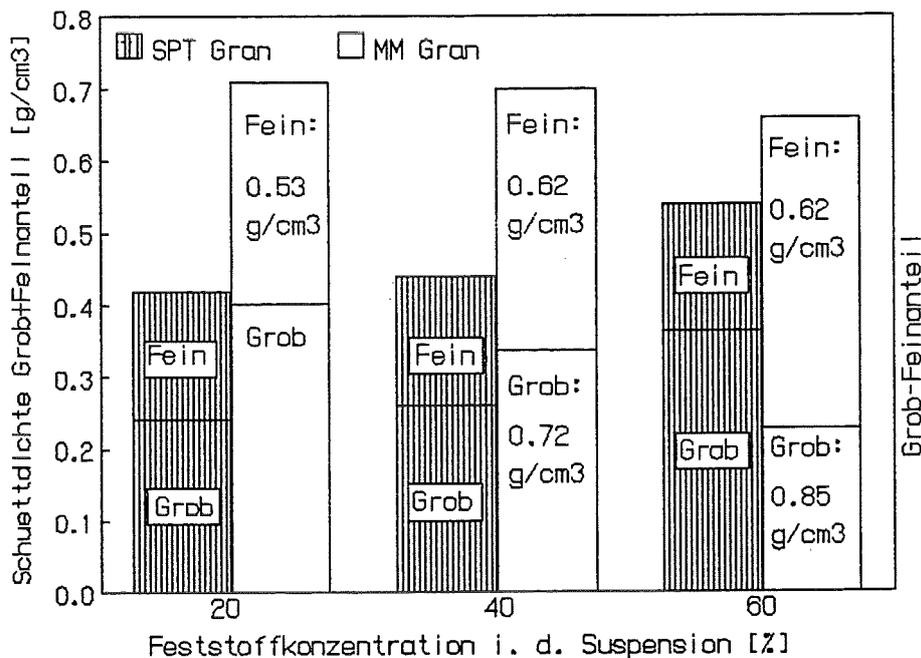


Abb. 20: Pulverdichten der Granulate. (Die Zahlen in den Balken geben die Dichte der einzelnen Fraktionen an).

Als Erklärung hierfür muß man nochmals das Mengenverhältnis von Grob- und Feinanteil bei der Ausbeute an "MM"-Granulat sowie deren Pulverdichten betrachten. Beim granulierten "MM"-Pulver nimmt die Menge des Feinanteils zu, die des Grobanteils ab. Die Pulverdichte des Feinanteils ist kleiner als diejenige des Grobanteils. Deshalb nimmt die Pulverdichte der Granulatgesamtmenge (Grob- und Feinanteil) ebenfalls ab, da darin der Feinanteil mit geringerer Pulverdichte steigt (Abb. 21).

Auch die Rieselfähigkeit beider Granulatpulver ist unterschiedlich. Die "MMGRAN"-Pulver zeigen ein besseres Fließverhalten als die "SPTGRAN"-Pulver, wobei bei letzteren auch eine deutliche Abhängigkeit von der Suspensionskonzentration auftritt. Das bedeutet, daß die aus der hochkonzentrierten (60 Gew. % Feststoffanteil) Suspension gewonnenen "SPT"-Granulate schneller fließen, die aus der 20 %-igen Suspension hergestellten langsamer. Bei den "MM"-Granulaten sind die Verhältnisse nicht so klar erkennbar (Tab. 4).

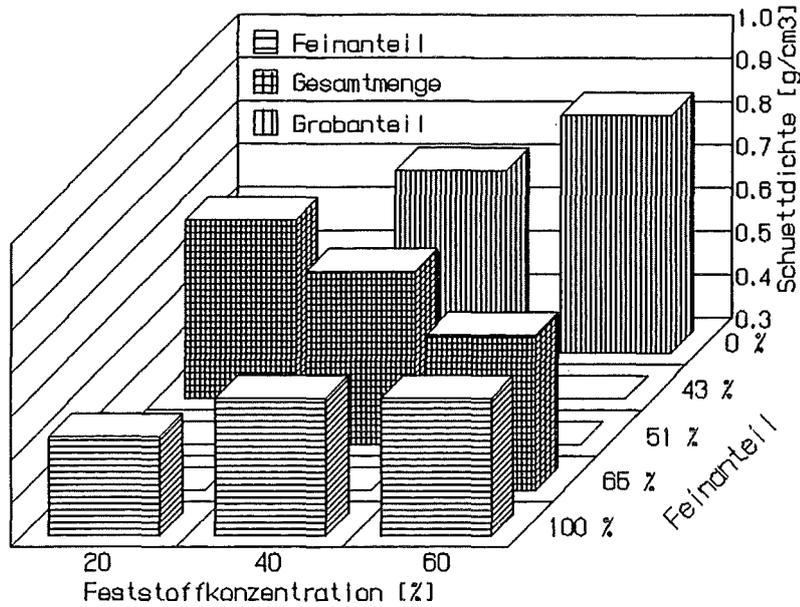


Abb. 21: Schüttguteigenschaften der "MM"-Granulate

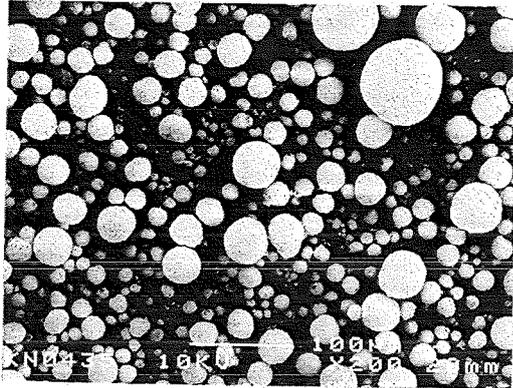
Tabelle 4: Fließverhalten der Ausgangspulver und der durch Sprühtrocknung gewonnenen Granulate

Pulverart	Ø Prüfrichter [mm]	Menge E* [g]	Fließzeit t* [s]	Fließdauer t _F [s / 50g]	Bemerkung
SPTGRAN 20	12,5	50,0	53,9	53,9	fließt
SPTGRAN 40	12,5	50,0	40,1	40,1	fließt
SPTGRAN 60	12,5	50,8	9,3	9,2	fließt
MMGRAN 20	12,5	32,3	0,4	0,6	fließt
MMGRAN 40	12,5	50,7	8,8	8,7	fließt
MMGRAN 60	12,5	52,0	2,6	2,5	fließt
SPT	12,5	--	--	--	fließt nicht
MM	12,5	50,7	1,8	1,8	fließt

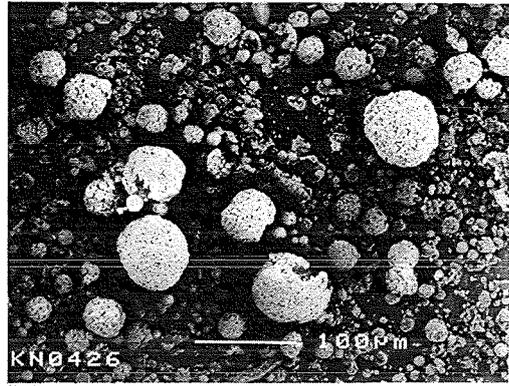
*Mittelwerte (aus mindestens 5 Messungen)

Um die Gestalt und den Aufbau der "MM"- und "SPT"-Granulate darzustellen, wurden Streupräparate und Schiffe elektronenmikroskopisch untersucht. Beide Granulatvarianten besitzen die bekannte Kugelform und sind zumeist hohl; jedoch sind die "MMGRAN"-Kugeln dichter gepackt und besitzen eine glatte Oberfläche, während die "SPTGRAN"-Hohlkugeln aus "SPT"-Hohlkugeln aufgebaut und oberflächlich grob strukturiert sind (Abb. 22, 23, 24). Auch liegen die Werte der spezifischen Oberfläche mit ca. 15 m²/g beim "SPTGRAN"-Pulver um fast ein Drittel höher als die des "MM"-Granulats. Die aus den REM-Abbildungen geschätzten Durchmesser der "MM"-Granulate liegen zwischen 10 µm und 70 µm, diejenigen der "SPTGRAN"-Kugeln zwischen 20 µm und 100 µm.

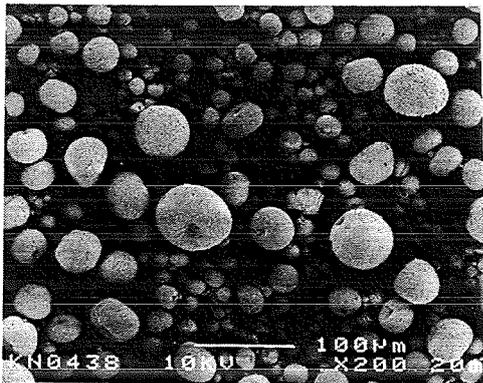
"MMGRAN 20"



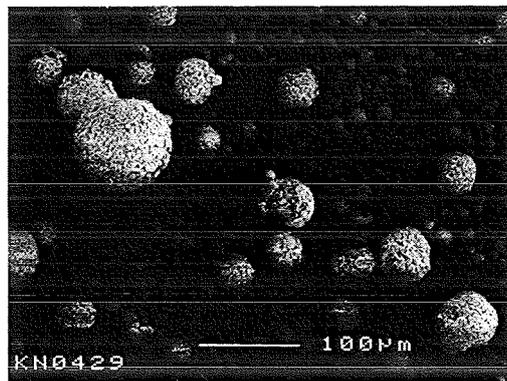
"SPTGRAN 20"



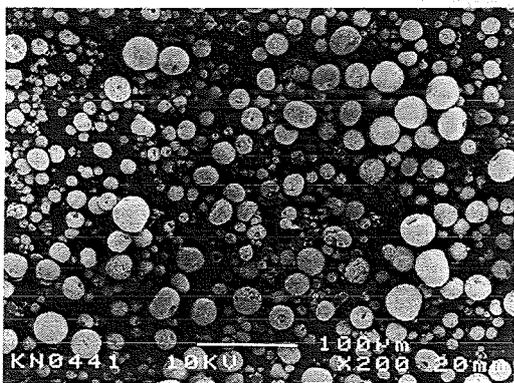
"MMGRAN 40"



"SPTGRAN 40"



"MMGRAN 60"



"SPTGRAN 60"

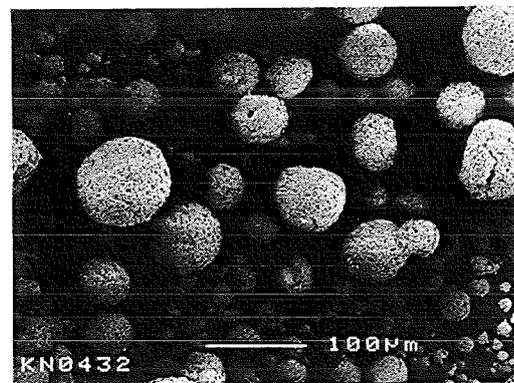
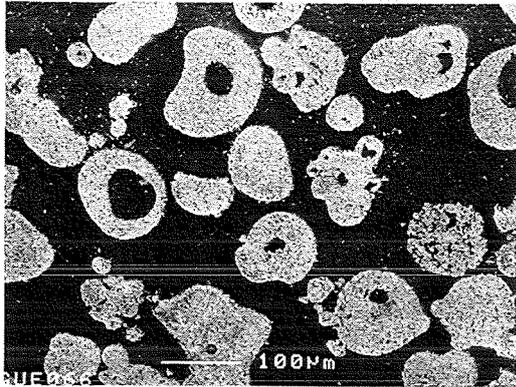


Abb. 22: REM-Aufnahmen zur Morphologie der "SPT"- und "MM"-Granulate

"MMGRAN 60"



"SPTGRAN 60"

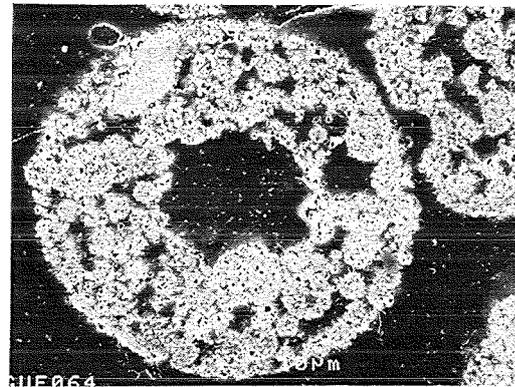
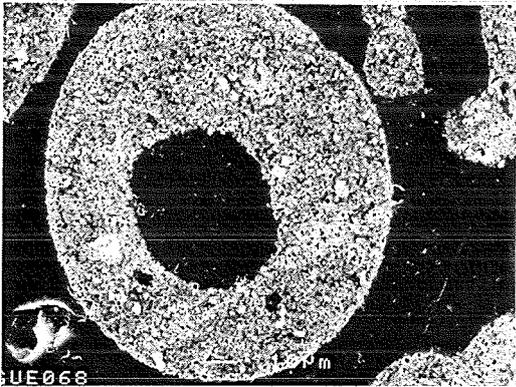
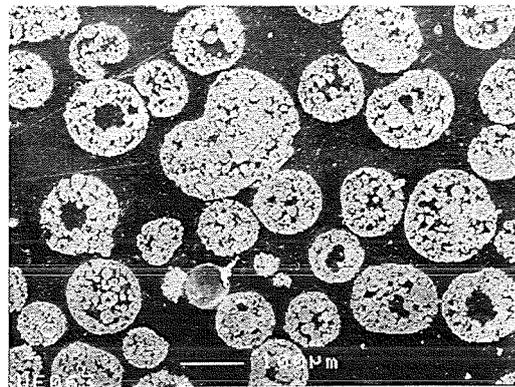
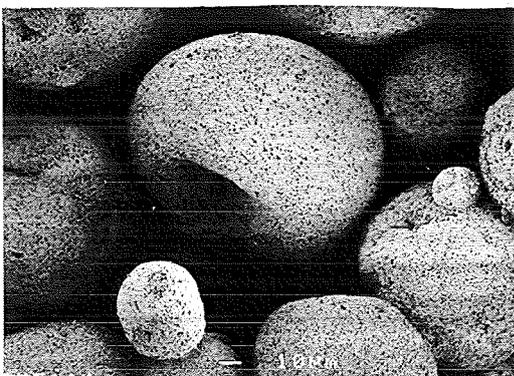


Abb. 23: REM-Aufnahmen zum Aufbau der "SPT"- und "MM"-Granulate

"MMGRAN 60"



"SPTGRAN 60"

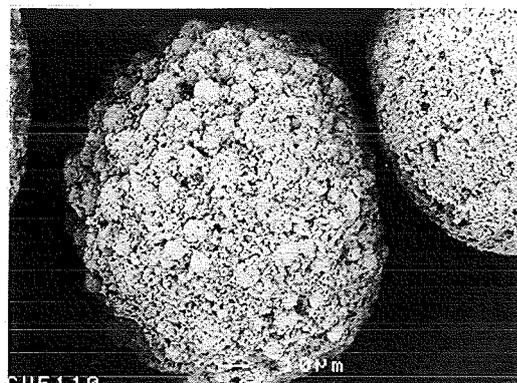


Abb. 24: REM-Aufnahmen zur Oberflächenbeschaffenheit der "SPT"- und "MM"-Granulate

Diese Daten werden von den Granulatgrößenverteilungskurven bestätigt, die nach Messungen mit einem Granulometer angefertigt wurden; hierbei sind die d_{50} -Werte der "SPT"-Granulate fast doppelt so hoch wie die der "MM"-Granulate. Aus den Kurven läßt sich weiterhin die Tendenz erkennen, daß die Granulatgröße von der Suspensionskonzentration unterschiedlich abhängig ist. Steigt diese nämlich auf 60 Gew. % Feststoffgehalt, so werden die "SPT"-Granulate größer, die aus dem "MM"-Pulver hergestellten dagegen kleiner (Abb. 26).

Auch dafür liegt die Bestätigung der Meßergebnisse im Mengenverhältnis von Grob- und Feinanteil in der "MM"-Granulatausbeute. Hier nimmt der Anteil der Feinfraktion zu, der der Grobfraktion ab, die Teilchendurchmesser insgesamt werden demnach mit steigender Feststoffkonzentration der Suspension kleiner. Zur Vervollständigung der Angaben über die Granulatgrößen zeigt Abb. 25 die Summenverteilung der Grobfraktion.

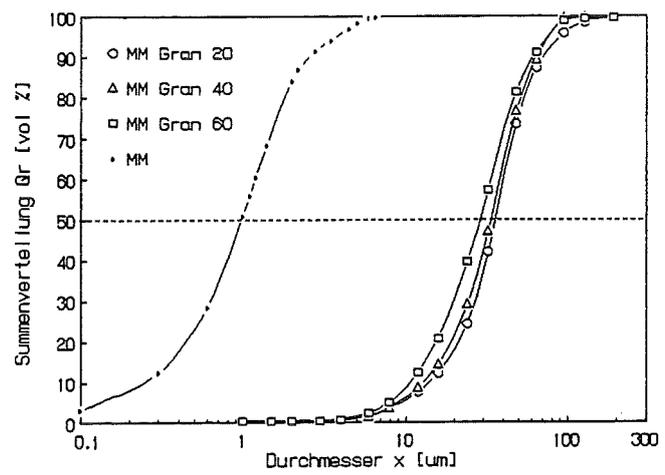
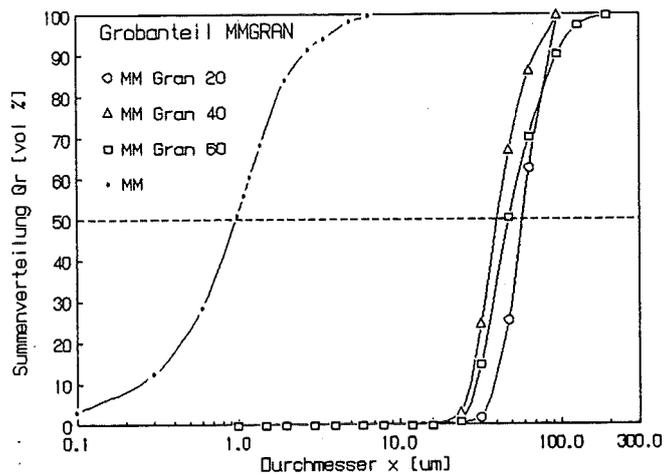
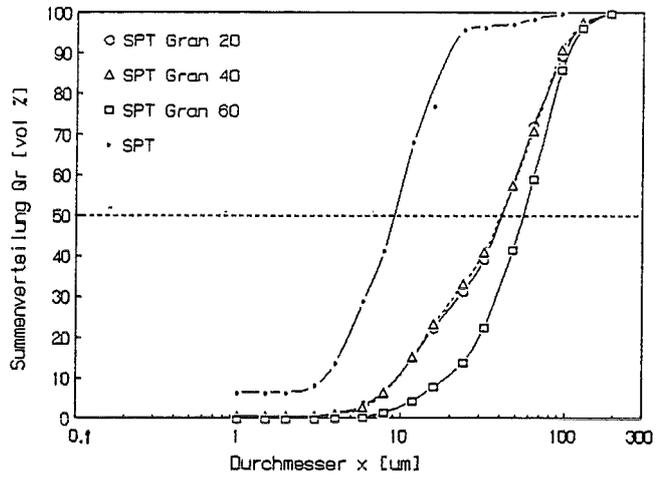
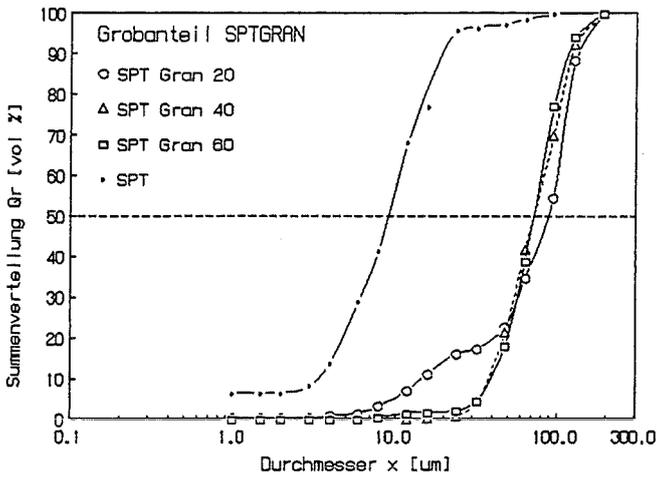


Abb. 25: Größenverteilung der Granulate aus der Grobfraktion im Vergleich zu den Ausgangspulvern

Abb. 26: Größenverteilung der Granulate aus der Gesamtfraktion im Vergleich zu den Ausgangspulvern

Da die Viskosität der Suspensionen von der Feststoffkonzentration abhängig ist, ändert sich entsprechend auch die Granulatfeinheit mit der Viskosität (Abb. 27).

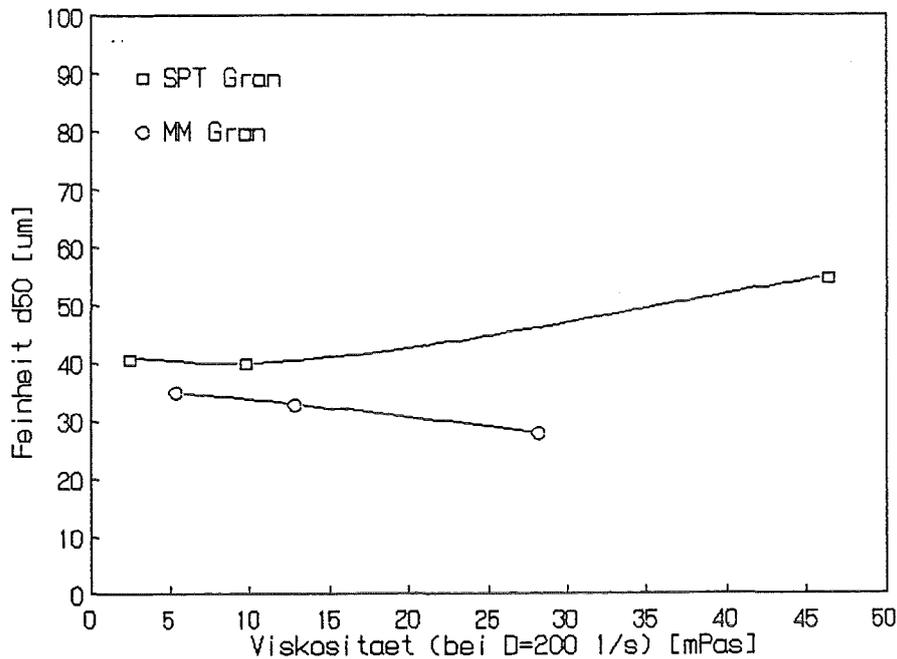


Abb. 27: Granulatfeinheit in Abhängigkeit von der Suspensionsviskosität

Ein relevantes Kennzeichen für die Beurteilung beider Granulatvarianten ist die Verteilung der Granulierhilfsmittel (PVA und PEG) im Granulat und damit in der Schüttung. Außerdem muß geklärt sein, ob der Granuliertvorgang zu einer Neuverteilung oder gar Entmischung der früher zudosierten Sinteradditive führt. Mit dem Elektronenmikroskop durchgeführte energiedispersive Analysen an aus den Granulaten hergestellten Preßkörpern zeigen eine äußerst homogene Verteilung des aus den Granuliertmitteln stammenden Kohlenstoffs in beiden Granulatvarianten. Die Sinterhilfen, detektiert als Elemente Yttrium und Aluminium, sind weiterhin gleichmäßig in den "SPT"-Granulaten und wenig homogen in den "MM"-Granulaten verteilt (Abb. 28) Hier hatte also der erneute Sprühtrocknungsvorgang keinen Einfluß mehr auf den früher durchgeführten Mischmahlprozeß.

Das Verdichtungsverhalten beider Granulatvarianten ist durch das Einarbeiten der Granuliertmittel deutlich besser geworden und kaum noch unterschiedlich /9/. Es zeigt sich auch keine signifikante Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration der Suspension, aus der die Granulate gewonnen wurden (Abb. 29).

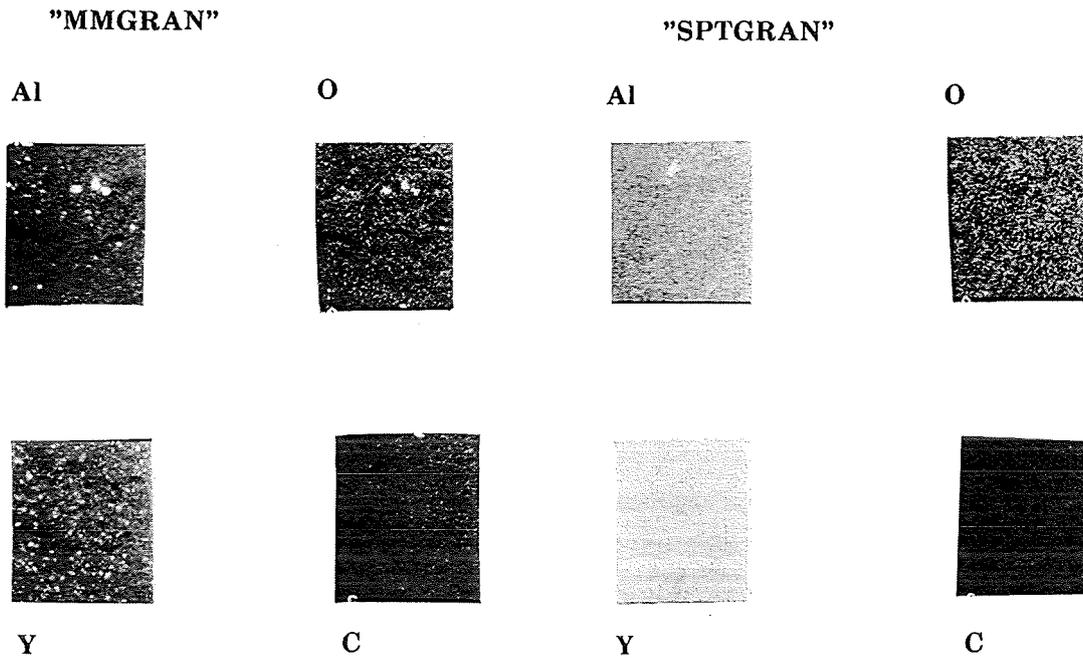


Abb. 28: Energiedispersive Analyse zur Verteilung der Elemente Y, Al und C in den "SPT"- und "MM"-Granulaten. (Der Grauton ist kein quantitatives Maß für die Konzentration der Elemente; er ist abhängig von den jeweils gewählten Aufnahmebedingungen).

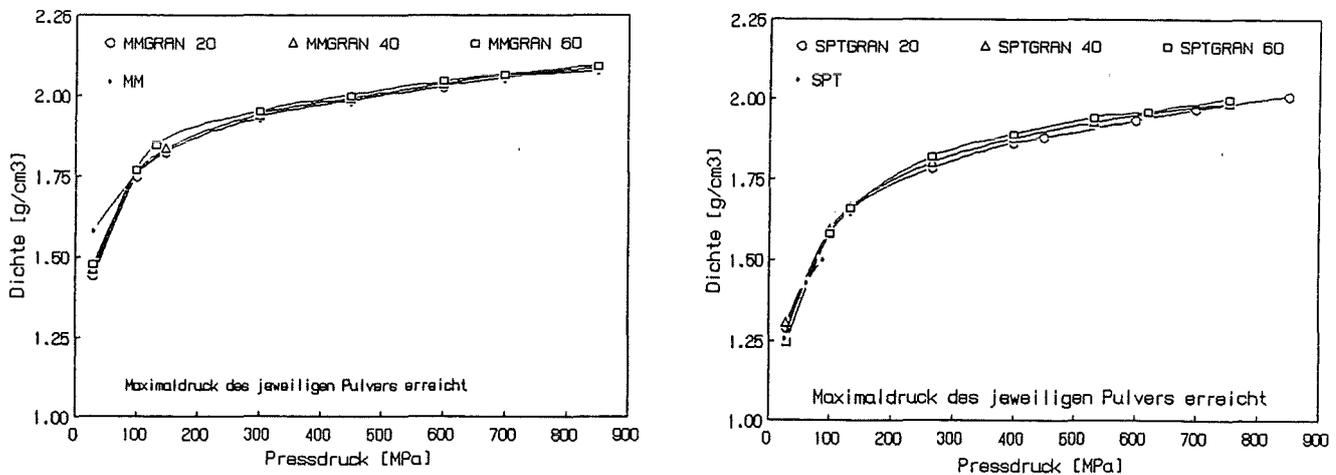


Abb. 29: Abhängigkeit der Dichte zylindrischer Preßkörper vom Preßdruck bei axialer Verdichtung

Die Preßbarkeit der Granulatpulver wurde an zylinderförmigen Grünlingen, hergestellt durch axiales (Tab. 5) und isostatisches Kaltpressen, untersucht, wobei die schon bei den Ausgangspulvern beschriebenen Charakterisierungsmethoden auch hier zur Anwendung kamen. Mit Preßfehlern behaftete Formkörper wurden

Tabelle 5: Preßbarkeit der durch Sprühtrocknung gewonnenen Granulate

Granulatsorte	Preßdruck [MPa]	Gründichte [g/cm ³]	Druckfestigkeit [mm ²]	Schallaufzeit [µs/mm]
SPTGRAN 40	300	1.80	40.78	0.61
SPTGRAN 40	450	1.89	52.48	0.60
SPTGRAN 40	600	1.93	62.87	0.62
MMGRAN 40	300	1.95	24.02	0.69
MMGRAN 40	450	2.00	28.90	0.70
MMGRAN 40	600	2.04	34.39	0.68

durch Schallaufzeitmessungen aussortiert und die Dichte und Druckfestigkeit an den mit dem möglichen Maximaldruck hergestellten Grünlingen bestimmt (Abb. 30). Gegenüber den Preßkörpern aus den Ausgangspulvern ("SPT" und "MM") stiegen die Dichtewerte der Grünlinge aus den granulierten Pulvern um ca. 7 % auf über 60 % der theoretischen Dichte an; die Druckfestigkeitswerte erhöhten sich um das 6- bis 8-fache, wobei Unterschiede im Aufbau der Preßkörper aus den beiden Granulatvarianten durch Werte der Schallaufzeit deutlich gemacht wurden.

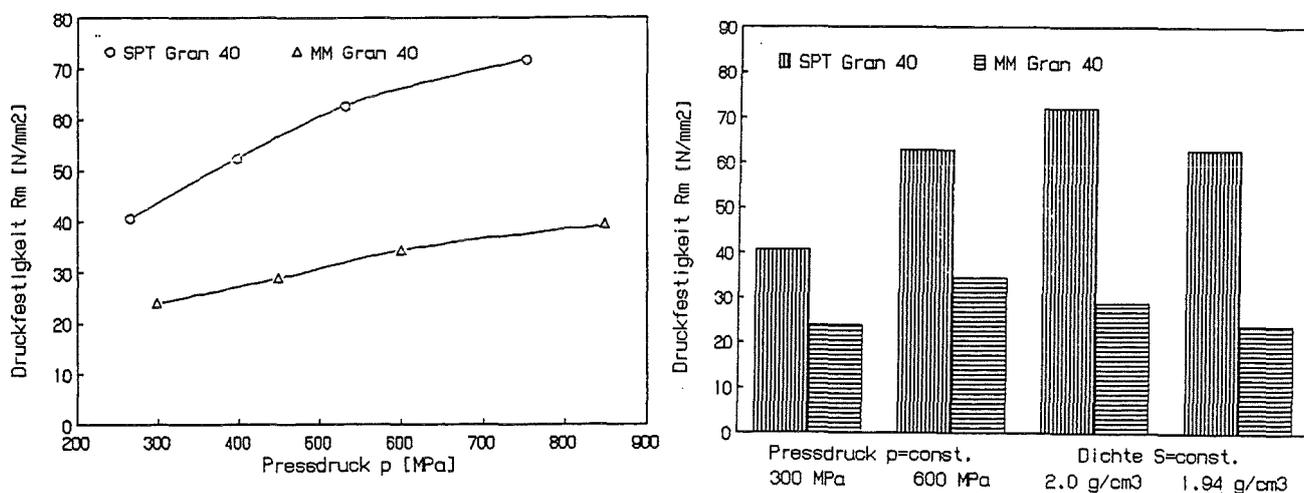


Abb. 30: Abhängigkeit der Druckfestigkeit axial gepreßter Grünlinge von Preßdruck und Dichte

Von den durch isostatisches Kaltpressen bis 200 MPa (Abb. 31) hergestellten Preßkörpern wurden ebenfalls Dichte und Druckfestigkeit bestimmt. Bei aus "MMGRAN"-Pulver gefertigten Grünlingen erhöhten sich diese Werte gegenüber denen aus dem Ausgangspulver. Dagegen zeigen Preßkörper aus dem "SPT"-

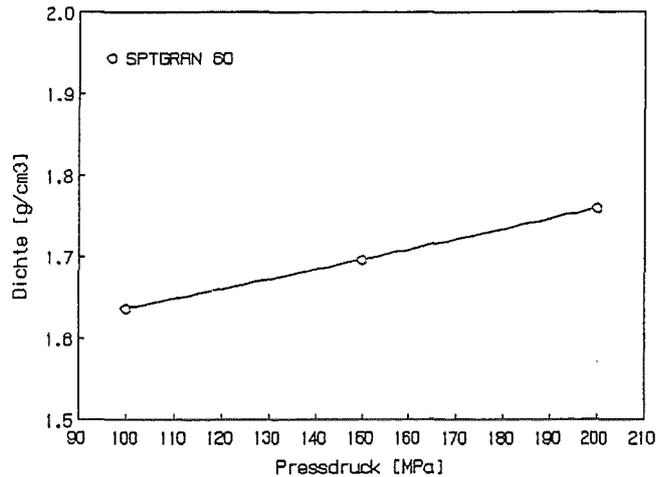


Abb. 31: Abhängigkeit der Dichte zylindrischer Preßkörper vom Preßdruck bei isostatischer Kaltverdichtung

Ausgangspulver höchste Dichte- und Druckfestigkeitswerte im Vergleich zu ihren Granulatvarianten (Abb. 32).

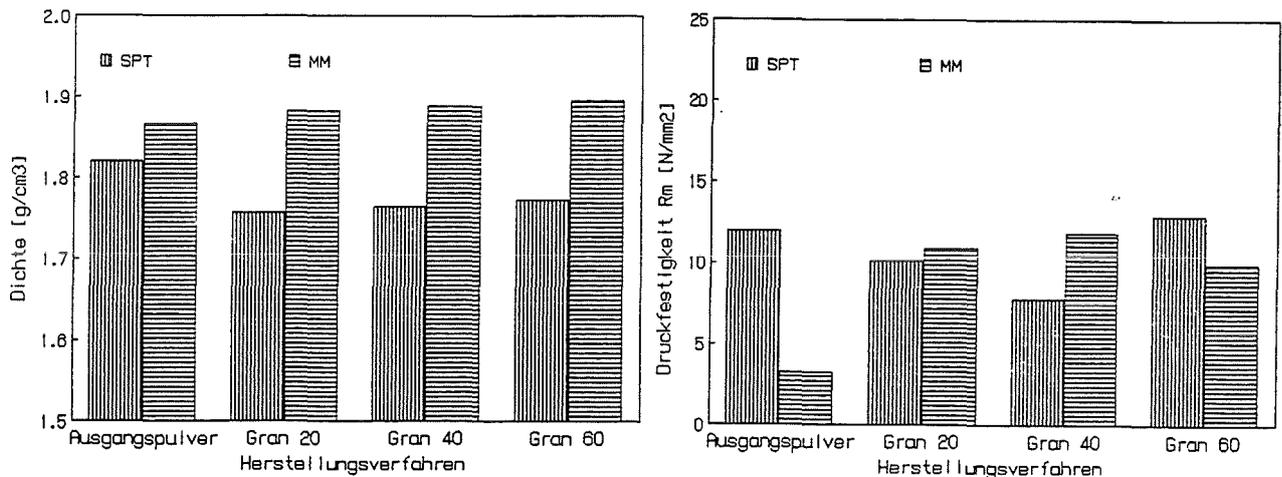


Abb. 32: Dichte und Druckfestigkeit zylindrischer Preßkörper bei isostatischer Kaltverdichtung (max. Preßdruck 200 MPa).

Auch die Kompressibilität ist etwas besser geworden, was am Rückgang der Druck- und Scherspannungsverteilung beim Preßvorgang der Granulatpulver im Vergleich zum Ausgangspulver sichtbar wird. Die Hoffnung, durch Zugabe der Granulierungsmittel die Reibkoeffizienten der Pulver etwas günstiger zu gestalten, hat sich dagegen nicht erfüllt. Hingegen kann man eine bessere Dichteverteilung im Grünling annehmen und erwarten, daß die Neigung zur Rißbildung ebenfalls abgenommen hat (Tab. 6).

Tabelle 6: Kompressibilität der Ausgangs- und Granulatpulver: Spannungsverteilung und Reibkoeffizienten beim axialen Preßvorgang bis 250 [MPa] zur Herstellung zylindrischer Formkörper. (σ_D = Druckspannung [N/mm²], τ = Scherspannung [N/mm²], μ_W = Wandreibkoeffizient, μ_p = Pulververreibkoeffizient, o = höchster Wert, u = niedrigster Wert, m = in der Mitte gemessener Wert)

Parameter	Ausgangspulver		20		40		60	
	"MM"	"SPT"	"MM GRAN"	"SPT GRAN"	"MM GRAN"	"SPT GRAN"	"MM GRAN"	"SPT GRAN"
σ_{Do}	333.11	355.82	342.67	345.24	342.60	342.26	344.70	341.97
σ_{Du}	67.62	53.88	61.37	57.97	61.89	56.67	59.37	60.25
σ_{Dm}	166.50	159.96	163.56	160.99	164.04	158.81	162.23	162.26
τ_o	84.18	93.09	91.39	87.35	91.47	81.52	95.91	86.63
τ_u	17.90	14.10	16.37	14.67	16.52	14.49	16.52	15.26
μ_W	0.64	0.67	0.68	0.63	0.67	0.63	0.68	0.65
μ_p	0.49	0.48	0.51	0.48	0.51	0.49	0.50	0.50

3.2.2 Sprühgranulation und Sprühagglomeration in der Wirbelschicht

Das Fließbild (Abb. 33) zur Aufbereitung der im weiteren Berichtsverlauf "SPTGRAN A, B, C" und "MMGRAN A, B, C" genannten Pulvervarianten zeigt die Herstellung von Granulaten durch Einarbeiten von Granulieradditiven mittels Sprühgranulation und Aufbauagglomeration in der Wirbelschicht. Dazu muß man wissen, daß es möglich ist, mit dem Multiprozessor (MP-1) nach drei verschiedenen Verfahren Granulate zu erzeugen.

Ausgehend von den Pulvervarianten "SPT" und "MM" führt der Granulierpfad A zur Sprühgranulation in der Wirbelschicht (WS). Hierbei werden wässrige Suspensionen mit verschiedenen Feststoffkonzentrationen in die WS gesprüht.

Beim Granulierpfad C wird die gesamte Feststoffmenge im Materialbehälter des MP-1 verwirbelt und unterschiedliche Volumina wässriger Lösungen der reinen Granulieradditive aufgesprüht. Dies führt zur Aufbauagglomeration in der WS.

Der Granulierpfad B führt sowohl zur Sprühgranulation als auch zur Agglomeration in der WS. Hierbei wird ein Teil der Feststoffmenge verwirbelt und eine, aus dem Rest des Pulvers hergestellte Suspension, auf den Feststoff gesprüht.

Tabelle 7: Eigenschaften und Verdichtungsverhalten der Granulatpulver "MMGRAN" und "SPTGRAN"

Charakterisierung	Herstellung		"MMGRAN"			"SPTGRAN"		
	20	40	60	20	40	60		
Sauerstoff [Gew. %]			4.43			4.93		
H ₂ O bei 150 °C [Gew. %]	0	0	0.1	0.4	0.1	0.4		
Fließverhalten t _F [s/50g]; 12.5 mm Ø	0.6	8.7	2.5	53.9	40.1	9.2		
Schüttdichte [g/cm ³]	0.71	0.70	0.66	0.42	0.44	0.54		
Stampfdichte nach DIN 53194 [g/cm ³]	0.88	0.89	0.87	0.72	0.69	0.63		
Spez. Oberfläche nach BET [m ² /g]	10.5	11.5	10.7	15.6	13.0	14.7		
Teilchenfeinheit d ₅₀ [µm]	35	35	30	40	40	55		
Elementverteilung (Y, Al, C)	← C homogen →		← Y, Al u. C →					
	Y und Al nicht		homogen					
Granulatdruckfestigkeit [N/mm ²]	0.71	1.04	1.45	0.10	0.13	0.20		
Gründichte [g/cm ³] nach:								
- axialem Pressen bei 850 MPa	2.08	2.09	2.10	2.01	2.00/ 750MPa	2.00/ 750MPa		
- kaltisostat. Pressen bei 200 MPa	1.88	1.89	1.90	1.76	1.76	1.77		
- instrumentiertem Pressen bei 250 MPa	1.9	1.9	1.9	1.7	1.7	1.8		
Schalllaufzeit [µs/mm] nach:								
- axialem Pressen bei 600 MPa;		0.62			0.68			
Druckfestigkeit [N/mm ²] nach:								
- axialem Pressen	34.9	39.4	41.5	64.2	72.1	57.2		
- kaltisostat. Pressen	10.9	11.8	10.0	10.1	7.8	12.9		
Kompressibilität während instrument. Pressen auf 250 MPa								
- Wandreibkoeffizient µ _w	0.68	0.67	0.68	0.63	0.63	0.65		
- Pulverreibkoeffizient µ _p	0.48	0.49	0.50	0.51	0.51	0.50		
- Druckspannungs- verteilung σ _D [N/mm ²]								
σ _{D oben}	342.67	342.60	344.70	345.24	342.26	341.97		
σ _{D unten}	61.37	61.89	59.37	57.97	56.67	60.25		
σ _{D Mitte}	163.56	164.04	162.23	160.99	158.81	162.26		
- Scherspannungsverteilung τ [N/mm ²]								
τ _{oben}	91.39	91.47	95.91	87.35	87.52	86.63		
τ _{unten}	16.37	16.52	16.52	14.67	14.49	15.26		

Um vergleichbar mit dem granulaterzeugenden Sprühtrocknungsprozeß zu sein, wurden beim Granulierpfad A die gleichen Feststoffkonzentrationen in den Suspensionen und die auf die Pulvereinwaagen bezogenen gleichen Mengen Granulierhilfsmittel gewählt. Beim Granulierpfad C wurde der Einfluß der Flüssigkeitsmenge auf die Granulatbildung untersucht, wobei der Anteil organischer Additive im gewonnenen Granulat auch 2 Gew. % betrug. Bei der Granulatherstellung nach B wurden ebenfalls Suspensionen verschiedener

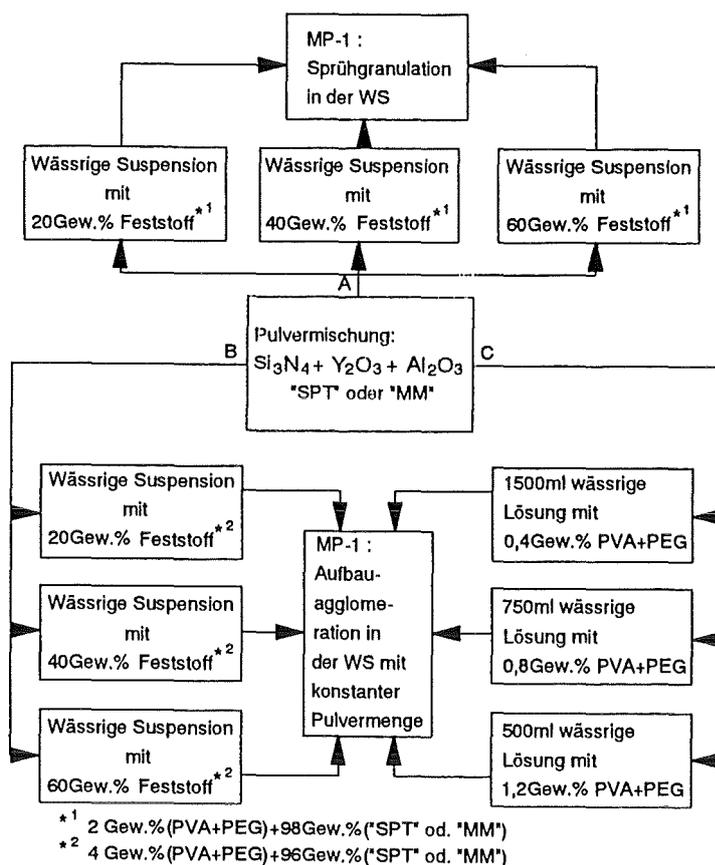


Abb. 33: Aufbereitung der Pulvervarianten "SPTGRAN A, B, C" und "MMGRAN A, B, C": Herstellung von Granulaten durch Einarbeiten von Granulieradditiven (PVA: 1,5Gew.%, PEG: 0,5Gew.%) mittels Sprühgranulation in der WS und Aufbauagglomeration

Feststoffkonzentration, jedoch mit doppelter Menge Granulierhilfsmittel, bezogen auf die Pulvereinwaage für die Suspensionsbereitung, hergestellt. Am Ende sollten sämtliche, nach den 3 Granulierpfaden gewonnenen Granulate einen 2 %-igen Gehalt an Granulierhilfsmitteln haben. In Tab. 8 sind die Materialeinsätze und die Prozeßparameter zusammengefaßt.

Alle Verfahrensvariationen wurden mit "MM"- und "SPT"-Pulver durchgeführt und die Granulatbildung sowie deren Eigenschaften untersucht.

Charakterisierung der Granulate und Bewertung der Ergebnisse

Die mit dem MP-1 erhaltene Ausbeute (Tab. 8) ist unterschiedlich bezüglich der eingesetzten Ausgangspulver und ähnlich, was die begangenen Granulierpfade betrifft. Das bedeutet, die "MM"-Pulver liefern im Vergleich zu den "SPT"-Ausgangspulvern eine höhere Ausbeute, die von der Feststoffkonzentration der verwendeten Suspensionen abhängt: Mit steigendem Feststoffge-

Tabelle 8: Parameter zur Herstellung von Granulaten durch Sprühgranulation oder - Agglomeration in der Wirbelschicht (MP-1)

Versuchs- Bezeich- nung und Granulat- sorte	Zugabe [g]		Aus- beute [%]	Temperatur [oC]		Düse		Sprüh- zeit [min]	Durch- satz [g/min]	Sprüh- druck [bar]
	Feststoff Vorlage	Suspen- sion		T _{zu}	T _{ab}	Ø [mm]	Posi- tion			
SPTGRAN										
A 20	(147) *	867	58	125	40-60	1.2	Mitte	70	12	1
A 40	(147)	488	77	115	40-50	1.2	Mitte	30	16	1
A 60	(147)	394	75	110	43-52	1.2	Mitte	25	16	1
B 20	70 (+77)	445	33	120	40-50	1.2	Mitte	40	11	1.5
B 40	70 (+77)	256	74	115	40-50	1.2	Mitte	25	10	1
B 60	70 (+77)	188	53	110	45-52	1.2	Mitte	17	11	1.5
C 20	294	1450	47	110	28-35	0.8	unten	120	13	1
C 40	294	753	89	95	26	0.8	unten	54	14	1
C 60	294	497	94	75	28	0.8	unten	75	7	2.5
MMGRAN										
A 20	(147)	885	78	125	30-55	1.2	Mitte	90	10	1
A 40	(147)	500	87	115	35-50	1.2	Mitte	40	13	1.5
A 60	(147)	390	89	110	35-45	1.2	Mitte	25	16	1
B 20	70 (+77)	443	84	120	35-45	1.2	Mitte	42	11	1
B 40	70 (+77)	258	92	110	36	1.2	Mitte	27	10	1
B 60	70 (+77)	188	89	110	36	1.2	Mitte	17	11	1
C 20	294	795	85	100	28-35	1.2	Mitte	80	10	1
C 40	147	380	86	90	30-34	1.2	Mitte	45	8	1
C 60	147	254	97	100	25-35	1.2	Mitte	32	7	1.5

* () - Werte beziehen sich auf Feststoff in der Suspension

halt nimmt die Ausbeute zu, gleichgültig welches Granulierverfahren benutzt wurde. Eine Auftrennung im Grob- und Feinanteil während der Granulatherstellung ist im Gegensatz zur TM-HITEC-Anlage nicht möglich.

Die Feuchtigkeit der gewonnenen Granulate ist bei ähnlichen Prozeßparametern nur von den Eigenschaften der Ausgangspulver abhängig, d. h. die "SPT"-Granulate haben eine etwas höhere Restfeuchte als die vom "MM"-Pulver stammenden (Tab.11).

Die Schüttguteigenschaften der aus dem "MM"-Pulver gewonnenen Granulate sind generell günstiger als die der aus dem "SPT"-Pulver hergestellten. Die Rieselfähigkeit (Tab. 9) der "MM A, B, C"-Granulate ist gut, jedoch fließen die Schüttungen unterschiedlich schnell, abhängig von der Konzentration der versprühten Suspension und dem angewandten Granulierverfahren. Dagegen fließen die "SPT A, B, C"-Granulate nur bei Anstoßen. Auch die Schütt- und

Tabelle 9: Fließverhalten der durch Sprühgranulation und - Agglomeration gewonnenen Granulate

Pulverart	ØPrüftrichter [mm]	Menge E* [g]	Fließzeit t* [s]	Fließdauer t _F [s / 50g]	Bemerkung
SPTGRAN A 20	12.5				fließt nicht
SPTGRAN A 40	12.5				fließt nicht
SPTGRAN A 60	12.5				fließt nicht
SPTGRAN B 40	12.5	21.4	20.1	50.2	fließt
SPTGRAN B 40	12.5	50.0	57.9	57.9	fließt
SPTGRAN B 60	12.5	41.6	1-35	2-42	fließt stockend
SPTGRAN C 20	12.5	52.0	19	18,5	fließt stockend
SPTGRAN C 40	12.5				fließt nicht
SPTGRAN C 60	12.5				fließt nicht
MMGRAN A 20	12.5	50.0	7.34	7.34	fließt
MMGRAN A 40	12.5	50.4	25.6	25.7	fließt
MMGRAN A 60	12.5	51.6	7.4	8.0	fließt
MMGRAN B 20	12.5	51.2	10.8	11.0	fließt
MMGRAN B 40	12.5	50.8	4-42	4-42	fließt stockend
MMGRAN B 60	12.5	50.6	10.8	11.2	fließt
MMGRAN C 20	12.5	50.6	1	1.4	fließt
MMGRAN C 40	12.5	51.2	5.4	5.4	fließt
MMGRAN C 60	12.5	51.2	8.2	8.6	fließt

*Mittelwerte (aus mind. 5 Messungen)

Stampfdichten (Abb. 34) beider Granulatvarianten unterscheiden sich signifikant, d. h. die aus dem "MM"-Pulver hergestellten Granulate zeigen höhere Pulverdichten als sie die "SPT A, B, C"-Granulate aufweisen. Ebenso sind Abhängigkeiten vom eingeschlagenen Granulierpfad wie auch von den Suspensionskonzentrationen innerhalb eines einzelnen Granulierpfades erkennbar.

Um die Form (Abb. 35) und den Aufbau (Abb. 36) der "SPT A, B, C"- und "MM A, B, C"-Granulate darzustellen, wurden Streupräparate und Schliffe elektronenmikroskopisch untersucht. Die "SPT"-Granulatvarianten haben kugelige bis ellipsoide Gestalt, die "MM"-Typen eine rundliche bis quaderförmige Form und beide meist einen kompakten Aufbau, d. h. es liegen keine Hohlkörper vor. Interessanterweise sind die nach dem Granulierverfahren A hergestellten Granalien nicht hohl, obwohl dieser Prozeß dem der Sprühtrocknung am ähnlichsten ist.

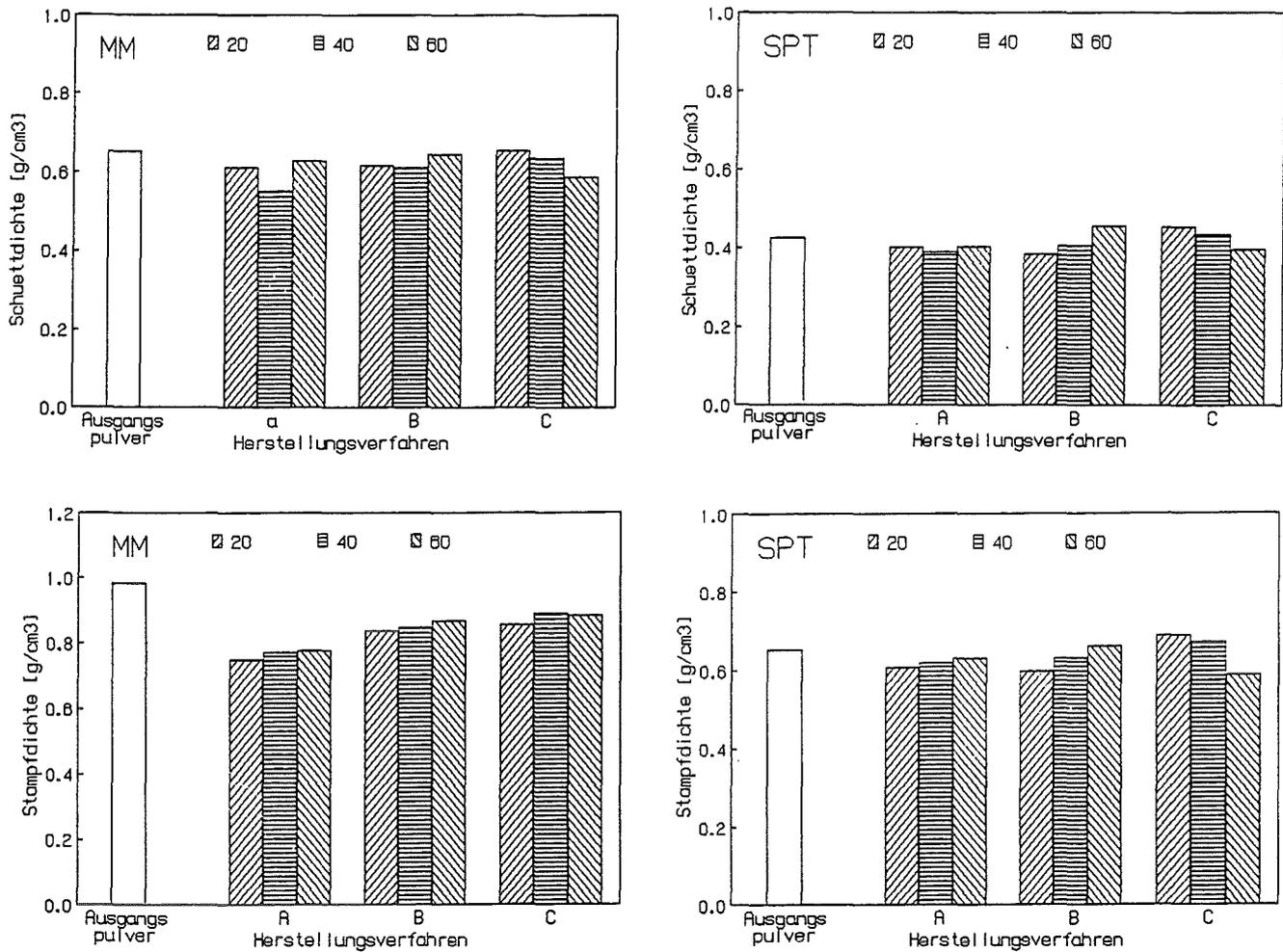
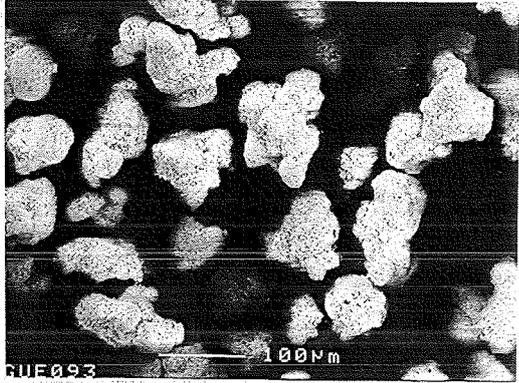


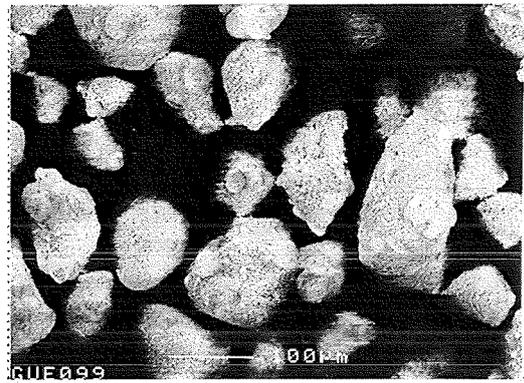
Abb. 34: Schüttguteigenschaften der mit dem MP-1 hergestellten Granulate

Die Granulatgrößenverteilungskurven (Abb. 37) zeigen, daß die "SPT A, B, C"-Granulate mit d_{50} -Werten zwischen 10 und 25 μm deutlich feiner sind als die Granulate aus dem "MM"-Pulver, deren Feinheit bei $d_{50} = 50$ bis 100 μm liegt. Beide Granulatvarianten zeigen Abhängigkeiten vom Herstellungsverfahren und dem Feststoffgehalt der Suspensionen. Zu beachten sind die Verläufe der Verteilungssummenkurven in den grafischen Darstellungen: die "MM A, B, C"-Granulate liegen meist in bimodaler Verteilung vor, was besonders gut bei den durch Sprühagglomeration (C-Pfad) hergestellten Granalien zu sehen ist. Dagegen entstehen, in Verwandtschaft zur Sprühtrocknung, nach dem A-Pfad monomodal verteilte Granulate.

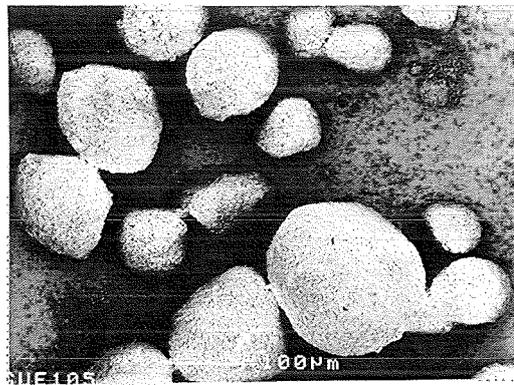
"MM A 60"



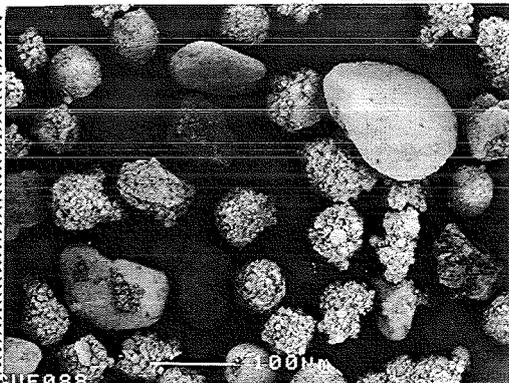
"MM B 60"



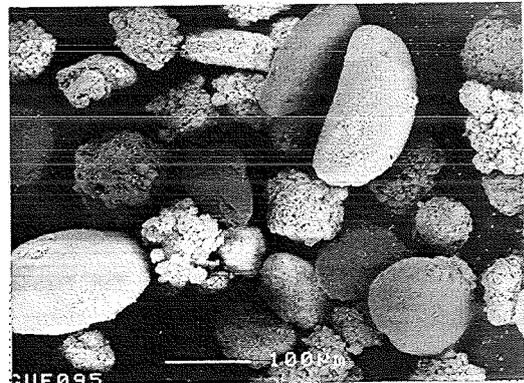
"MM C 60"



"SPT A 60"



"SPT B 60"



"SPT C 60"

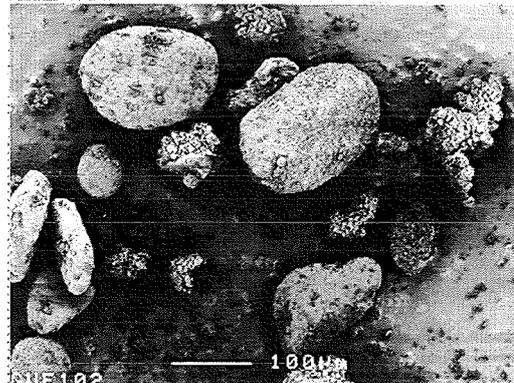
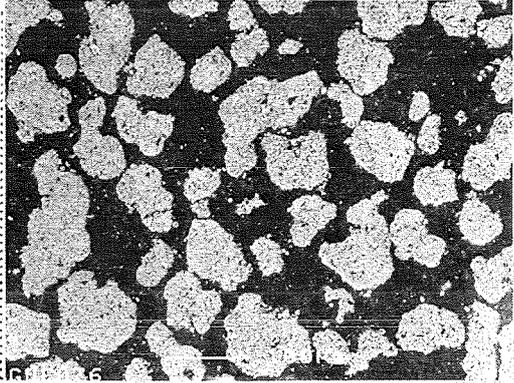
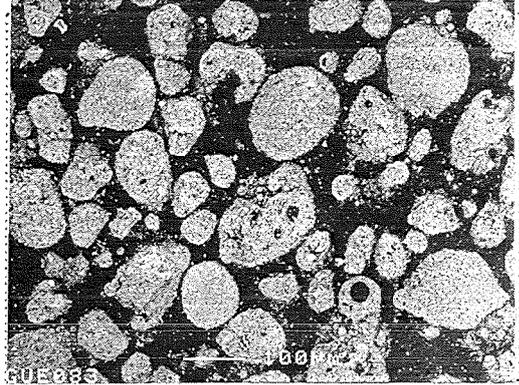


Abb. 35 REM-Aufnahmen zur Morphologie der "MM A,B,C" -und "SPT A,B,C"-Granulate

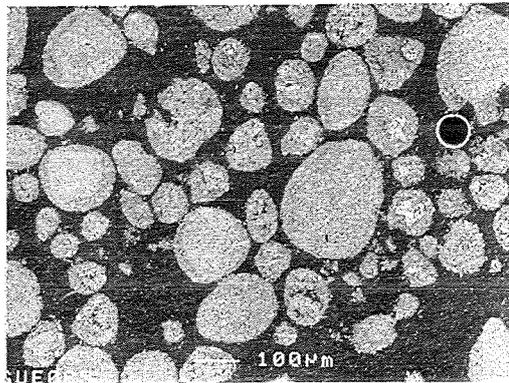
MM A 60"



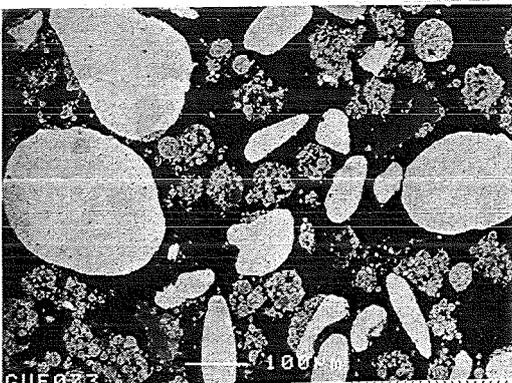
"MM B 60"



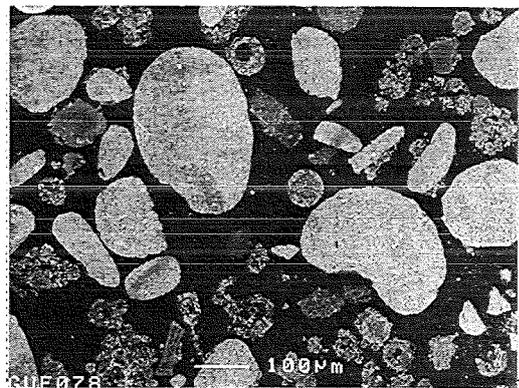
"MM C 60"



"SPT A 60"



"SPT B 60"



"SPT C 60"

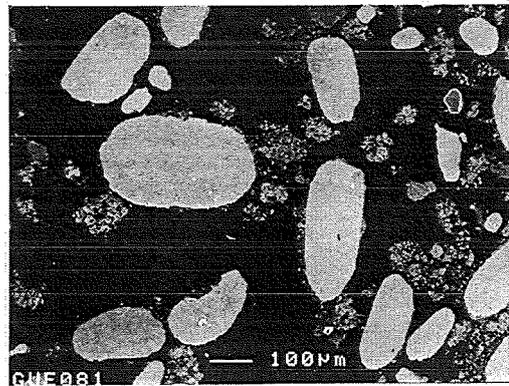


Abb. 36 REM-Aufnahmen zum Aufbau der "MM A,B,C"-und "SPT A,B,C"-Granulate

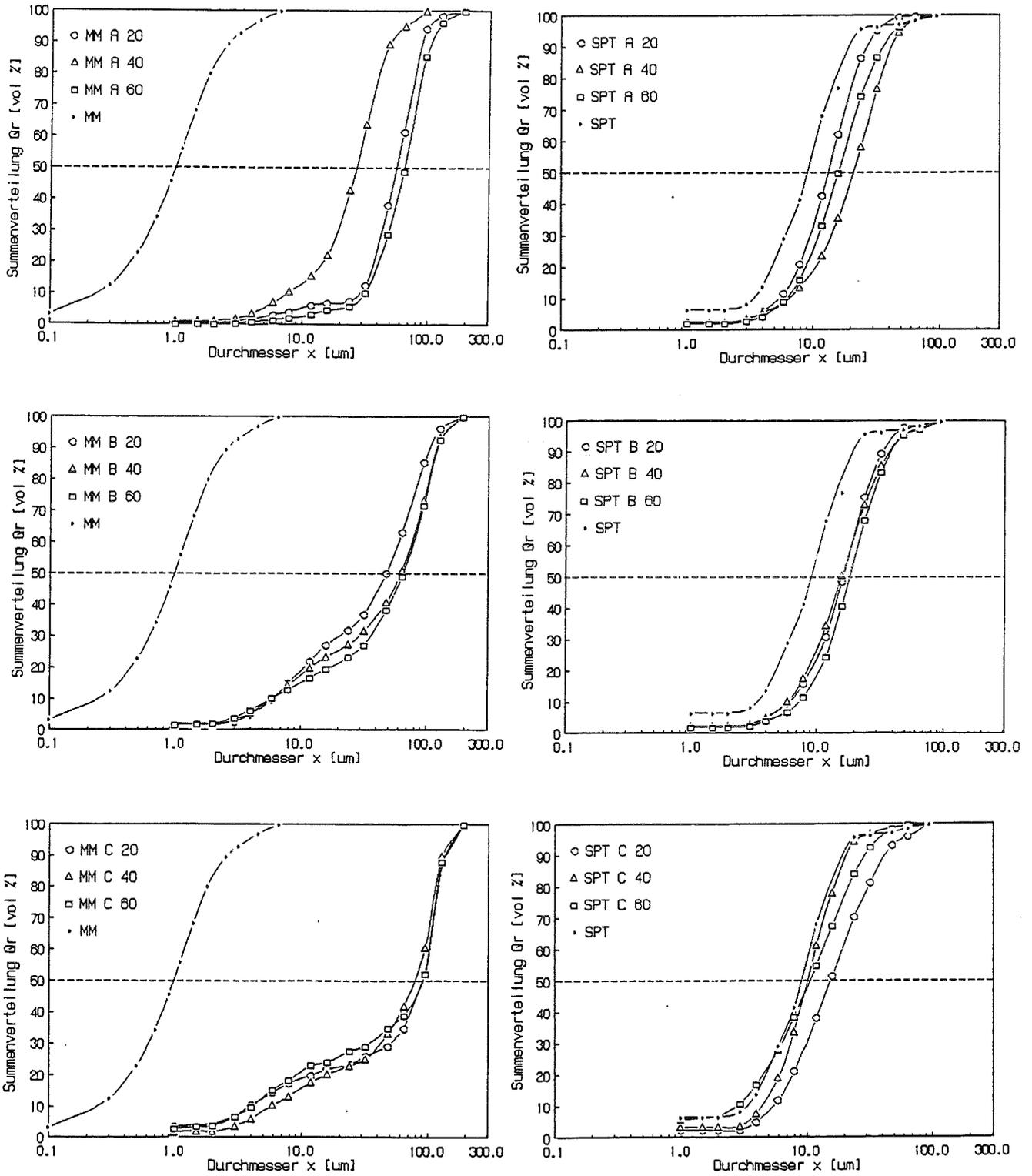


Abb. 37: Größenverteilung der mit dem MP-1 hergestellten Granulate im Vergleich zu den Ausgangspulvern

Die Verteilung der Granulierhilfsmittel und der Sinteradditive im Granulat und später auch im daraus hergestellten Formkörper ist wichtig und kennzeichnend für beide Pulver-Varianten. Mit dem Elektronenmikroskop durchgeführte energiedispersive Analysen (Abb. 38, 39) an aus den Granulaten hergestellten Preßkörpern zeigen eine äußerst homogene Verteilung des aus den Granuliertmitteln stammenden Kohlenstoffs in beiden Granulatsorten. Die Sinterhilfen, detektiert als Yttrium und Aluminium sind das Element Y betreffend, gleichmäßig in den "SPT A, B, C"-Granulaten verteilt, während sich das Al unerwartet vereinzelt angehäuft zeigt. Die Erklärung hierfür ist in den Vorexperimenten zu dieser Arbeit zu suchen, die mit Al_2O_3 -Pulver durchgeführt wurden und auf eine nicht vollständige Entfernung dieses Materials aus dem MP-1 hinweist. Die Sinteradditivverteilung in den Granulatvarianten aus dem "MM"-Pulver ist weiterhin ungleichmäßig und daher zu bemängeln.

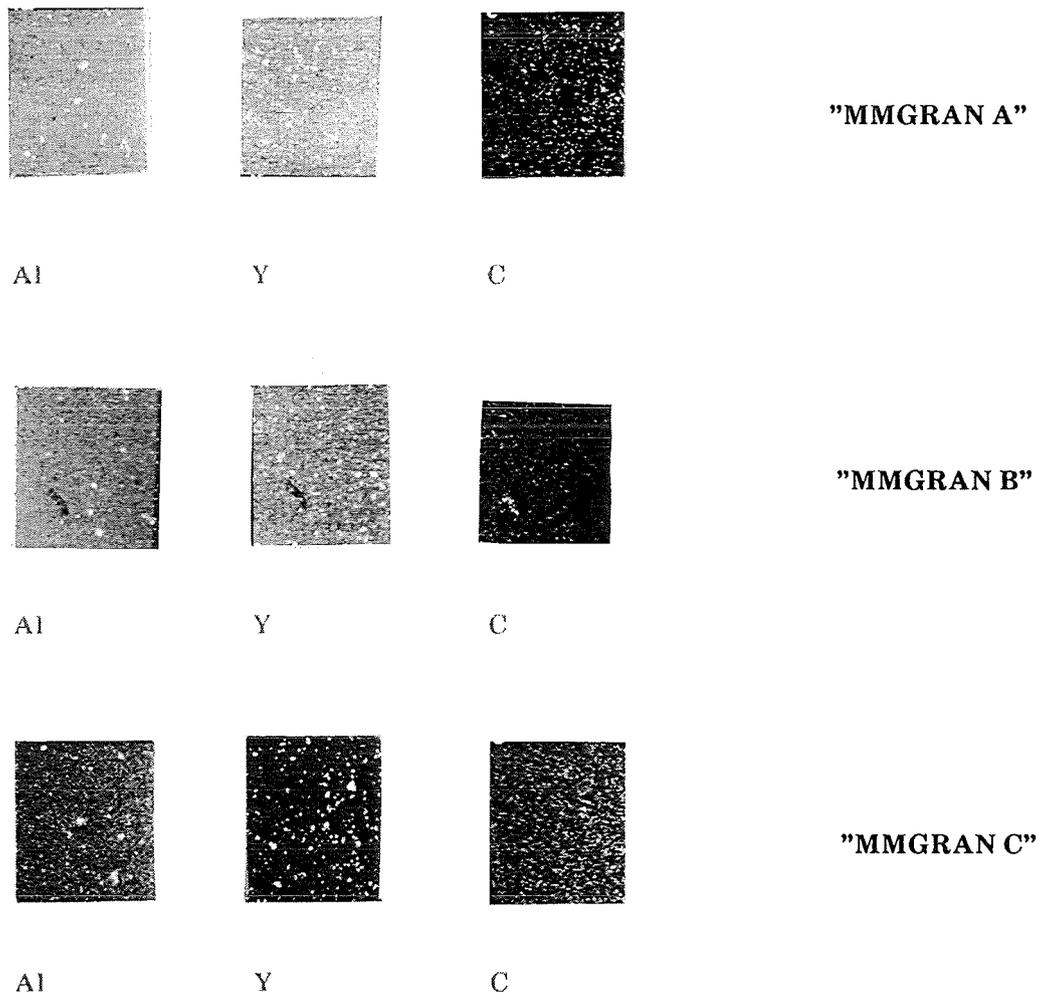


Abb. 38: Energiedispersive Analyse zur Verteilung von Y, Al und C in den "MM A, B, C"-Granulaten

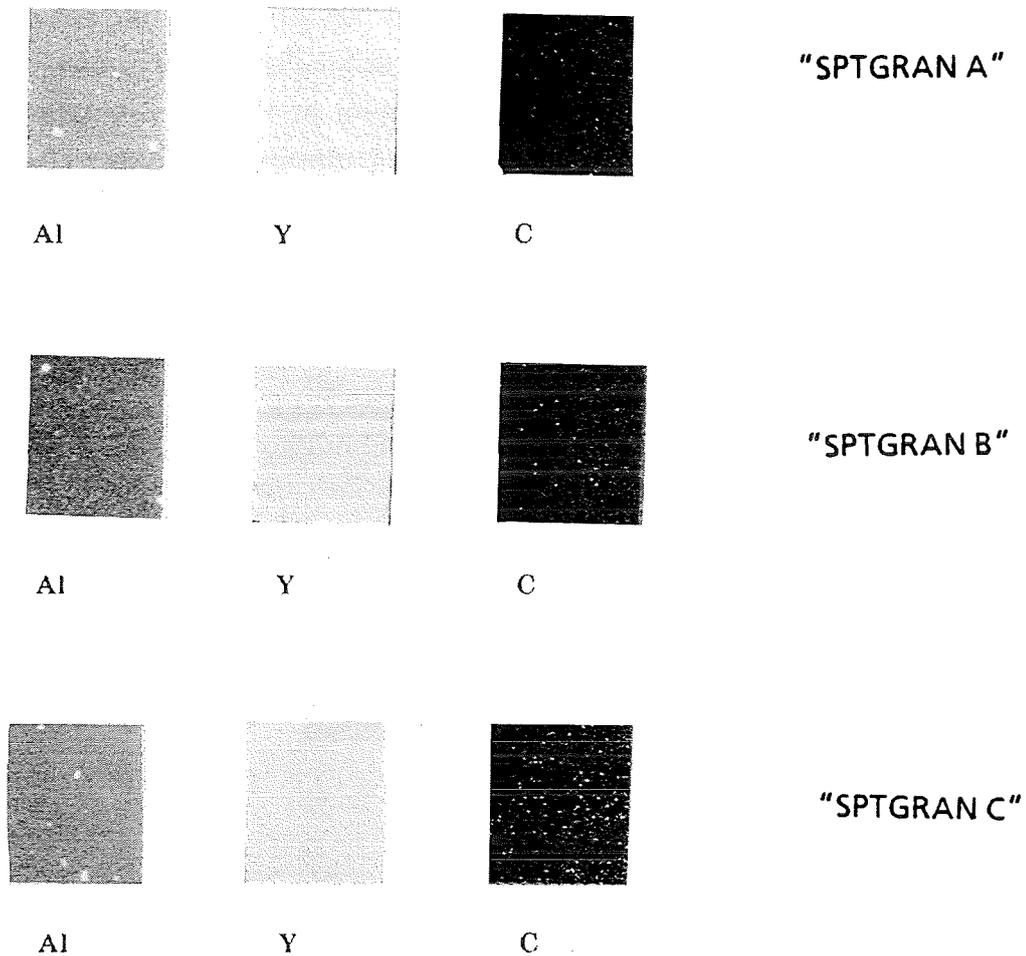


Abb. 39: Energiedispersive Analyse zur Verteilung von Y, Al und C in den "SPT A, B, C"-Granulaten

Das Verdichtungsverhalten (Abb. 40) beider Granulatsorten ist durch das Einarbeiten der Granulierhilfsmittel im Vergleich zu dem der Ausgangspulver meist besser geworden, zeigt jedoch keine bemerkenswerte Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Suspensionen. Bei den "MM"-Granulaten, hergestellt nach dem B- und besonders nach dem C-Verfahren, führt ein deutlich niedrigerer Druck zu ihrer maximalen Gründichte. Die Granulate des A-Pfades bilden Preßkörper mit der höchsten Dichte, jedoch auch nur mit weitaus höheren Preßdrücken. Das bedeutet, die Preßbarkeit der "MM B"- und "MM C"-Granulate endet sehr viel früher und ist fast vergleichbar mit der der Ausgangspulver. Bei allen Granulatvarianten lassen sich Steigerungen in der Gründichte von 6 bis 7 % der theoretischen Dichte erzielen.

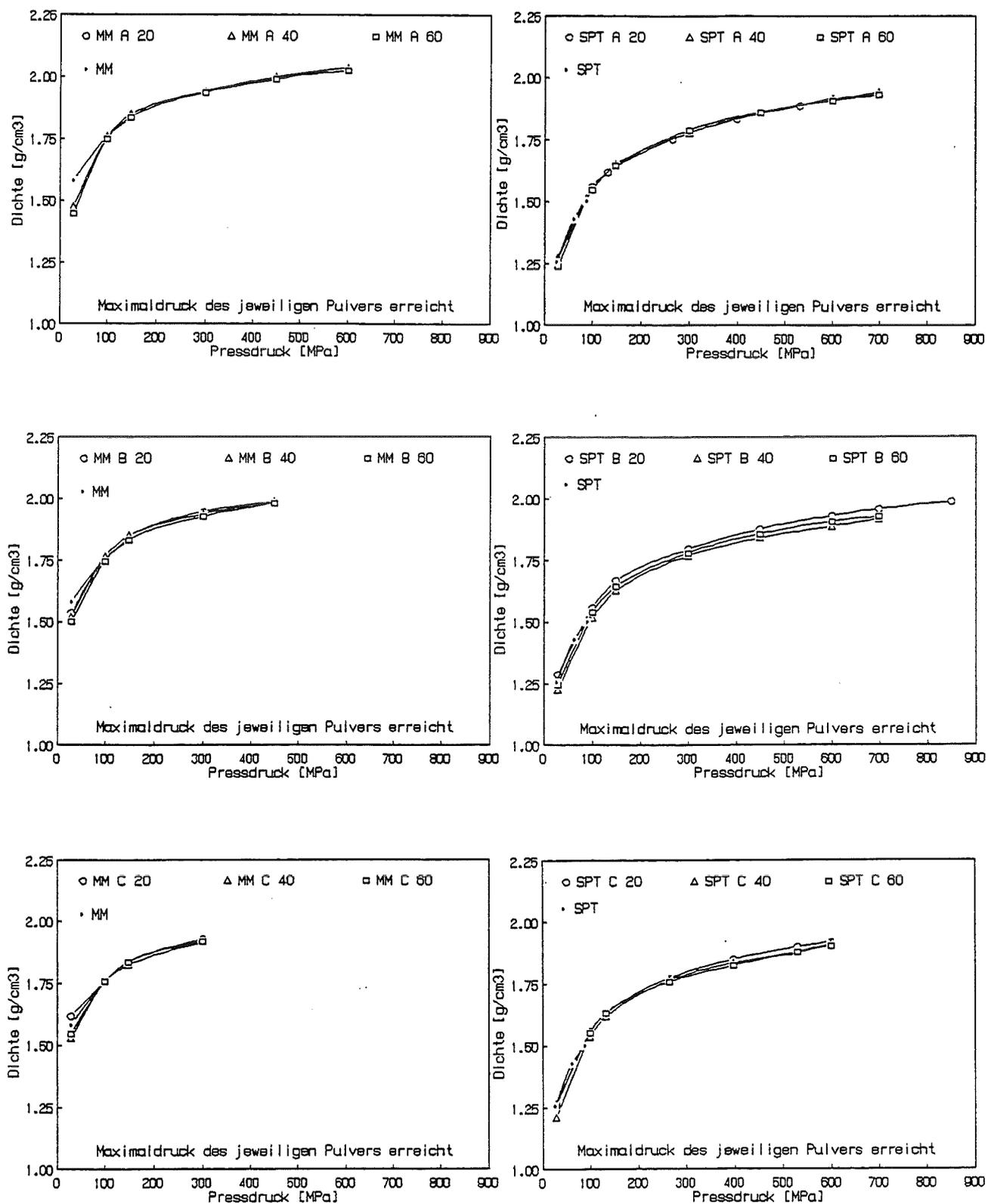


Abb. 40: Abhängigkeit der Dichte zylindrischer Preßkörper aus MP-1 Granulaten vom Preßdruck bei axialer Verdichtung

Die Preßbarkeit der Granulatpulver wurde an zylinderförmigen Grünlingen, hergestellt durch axiales Pressen mit dem jeweils höchstmöglichen Druck, auf der Basis Gründichte als Funktion des Pressdruckes und der Druckfestigkeit untersucht.

Tabelle 10: Preßbarkeit der im MP-1 hergestellten Granulate

Granulatsorte	Preßdruck [MPa]	Gründichte [g/cm ³]	Druckfestigkeit [N/mm ²]	Schallaufzeit [µs/mm]
SPTGRAN A 40	300	1.78	37.32	0.62
SPTGRAN B 40	300	1.77	32.17	0.65
SPTGRAN C 40	300	1.76	37.51	0.62
SPTGRAN C 40	450	1.83	49.16	0.59
MMGRAN A 40	300	1.95	23.02	0.70
MMGRAN B 40	300	1.94	18.79	0.75
MMGRAN C 40	150	1.82	8.10	0.83
MMGRAN C 40	100	1.76	6.14	0.78

Isostatisches Kaltpressen bei Druckwerten von 200 MPa führt bei den "MM A, B, C"-Granulaten zu höheren Gründichten als bei den "SPT A, B, C"-Granulaten. Dagegen ist die Druckfestigkeit von Preßkörpern aus den letztgenannten Granulaten fast doppelt so hoch wie die der "MM A, B, C"-Granulate (Abb. 41).

In Tabelle 11 sind Eigenschaften und Verdichtungsverhalten der durch Sprühtrocknung und Sprühgranulation / -Agglomeration hergestellten Granulate aufgelistet.

Vergleicht man Ausgangspulver und alle Granulatvarianten (hergestellt im TM-HITEC und im MP-1) bezüglich ihres Verdichtungsverhaltens durch axiales Pressen, so läßt sich folgender Trend erkennen:

- Die "MM"-Pulver und -Granulate zeigen eine bessere Preßbarkeit als die "SPT"-Varianten und
- sprühtrocknete Granulate zeigen eine bessere Preßbarkeit als sprühgranulierte - oder agglomerierte Granulate (Abb. 42).

3.3 Chemische Zusammensetzung der Granulate

Das Verdichtungsverhalten der Si₃N₄-Granulatpulver sowie ihre Eigenschaften werden stark von ihrer chemischen Zusammensetzung und der der Ausgangspulver beeinflusst. Ebenso spielen anfänglich vorhandene sowie durch das "processing" eingebrachte Verunreinigungen und die verschiedenen Additive (Sinter- und Granulierungsmittel) eine Rolle.

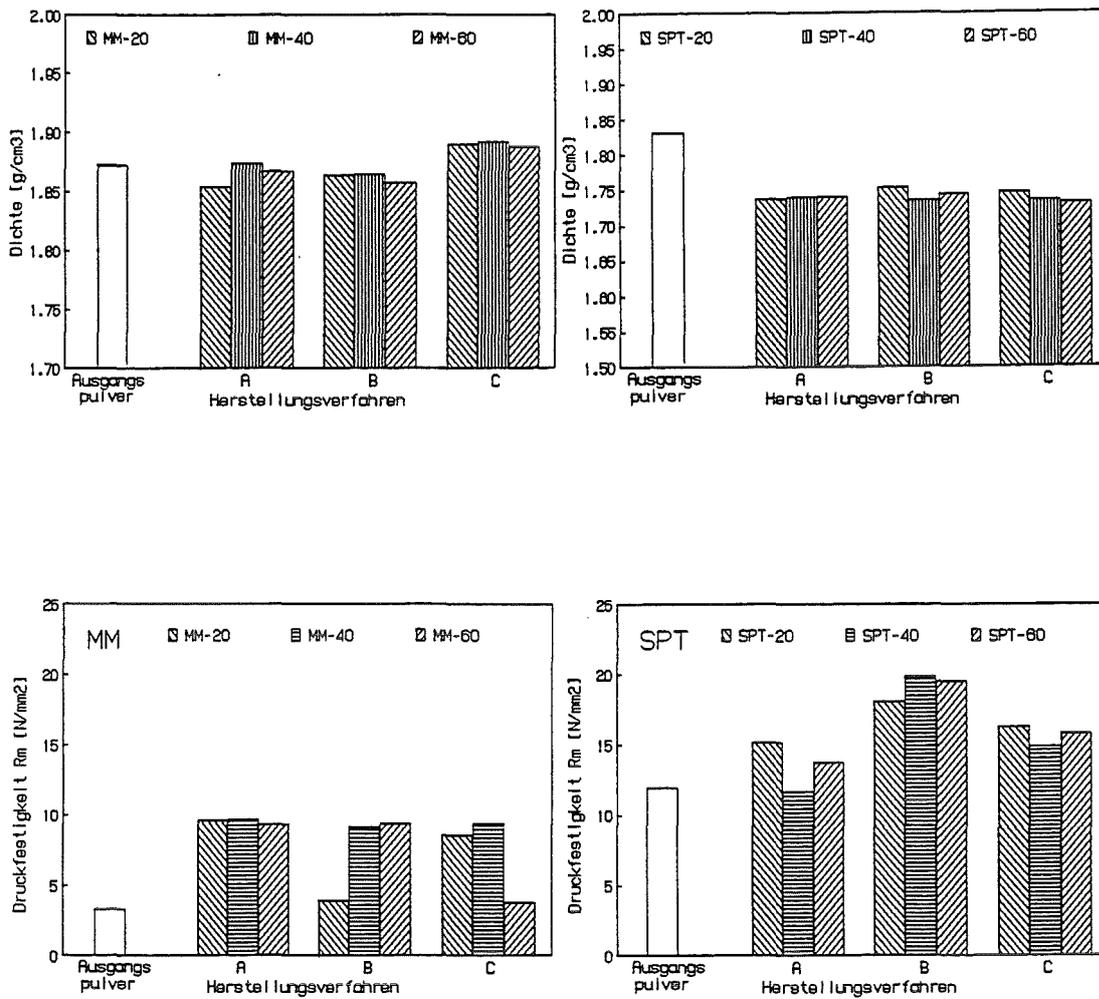


Abb. 41: Dichte und Druckfestigkeit zylindrischer Preßkörper bei isostatischer Kaltverdichtung (max. Preßdruck 200 MPa)

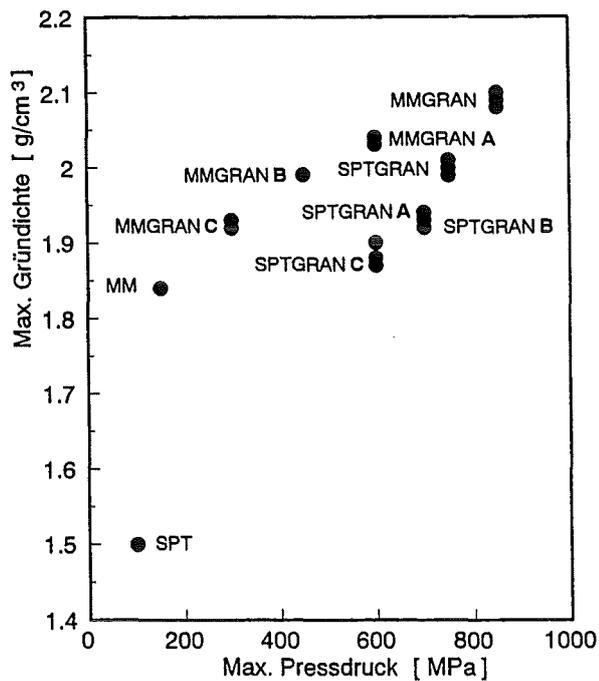


Abb. 42: Vergleich der Preßbarkeit aller Granulatvarianten

Tabelle 11: Eigenschaften und Verdichtungsverhalten der Granulatpulver "MMGRAN A, B, C" und "SPTGRAN A, B, C"

Herstellung Charakterisierung	MMGRAN A			MMGRAN B			MMGRAN C			SPTGRAN A			SPTGRAN B			SPTGRAN C			
	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60	
H ₂ O bei 150 °C [Gew. %]	0	0.2	0.15	0	0.2	0	0	0	0	0.45	0.55	0.35	0.55	0.30	0.45	0.30	0.45	0.35	
Fließverhalten t_p 12,5 mm Ø [s/50g];	7.3	25.7	8.0	11.0	4.42	11	1.4	5.4	8.6	fließt nicht			50	57.9	2.42	18.5	fließt nicht		
Schüttdichte [g/cm ³]	0.61	0.55	0.63	0.62	0.84	0.65	0.66	0.64	0.59	0.40	0.39	0.40	0.39	0.41	0.46	0.45	0.44	0.40	
Stampfdichte nach DIN 53194 [g/cm ³]	0.75	0.77	0.78	0.61	0.85	0.88	0.86	0.89	0.89	0.61	0.62	0.63	0.60	0.63	0.66	0.69	0.67	0.59	
Granulatdruck- festigkeit [N/mm ²]	0.10	0.22	0.14	1.0	1.25	0.71	0.96	0.94	0.57	0.12	0.12	0.11	26.76	23.37	24.38	31.67	20.24	24.38	
Teilchen- feinheit d ₅₀ [µm]	50	26	64	48	62	65	90	74	90	14	21	16	16	16	18	16	10	10	
Elementenvertei- lung (Y, Al, C)			C hom.			C hom.			C hom.			C, Y hom.			C, Y hom.			C, Y hom.	
Gründichte [g/cm ³] nach axialem Pressen bei max. Druck* [MPa]	2.03	2.04	2.03	1.99	1.99	1.99	1.93	1.92	1.92	1.92	1.94	1.93	1.99	1.92	1.93	1.92	1.91	1.91	
	600	600	600	450	450	450	300	300	300	600	700	700	850	700	700	600	600	600	
Gründichte [g/cm ³] nach isostat. Kaltpressen bei 200 [MPa]	1.85	1.87	1.87	1.86	1.87	1.86	1.89	1.89	1.89	1.74	1.74	1.74	1.75	1.74	1.74	1.75	1.74	1.73	
Schallaufzeit [µs/mm] n. axialem Pressen bei 300 [MPa]		0.70			0.75			0.83			0.62			0.65			0.62		
Druckfestigkeit [N/mm ²] nach -axialem Pressen bei max. Druck* [MPa]	27.7	32.5	29.3	23.7	23.6	21.4		8.1/ 150 MPa		55.5	60.3	56.3	70.4	53.4	51.5	52.3	49.5	53.0	
- axialem Pressen bei 300 [MPa]		23.0			18.8		14.6	12.2	11.4		37.3			32.2			37.5		
- isostat. Kaltpressen bei 200 [MPa]	9.6	9.7	9.4	3.9	9.2	9.4	8.6	9.4	3.8	15.2	11.7	13.8	18.1	19.9	19.5	16.3	14.9	15.8	
Gründichte [g/cm ³] nach instrument. Pressen bei 250 [MPa]	1,87	1,88	1,87		1,87			1,87			1,69			1,69			1,69		
Wandreibkoeffizient μ_w	0,583	0,585	0,592		0,558			0,566			0,559			0,528			0,511		
Pulverreibkoeffi- zient μ_p	0,462	0,469	0,476		0,455			0,464			0,488			0,474			0,466		
Druckspannungs- verteilung																			
σ_{Doben} [N/mm ²]	333,29	332,91	332,92		331,74			330,63			334,70			332,97			330,11		
σ_{Mitte} [N/mm ²]	166,71	167,03	167,08		168,26			169,37			165,30			167,03			169,89		
σ_{Dunten} [N/mm ²]	67,79	68,34	68,32		70,03			71,67			65,79			68,25			72,43		
Scherspannungs- verteilung																			
τ_{oben} [N/mm ²]	83,18	82,83	82,30		81,85			80,07			77,85			75,13			71,46		
τ_{unten} [N/mm ²]	16,92	17,00	16,89		17,28			17,36			15,30			15,40			15,68		

hom. = homogen

Die nach unterschiedlichen Methoden durchgeführten chemischen Analysen /10/ der im Pulver enthaltenen Elemente und Verbindungen erlauben Rückschlüsse auf die Anteile von Si₃N₄ und mögliche Reaktionen mit den Verunreinigungen. Sie geben z.B. Hinweise auf Umsetzungen von vorhandenem freiem Silizium mit Sauerstoff bei der späteren thermischen Behandlung oder zum Umsetzungsgrad der organischen Sinteradditive in ihre Oxide. Ebenfalls erhält man Informationen über die Genauigkeit der Dosiermethoden für die Additive sowie über das Einbringen von Fremdelementen durch die verschiedenen Verfahrensvarianten.

Aus den Werten der in Tabelle 12 angegebenen chemischen Elemente läßt sich

Tabelle 12: Chemische Analyse zur Elementzusammensetzung der Siliziumnitridpulver und -Granulate

Pulver- und Granulatsorte	Chem. Elemente (Gew.-%)									
	Si	N	Al	Y	O	C	Fe	Cr	Ni	Mn
UBE SN-E10	59,62 ± 0,24	38,50 ± 0,08	< 0,06	< 0,02	1,25 ± 0,08	0,11 ± 0,005	0,004 ± 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,004
SPT	54,56 ± 0,05	35,29 ± 0,30	0,96 ± 0,01	3,97 ± 0,13	4,06 ± 0,08	0,21 ± 0,001	0,008 ± 0,001	< 0,002	< 0,001	0,0005 ± 0,0001
MM	55,28 ± 0,24	35,76 ± 0,07	0,79 ± 0,02	3,81 ± 0,01	3,22 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,008 ± 0,001	< 0,002	< 0,001	0,0004 ± 0,0001
SPTGRAN	53,70 ± 0,05	34,96 ± 0,02	0,85 ± 0,05	4,00 ± 0,06	3,70 ± 0,14	1,13 ± 0,03	0,012 ± 0,003	< 0,002	0,001 ± 0,0005	0,0006 ± 0,0001
MMGRAN	54,22 ± 0,11	34,65 ± 0,34	0,78 ± 0,01	3,67 ± 0,07	4,19 ± 0,05	1,05 ± 0,02	0,011 ± 0,001	< 0,002	0,001 ± 0,0005	0,0032 ± 0,003
SPTGRANA	53,80 ± 0,001	34,86 ± 0,19	0,99 ± 0,01	3,77 ± 0,001	4,46 ± 0,14	0,93 ± 0,01	0,013 ± 0,004	< 0,003	0,002 ± 0,0005	0,0007 ± 0,0001
SPTGRANB	53,33 ± 0,05	34,76 ± 0,06	1,07 ± 0,02	3,74 ± 0,06	4,16 ± 0,05	1,07 ± 0,02	0,009 ± 0,002	< 0,002	0,002 ± 0,001	0,0006 ± 0,0001
SPTGRANC	53,91 ± 0,08	34,98 ± 0,04	1,00 ± 0,02	3,81 ± 0,04	4,15 ± 0,05	0,90 ± 0,01	0,008 ± 0,003	< 0,002	0,002 ± 0,0005	0,0007 ± 0,0001
MMGRANA	54,36 ± 0,05	34,98 ± 0,06	0,77 ± 0,01	3,75 ± 0,002	3,79 ± 0,03	1,06 ± 0,02	0,012 ± 0,002	< 0,002	0,002 ± 0,0005	0,0006 ± 0,0001
MMGRANB	54,36 ± 0,02	34,88 ± 0,09	0,80 ± 0,03	3,66 ± 0,06	3,72 ± 0,13	1,16 ± 0,01	0,013 ± 0,001	< 0,002	< 0,001	0,0005 ± 0,0001
MMGRANC	54,58 ± 0,43	34,94 ± 0,30	0,79 ± 0,01	3,83 ± 0,01	3,63 ± 0,30	1,20 ± 0,01	0,007 ± 0,001	< 0,002	< 0,001	0,0005 ± 0,0001

der bei allen Proben vorhandene Überschuß an Silizium errechnen, das mit dem ebenfalls immer vorliegenden Sauerstoff bei geeigneten Bedingungen zu SiO₂ reagieren kann. Dabei würde dann beim "SPT"-Pulver und den "SPT A,B,C"-

Granulaten ein Sauerstoffrest von 0,2 bis 0,4 Gew.-% übrigbleiben, während beim UBE-Ausgangspulver, dem "MM"-Pulver, den "SPTGRAN"- und "MMGRAN"-Pulvern sowie den "MMA,B,C"-Granulaten geringe Mengen Silizium als Überschuß zurückbleiben. Obwohl sich häufig die Si- und O-Werte innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bewegen, ist ein Trend in der Sauerstoffaufnahme feststellbar. Sieht man einmal vom "SPT"-Granulat ab, so kann man bei den restlichen "SPT"-Granulatsorten auf ein "Sauerstoff-pick-up" während des Flüssig-Fest-Mischprozesses schließen, bei dem eine wässrig-alkoholische Suspension sprühgetrocknet wurde.

Während der Granuliertvorgänge im MP-1 und TM-HITEC wird anscheinend kein zusätzlicher Sauerstoff mehr aufgenommen, da die Werte des Ausgangspulvers ("SPT") bei den daraus hergestellten Granulaten nicht überschritten wurden. Die "MM"-Sorten zeigen keinen Sauerstoffüberschuß, weil der Misch-Mahlprozeß unter Alkohol durchgeführt wurde und auch während der sich anschließenden Granulation keine signifikante Sauerstoffaufnahme stattfand.

Ebenfalls ist die Gesamtmenge an metallischen Verunreinigungen mit deutlich unter 200 ppm sehr gering, nimmt aber offensichtlich beim "processing" zu (Abb. 43). Das bedeutet, daß die Verunreinigungen, ausgehend vom UBE-Pulver über den Misch- zum Granulierprozeß in beiden Pulvervarianten steigen.

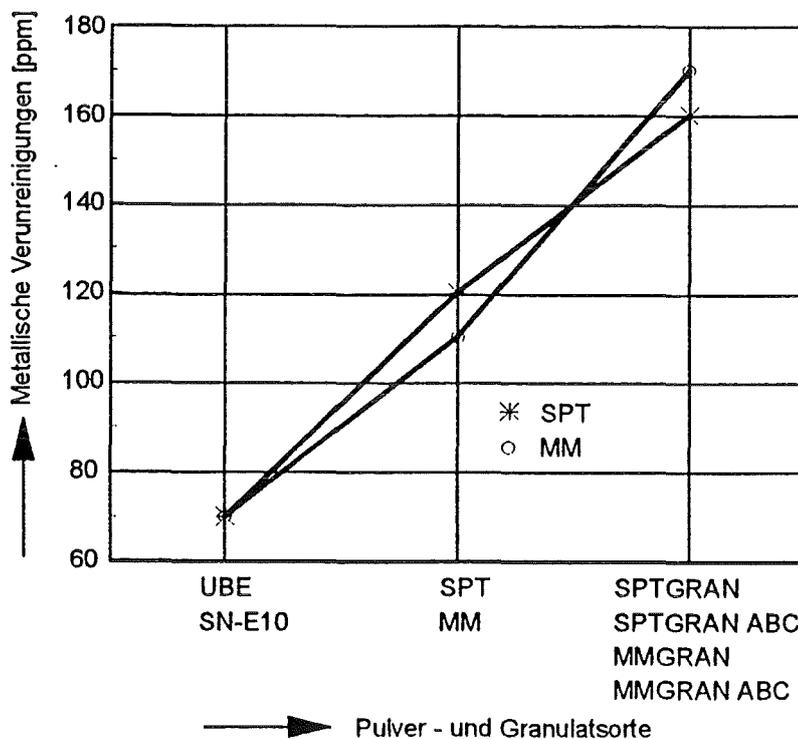


Abb. 43: Aufnahme metallischer Verunreinigungen während des "processings"

Die Menge der Additive in flüssiger Form (Lösungen von Y-Acetat und Al-Isopropylat sowie von PVA und PEG) beim Sprühtrocknungs- und Granulierungsprozess und in fester Form (Al_2O_3 - und Y_2O_3 -Pulver) war richtig zugegeben, weil sich die analysierten Elementanteile Y und Al relativ genau in die vorgegebenen Oxidmengen umrechnen ließen. Damit scheint die Umsetzung der organischen Sinteradditive in die Oxide vollständig zu sein, was auch die TG-Analysen (Abb. 6) und die Röntgendiffraktometerdiagramme (Abb. 7) bestätigen. Ebenfalls lassen sich aus den Kohlenstoffanteilen näherungsweise die vorgegebenen Granulierungsmittelmengen berechnen und unterstreichen deren richtige Einwaage.

Die errechneten möglichen Anteile SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 PVA/PEG aus den analysierten Mengen O, Si, Y, Al und C sind in Tabelle 13 aufgelistet. Außerdem wird darin auch der in den einzelnen Pulver- und Granulatsorten verbliebene rechnerische Restgehalt an Silizium und Sauerstoff angegeben.

Tabelle 13: Berechnete Mengen der chemischen Verbindungen sowie Anteil der nicht umgesetzten Elemente in den Ausgangspulvern und Granulaten (ermittelt aus Tab. 12)

Pulver- und Granulatsorte	Chemische Verbindungen [Gew.-%]					verbleibender Überschuß [Gew.-%]	
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	PVA+PEG	SiO_2	Si	O
UBE SN-E10	96,4				2,4	0,6	
SPT	88,4	1,8	5,0		3,2		0,45
MM	89,5	1,5	4,8		2,8	0,2	
SPTGRAN	87,5	1,6	5,1	2,1	2,1	0,2	
MMGRAN	86,8	1,5	4,7	1,9	3,4	0,5	
SPTGRANA	87,3	1,9	4,8	1,7	2,9		0,4
SPTGRANB	87,0	2,0	4,8	2,0	2,3		0,3
SPTGRANC	87,6	1,9	4,8	1,7	2,8		0,2
MMGRANA	87,6	1,5	4,8	2,0	2,6	0,5	
MMGRANB	87,3	1,5	4,7	2,1	2,4	0,8	
MMGRANC	87,5	1,5	4,9	2,2	2,9	1,1	

4. Granulatfestigkeit

Bei der Herstellung von Preßkörpern aus Aufbaugranulaten kommt es bei mangelnder Verformung der Granalien zu Packungsdichteunterschieden und in der Folge zur Defektausbildung im Sinterkörper. Um dies zu vermeiden muß der Preßdruck bei der Verarbeitung so hoch sein, daß die Granulate sich plastisch verformen oder fragmentieren. Besser ist es jedoch, wenn die Granulate einerseits noch eine solche Festigkeit besitzen, daß man sie handhaben kann, andererseits aber so weich sind, daß sie beim Preßvorgang zerstört werden. Die Abb. 44 zeigt

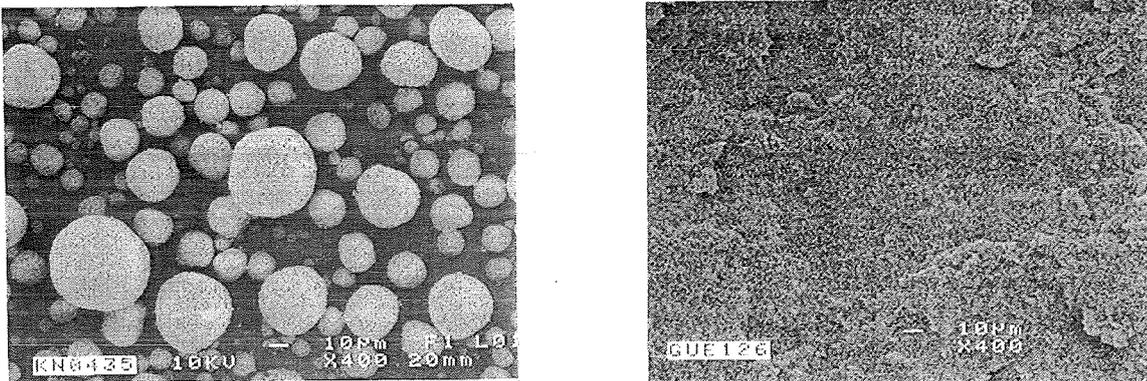


Abb. 44: REM-Aufnahmen einer Granulatpulverschüttung und Bruchfläche eines daraus hergestellten Preßkörpers

als Beispiel hierfür eine Schüttung kugelförmiger Granulate vor dem Einfüllen in eine Matrize und dann die Bruchfläche des daraus hergestellten Preßkörpers (mit gleicher Vergrößerung): Die Granulate wurden beim Preßvorgang so weit zerstört, daß nicht einmal mehr Schalenfragmente sichtbar sind.

Um diesen qualitativen Befund mit einer quantitativen Aussage zu ergänzen, wurden mit einer Granulat-Festigkeitsprüfeinrichtung das Last-Verformungsverhalten einzelner Granulate untersucht. Die Meß- und Auswerteeinheit dieses Prüfgerätes liefert Kenngrößen, die mittels Rechenmodellen zum Versagensmechanismus einachsiger druckbelasteter, kugelförmiger Granulate, als Druckfestigkeit umgerechnet und definiert werden können /11/.

Vergleicht man die Druckfestigkeitswerte der durch Sprühtrocknung hergestellten Granulate, so zeigt sich, daß die "MM"-Granulate deutlich fester sind als die aus dem "SPT"-Pulver gewonnenen. Da die Druckfestigkeit mit steigendem Granulatdurchmesser abnimmt, ist ein definierter Durchmesserbereich erforderlich, um eine Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der versprühten Suspension darzustellen: mit steigender Konzentration werden die sich bildenden Granulate härter (Abb. 45).

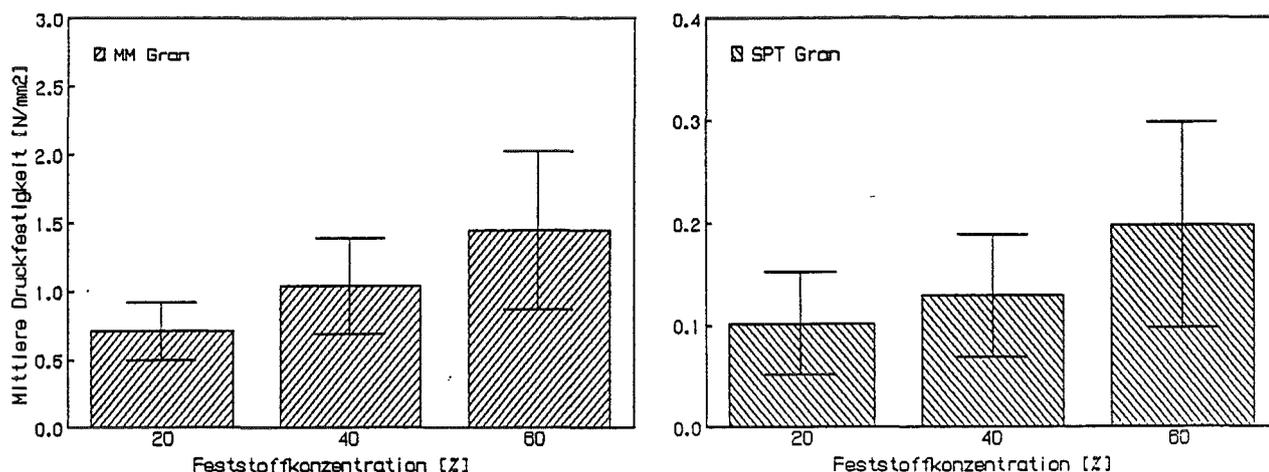


Abb. 45: Mittlere Druckfestigkeit ausgewählter Granulate des Durchmesserbereiches 100 - 150 µm

Die Festigkeitswerte der im MP-1 hergestellten Granulate sind verschieden, je nach eingesetztem Ausgangspulver und Granulierverfahren. Die nach dem Granulierpfad A gewonnenen besitzen eine ähnliche Festigkeit wie die durch Sprühtrocknung erhaltenen Granulate. Die vom "SPT"-Ausgangspulver stammenden Granalien besitzen eine nahezu 20 bis 30 mal höhere Festigkeit als die "MM B, C"-Granulate (Tab. 4). Hier liegt die Vermutung nahe, daß die Druckfestigkeit nicht an diesen Granulaten ("MMB,C") bestimmt wurde, sondern aus daraus gebildeten, wenig festen Agglomeraten; deren ausgewählter Größenbereich war auch nicht repräsentativ für die Granulatgesamtmenge.

Tabelle 14: Mittlere Druckfestigkeit $\bar{\sigma}$ [N/mm²] ausgewählter Granulate des Durchmesserbereichs 100 - 150 µm

Pulversorte	MM	SPT
Herstellungsverfahren	$\bar{\sigma}$ [N/mm ²] ± S	$\bar{\sigma}$ [N/mm ²] ± S
GRAN 20	0.71 ± 0.21	0.10 ± 0.05
GRAN 40	1.04 ± 0.35	0.13 ± 0.06
GRAN 60	1.45 ± 0.58	0.20 ± 0.10
GRAN A 20	0.10 ± 0.06	0.12 ± 0.05
GRAN A 40	0.22 ± 0.14	0.12 ± 0.03
GRANA 60	0.14 ± 0.09	0.11 ± 0.06
GRAN B 20	1.00 ± 0.42	26.76 ± 5.8
GRAN B 40	1.25 ± 0.46	23.37 ± 6.9
GRAN B 60	0.71 ± 0.20	24.38 ± 6.9
GRAN C 20	0.96 ± 0.30	31.67 ± 7.0
GRAN C 40	0.94 ± 0.30	20.24 ± 5.7
GRAN C 60	0.57 ± 0.20	24.38 ± 5.0

Die Preßbarkeit der "MM B, C"-Granulate verhält sich denn auch so als ob harte Granulate vorliegen würden: die erzielbare Enddichte wird schon bei deutlich geringeren Enddrücken als bei allen anderen Granulatvarianten erreicht (bei weiterer Druckerhöhung treten Preßfehler auf). Die Unterschiede in der Festigkeit der Granulate hängt sicherlich von den beim MP-1 möglichen Granuliertechiken ab. Beim Granulierpfad A, in seiner Verwandtschaft zur Sprühtrocknung, werden Ausgangspulver und Granulierungsmittel in einer Suspension homogen verteilt, wodurch beim Trocknungsprozeß Additive und Pulver ebenfalls gleichmäßig untereinander vermischt sind. Beim Granulierpfad B wird eine Suspension bestehend aus der Hälfte des Feststoffes und der doppelten Menge Granulierungsmittel in die andere Hälfte des verwirbelten Feststoffes gesprüht. Dabei ist eine gleichmäßige Verteilung von Binde- und Plastifizierungsmittel zwischen den Pulverpartikeln nicht mehr gewährleistet. Es können dabei Granulate geringer Festigkeit durch wenig Additivanteile und Granulate großer Festigkeit wegen hohem Granulierungsmittelgehalt entstehen. Beim Granulierpfad C wird die reine Lösung der Granulierungsmittel in die verwirbelte Feststoffgesamtmenge gesprüht. Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Additivmenge nicht homogen verteilt wird oder nur auf der Granulatoberfläche haftet, wodurch Granulate mit einer durch das Bindemittel verstärkten und die Druckfestigkeit erhöhenden harten Schale entstehen.

5. Vergleich des Granulierungsvermögens von TM-HITEC und MP-1 anhand der Eigenschaften und des Verdichtungsverhaltens der hergestellten Si_3N_4 -Granulate

Die nachfolgend getroffenen Feststellungen haben nur Gültigkeit für die in dieser Arbeit eingesetzten Pulvermischungen. Der Granulierungsvorgang ist materialabhängig und seine Reproduzierbarkeit auf das verwendete Material beschränkt. Damit sind der Übertragbarkeit auf andere Substanzen Grenzen gesetzt.

- Die Ausbeute ist bei beiden Granulieranlagen relativ hoch, sie ist abhängig von der Pulversorte und steigt mit dem Feststoffgehalt der Suspensionen. TM-HITEC liefert die Ausbeute aufgeteilt in Grob- und Feinfraktion, deren Mengenverhältnis von den Eigenschaften des Ausgangspulvers und der Suspensionskonzentration abhängt. MP-1 bietet 3 Granulierungsverfahren mit ähnlicher Ausbeute, die unabhängig vom Granulierungspfad mit dem Feststoffgehalt zunimmt.

- Die Morphologie und der Aufbau der Granulate unterscheiden sich je nach Granulieranlage.
MP-1 erzeugt Granulate mit kugelförmiger bis ellipsoider Gestalt und kompaktem Aufbau.
TM-HITEC erzeugt Granulate meist als Hohlkugeln unterschiedlicher Wandstärke.
- Der Feuchtigkeitsgehalt der Granulate ist bei gleichen Granulierparametern nur abhängig von den Eigenschaften der Ausgangspulver.
- Die Größenverteilung der von beiden Anlagen erzeugten Granulaten hängt ab von der Beschaffenheit der Ausgangspulver und dessen Konzentration in den Suspensionen (Abb. 46).
TM-HITEC bildet ein Granulatspektrum in monomodaler, MP-1 in bimodaler Verteilung bei "MM"-Ausgangspulvern und in monomodaler Verteilung bei "SPT"-Ausgangspulvern (Abb. 46).
- Die Schüttguteigenschaften (Rieselfähigkeit, Schütt- und Stampfdichte) der Granulate aus beiden Anlagen sind wenig vom Granulierverfahren und der Feststoffkonzentration in den Suspensionen beeinflusst, jedoch stark abhängig von den Ausgangspulvereigenschaften (Abb. 47).
- Das Verdichtungsverhalten der Granulate aus beiden Anlagen ist unterschiedlich und hängt von den Eigenschaften der Ausgangspulver ab. Die Preßbarkeit und die Druckfestigkeit der mit TM-HITEC erzeugten Granulate ist besser als die der mit dem MP-1 hergestellten (Abb. 48).
- Die Verfahren beider Granulieranlagen verteilen Additive homogen in den Granulaten. Schon im Ausgangspulver ungleichmäßig verteilte Mischungspartner werden jedoch durch kein Granulierverfahren umverteilt.
- Die Granulatfestigkeit ist bei beiden Anlagen abhängig von den Eigenschaften der Ausgangspulver. Durch Sprühtrocknung (TM-HITEC) und Sprühgranulation (MP-1, Pfad "A") hergestellte Granalien haben eine geringere Festigkeit, als die durch Agglomeration (MP-1, Pfad "B" und "C") gewonnenen Granulate.
- Die Aufnahme metallischer Verunreinigungen während des Pulverprocessings ist gering; ihr Anteil steigt jedoch mit den zunehmenden Verfahrensschritten bei beiden Pulver- und Granulatvarianten.

Mischgemahlene Pulver- und Granulate enthalten mehr Silizium als sprühgetrocknete, die mehr Sauerstoff besitzen; beide Elemente liegen jedoch in sehr geringem Überschuß vor.

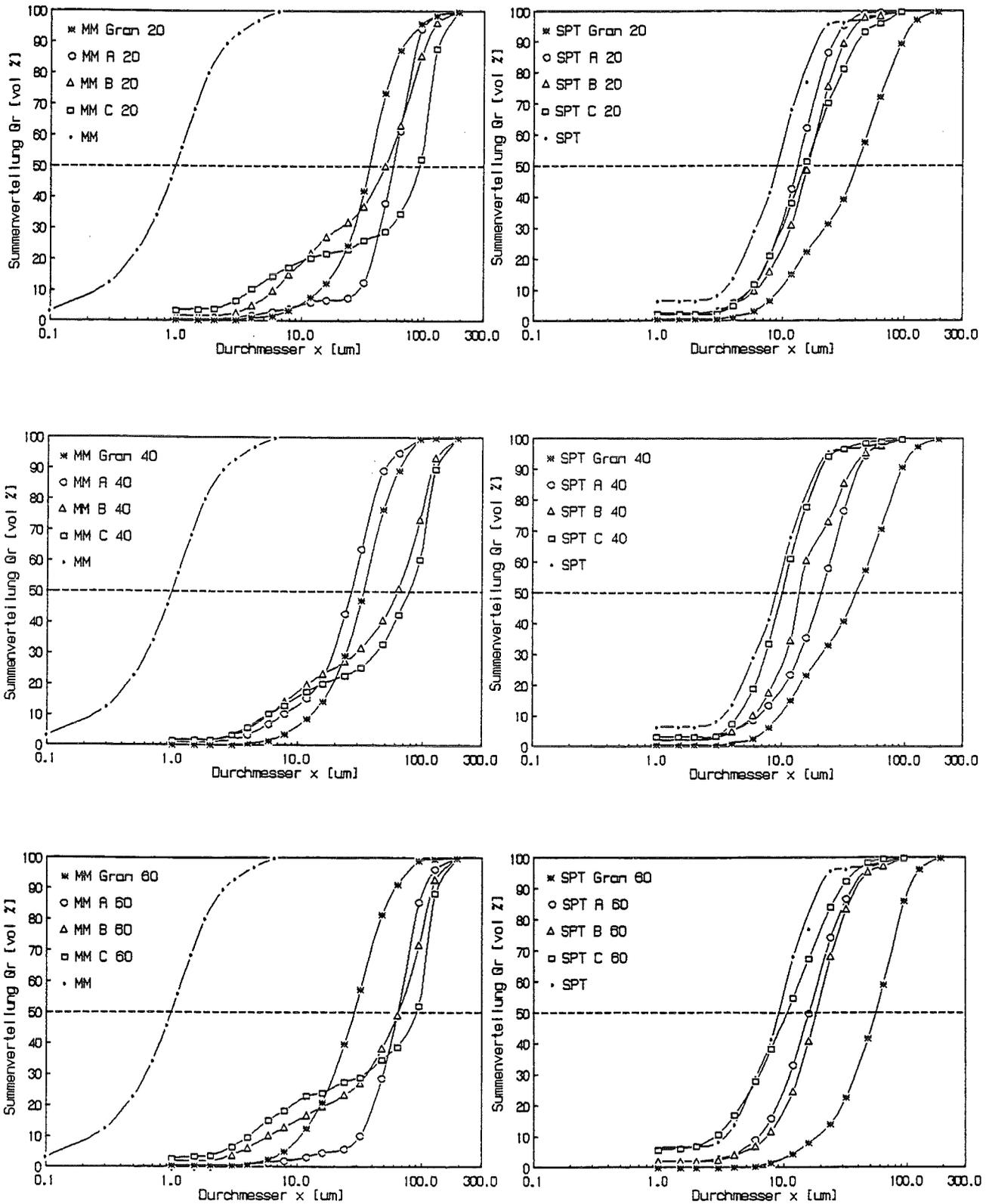


Abb. 46: Größenverteilung der Ausgangspulver und sämtlicher Granulatvarianten

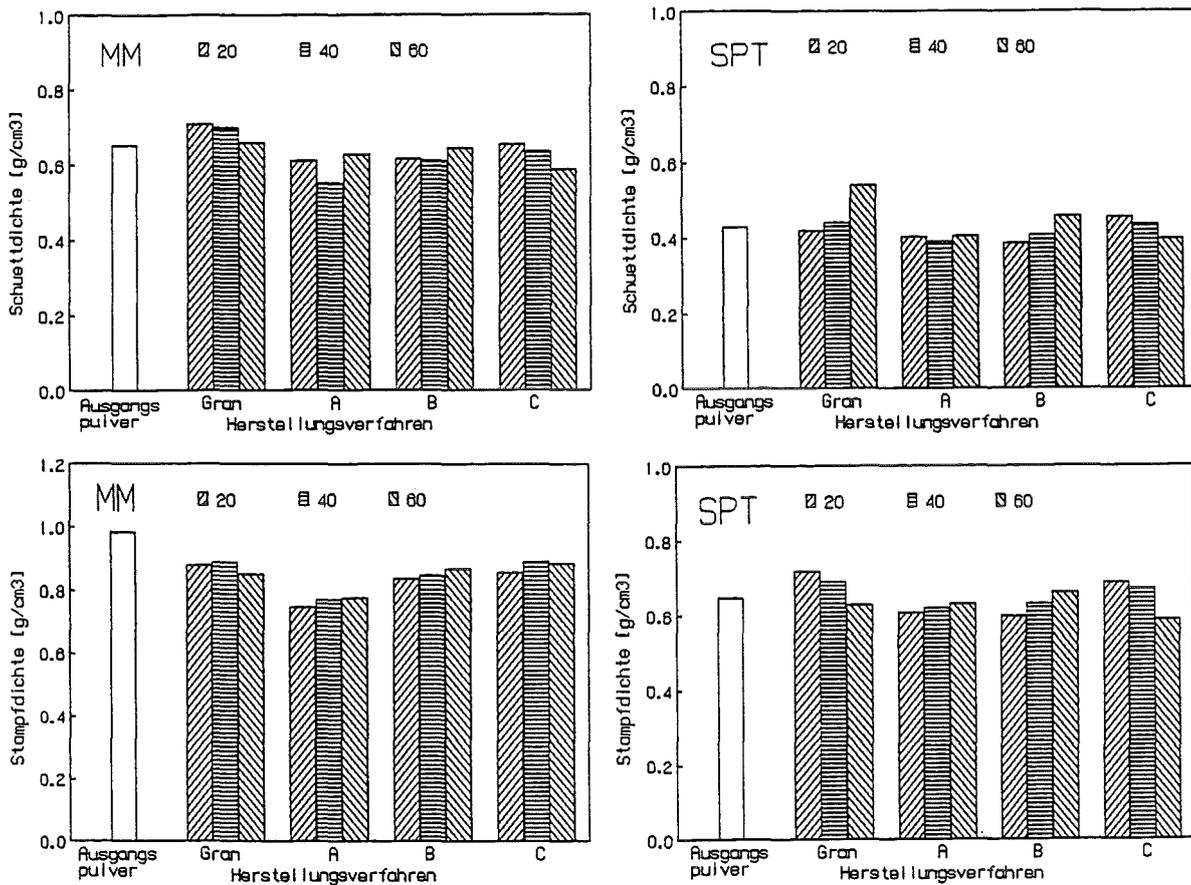


Abb. 47: Schüttguteigenschaften der verschiedenen hergestellten Granulate

6. Ergebnis

Es wurden Granulate aus Si_3N_4 -Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Additivanteilen jedoch mit verschiedener "processing-Vorgeschichte" (Fest-Flüssig- oder Fest-Fest-Mischtechnik) hergestellt, und ihre Eigenschaften und ihr Verdichtungsverhalten anhand charakterisierender Untersuchungen untereinander und mit den Ausgangspulvern verglichen. Die beiden Verfahren zur Aufbereitung der Ausgangspulver waren der Sprühtrocknungs- und der Misch-Mahlprozeß. Zur Granulaterzeugung wurden zwei Geräte eingesetzt, wovon das eine nach dem Verfahren der Sprühgranulation und/oder -Agglomeration in der Wirbelschicht und das andere nach dem Sprühtrocknungsverfahren arbeitet.

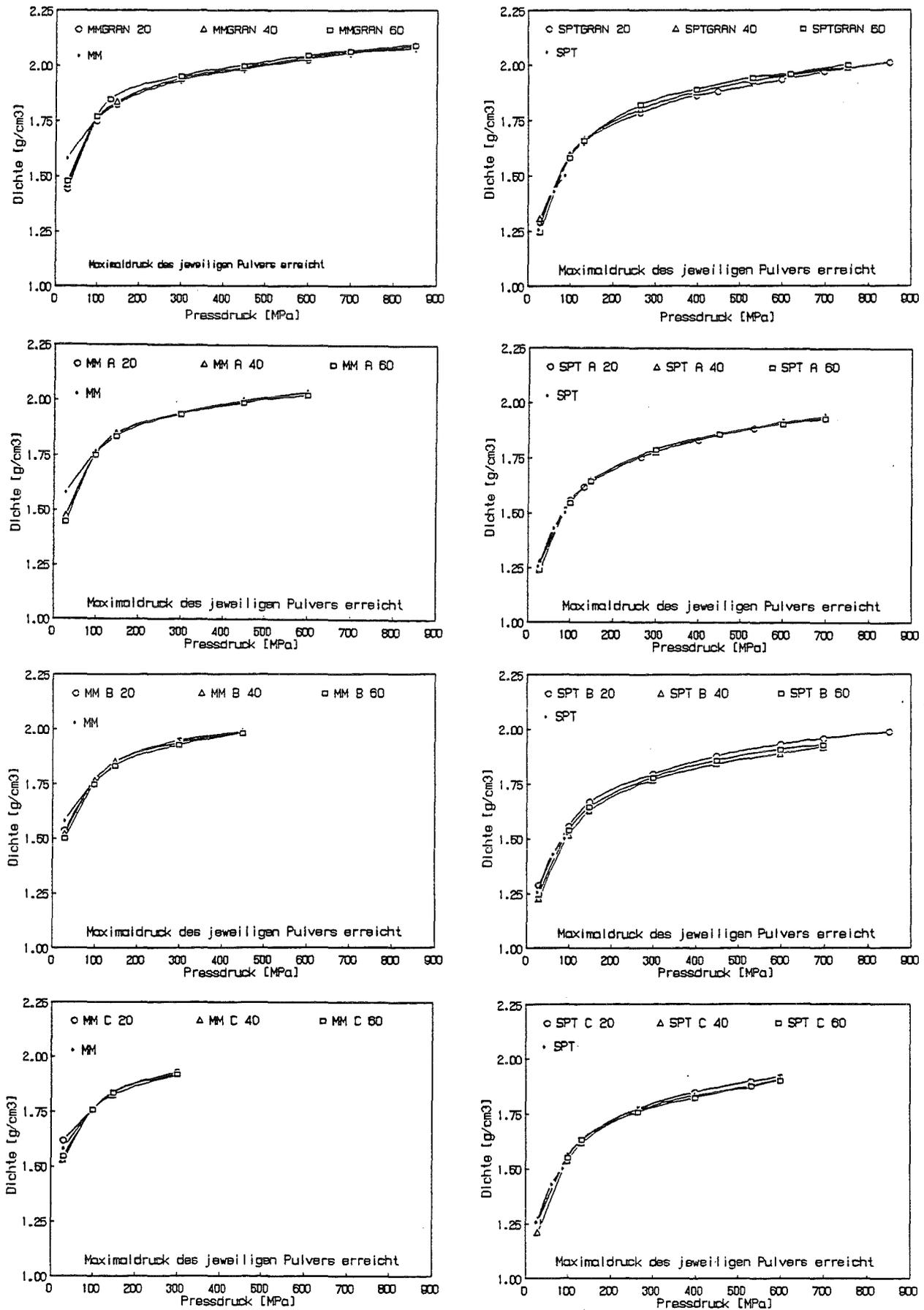


Abb. 48: Abhängigkeit der Dichte zylindrischer Preßkörper aus MP1- und TM-HITEC-Granulaten vom Preßdruck bei axialer Verdichtung

Es wurde deutlich, daß manche, durch ungenügende Pulveraufbereitung festgelegte Eigenschaften wie z. B. die inhomogene Verteilung von Additiven, auch durch den Granulierprozeß nicht mehr korrigierbar sind, wogegen sich die Schüttguteigenschaften, die Morphologie, die Größenverteilung, die Festigkeit, die Preßbarkeit und die Kompressibilität der Granulate verbessern lassen. Jedoch ergeben sich Unterschiede bezüglich der vorher genannten Eigenschaften zwischen den Granulatvarianten, die auf die verschiedene Aufbereitungsvorgeschichte der Pulver zurückzuführen sind. Dabei spielen Ausgangspulverprocessing, Menge und Art des Granulierungsmittels eine wesentliche, Granulierungparameter und Konzentration der Suspension eine geringere Rolle.

Es konnte gezeigt werden, daß Eigenschaften von Si_3N_4 -Pulvern durch Granulieren so verändert werden können, daß sich anfänglich mangelhaftes Verdichtungsverhalten sichtlich verbessert.

Literatur

- [1] H. Uhlemann:
Chem.-Ing. Tech. 62 (1990) Nr. 10, S. 822-834
- [2] T.M. Shaw, B.A. Pethica:
J.Am. Ceramic Soc. 69 [2] 88-93, (1986)
- [3] M. Henke, U. Klemm, D. Sobek:
Journal of Powder and Bulk Solids Technology 10 (1986) 1; 9-14
- [4] U. Klemm, D. Sobek, L. Haupt:
Silikattechnik 37 (1986), Heft 11, 385-388
- [5] R. Drumm, B. Frisch, T. Hör, J. Martin, W.R. Thiele:
cfi/Ber. DKG 68 (1991) No. 7/8, 332-337
- [6] T. Busch, D. Schweizer, C. Sorg:
cfi/Ber. DKG 68 (1991) No. 10/11, 527-530
- [7] A. Roosen:
cfi/Ber. DKG 68 (1991) No. 10/11, 519-527
- [8] M. Wolske:
cfi/Ber. DKG 68 (1991) No. 10/11, 513-519
- [9] U. Klemm, D. Sobek, E. Förster:
"Untersuchung von Preßhilfsmitteln für die Pulvermetallurgie mit einem instrumentierten Preßwerkzeug",
Vortrag bei Konferenz "Neue Werkstoffe und Technologien in der Pulvermetallurgie", Sofia 1990
- [10] C. Adelhelm, D. Hirschfeld:
Fresenius J. Analy. Chem. (1992) 342: 125-127
- [11] R. Oberacker, A. Ottenstein, F. Thümmeler:
"Characterization of Granules by Measurement of Load Deformation Curves with a Newly Developed Strength Tester",
Conference Proceedings "Ceramic Powder Processing Science", DKG, Köln (1989), 415-424

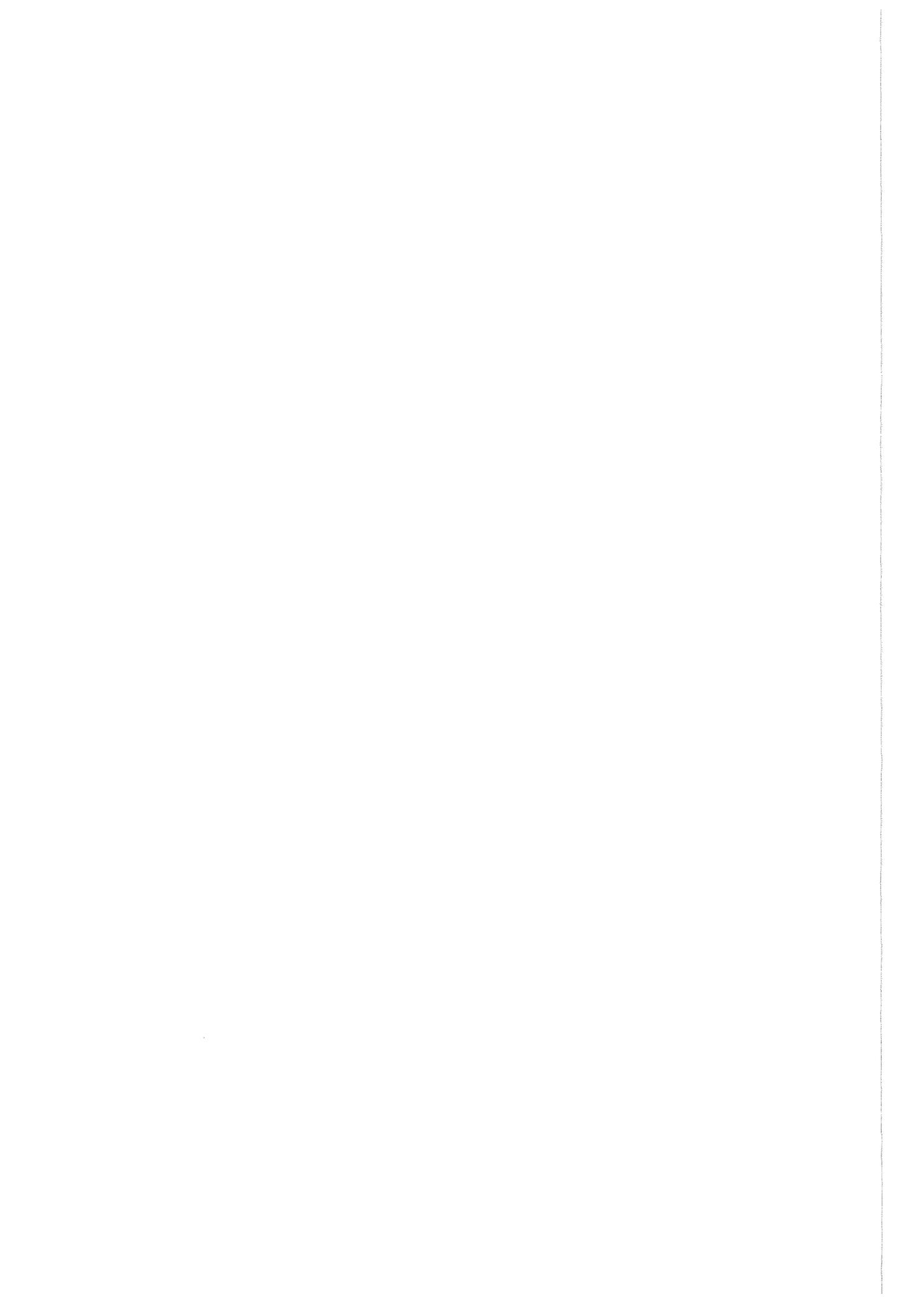
Tabelle 15: Übersicht der eingesetzten Geräte

Herstellung	Gerät	Firma	Firmensitz
Mischmahlen	Planetenmühle Pulverisette 5	Fritsch	Idar-Oberstein
Trocknen	Rotavapor	Büchi	Göppingen
Sprühtrocknen / Granulieren	TM-HITEC	Niro A/S	Kopenhagen/DK
Granulieren	Multiprocessor MP-1	NIRO-Aeromatic	Bubendorf/CH
Charakterisierung			
Viskosität	Rotovisko RV20/CV20 RC20	Haake	Karlsruhe
Röntgendiffraktometrie	D 500	Siemens	Mannheim
Thermogravimetrie	STA 409	Netzsch	Selb
Rasterelektronen- mikroskopie	JSM 6400	Jeol	Tokyo/Jp.
Granulatfestigkeit	GFP	Etewe	Karlsruhe
Teilchengrößen- verteilung	Granulometer 715	Cilas	Vertretung bei Fa. Pabisch, München
Fließverhalten	Granulatdurch- flußtester	Erweka	Heusenstamm
Klopfichte	Stampfvolumeter STAV 2003	J. Engelmann	Ludwigshafen
Dilatometrie	Dilatometer L75	Linseis	Selb
Druckfestigkeit	Werkstoffprüfmaschine 10 KN	UTS	Ulm
Verarbeitung			
Axiales Pressen	Halbautomatische Zwei-Säulen-Pressen	Weber	Remshalden Grunbach
Kaltisostatisches Pressen	Monostatic 50 (dry bag)	Simac Ltd.	Rugby/GB
Instrumentiertes Pressen	Zug-Druck-Festig- keitsprüfmaschine mit instrumentiertem Preßwerkzeug Typ ED7- 40	VEB WPM Leipzig/ Forschungs- zentrum Rossendorf	Leipzig / Rossendorf

Tabelle 16: Abkürzungen der Pulver- und Granulatvarianten

"SPT" :	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 5 \text{ Gew.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ Gew.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	Sprühgetrocknet
"MM":	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 5 \text{ Gew.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ Gew.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3,$	Mischgemahlen
"SPTGRAN" :	SPT + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	Sprühgetrocknet
"MMGRAN" :	MM + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	
"SPTGRANA" :	SPT + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	Sprühgetrocknet
"MMGRANA" :	MM + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	
"SPTGRAN B,C":	SPT + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	Agglomeration i.d. WS
"MMGRAN B,C":	MM + 1,5 Gew.% PVA + 0,5 Gew.% PEG	

Teil II



Zusammenfassung

Es wurden durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration in der Wirbelschicht Granulate aus Si_3N_4 -Pulvern verschiedener „processing“-Vorgeschichte hergestellt und ihre Eigenschaften und ihr Kaltverdichtungsverhalten anhand charakterisierender Untersuchungen miteinander verglichen. Die Wertung der Ergebnisse ermöglichte eine Entscheidung welches Verfahren Granulate liefert, deren Eigenschaften zu einem optimalen Verdichtungsverhalten führen.

Es zeigte sich, daß die Vorgeschichte der Ausgangspulverbereitung großen, das Granulierverfahren einen geringeren Einfluß auf die Granulateigenschaften und das Verdichtungsverhalten haben.

Von den untersuchten Granulatvarianten besitzt die durch Sprühtrocknung aufbereitete und im Wirbelschichtsprühgranulator oder im Sprühtrockner granulierten Sorte Eigenschaften, die zum günstigsten Verdichtungsverhalten führen.

1. Einleitung

Zur vergleichenden Bewertung der Einsatzmöglichkeiten zweier Geräte aus der NIRO-Produktpalette als Granulieranlagen wurde eine Untersuchung mit dem Arbeitstitel

”Einfluß der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Siliziumnitridgranulate auf ihr Verdichtungsverhalten zu definierten Formkörpern”

durchgeführt.. Die Granulierung der durch Mischmahlung oder Sprühtrocknung gewonnenen Pulvermischungen aus Si_3N_4 und Sinteradditiven erfolgte in einer

- Sprühtrocknungsanlage (Typ TM-HITEC) und einem
- Wirbelschichtsprühgranulator (Typ MP-1).

Die Eigenschaften der damit erhaltenen Produkte und ihre Qualität für die Weiterverarbeitung werden hier beschrieben und beurteilt.

Generell muß festgestellt werden, daß die nachfolgend gemachten Interpretationsversuche nur für die in dieser Arbeit verwendeten Si_3N_4 -Pulver und Granulate Gültigkeit haben und eine Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse und daraus abgeleiteten Zusammenhänge auf andere Materialien nicht ohne weiteres möglich ist.

2. Pulveraufbereitung

Das Arbeitsprogramm setzt sich aus dem in Abb. 49 beschriebenen Verfahrensablauf mit den einzelnen Zielvorgaben zusammen.

Zur Herstellung der Ausgangspulvermischung wurde von einem Si_3N_4 -Pulver (Diimid-Verfahren) mit definierter chemischer Zusammensetzung und bekannten physikalischen Daten ausgegangen.

Diesem Pulver wurden durch Variation des ”processings” Sinteradditive zuge-mischt, wodurch zwei Pulversorten mit unterschiedlichen Materialeigenschaften entstanden sind (Abb. 50).

Ausgehend von diesen Daten als Grundlage für das weitere Versuchsprogramm erwarteten wir durch die Granulation beider Pulvervarianten Agglomerate zu erhalten, die ein anderes, möglichst höheres Eigenschaftspotential bezüglich der Aufgabenstellung im Arbeitsthema besaßen.

Hergestellt wurden die Granulate nach verschiedenen Granuliertechneken, der

Herstellung der Ausgangspulver

durch Mischmahlung und Sprühtrocknung

Ziel:

- Charakterisierung der Eigenschaften
 - Homogenität (makroskopisch: Schüttguteigenschaften
mikroskopisch: Verteilung der Sinteradditive)
 - Partikelgrößenverteilung
 - Morphologie und Aufbau
- Verdichtungsverhalten

Herstellung von Granulaten

durch

- Sprühtrocknung
- Agglomeration in der Wirbelschicht
- Sprühgranulation in der Wirbelschicht

Ziel:

- Charakterisierung der Eigenschaften
 - Homogenität (makroskopisch: Schüttguteigenschaften
mikroskopisch: Verteilung der Sinter- und
Granulierhilfsmittel)
 - Granulatgrößenverteilung
 - Morphologie und Aufbau
 - Granulatfestigkeit
- Verdichtungsverhalten
- Vergleich des Granuliervermögens zweier Geräte

Abb. 49 Pulveraufbereitung (processing)

- Agglomeration durch Mischen (in der WS) und der
- Agglomeration durch Trocknung (im Gasstrom),
jeweils unter Hinzufügen von Plastifizier- und Bindemitteln als sogenannte Granulierhilfen.

Es wurden also Suspensionen mit verschiedenen Konzentrationen, jedoch gleichem Pulver-/Granuliertmittel-Verhältnis im Feststoff, zum einen im

- TM-HITEC sprühgetrocknet und zum anderen im
- MP-1 sprühgranuliert / agglomeriert (Abb. 51).

Abb. 52 zeigt die beim Sprühtrocknen mögliche große Energiezufuhr als relevanten Verfahrensparameter "Trocknungstemperatur". Diese ist für ein einzelnes Suspensionströpfchen weitaus höher aber auch in ihrer Einwirkungszeit deutlich kürzer als beim Granulieren in der Wirbelschicht. Dort ist der wichtige Prozeßfaktor die "Trocknungszeit", die einem Granulatkeim zur Wärmeaufnahme zur Verfügung steht. Hierfür können relativ lange Zeiträume bei jedoch niedriger Temperatur angesetzt werden.

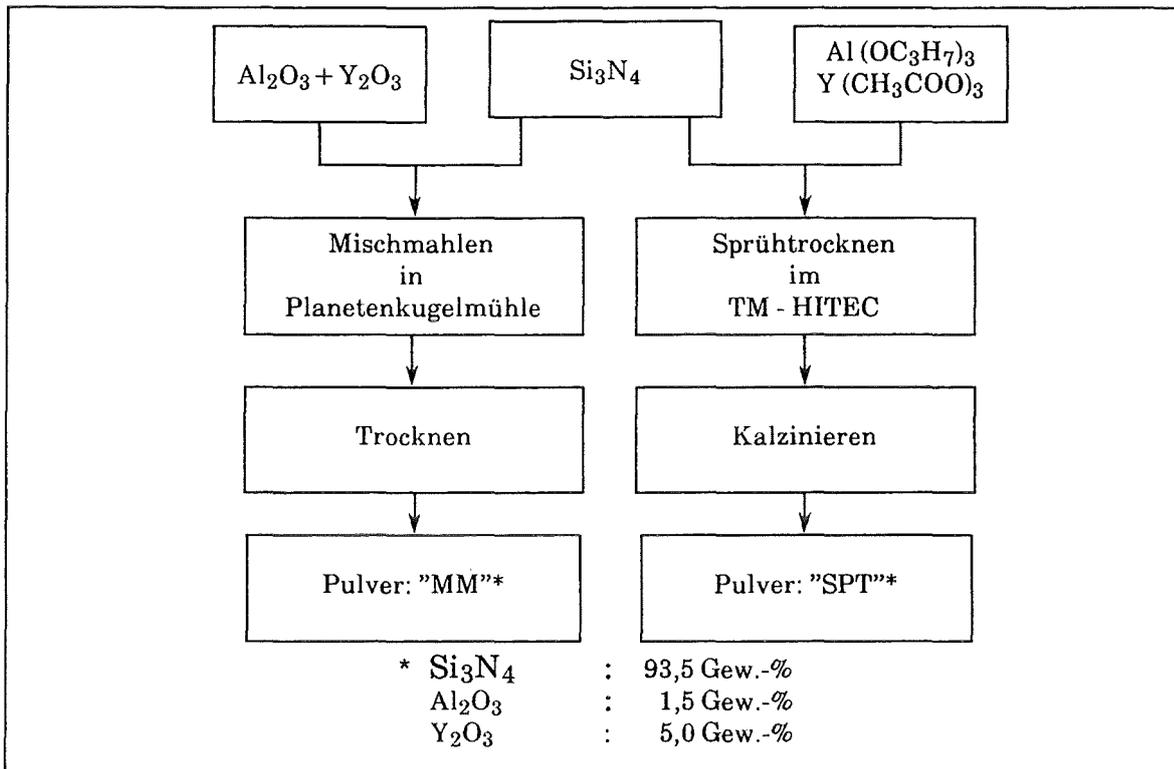


Abb. 50 Aufbereitung der Ausgangspulver durch Mischmahlen und Sprühtrocknen

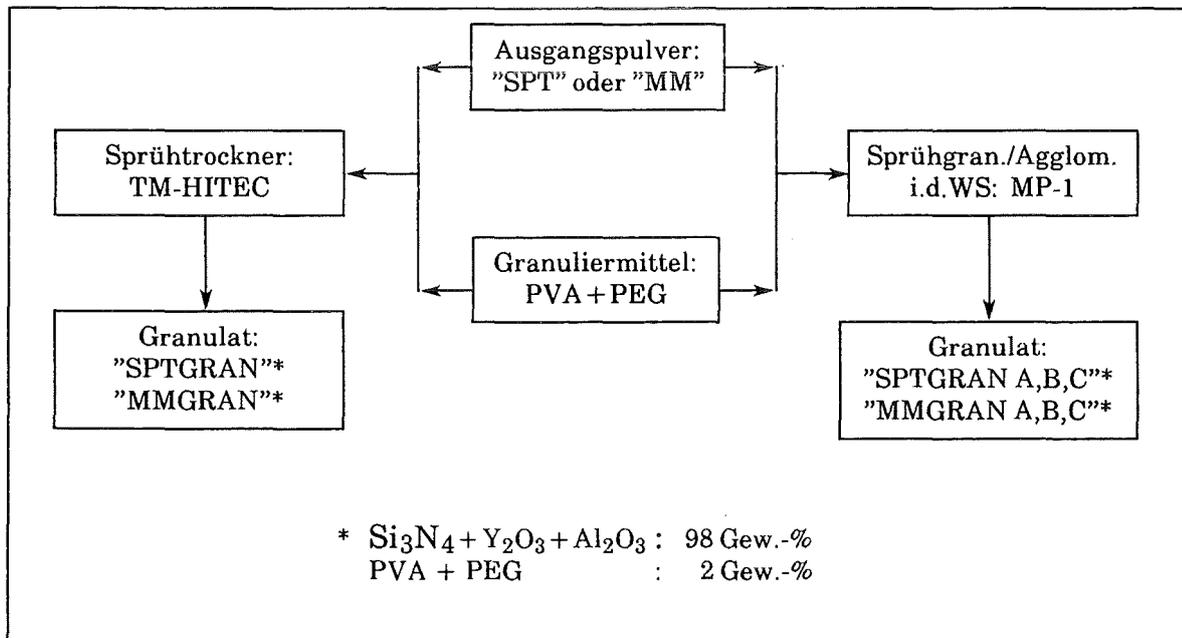


Abb. 51 Herstellung der Granulate durch
 - Sprühtrocknen und
 - Sprühgran./-Agglomerieren i.d.WS

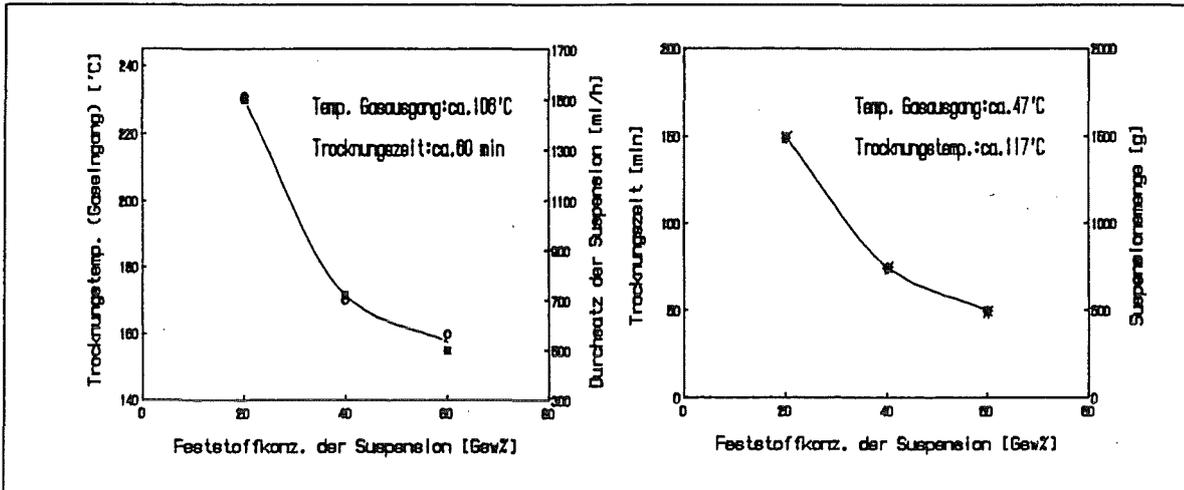


Abb. 52 Parameter
- zum Sprühtrocknen im TM-HITEC - zum Sprühgranulieren/-agglomerieren im MP-1

3. Ergebnis und Interpretation

Um den Einfluß der Granulateigenschaften auf ihr Verdichtungsverhalten zu Formkörpern zu untersuchen, muß zum einen auf die Abhängigkeiten der Granulatmerkmale von

- der Aufbereitungsvorgeschichte und
- dem Granulierverfahren

sowie auf mögliche Querverbindungen eingegangen und zum anderen das

- Verdichtungsverhalten
- definiert werden (Abb. 53).

Innerhalb eines Granulierverfahrens lassen sich bei Granulaten gleicher Vorgeschichte Eigenschaften ableiten, die z.B. von den Suspensionsparametern abhängen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß aus den

- mischgemahlten Ausgangspulvern hergestellte Granulate eine inhomogene Sinteradditivverteilung, jedoch befriedigende Schüttguteigenschaften aufweisen, und aus den
- sprühtrockneten Ausgangspulvern hergestellte Granulate eine homogene Sinteradditivverteilung und ausreichende Schüttguteigenschaften haben (Abb. 54)

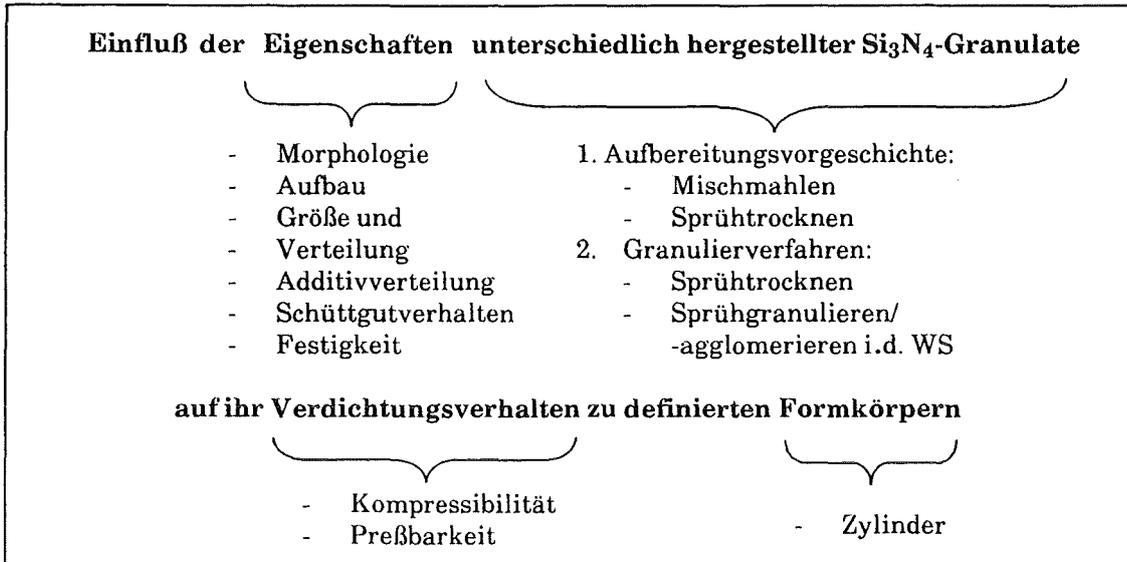


Abb. 53 Einfluß der Granulateigenschaften

Granulat-Eigenschaften	Si_3N_4 -Ausgangspulver: Aufbereitung durch	
	Mischmahlen	Sprühtrocknen
Verteilung der Sinteradditive	Y und Al inhomogen	Y und Al homogen
Schüttgutverhalten	befriedigend	ausreichend

Abb. 54 Abhängigkeit der Granulateigenschaften vom Aufbereitungsverfahren der Ausgangspulver

Des weiteren gilt, daß die durch Sprühtrocknung gewonnenen Granulate hohlkugelförmig sind, in monomodaler Verteilung vorliegen und in sich die Granuliermittel homogen verteilt haben.

Durch Sprühgranulation/-agglomeration hergestellte Granulate haben einen kompakten Aufbau mit nodularer Gestalt und liegen in monomodaler oder bimodaler Verteilung (je nach Vorgeschichte der Pulveraufbereitung) vor. Im Granulatpartikel sind die Granuliermittel homogen verteilt (Abb. 55).

Die Größe der Granulate und ihre Festigkeit hängen offensichtlich sowohl von der Ausgangspulveraufbereitung als auch vom Granulierverfahren ab. Innerhalb dieser Basisparameter ergeben sich dann Zusammenhänge zwischen den genannten Granulateigenschaften und der Suspensionskonzentration.

Bei sprühgetrockneten Granulaten aus mischgemahlten Ausgangspulvern z.B. steigt die Festigkeit von Granulaten gleichen Durchmessers mit der Konzentration der Suspension aus der sie hergestellt wurden. Ebenso steigt die Festigkeit mit

Granulat-Eigenschaften	Si ₃ N ₄ -Granulate Herstellung durch	
	Sprühtrocknen (TM-HITEC)	Sprühgran./-Agglom. (MP-1)
Verteilung der Granuliermittel	C homogen	C homogen
Morphologie	kugelig	grobkörnig - ellipsoid - kugelig
Aufbau	hohl	kompakt
Verteilung der Granulate (in der Schüttung)	monomodal	bimodal oder monomodal

Abb. 55 Abhängigkeit der Granulateigenschaften vom Granulierverfahren

kleiner werdendem Durchmesser bei Granulaten aus Suspensionen mit konstantem Feststoffgehalt (Abb. 56).

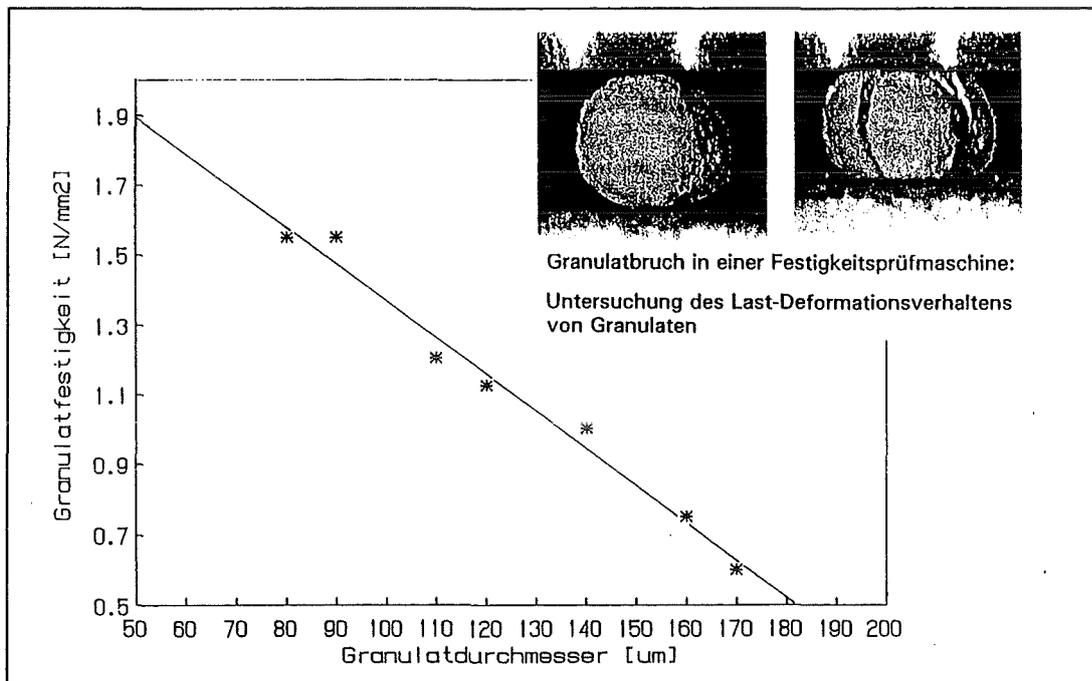


Abb. 56 Einfluß der Granulatgröße auf die Festigkeit am Beispiel der Granulatsorte MMGRAN 40

Das Verdichtungsverhalten (Abb. 57) eines pulverförmigen Schüttgutes ist seine Fähigkeit zur

- Volumenreduzierung unter Druck, Kompressibilität genannt, und seine Fähigkeit zur
- Bildung von makrodefektfreien Preßkörpern optimaler Festigkeit, Preßbarkeit genannt.

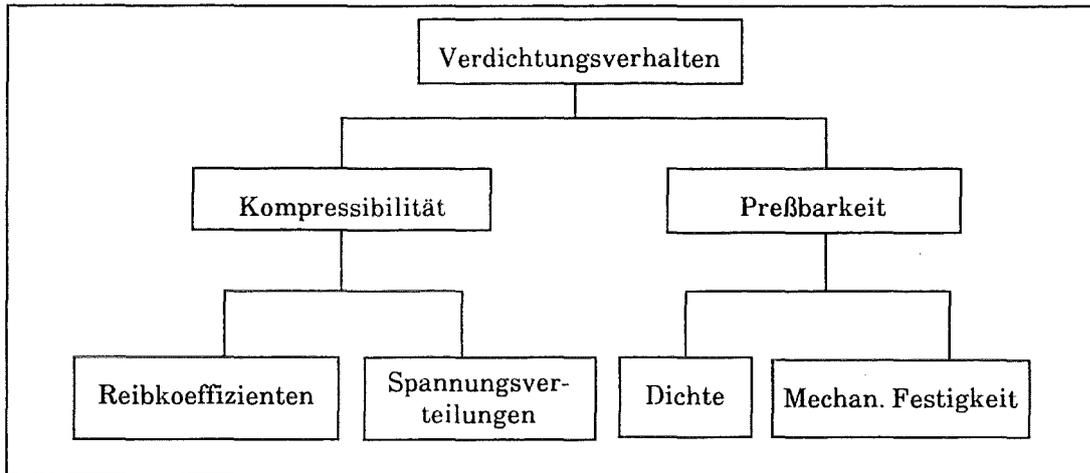


Abb. 57 Parameter des Verdichtungsverhaltens von pulverförmigen Schüttgütern

Die Druckübertragungseigenschaften

- Wandreibkoeffizient,
- Pulverreibkoeffizient,
- Druckspannungsverteilung und
- Scherspannungsverteilung

beschreiben die Kompressibilität. Die mechanischen Festigkeitseigenschaften

- Dichte und
- Druckfestigkeit

beschreiben die Preßbarkeit.

Die während des Preßvorgangs sich abspielenden Vorgänge (Abb. 58) sind zu-

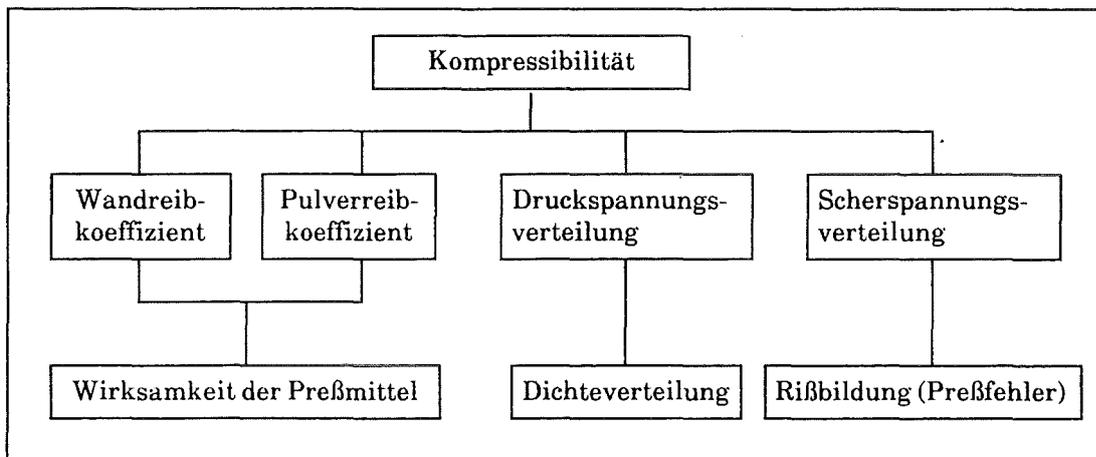


Abb. 58 Parameter der Kompressibilität und deren Aussagen über pulverförmige Schüttgüter

nächst durch den Widerstand gekennzeichnet, den das Granulatpulver gegen von außen wirkende Druckanwendungen aufbringt und als Reibkoeffizient definiert ist. Auf die Praxis bezogen beschreibt dieser die Wirksamkeit der Preßhilfsmittel, in unserem Fall sind dies die Granulieradditive. Dabei ist zu bedenken, daß Granulierungsmittel nicht unbedingt gute Gleitmittel sein müssen und umgekehrt und daß zum Optimieren des Verdichtungsverhaltens wahrscheinlich beide Hilfsmittel nötig sind.

Das Auftreten von Preßfehlern ist durch die Neigung zur Rißbildung während des Preßvorgangs zum Grünkörper gekennzeichnet und durch die Scherspannungsverteilung beschrieben.

Die Homogenität der Dichteverteilung bzw. das Auftreten von Dichteinseln im Preßkörper ist durch die Druckspannungsverteilung gekennzeichnet und gibt Hinweise auf unterschiedliche Festigkeiten der den Preßkörper aufbauenden Granulate. Diese sollten fest genug sein, um z.B. den Füllvorgang in das Preßwerkzeug zu überstehen, aber auch weich genug sein, um während des Preßvorganges soweit zerstört zu werden, daß es zu keinen Packungsdichteunterschieden im Grünling kommt.

Die Preßbarkeit (Abb. 59) wird aus dem Zusammenhang Grunddichte als Funktion

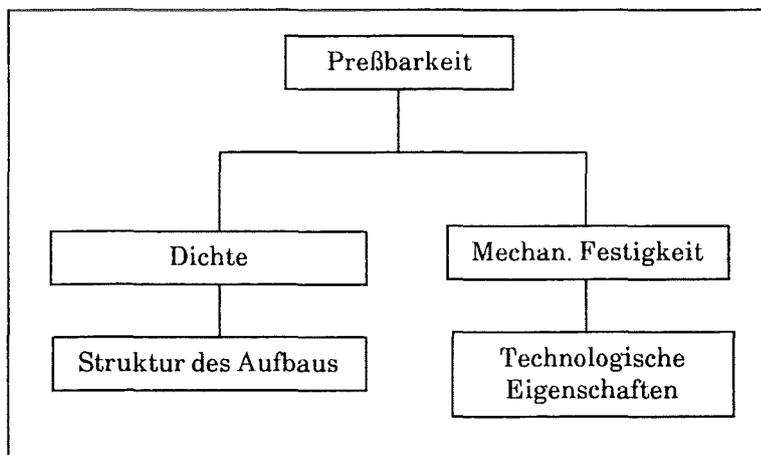


Abb. 59 Parameter der Preßbarkeit und deren Aussagen über pulverförmige Schüttgüter

des Preßdruckes ermittelt. Die Preßkörper mit der höchsten Dichte werden dann zur Bestimmung der Druckfestigkeit herangezogen. Dieser Parameter beschreibt eine technologische Eigenschaft des Werkstoffes, während die Dichte eine rein physikalische Kennzahl ist; sie charakterisiert die den Werkstoff aufbauende Struktur, z.B. dessen Porosität.

Die Untersuchung der Kompressibilität der einzelnen Granulatpulver wurde mit einer Zug-Druck-Festigkeitsprüfmaschine, die mit einem instrumentierten Preßwerkzeug ausgerüstet ist, durchgeführt. Die während des Preßvorgangs von zylindrischen Formkörpern ermittelten Daten wurden durch einen angeschlossenen Prozeßrechner als Spannungsverteilungswerte und Reibkoeffizienten ausgewertet.

Zur Ermittlung der Preßbarkeit wurden durch axiales Pressen und isostatisches Kaltpressen zylindrische Formkörper mit ca. 8 mm Ø und ca. 8 mm Höhe bei verschiedenen Drucken hergestellt. Die Dichte der Grünlinge wurde aus ihren geometrischen Daten und ihrer Masse errechnet. Die Druckfestigkeit dieser Preßkörper wurde mit einer Werkstoffprüfmaschine im statischen Kurzzeitdruckversuch ermittelt (Abb. 60).

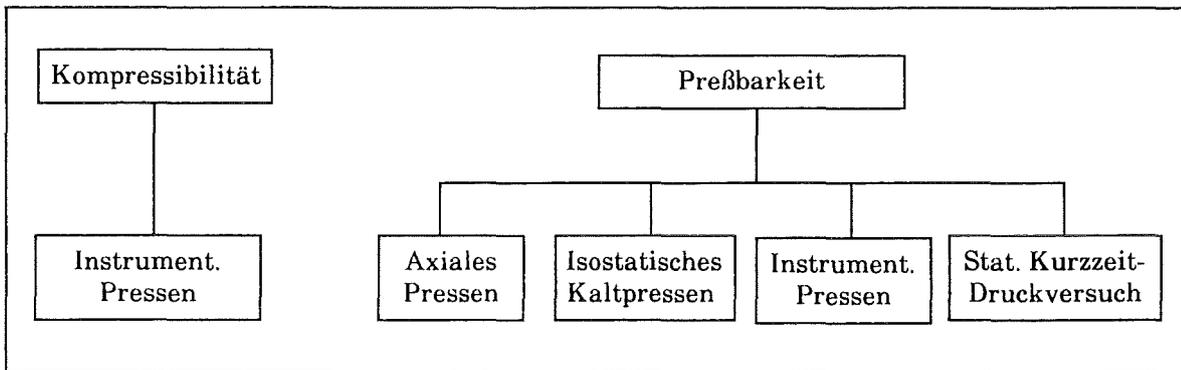


Abb. 60 Methoden und Verfahren zur Bestimmung der Kompressibilität und Preßbarkeit

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen über das Verdichtungsverhalten machen (Abb. 61):

Verdichtungsverhalten	Si ₃ N ₄ -Ausgangspulver: Aufbereitung durch	
	Mischmahlen	Sprühtrocknen
Reibkoeffizienten	groß	groß
Scherspannungsverteilung	hoch	niedrig
Druckspannungsverteilung	hoch	hoch
Preßdruck (axial)	hoch	hoch
Dichte	hoch	mittel
Druckfestigkeit	mittel	hoch

Abb. 61 Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens sprühtrockneter Granulate von der Aufbereitung der Ausgangspulver

Si₃N₄-Pulver, die durch Sprühtrocknung aufbereitet und granuliert wurden, zeigen während des Preßvorgangs

- große Reibkoeffizienten,
- niedrige Scherspannungsverteilung und
- hohe Druckspannungsverteilung;

die bei einem hohen Enddruck entstandenen Preßkörper besitzen eine mittlere Gründichte bei hoher Druckfestigkeit.

Si₃N₄-Pulver, die durch Mischmahlung aufbereitet und durch Sprühtrocknung granuliert wurden, zeigen während des Preßvorganges

- große Reibkoeffizienten,
- hohe Scherspannungsverteilung und
- hohe Druckspannungsverteilung;

die bei einem hohen Enddruck entstandenen Preßkörper besitzen eine

- hohe Gründichte und
- mittlere Druckfestigkeit.

Über die im MP-1 durch Sprühgranulation/-agglomeration hergestellten Granulate lassen sich anhand der Meßergebnisse zur Kompressibilität und Preßbarkeit (Abb. 62) folgende Aussagen machen:

Verdichtungsverhalten	Si ₃ N ₄ -Ausgangspulver: Aufbereitung durch	
	Mischmahlen	Sprühtrocknen
Reibkoeffizienten	mittel	mittel
Scherspannungsverteilung	niedrig	niedrig
Druckspannungsverteilung	hoch	hoch
Preßdruck (axial)	niedrig	mittel
Dichte	mittel	niedrig
Druckfestigkeit	niedrig	hoch

Abb. 62 Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens sprühgranulierter/-agglomerierter Granulate von der Aufbereitung der Ausgangspulver

Si₃N₄-Pulver, die durch Sprühtrocknung aufbereitet und durch Sprühgranulation/-agglomeration granuliert wurden, zeigen während des Preßvorgangs

- mittlere Reibkoeffizienten,
- niedrige Scherspannungsverteilung und
- hohe Druckspannungsverteilung,

die bei einem mittleren Enddruck entstandenen Preßkörper besitzen eine niedrige Gründichte bei hoher Druckfestigkeit.

Si₃N₄-Pulver, die durch Mischmahlung aufbereitet und durch Sprühgranulation/-agglomeration granuliert wurden, zeigen während des Preßvorganges

- mittlere Reibkoeffizienten,
- niedrige Scherspannungsverteilung und
- hohe Druckspannungsverteilung,

die bei einem niedrigen Enddruck entstandenen Preßkörper besitzen eine

- mittlere Gründichte und
- niedrige Druckfestigkeit.

Zur Beurteilung des Verdichtungsverhaltens von Pulverschüttungen wird meist für die Kompressibilität die Scherspannungsverteilung und für die Preßbarkeit die Druckfestigkeit des erzeugten Grünlings am höchsten bewertet. Das bedeutet, daß ein Preßkörper hoher Druckfestigkeit und geringer Scherspannungsverteilung ohne Makrodefekte, sprich Preßfehler ist.

Davon ausgehend läßt sich im Überblick für die Si₃N₄-Granulate folgendes zusammenfassen (Abb. 63):

Verdichtungsverhalten	Si ₃ N ₄ -Ausgangspulver: Aufbereitung durch			
	Mischmahlen		Sprühtrocknen	
	TM-HITEC	MP-1	TM-HITEC	MP-1
Preßdruck (axial)	hoch	niedrig	hoch	mittel
Dichte	hoch	mittel	mittel	niedrig
Druckfestigkeit	mittel	niedrig	hoch	hoch
Kompressibilität	ausreichend	ausreichend bis befriedigend	befriedigend	befriedigend

Abb. 63 Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens von der Aufbereitung der Ausgangspulver und dem Granulierverfahren

Die Vorgeschichte der Ausgangspulverbereitung hat einen wesentlichen Einfluß. Aus durch Sprühtrocknung aufbereiteten Pulvern lassen sich sowohl im TM-HITEC als auch im MP-1 Granulate mit günstigerem Verdichtungsverhalten herstellen als aus mischgemahlten Ausgangspulvern.

Man sieht also, daß sich der Einfluß der Vorgeschichte der Pulveraufbereitung wie ein roter Faden durch den gesamten Granulierprozeß zieht und dessen Mate-

rialabhängigkeit dokumentiert. Bezogen auf die beiden Puvlervarianten, die für diese Arbeit zum Einsatz kamen, soll nachfolgender Interpretationsversuch den Sachverhalt der Pulveraufbereitung als Vorgeschichte einer Pulversorte klären helfen.

Durch die Fragmentierung beim Preßvorgang der aus dem Sprühtrocknungsprozeß stammenden Hohlkugelgranulate, entsteht ein wabenstrukturähnliches Gefüge (Leichtbauweise) im Preßkörper, das ihm eine hohe Druckfestigkeit verleiht, aber auch zu einem höheren Betrag an Mikroporen, größtenteils als offene Porosität, und damit zu etwas niedrigerer Grunddichte führt. Anders ist es dagegen bei den durch Mischmahlung der Ausgangspulver entstandenen harten und dichten Primärgranulaten. Entlang deren Strukturgrenzen können sich bei Belastung des Preßkörpers Mikrorisse als Porosität ausbreiten, die zur Verschlechterung der Druckfestigkeit führen.

Durch die Erstellung einer Ergebnismatrix (Abb. 64) über die Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens der verschiedenen Granulatvarianten von einzelnen Granulateigenschaften kommt man zu einer Bewertung der Granulierverfahren und der damit hergestellten Granulate.

Verdichtungsverhalten	Si ₃ N ₄ -Ausgangspulver: Aufbereitung durch			
	Mischmahlen		Sprühtrocknen	
	TM-HITEC	MP-1	TM-HITEC	MP-1
Preßdruck (axial)	hoch	niedrig	hoch	mittel
Dichte	hoch	mittel	mittel	niedrig
Druckfestigkeit	mittel	niedrig	hoch	hoch
Scherspannungsverteilung	hoch	niedrig	niedrig	niedrig
Granulateigenschaften				
Elementverteilung Sinteradditive Granuliermittel	inhomogen homogen	inhomogen homogen	homogen homogen	homogen homogen
Schüttgutverhalten	befriedigend		ausreichend	
Granulatverteilung	monomodal	bimodal	monomodal	
Granulatfestigkeit	mittel	mittel	niedrig	hoch
Morphologie und Aufbau	kugelig + hohl	grobkörnig + kompakt	kugelig + hohl	ellipsoid + kompakt
Granulatgröße	mittel	mittel - hoch	hoch	niedrig

Abb. 64 Ergebnismatrix zur Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens von den Granulateigenschaften

Sucht man aus den vorhandenen Granulatvarianten die Schüttung mit dem relativ günstigsten Verdichtungsverhalten, so findet man sie in der 3. und 4. Spalte der Abb. 64.

Eine Entscheidung, welches Granulierverfahren Granulate liefert, deren Eigenschaften zu einem optimalen Verdichtungsverhalten führt, kann also mit Hilfe der vorangegangenen Ergebnismatrix in Verbindung mit der qualitativ hohen Wichtung der Parameter Scherspannungsverteilung und Druckfestigkeit in Form folgender Bewertungsmatrix (Abb. 65) gefällt werden:

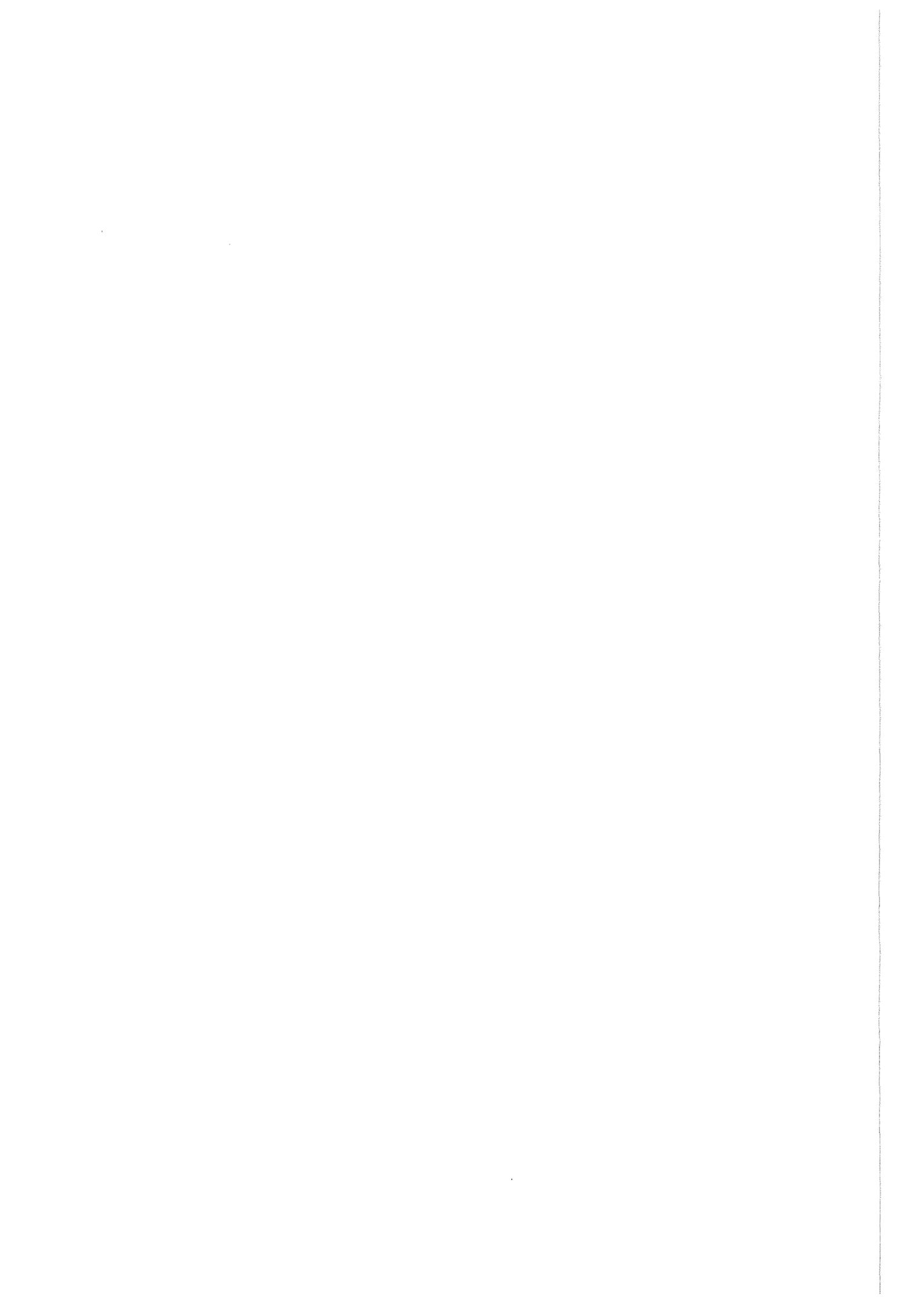
Aufbereitung Ausgangspulver	Granulieren	Granulateigenschaften	Verdichtungsverhalten
Sprühtrocknen	Sprühtrocknen oder Wirbelschicht- sprühgranulation	Additivverteilung: homogen Schüttgutverhalten: ausreichend Granulatverteilung: monomodal Granulatfestigkeit: hoch oder niedrig Morphologie + Aufbau: ellipsoid + kompakt kugelig + hohl Granulatgröße: niedrig oder hoch	Preßdruck: mittel bis hoch Dichte: niedrig bis mittel Druckfestigkeit: hoch Reibkoeffizienten: mittel bis groß Druckspannungsverteilung: hoch Scherspannungsverteilung: niedrig

Abb. 65 Bewertungsmatrix zur Herstellung von Si_3N_4 -Granulaten mit Eigenschaften für günstiges Verdichtungsverhalten

Eine durch Sprühtrocknung aufbereitete und granuliert oder in der Wirbelschicht sprühgranulierte/-agglomerierte Si_3N_4 -Pulverschüttung besitzt Granulateigenschaften, die zu einem günstigen Verdichtungsverhalten führen.

Tabelle 17: Eigenschaften und Kaltverdichtungsverhalten unterschiedlich hergestellter Granulate aus Pulvern verschiedener Vorgeschichte

Vorgeschichte der Ausgangspulver	1. Mischmahlen 2. Sprühtrocknen	1. Sprühtrocknen 2. Sprühtrocknen	1. Mischmahlen 2. Sprühtrocknen			1. Sprühtrocknen 2. Sprühtrocknen		
Granuliergerät	TM-HITEC		MP-1					
Granulatsorte	MMGRAN	SPTGRAN	MMGRAN A	MMGRAN B	MMGRAN C	SPTGRAN A	SPTGRAN B	SPTGRAN C
Granulatsorteigenschaften								
Morphologie	kugelförmig		grobkörnig bis kugelig			ellipsoid bis kugelig		
Aufbau	hohl		kompakt			kompakt		
Elementverteilung	C homogen Y, AI inhomogen	C, Y, AI homogen	C homogen, Y inhomogen			C, Y homogen		
Feinheit d ₅₀ [µm] Grobanteil	33 50	45 80	47	58	85	17	17	12
Granulatfestigk. [N/mm ²]	1	0,1	0,15	1	1	0,1	25	25
Rieselfähigkeit [s/50g]	4	34	14	17	5	fließt nicht	38	fließt nicht
Schüttdichte [g/cm ³]	0,7	0,5	0,6	0,7	0,6	0,4	0,4	0,4
Stampfdichte [g/cm ³]	0,9	0,7	0,8	0,8	0,9	0,6	0,6	0,6
Preßbarkeit								
Max. Preßdruck, axial [MPa]	850	780	600	450	300	670	780	600
Gründichte [g/cm ³]	2,1	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,95	1,9
Druckfestigkeit [N/mm ²]	35	60	30	23	12	57	60	51
Schallgeschwindigkeit [mm/µs]	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,6	1,5	1,6
Kompressibilität								
Wandreibkoeffizient	0,68	0,64	0,59	0,56	0,57	0,56	0,53	0,51
Pulverreibkoeffizient	0,49	0,51	0,47	0,46	0,46	0,49	0,47	0,47
Druckspannungsverteilung [N/mm ²]	182	181	189	190	191	189	189	191
Scherspannungsverteilung [N/mm ²]	55	51	50	50	49	47	45	44



Teil III

Zusammenfassung

Es wurden durch Sprühtrocknung bzw. durch Wirbelschichtsprühgranulation Granulate aus Si_3N_4 -Pulvern unterschiedlicher "Processing"-Vorgeschichte hergestellt und Einflüsse ihrer Eigenschaften auf das Verdichtungsverhalten zu Formkörpern untersucht.

Dabei konnten verschiedene Abhängigkeiten nachgewiesen werden, je nachdem ob es sich um die

- Kaltformgebung (Kaltverdichtung) oder
 - thermische Verdichtung
- der Si_3N_4 -Formkörper handelte.

Bekanntlich spielt beim Kaltverdichtungsverhalten verschieden granulierter Si_3N_4 -Pulver, deren Aufbereitungsvorgeschichte (Mischmahlen oder Sprühtrocknen) eine dominierende, das Granulierverfahren selbst eine untergeordnete Rolle. (vgl. Berichtsteil I und II). Ebenso ist das Pulverprocessing für das thermische Verdichtungsverhalten der hergestellten Grünkörper verantwortlich, aber auch die Glühbehandlungsmethode (Sintern oder HIP'en).

Betrachtet man die Mikrostruktur der Sinterkörper so ist der Porenanteil und damit die Dichte vom angewandten Pulverkonditionierverfahren abhängig, die Gefügemorphologie jedoch weitgehend unabhängig davon. Das bedeutet, Sinterkörper aus "MM"- oder "SPT"-Granulat zeigen überwiegend eine ähnliche Gefügebeschaffenheit, jedoch unterschiedliche Porosität (Dichte) bei Anwendung des gleichen thermischen Verdichtungsverfahrens.

Für die mechanischen Eigenschaften der endverdichteten Formkörper ist sowohl die Pulverprocessing-Vorgeschichte als auch die Temperaturbehandlung wichtig, denn die Festigkeit des Werkstoffs hängt vorzugsweise von seiner Porosität ab, während die Rißzähigkeit beträchtlich von der Gefügemorphologie beeinflusst wird.

1. Einleitung [12,15]

Seit man erkannte, daß Siliziumnitrid (Si_3N_4)-Keramik ein großes Anwendungspotential wegen seiner hohen Festigkeit, Härte und Verschleißresistenz besitzt, und es Möglichkeiten gibt, seine relativ gute Bruchzähigkeit (im Vergleich zu anderen technischen Keramiken) zu steigern, um in Grenzen auch als Schneid- und Konstruktionswerkstoff eingesetzt zu werden, nahm das Interesse an diesem Ma-

terial in den letzten Jahren deutlich zu. Gleichzeitig fand Si_3N_4 wegen seiner Einsatzmöglichkeit bei hohen Temperaturen als Ersatz für metallische Werkstoffe starke Beachtung. Heißgepreßtes oder gesintertes Si_3N_4 ist wegen seiner (ebenfalls im Vergleich zu anderen keramischen Materialien) guten Temperaturwechsel- und Oxidationsbeständigkeit für die Verwendung bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ geeignet. Als Werkstoff in der Gasturbinen- oder Dieselmotorentchnik eingesetzt, ermöglicht er höhere Gaseintrittstemperaturen als dies bei herkömmlichen Maschinen aus Metall-Legierungen der Fall ist. Dadurch kann eine Steigerung im Wirkungsgrad und ein günstigeres Leistung:Gewicht-Verhältnis erzielt werden.

All diese Eigenschaften brachten der Si_3N_4 -Keramik eine generelle Akzeptanz als Ingenieurs-Keramik.

Dichte Formkörper aus Si_3N_4 -Pulvern können nicht ohne weiteres durch konventionelle Preß- und Sinterverfahren wohl aber nach verschiedenen Heißpreßmethoden hergestellt werden. Letztere sind inzwischen bestens eingeführte Techniken, die zu Materialien mit bis zu theoretischer Dichte und hoher Festigkeit führen.

Sogenanntes druckloses Sintern ist eine relativ neu entwickelte und sich daher erst spät etablierte Technik mit der man nur allmählich erst den Stand einer kommerziellen Produktion für gesintertes Material erreichte.

Die Probleme, die beim Sintern von reinem Si_3N_4 auftreten, werden durch seine

- starke kovalente Bindung und
 - temperaturabhängige Zersetzung
- verursacht.

Wegen der Hochtemperaturinstabilität sind die maximal anwendbaren Sintertemperaturen zu niedrig, um die kovalente Bindung zu überwinden und durch Festkörperdiffusion die Verdichtung eines Si_3N_4 -Formkörpers zu erreichen. Erhöht man dagegen die Sintertemperatur, so beginnt das Si_3N_4 sich thermisch zu zersetzen und eine Verdichtung tritt ebenfalls nicht ein. Erst die Beimengung von Sinterhilfen, meist in Form von Oxiden, beispielsweise Y_2O_3 und/oder Al_2O_3 zum Si_3N_4 -Pulver ermöglicht eine Diffusion in Flüssigphasen und dieser Sintermechanismus führt zur Verdichtung des Gefüges. Dabei reagiert das Additiv mit Verunreinigungen, insbesondere mit dem SiO_2 -Film, der sich auf der Oberfläche eines jeden Si_3N_4 -Partikels befindet und bildet mit diesem flüssige Phasen, in denen das Si_3N_4 weitgehend löslich ist. Der wirksame Mechanismus ist dabei ein kontinuierlicher Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgang, bei dem sich das anfänglich vorhandene α - Si_3N_4 in der flüssigen Phase löst und als β - Si_3N_4 wieder ausfällt bis zum Verbrauch der α - Si_3N_4 -Phase. Das gelöste Si_3N_4 scheidet sich dabei

typischerweise in Form stäbchenförmiger, hexagonaler β - Si_3N_4 -Kristalle aus. Dabei bestimmt die Diffusion in der Flüssigphase den Verdichtungsgrad, die resultierenden Größen der β - Si_3N_4 -Körner und deren Streckungsgrad (Verhältnis Kornlänge:Korndicke) sowie das Ausmaß der α - β -Umwandlung.

Beim Abkühlen verfestigt sich die flüssige als sekundäre Phase und bedeckt die Korngrenzen des β - Si_3N_4 als dünner amorpher oder feinkristalliner Film, der aus den Silikaten und/oder Oxinitriden der Sinteradditive besteht.

Dieser Gefügeaufbau bestimmt wesentlich die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchzähigkeit von Si_3N_4 -Werkstoffen. Die aus der α - β -Umwandlung resultierende stengelartige Kornmorphologie erhöht die Bruchzähigkeit ebenso wie ein hoher Anteil kristalliner Sekundärphase aus Y_2O_3 -/ Al_2O_3 -Sinteradditiven, wobei der Y_2O_3 -Gehalt auch für eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit verantwortlich ist.

Da der Flüssigphasen-Sinterprozeß höhere Temperaturen und längere Zeiten beansprucht, muß zur Unterdrückung von Si_3N_4 -Verlusten durch thermische Zersetzung und der Verdampfung von SiO mit einem leichten Stickstoff-Überdruck sowie einem Pulverbett, bestehend aus Si_3N_4 , Sinteradditiven und Bornitrid, gearbeitet werden. Durch diese Druckunterstützung löst sich auch weitgehend das α - Si_3N_4 in der flüssigen Phase.

Das Heißisostatpreßverfahren (HIP) ist eine inzwischen gut eingeführte Technik und führt zu Si_3N_4 -Formkörpern mit praktisch theoretischer Dichte und hoher Festigkeit.

Dabei wird mit der in letzter Zeit immer häufiger angewandten Methode "Sintern plus HIP'en" gearbeitet. Dieses Verfahren verzichtet auf die Umhüllung des zu verdichtenden Formkörpers in einer Glasschmelze oder auf das "Canning" durch eine Metallkapsel. Beim Sinter- plus HIP-Prozeß wird das Pulver durch axiales oder isostatisches Kaltpressen in eine endformnahe Gestalt gebracht mit maximal erreichbarer Gründichte, um während des HIP-Vorganges Verformungen zu vermeiden. Danach wird bei relativ hohen Temperaturen gesintert, wodurch die offene Porosität durch das vollständige Schließen der Oberflächenporen verschwindet. Die Mikrostruktur der Keramik darf nur geschlossene Porosität aufweisen, um die endgültige Verdichtung durch den Druckaufbau während der HIP-Periode nach dem Sinterschritt zu gewährleisten.

2. Beschreibung der Aufgabe und Zielsetzung

Die Herstellung von hochfesten technischen Keramiken erfordert homogene Pulvermischungen definierter Zusammensetzung, welche gut weiterverarbeitbar sind. In einer früheren Arbeit (Berichtsteil I) wurden additivhaltige Si_3N_4 -Proben hergestellt, wobei Variationen in der Einbringung der Sinterhilfsmittel sowie der Granulation der Pulver erfolgten. Diese Materialien wurden in bezug auf Pulvereigenschaften und auf das Kaltverdichtungsverhalten untersucht.

In dieser Arbeit soll nun der Einfluß der unterschiedlichen Pulveraufbereitungsverfahren auf die Eigenschaften gesinterter Proben bestimmt werden. Nach einem geeigneten und für alle Proben identischen Sinterzyklus sowie einem HIP-Prozeß (Abb. 66) soll eine umfassende Charakterisierung erfolgen.

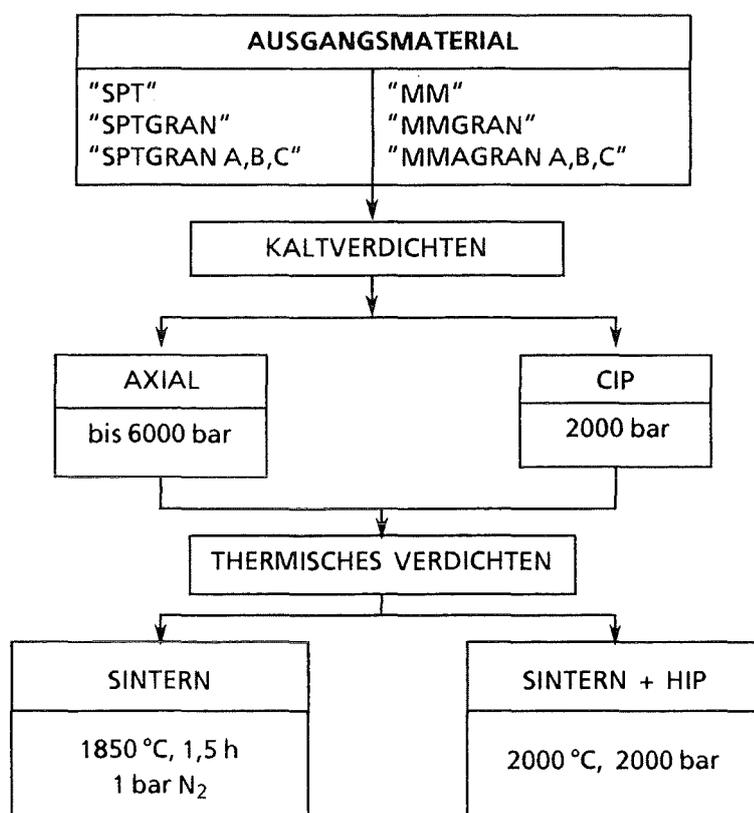


Abb. 66 Verdichtungsarten von Si_3N_4 -Formkörpern aus verschiedenen hergestellten Granulaten

Neben

- Elementanteilen (Chem. Analyse)
- Elementverteilung (energiedispersive Analyse)
- Massenänderung (Wägung)
- Dichte (Vol. aus Geometrie)

- Porosität (Hg-Infiltration)
 - Phasenbestand (Röntgendiffraktometrie) und
 - Gefügeausbildung (Plasmaätzung und Licht- bzw. Elektronenmikroskopie)
- werden insbesondere die mechanischen Raumtemperatur-Eigenschaften wie
- Härte (Vickers)
 - Biegebruchfestigkeit (4-Punkt, 20/40)
 - E-Modul (Eigenfrequenzmessung) und
 - Bruchzähigkeit (Rißlängen bei Härteeindrücken)
- bestimmt.

Anhand dieser Charakterisierungsdaten erfolgt eine abschließende Beurteilung des thermischen Verdichtungsverhaltens in bezug auf die Eigenschaften der verschiedenen Granulatsorten und der daraus hergestellten Preßkörper.

3. Probenmaterial

Wie im Berichtsteil I dieser Arbeit beschrieben, wurden nach verschiedenen Aufbereitungsmethoden Pulvermischungen hergestellt und daraus durch Variation des Granulierverfahrens Granulate gewonnen. Diese wurden durch axiales Kaltpressen zu

- zylindrischen Formkörpern mit ca. 8 mm Höhe und 8 mm Durchmesser sowie
- plattenförmigen Körpern mit ca. 55 mm Länge, 37 mm Breite und 5,5 mm Dicke verdichtet und charakterisiert. (Aus den rechteckigen Platten werden nach dem thermischen Verdichten stäbchenförmige Biegebruchproben gesägt.)

4. Thermische Verdichtung [12,16,17,18]

4.1 Dilatometerversuche

Zur Untersuchung des generellen Sinterverhaltens wurden erste orientierende Versuche in einem Hochtemperaturdilatometer unter strömendem Stickstoff durchgeführt; die Aufheizrate war 1°C/min und die Endtemperatur betrug 1850 °C.

Aus Abb. 67 kann man erkennen, daß der drucklos geführte Sinterprozeß knapp über 1400 °C beginnt, die Verdichtung und damit die Schrumpfung schnell voranschreitet und ab 1600 °C stark verlangsamt mit dem Porenabschluß bei 1850 °C endet. (Ab der Temperatur, bei der sich die offene Porosität schließt, s. Abb. 67, muß dann beim HIP-Prozeß der rasche Druckaufbau zur Endverdichtung erfolgen.)

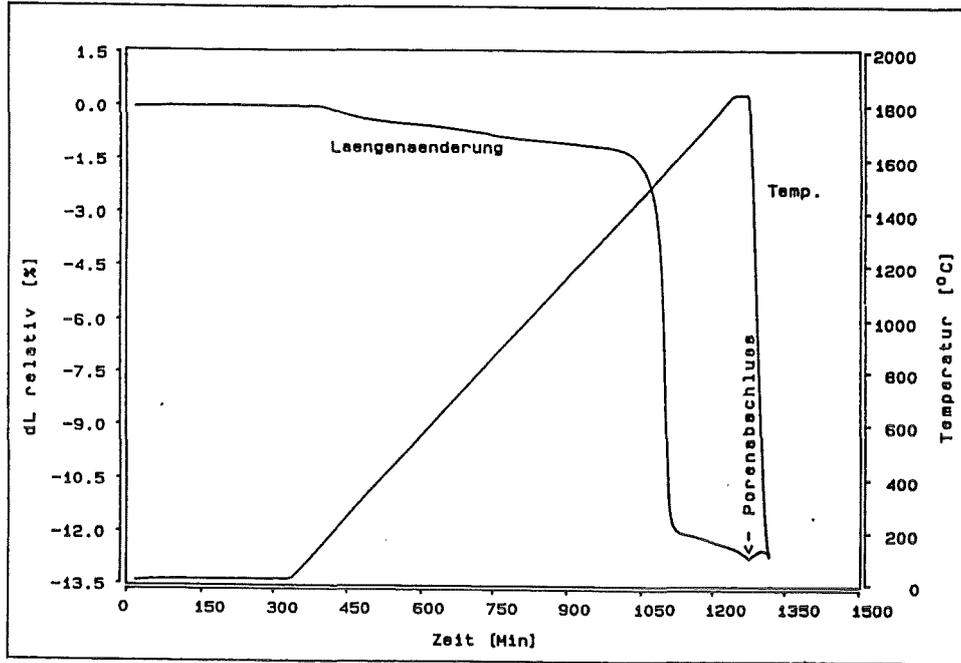


Abb. 67 Temperaturabhängige Längenänderung einer zylindrischen Si_3N_4 -Probe aus SPT-Granulat

Bei einer gegebenen Grundichte von ca. 60 % th.D. und dem Betrag der linearen Längenänderung von fast 13 % aus dem Dilatometerversuch, läßt sich aus Abb. 68 eine Sinterdichte von über 91 % th.D. ablesen.

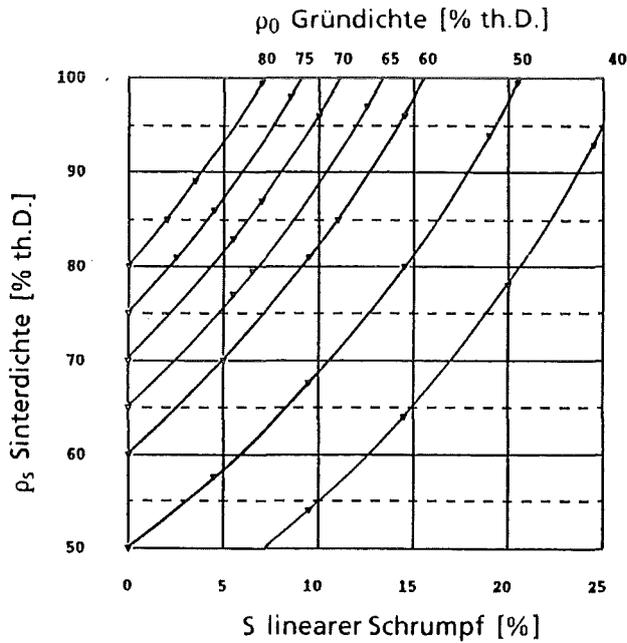


Abb. 68 Abhängigkeit der Sinterdichte von der Schrumpfung zylindrischer Si_3N_4 -Formkörper mit gegebener Grundichte

Die Grafik wurde nach folgender Gleichung unter der wenig exakten Annahme isotroper Schrumpfungsverhältnisse erstellt und diente der raschen Auswertung und Optimierung der Dilatometerversuche:

$$\rho_s = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{S}{100}\right)^3}$$

4.2 Entwachsungsversuche

Die Granuliermittel organischer Herkunft müssen während eines vorgeschalteten Entwachsungsschrittes vollständig und rückstandsfrei aus den Formkörpern entfernt werden, damit in diesen beim späteren Sinterprozeß keine Reaktion des Si_3N_4 mit dem Kohlenstoff eintritt und Poren durch freigesetztes CO entstehen.

Zur Untersuchung des Entwachsungsverhaltens wurden mit Hilfe von thermogravimetrischen Analysen (Abb. 69) die Zersetzungsbereiche der organischen Verbindungen bestimmt. Es zeigte sich, daß ab ca. 220 °C die thermische Zersetzung beginnt und bei ungefähr 550 °C abgeschlossen ist. Der Massenverlust entspricht dabei der eingearbeiteten Granuliermittelmenge.

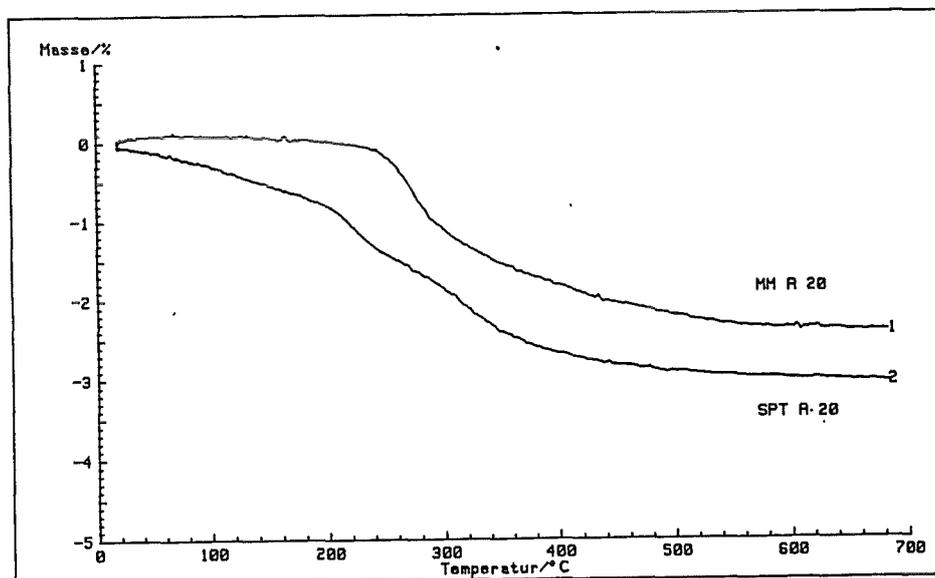


Abb. 69 Thermogravimetrie zum Entwachsungsverhalten von zylindrischen Formkörpern verschiedener Granulate

Nach diesen Parametern wurde dann die Gesamtmenge an Preßkörpern in einem Kammerofen unter Luft bei 600 °C während 2 Stunden entwacht. Stich-

proben ergaben ähnliche Massenverluste wie sie die TG-Analysen zeigten und wiesen auf die völlige Entfernung der Granulierungsmittel hin (Abb. 70).

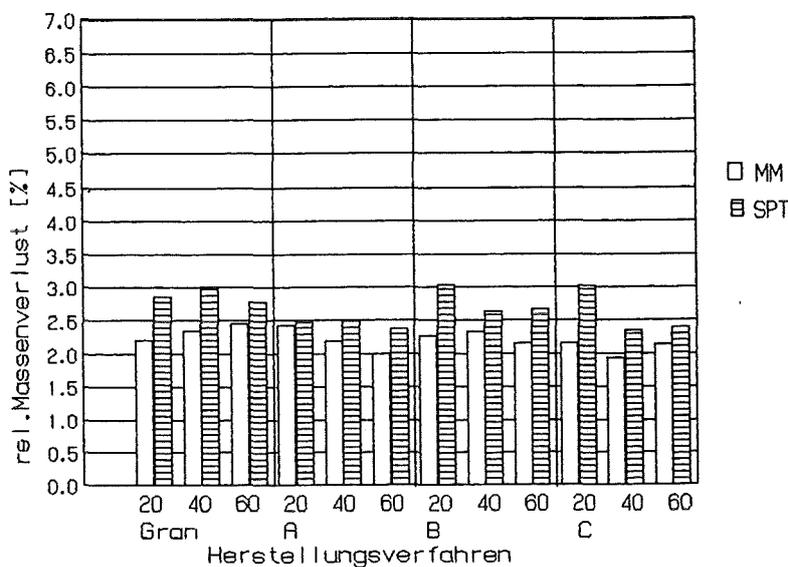


Abb. 70 Massenverlust der Si₃N₄-Grünkörper aus verschiedener Herstellung nach dem Entwachsen

4.3 Sintern

Die Ergebnisse der Dilatometerversuche waren Grundlage für die verschiedenen Sinterzyklen. Der sogenannte drucklose Sinterprozeß erfolgt in einem widerstandsbeheizten Hochtemperaturrohrföfen mit Graphit-Heizelementen und -Probenträger sowie mikroprozessorgesteuerter Programmregelung.

Zur Optimierung der Sinterparameter bezüglich der erreichbaren Enddichte der Formkörper wurden bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten sowie konstanter Aufheizrate unter strömendem Stickstoff Vorversuche durchgeführt (Tabelle 18).

Tabelle 18: Sinterparameter der Vorversuche

Sintertemp. [°C]	Sinterzeit [h]	N ₂ -Druck [bar]	Dichte Sinterkörper [g/cm ³]	
			MMGRAN 40	SPTGRAN 40
1850	1	1	2,97	3,04
1900	1	1	2,92	3,03
1850	1,5	1	3,03	3,10
1850	2	1	3,00	3,08
1850	1,5	7	3,00	3,02

Die in Tabelle 18 eingerahmten Werte zeigen die Sinterparameter für die maximal erzielten Enddichten unserer Si_3N_4 -Proben. Diese Werte bildeten die Grundlage für den späteren Sinterprozeß.

Die Proben waren in einer Schutzpulverschüttung aus BN (ca. 50 Gew.-%) und Si_3N_4 mit Sinteradditiven eingebettet, um Zersetzungerscheinungen an den Si_3N_4 -Formkörpern zu verhindern. Aus der Zusammensetzung des Pulverbettes ergeben sich bei 1 bar Stickstoffüberdruck Gleichgewichtspartialdrucke im Bereich der Sinterteile, die ähnliche Massenverluste zulassen, wie sie auch in der Literatur [19] beschrieben sind (Abb. 71).

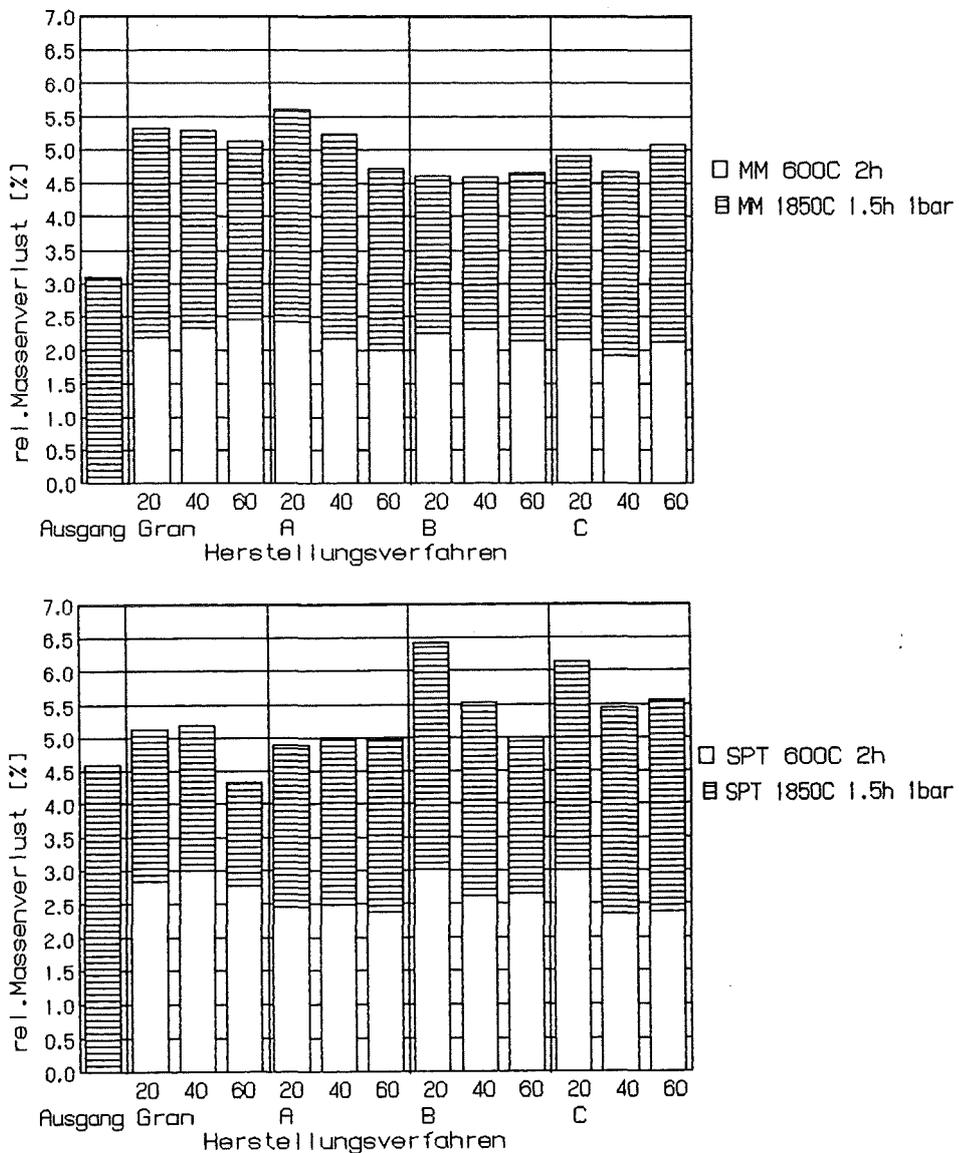


Abb. 71 Massenänderung von Si_3N_4 -Grünkörpern aus verschiedener Herstellung nach dem Entwachsen und Sintern

Gemäß den Vorversuchen läßt sich dann sowohl für die MM- als auch für die SPTGRAN-Varianten nachfolgendes Sinterprogramm erstellen (Tabelle 19, Abb. 72). Auf diese Weise wurde die Hälfte des insgesamt hergestellten Probenmaterials gesintert.

Tabelle 19: Parameter des Sinterprozesses

Probenmaterial:	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	
Programm:	Sintern	
Ofen:	Graphit	
Prozeßgas:	N_2 , 1bar	
Prozeßschritt		Dauer (min)
1. Aufheizen	T auf 400 °C	60
2. Aufheizen	T auf 1400 °C	53
3. Aufheizen	T auf 1850 °C	67
4. Haltezeit	T = 1850 °C	90
5. Abkühlen	T auf 1400 °C	<u>60</u>
	Gesamtzeit	330 (min)

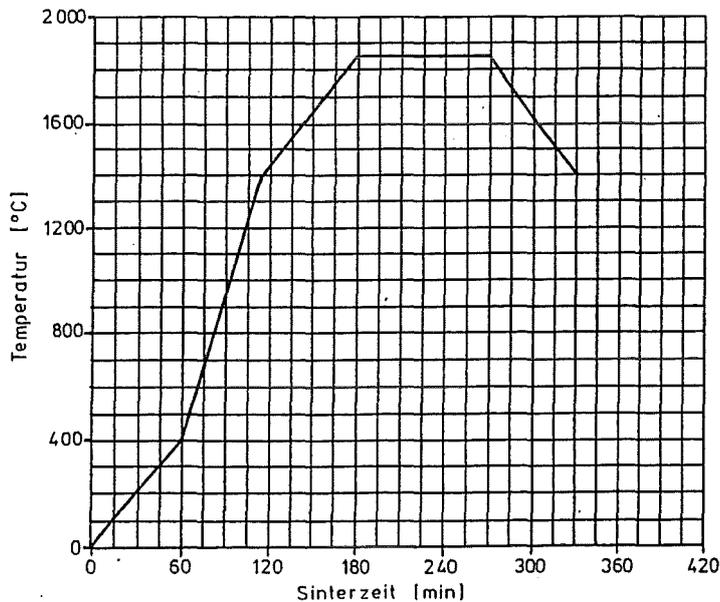


Abb. 72 Temperatur-Zeit-Verlauf des Sinterprozesses

4.4 "Sintern plus HIP"

In einer isostatischen Heißpreßanlage wird der sogenannte "Sinter + HiP"-Prozeß durchgeführt, wobei die Formkörper ohne Kapselung in einem Pulverbett (ca. 50 Gew.-% BN, Rest Si_3N_4 + Sinteradditive) bis fast zur theoretischen Dichte verdichtet werden. Aus der Zusammensetzung der Pulverschüttung resultieren Gleichgewichtsdrucke im Bereich der Sinterkörper, die keine Massenverluste bedingen (Abb. 73).

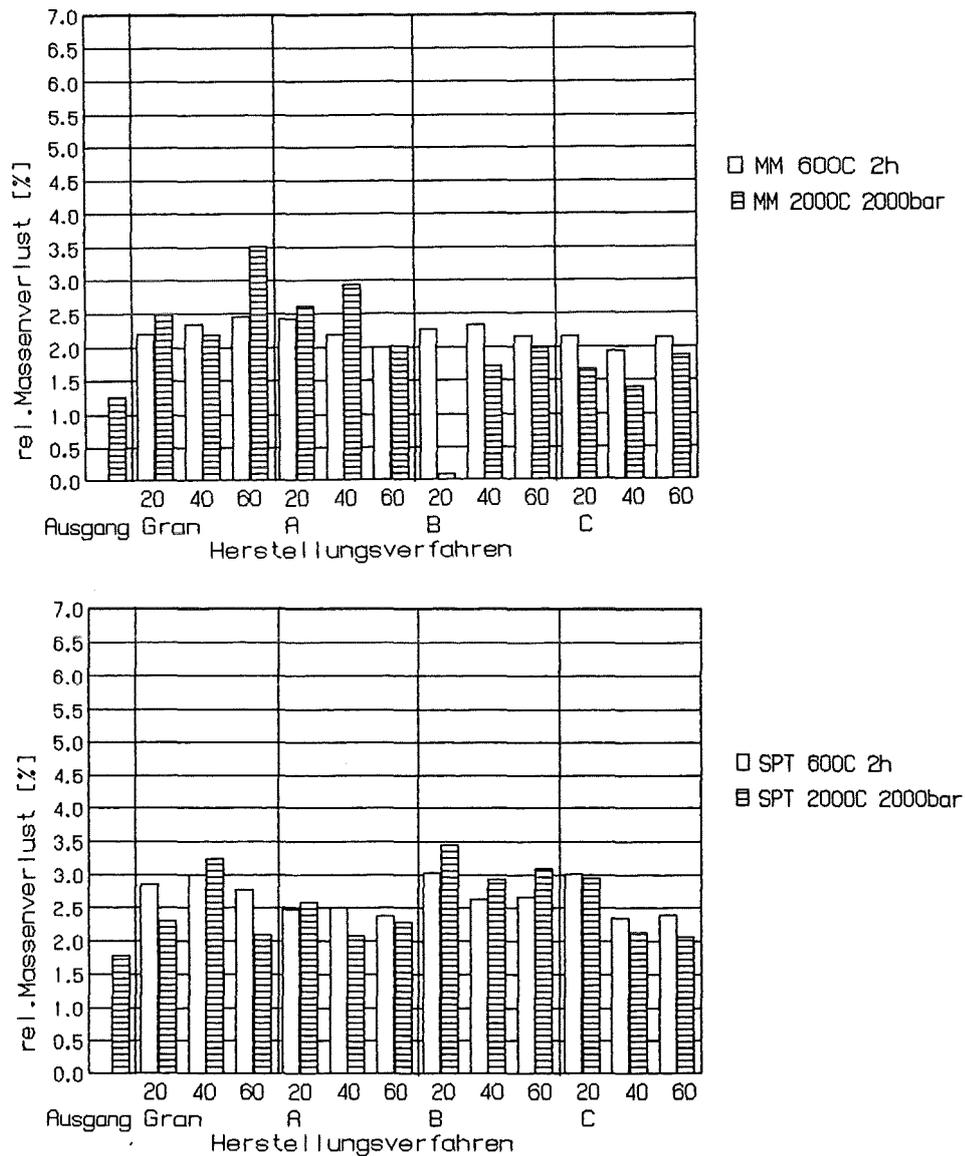


Abb. 73 Massenänderung von Si_3N_4 -Grünkörpern aus verschiedener Herstellung nach dem Entwachsen und HIP'en

Die großzügige temperatur- und druckmäßige Auslegung ($T_{\max} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\max} = 3000 \text{ bar}$) der HIP-Anlage erlaubte breitgefächerte Parameterstudien zur Optimierung des HIP-Prozesses bezüglich Dichte und Gefügeeigenschaften der Formkörper. Dabei ergab sich nachfolgend beschriebener Temperatur-Druck-Zeit-Verlauf als geeigneter Betriebszyklus. Das große Nutzvolumen des HIP-Autoklaven ($\varnothing = 120 \text{ mm}$, $h = 280 \text{ mm}$) machte die thermische Behandlung der gesamten zweiten Probenhälfte während eines Betriebszyklus möglich.

Ein solcher Zyklus besteht im wesentlichen aus zwei Phasen, der Sinterphase und der Druckphase. Der Sinterphase ist noch ein Reinigungsschritt vorgeschaltet, bei dem der Ofen mit den Proben unter Vakuum bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von einer Stunde aufgeheizt wird. Die Sinterphase gliedert sich in drei Schritte: Aufheizen auf $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre von 3 bar , Hochheizen auf $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 6 K/min ebenfalls unter 3 bar Stickstoff und Hochheizen auf $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 6 K/min bei erhöhtem Stickstoffdruck von 25 bar . Während der Preßphase wird der Druck mit Argon auf 2000 bar hochgepumpt und eine halbe Stunde bei 2000 bar gehalten. Zum Schluß wird der Ofen in zwei Schritten zunächst auf $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ und dann auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ gezielt abgekühlt [20].

Die Prozeßdaten sind in Tabelle 20 zusammengestellt und Abb. 74 zeigt die zeitabhängigen Temperatur- und Druckverläufe.

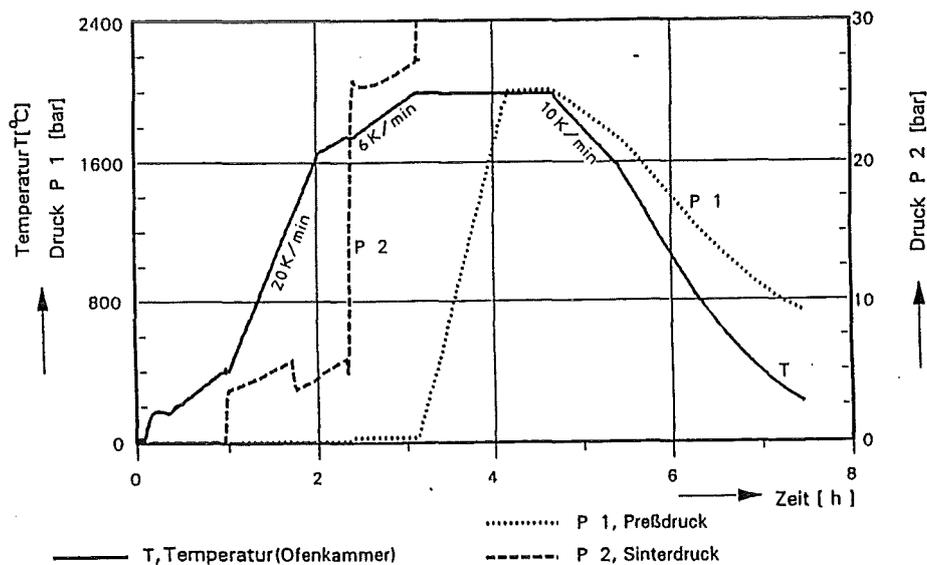


Abb. 74 Temperatur- Druck-Zeit-Verlauf des Sinter + HIP-Prozesses

Tabelle 20 Parameter des Sinter + HIP-Prozesses

Probenmaterial:	Si ₃ N ₄ + Y ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	
Programm:	Sintern	
Ofen:	Graphit	
Prozeßgas:	N ₂ + Ar	
Prozeßschritt		Dauer (min)
1. Aufheizen	T auf 400 °C, p < 0,7 mbar	64
2. Aufheizen	T auf 1650 °C, 3 bar N ₂	62
3. Aufheizen	T auf 1750 °C, 3 bar N ₂	18
4. Druckaufbau	p auf 25 bar N ₂ , T = 1750 °C	4
5. Aufheizen	T auf 2000 °C, 25 bar N ₂	43
6. Druckaufbau	p auf 2000 bar Ar, T = 2000 °C	62
7. Haltezeit	T = 2000 °C, p = 2000 bar	30
8. Abkühlen	T auf 1600 °C	43
9. Abkühlen	T auf 400 °C	<u>86</u>
	Gesamtdauer (min)	412

5. Charakterisierung der nach dem Sinterverfahren sowie dem Sinter+HIP-Prozeß verdichteten Formkörper

5.1 Dichte

Die Dichte aller thermisch behandelte Formkörper wurde aus ihren geometrischen Daten (Durchmesser und Höhe) sowie ihrer Masse errechnet. Die gemäß dem vorher beschriebenen Sinterprozeß verdichteten zylindrischen Si₃N₄-Proben unterscheiden sich in ihrer Enddichte je nach "Processing"-Vorgeschichte der Ausgangspulver. Aus diesen Proben, durch Mischmahlung ("MM") aufbereitet, entstehen Formkörper mit höherer Sinterdichte (ca. 3,0 g/cm³) als aus mittels Sprühtrocknung (SPT) gewonnener Pulvermischungen; deren Sinterkörper besitzen Dichten um 2,9 g/cm³. Werden dann beide Pulversorten granuliert, erhält man Grünkörper mit höherer Dichte und deutlich besserer Handhabbarkeit (Druckfestigkeit) als sie Preßlinge aus den Ausgangspulvern aufweisen (vergl. Berichtsteil I, S. 14,30,43).

Bei der Herstellung von Grünlingen aus beiden Granulatpulvern zeigt sich die Abhängigkeit der Preßkörperdichte vom Preßdruck: die Dichte nimmt mit

steigendem Druck zu (Abb. 75). Betrachtet man dann die erzielte Sinterdichte so sieht man, daß Preßdruck (Abb.75) und angewandtes Granuliertverfahren (Abb. 76) keinen wesentlichen Einfluß haben.

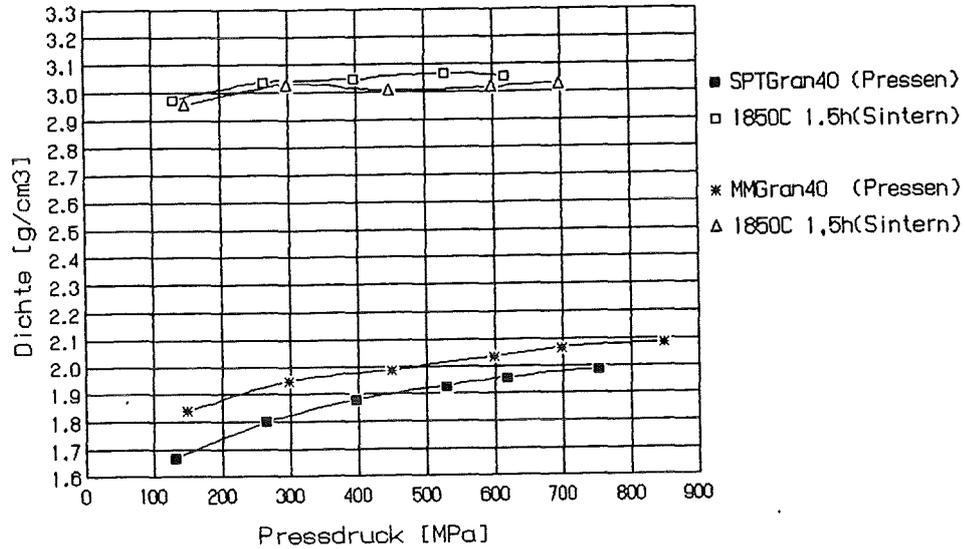


Abb. 75 Geometrische Dichte axial gepreßter Si₃N₄-Formkörper

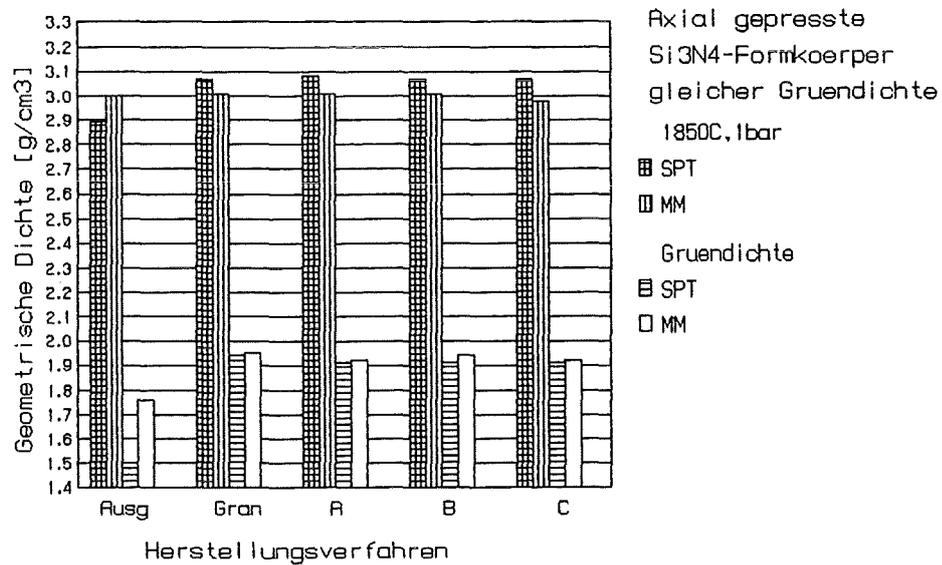


Abb. 76 Durch "druckloses Sintern" erzielte Dichten von zylindrischen Si₃N₄-Körpern aus unterschiedlich hergestellten Granulaten

Weiter ist aus Abb. 76 zu erkennen, daß die durch Sprühtrocknung aufbereiteten und granulierten Pulver ("SPTGRAN") trotz niedrigerer Preßkörperdichte zu höheren Enddichten (ca. 95 % th.D.) sintern, als die aus mischgemahlten Pulvern hergestellten Grünlinge ("MMGRAN"); deren Sinterfähig-

keit ist anscheinend geringer. Auch die im MP-1 gewonnenen "SPTA,B,C"-Granulate zeigen ein besseres Sinterverhalten als die entsprechenden "MM"-Granulatvarianten, obwohl auch mit letzteren höhere Grünlingsdichten erreicht werden.

Eine bessere Beurteilung der "MM"-Granulate wegen der mit ihnen erzielbaren höheren Gründichte kann nicht erfolgen, da die Preßkörperdichte nur eine von mehreren Kriterien für die Beschreibung des Kaltverdichtungsverhaltens (Kompressibilität und Preßbarkeit) darstellt. Dieses ist für "SPT"-Granulate trotz geringerer Gründichten generell günstiger als für Granulate aus "MM"-Pulver (vgl. Berichtsteil II, S. 68,69), so daß dieser Sachverhalt auf die allgemein bessere thermische Verdichtbarkeit durch Sintern von Formkörpern mit "SPT"-Vorgeschichte hinweist.

Die nach dem Sinter + HIP-Prozeß verdichteten Si_3N_4 -Formkörper haben nahezu theoretische Dichte ($3,17 - 3,27 \text{ g/cm}^3$) gleichgültig aus welchem Ausgangspulver oder nach welchem Verfahren das Granulat hergestellt wurde (Abb. 77).

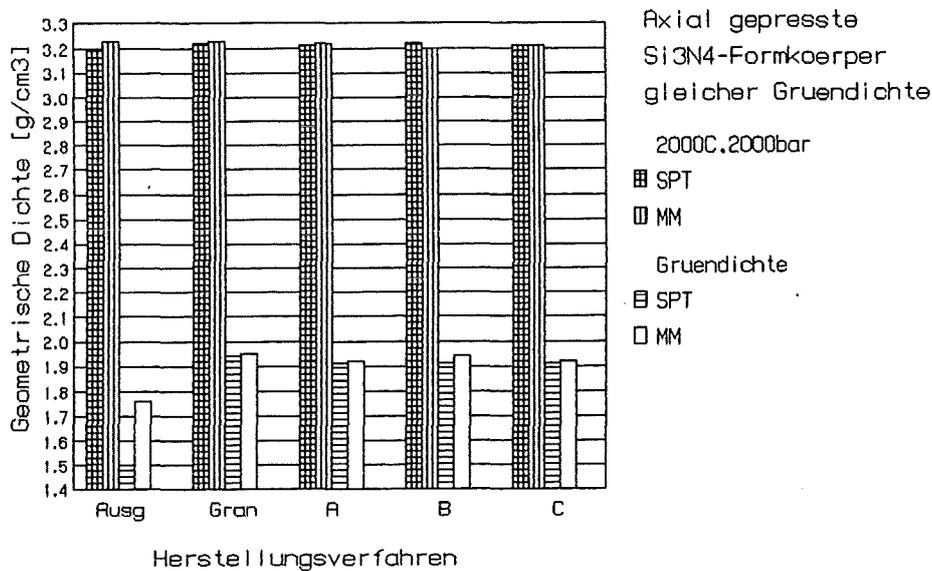


Abb. 77 Durch "Sintern + HIP'en" erzielte Dichten von zylindrischen Si_3N_4 -Körpern aus unterschiedlich hergestellten Granulaten

Hier wird deutlich, daß das HIP-Verfahren durch seine maximalen Prozeßparameter bei optimierter Zyklusführung das Pulverprocessing für die zu erzielende Enddichte nahezu bedeutungslos macht.

5.2 Porosität

In Ergänzung zur geometrischen Dichte wurden mit einem Quecksilberporosimeter ebenfalls die Dichte und die Porosität der Proben bestimmt. Hierbei ergibt sich die Dichte aus der von dem Sinterkörper verdrängten Menge Quecksilber. Die offene Porosität wird durch die mit steigendem Druck infiltrierte Menge Quecksilber als Funktion des Druckes ermittelt. Die Washburn-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen dem Quecksilberdruck und dem Durchmesser der offenen Poren (unter der Annahme von zylindrischen Kanälen): In der benutzten Anlage beträgt die untere Meßgrenze des Porendurchmessers ca. 3,5 nm.

Abb. 78 zeigt den Anteil und die Änderung offener und geschlossener Porosi-

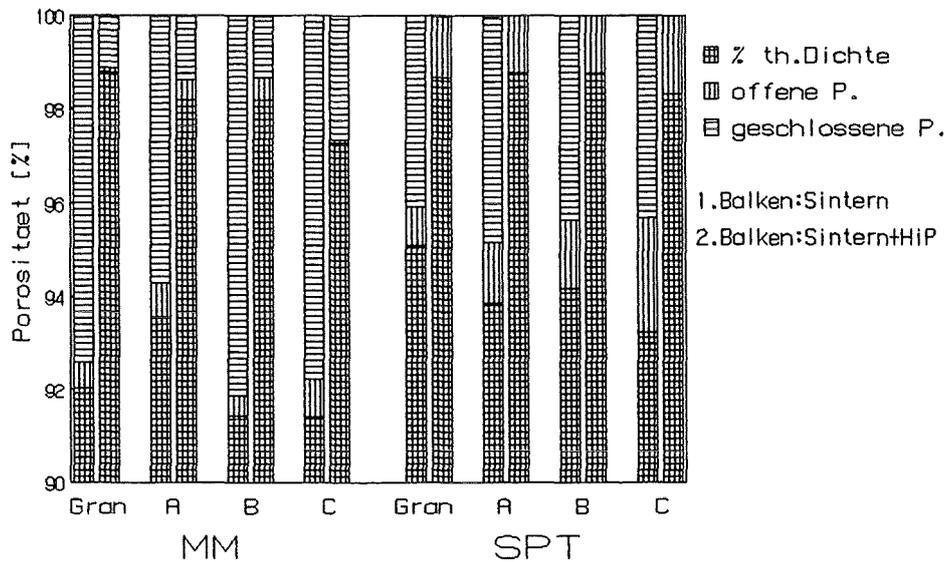


Abb. 78 Dichte und Porosität thermisch verdichteter Si_3N_4 -Formkörper

tät der gesinterten und isostatisch heißgepreßten Proben aus verschiedenen Granulatsorten. Man sieht, daß bei den Sinterkörpern der erwartet relativ hohe Anteil geschlossener Poren vorhanden ist, die dann beim HIP-Zyklus während des Verdichtungsvorganges, bei den Proben aus granulierten MM-Pulvern deutlich weniger werden und bei den Proben aus granulierten SPT-Pulvern ganz verschwinden.

Erhalten bleibt die anfänglich vorhandene offene Porosität. Dieses Ergebnis unterstreicht die Richtigkeit des Sinter+HIP-Konzeptes, beim Sintervor-

gang geschlossene Porosität zu erzeugen, um sie dann beim HIP'en für den Druckaufbau zu benutzen.

Es zeigen sich also auch bei der thermischen Verdichtung von Formkörpern beider Si_3N_4 -Granulatvarianten Unterschiede in den erzielten Enddichten. Diese sind, ebenso wie schon die Experimente zur Kaltverdichtung ergaben, stark abhängig von der Pulveraufbereitungsvorgeschichte und wenig vom Granulierverfahren. Daß sich nämlich das Verdichtungsverhalten der Grünkörper beim Sintern umdreht, d.h. Formkörper aus granulierten SPT-Pulvern mit geringerer Gründichte erreichen höhere Sinterdichten als solche mit höherer Preßkörperdichte aus MM-Granulat, liegt daran, daß der Anteil offener Porosität bei den SPTGRAN- und A,B,C-Preßkörpern höher ist als bei den entsprechenden MMGRAN- und A,B,C-Grünlingen. Und wenn nun beim Sintervorgang offene Poren geschlossen werden, dann tritt in dem Maße Verdichtung ein, wie offene Porosität vorhanden war. Dadurch nimmt die Gesamtporosität ab, d.h. die Dichte steigt, wenn die im Grünkörper anfänglich vorhandene geschlossene Porosität sich nur wenig ändert. Anders verhält es sich beim HIP-Prozeß; hier wird die geschlossene Porosität zum Druckaufbau benutzt, wobei sie geringer (MMGRAN- und A,B,C) wird oder völlig verschwindet (SPTGRAN- und A,B,C). Die beim Sintern übriggebliebene offene Porosität bleibt dagegen erhalten.

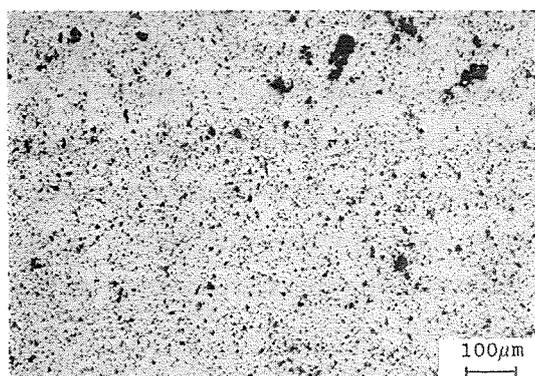
Die Frage, ob neben den Porositätsunterschieden möglicherweise auch unterschiedliche Gefügestrukturen auftreten, die ebenfalls Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Formkörper haben könnten, wird in den folgenden Untersuchungen behandelt.

5.3 Gefügeausbildung [21]

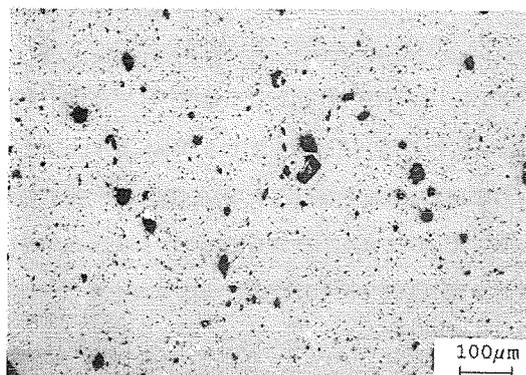
Zur Charakterisierung der Gefügeausbildung gesinterter Proben wurden keramografische Schliffe, zunächst ungeätzt, angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Proben der Ausgangspulver haben Poren unterschiedlicher Größe in jedoch gleichmäßiger Verteilung bis zum Rand hin ("MM"), bei der "SPT"-Variante sind zusätzlich noch Dichteinseln festzustellen (Abb. 79).

Bei den "MMGRAN"-Anschliffen (Abb. 80) erkennt man eine gleichmäßige Verteilung kleiner Poren, deren Häufigkeit zum Probenrand hin zunimmt.

Die "SPTGRAN"-Proben (Abb. 80) zeigen unregelmäßig verteilte größere Poren in geringer Zahl, die auch am Schliffrand nicht häufiger werden. Dazu



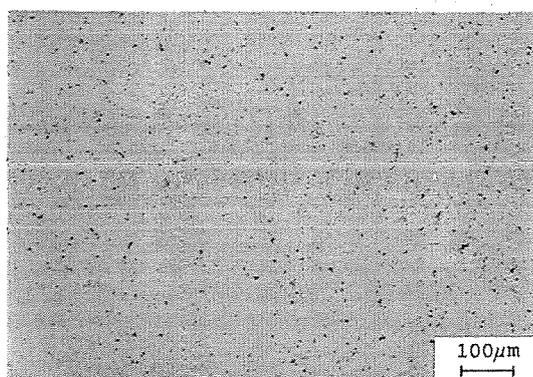
"MMGRAN C 40"



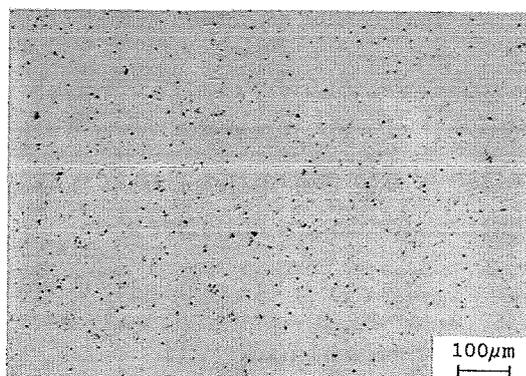
"SPTGRAN C 40"

Abb. 81 Lichtmikroskopische Gefügebilder gesinterter Si_3N_4 -Formkörper

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen ungeätzter Schiffe von heißgepreßten Proben der Ausgangspulver ("MM" und "SPT") sowie der "MMGRAN"- und "SPTGRAN"-Variante zeigen eine homogene, nahezu porenfreie Gefügestruktur ohne auffällige Randzonen (Abb. 82).



"MMGRAN"

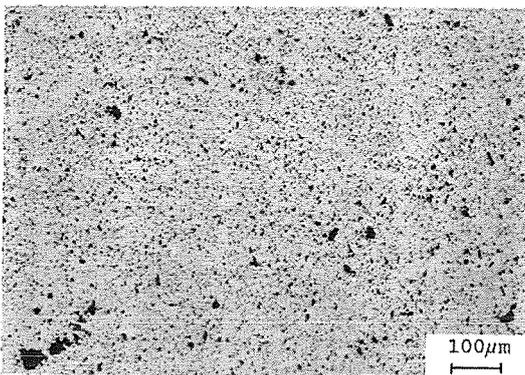


"SPTGRAN"

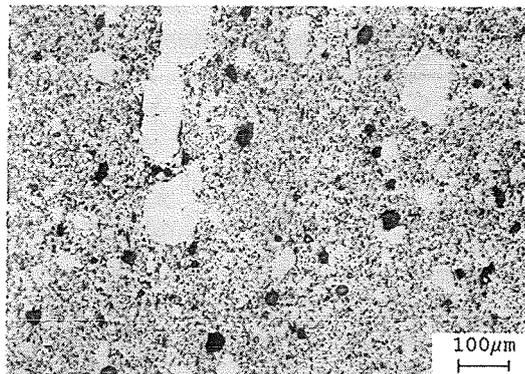
Abb. 82 Lichtmikroskopische Gefügebilder isostatisch heißgepreßter Si_3N_4 -Formkörper

Ähnliches gilt für die Schiffe der "SPT"- und "MMA,B,C"-Granulatformkörper (Abb. 83), wobei jedoch bei der "B"-Sorte etwas mehr Poren auftreten.

Um auch die feinen Körner ($< 1 \mu\text{m}$) sowie deren Geometrie erfassen zu können, muß wegen seiner großen Tiefenschärfe und dem hohen Auflösungsvermögen das Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt werden. Hierbei bekommt man detaillierte Aussagen über die Schliff- und Bruchflächen der

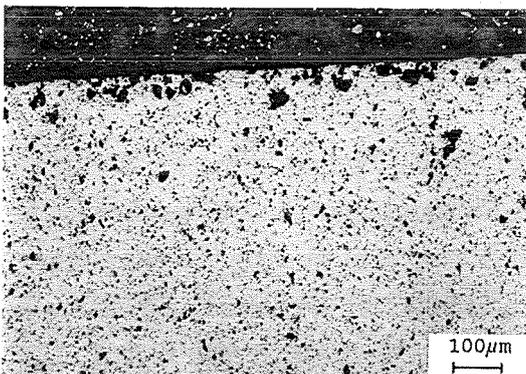


"MM"

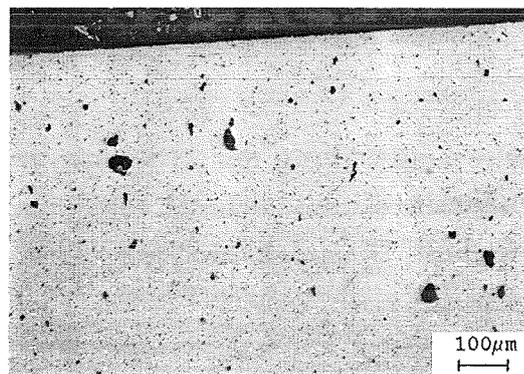


"SPT"

Abb. 79 Lichtmikroskopische Gefügebilder gesinterter Si_3N_4 -Formkörper



"MMGRAN" Rand

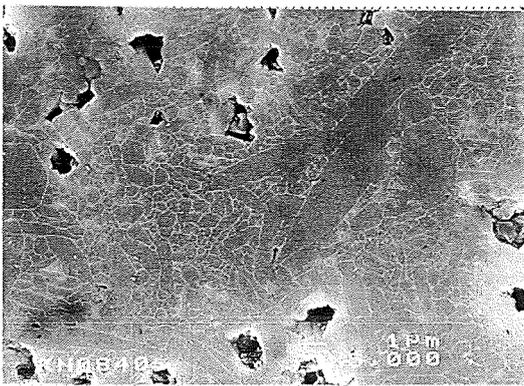


"SPTGRAN" Rand

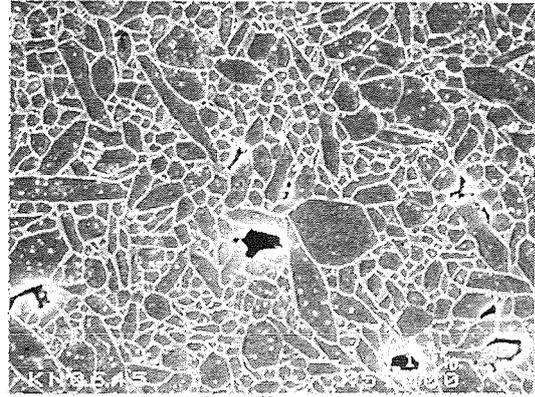
Abb. 80 Lichtmikroskopische Gefügebilder gesinterter Si_3N_4 -Formkörper

kommen homogen verteilte weiße Flecken, die mit der EDX als Si im Überschuss enthaltende Bereiche identifiziert werden konnten.

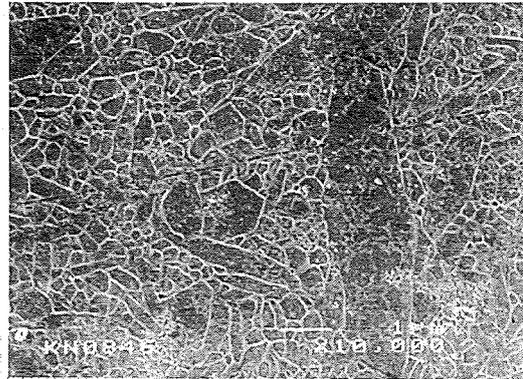
Die Schliffbilder der Proben von den im MP-1 gewonnenen "MMA,B,C"-Granulate lassen ebenfalls kleine Poren in homogener Verteilung erkennen, jedoch wird die Einheitlichkeit dieser Struktur von wenigen großen unregelmäßig geformten Poren unterbrochen (Abb. 81). Dagegen besitzen die entsprechenden "SPTA,B,C"-Granulate annähernd regelmäßig verteilte größere Poren in einer Struktur mit Dichteinseln (Abb. 81). Die C-Variante zeigt zusätzlich noch die schon vorher erwähnten kleinen weißen Flecken als Si.



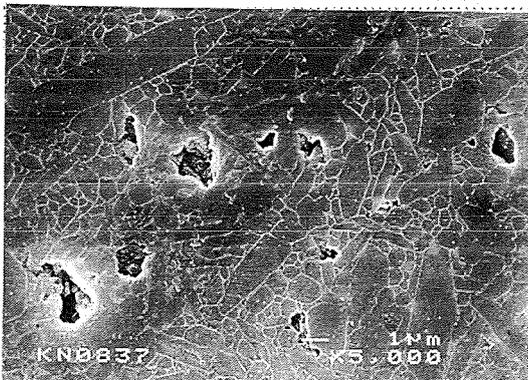
SPT



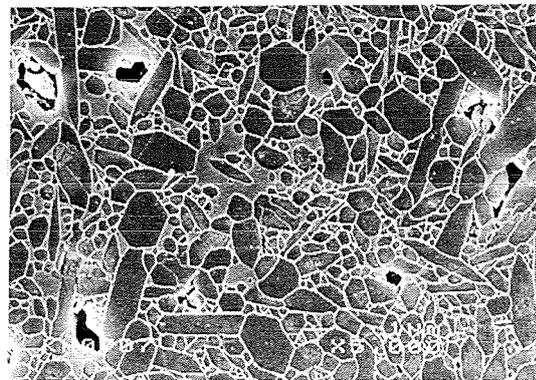
SPTGRAN



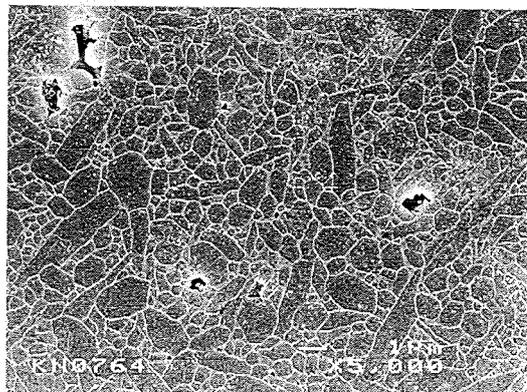
SPTGRAN B



MM

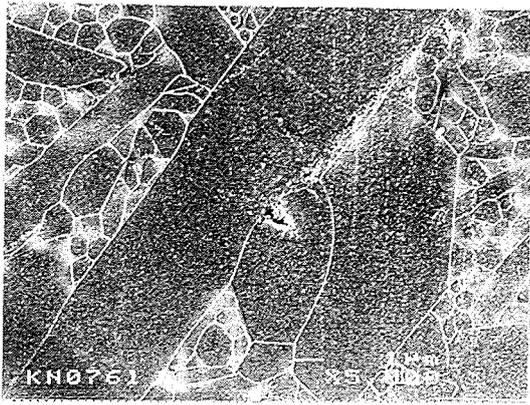


MMGRAN

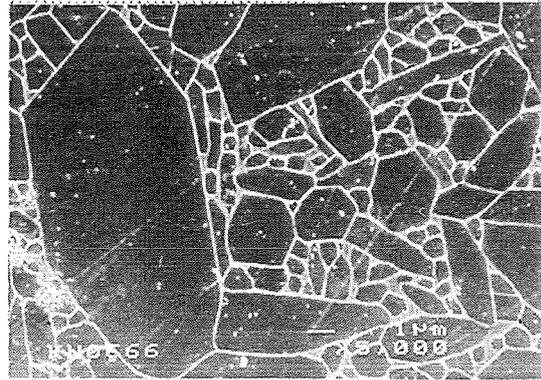


MMGRAN B

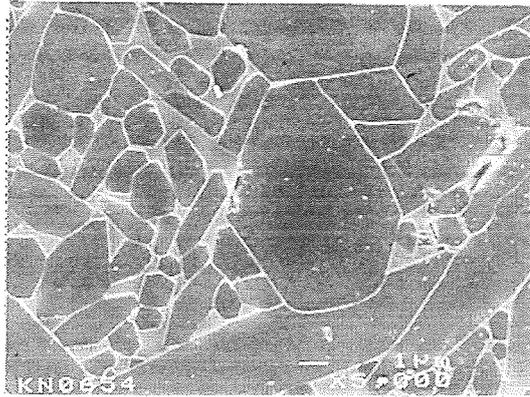
Abb. 84 REM-Aufnahmen zur Mikrostruktur gesinterter Si_3N_4 -Formkörper



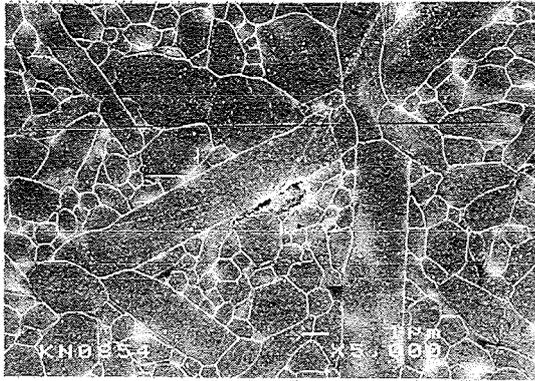
SPT



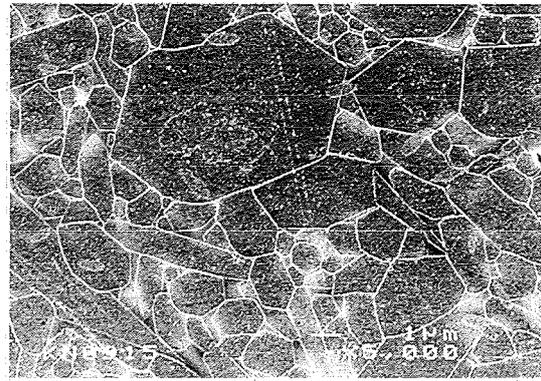
SPTGRAN



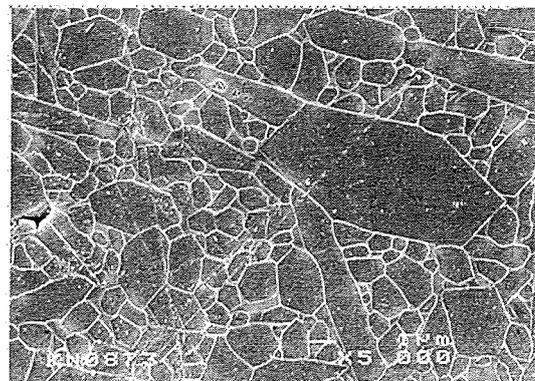
SPTGRAN B



MM



MMGRAN



MMGRAN B

Abb. 85 REM-Aufnahmen zur Mikrostruktur isostatisch heißgepresster Si_3N_4 -Formkörper

5.4 Elementverteilung und Phasenbestand

Wie mit der energiedispersiven Analyse zur Elementverteilung nachgewiesen werden kann, haben sich die Sinteradditive als sekundäre Phase entlang der Korngrenzen angesammelt (Abb. 86). Die, wie im Berichtsteil I auf den

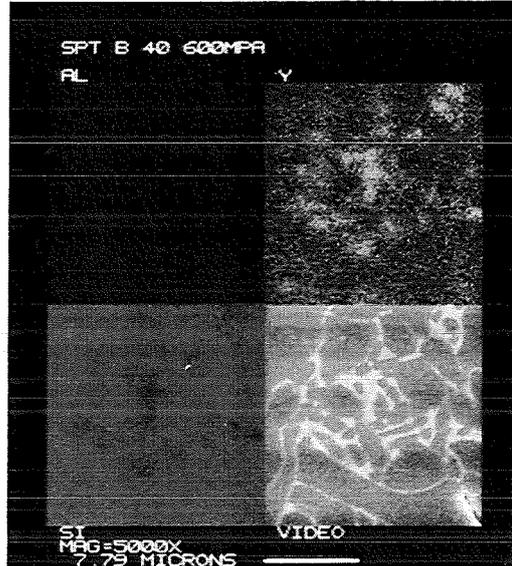


Abb. 86 Energiedispersive Analyse einer gesinterten Y-haltigen Si_3N_4 -Probe

Seiten 11, 26 und 39 beschrieben, in Grünlingen aus den MM-Granulaten inhomogen verteilten Oxide des Yttriums und Aluminiums, haben sich während der Wärmebehandlung aufgelöst und wurden als oxinitridische Korngrenzenphase wieder ausgeschieden (Abb. 87).

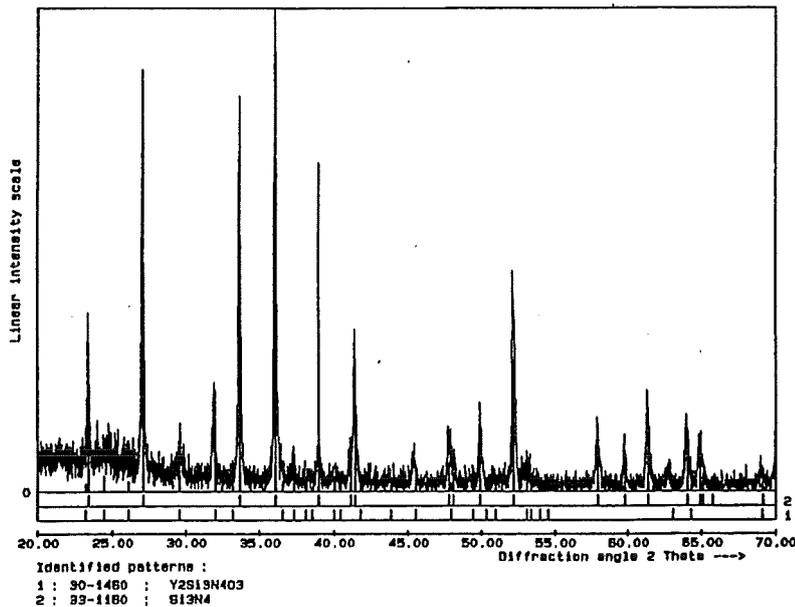
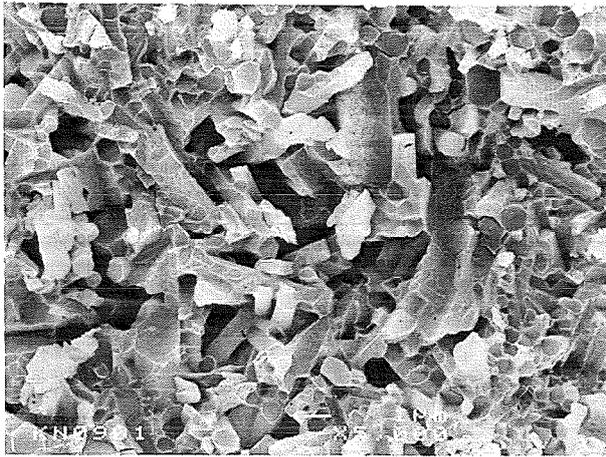


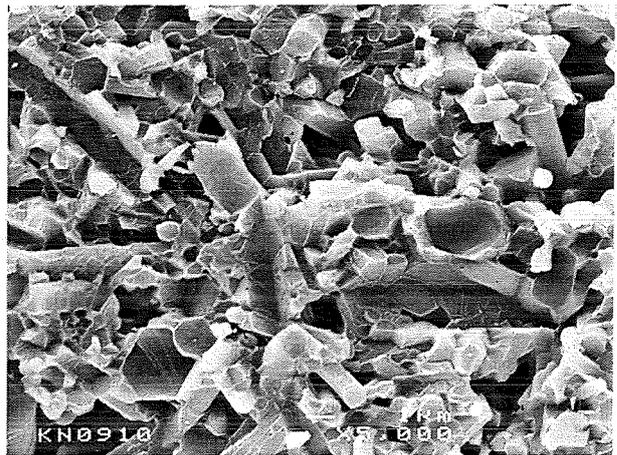
Abb. 87 Röntgendiagramm einer gesinterten Y-haltigen Si_3N_4 -Probe

5.5 Gefügemorphologie

Die Bruchflächenuntersuchung erlaubt Aussagen über die räumliche Verzahnung der langgestreckten Si_3N_4 -Kristalle. Nachfolgend werden an Beispielen die plasmageätzten Bruchflächen von zylindrischen Formkörpern als REM-Aufnahmen gezeigt (Abb. 88 und 89).

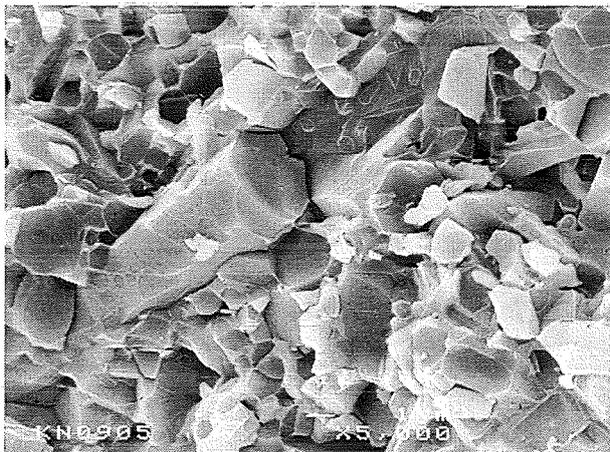


SPTGRAN

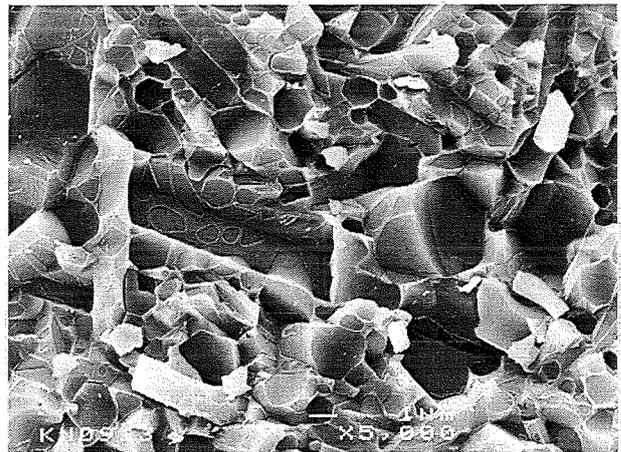


MMGRAN

Abb. 88 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von gesinterten Si_3N_4 -Formkörpern



SPTGRAN A,B,C



MMGRAN A,B,C

Abb. 89 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von isostatisch heißgepreßten Si_3N_4 -Formkörpern

6. Bruchmechanik [22,23]

Von den ungünstigen Eigenschaften der Keramiken sind ihre hohe Sprödigkeit und ihre wenig elastische Dehnbarkeit zu nennen. Beide haben ihre Ursache in dem geringen Widerstand des keramischen Materials gegenüber der Ausbreitung von Rissen. Die Kenngröße, die beschreibt, ab welcher Belastung eine instabile Rißausbreitung im Werkstoff einsetzt, wird Riß- oder Bruchzähigkeit, K_{Ic} , genannt.

Zur Ermittlung der Bruchzähigkeit gibt es mehrere experimentelle Methoden sowie zahlreiche mathematische Ansätze [21] [24 bis 26] [28 bis 30].

Im vorliegenden Fall wird die Bruchzähigkeit unserer zylindrischen Si_3N_4 -Proben aus den gemessenen Werten der mechanischen Eigenschaften

- Vickers-Härte (HV) und
- Elastizitätsmodul (E)

berechnet (Tabelle 21, Abb. 90 und 91).

Tabelle 21 Mechanische Eigenschaften thermisch unterschiedlich behandelte zylindrischer Si_3N_4 -Formkörper

Sintern 1850 °C, 1,5 h, 1 bar						
Probe	a (μm)	c/a	HV10 (kp/mm ²)	E (GPa)	K_{Ic} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	$\pm K_{Ic}$
MM	64,43	1,69	1116,90	249,43	6,17	0,51
MMGRAN	63,32	1,99	1155,70	254,60	4,92	0,46
MM ABC	62,91	1,99	1173,00	259,60	4,99	0,72
SPT	72,31	1,62	891,80	209,47	5,70	1,48
SPTGRAN	59,31	1,97	1320,70	250,43	5,13	0,70
SPT ABC	59,42	1,84	1327,90	259,98	5,81	0,97
Sintern + HIP 2000 °C, 2000 bar						
Probe	a (μm)	c/a	HV10 (kp/mm ²)	E (GPa)	K_{IC} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	$\pm K_{Ic}$
MM	55,72	2,06	1494,10	302,90	5,43	0,50
MMGRAN	55,12	2,10	1423,20	304,60	5,14	0,68
MM ABC	57,47	2,05	1406,80	300,60	5,37	0,70
SPT	56,69	1,98	1443,70	306,80	5,76	0,64
SPTGRAN	56,73	1,90	1441,50	309,50	6,15	0,64
SPT ABC	57,84	1,88	1388,50	300,90	6,10	0,60

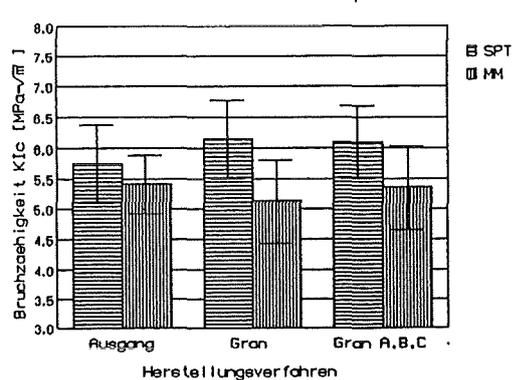
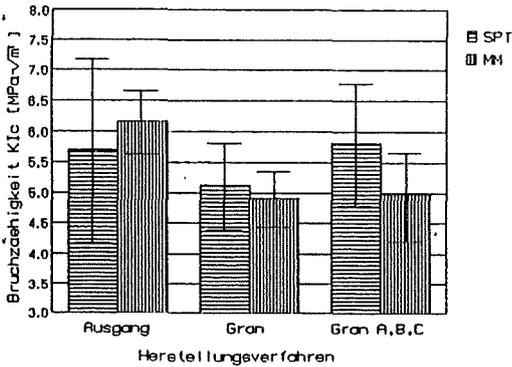
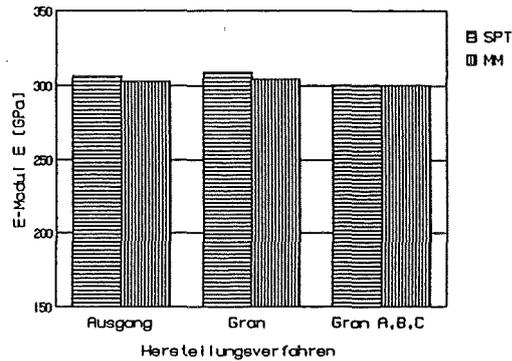
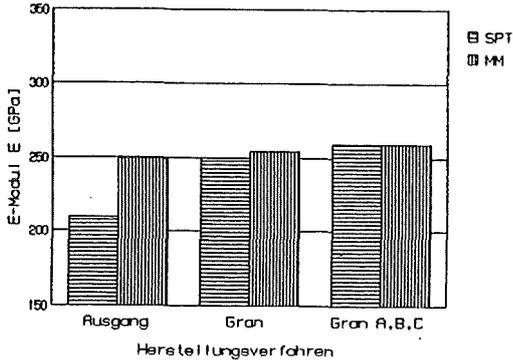
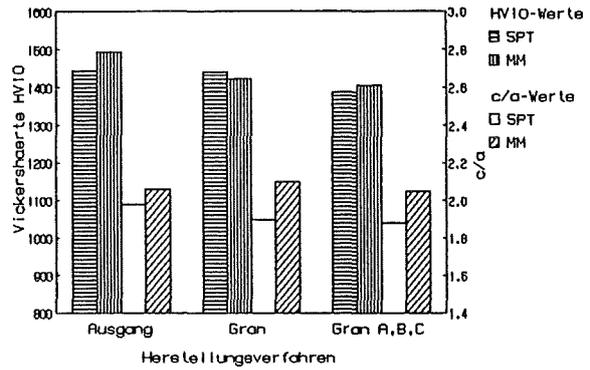
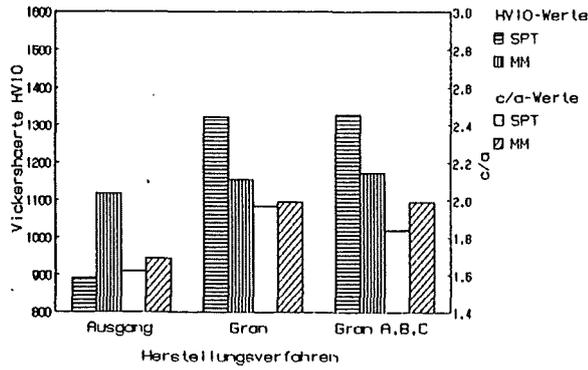


Abb. 90 Mechanische Eigenschaften gesinterter zylindrischer Si₃N₄-Formkörper (1850 °C, 1,5 h)

Abb. 91 Mechanische Eigenschaften isostatisch heißgepresster zylindrischer Si₃N₄-Formkörper (2000 °C, 2000 bar)

Die rechnerische Auswertung der Meßergebnisse basiert auf Arbeiten von Anstis et al. [27] und erfolgt nach folgendem Formelansatz.

$$K_{Ic} = 0,032 \cdot H \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \left[MPa \sqrt{m} \right]$$

Hierbei wird mit Hilfe von Eindrücken nach Belastung und aus der Länge der sich auf der Oberfläche der Probe ausbildenden Risse die Vickers-Härte und das Verhältnis Rißlänge (c) zu Eindruckdiagonale (a) ermittelt.

Der Elastizitätsmodul E [31,32] als Kennwert für die Steifigkeit eines Werkstoffes läßt sich bei Kenntnis der Länge und Dichte der durch Schallwellen angeregten zylindrischen Si_3N_4 -Formkörper aus den Eigenfrequenzen der Longitudinal- und Transversalschwingungen gemäß folgendem Zusammenhang bestimmen:

$$E = V_\ell^2 \cdot \rho \cdot \frac{(\ell + \mu)(\ell - 2\mu)}{\ell - \mu} \text{ [GPa]} \quad (\mu = \text{Poisson-Verhältnis})$$

Der Si_3N_4 -Werkstoff weist im Vergleich zu anderen technischen Keramiken eine hohe Bruchzähigkeit auf. Sie beruht im wesentlichen auf der Mikrostruktur und zwar auf der stäbchenförmigen Kristallform, den Korngrenzenphasen und der Dichte des Materials. Dabei ist gesichert, daß ein hoher Streckungsgrad der Körner (Verhältnis Kornlänge zu Korndicke), deren breitgefächerte Verteilung und damit die Verzahnung ineinander sowie ein geringer Porenanteil ebenso zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beiträgt, wie ein steigender Gehalt an Additiven, wenn diese sich nicht amorph, sondern kristallin als zweite Phase zwischen den Korngrenzen ausscheiden.

Voraussetzung für gute Festigkeitseigenschaften ist ein hoher Anteil an α - Si_3N_4 -Phase im Ausgangspulver. Damit wird dann eine optimale Gefügemorphologie erzielt, wenn mit Beendigung des thermischen Prozesses auch die notwendigerweise komplette Umwandlung der α - in die β -Phase abgeschlossen ist [14].

Die von uns zur Beurteilung ihrer Bruchzähigkeit untersuchten Si_3N_4 -Proben lassen erkennen, daß sowohl beim Sintervorgang als auch beim HIP-Prozeß die Probenkörper aus dem MM-Granulat etwas niedrigere K_{Ic} -Werte aufweisen als die Formkörper aus den SPT-Granulaten. Auch scheint eine geringe Abhängigkeit vom Granulierverfahren zu bestehen.

Im MP-1 granuliertes SPT-Ausgangspulver liefern Sinterlinge mit etwas höheren K_{Ic} -Werten als sie die entsprechenden Formkörper aus TM-HITEC-Granulat besitzen.

Jedoch gibt es keine signifikanten Unterschiede in der Reißzähigkeit bei gesinterten oder isostatisch heißgepreßten Proben, obwohl beide Sorten deutlich verschiedene Enddichten aufweisen (Abb. 92 und 93).

Insgesamt gesehen liegen die K_{Ic} -Werte sämtlicher Probenvarianten zwischen 5 und 6,5 [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$], wobei die Mittelwerte aller gesinterten und isostatisch heißgepreßten Formkörper fast gleich sind. Da sich jedoch die Gefügemorphologie beider Sorten deutlich unterscheidet, - die HIP-Proben zeigen starke Kornvergrößerung (vgl. Abb. 85) - müßten deren K_{Ic} -Werte niedriger sein. Daß dies nicht der Fall ist, läßt sich dadurch erklären, daß durch die höhere Dichte bzw. niedrigere Porosität

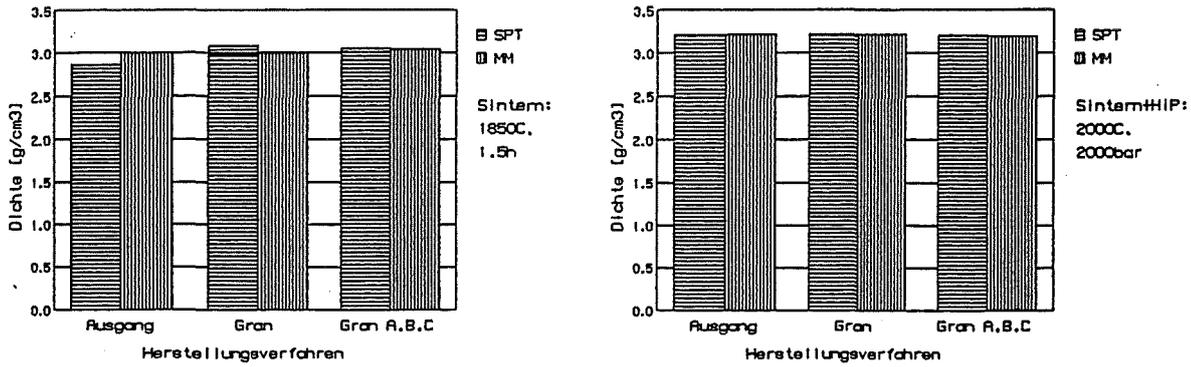


Abb. 92 Dichte thermisch behandelter zylindrischer Si_3N_4 -Formkörper

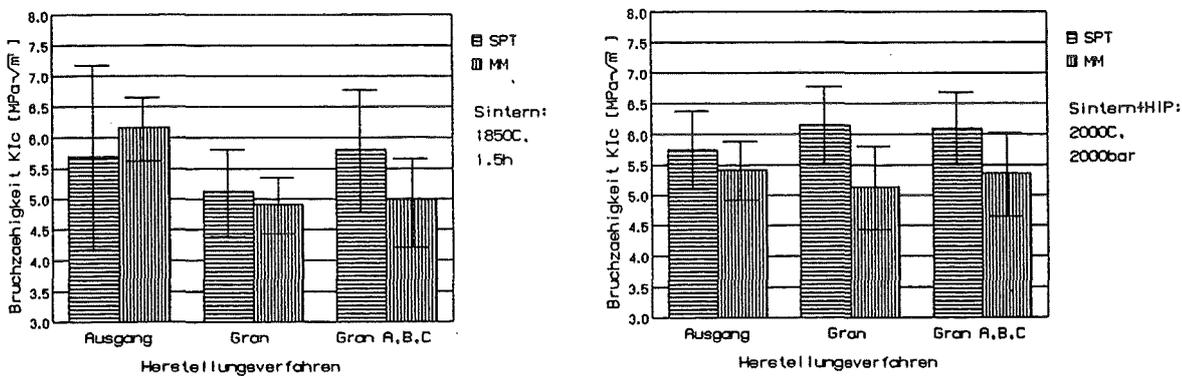


Abb. 93 Bruchzähigkeit thermisch behandelter zylindrischer Si_3N_4 -Formkörper

gegenüber den gesinterten Proben eine Steigerung in der Bruchzähigkeit und damit einer Abnahme derselben durch das Kornwachstum entgegenwirkt.

Zwischen den Proben aus MM- oder SPT-Granulat der gleichen thermischen Verdichtungsart lassen sich anhand der Schlibbilder keine Unterschiede in der Gefügemorphologie ersehen (vergl. Abb. 84 und 85). Da auch die Dichten dieser Formkörper nur wenig voneinander differieren, ist auch nur eine geringfügige Bruchzähigkeitserhöhung bei den etwas dichteren SPT-Proben zu verzeichnen.

7. Festigkeit [33,34]

Die "Festigkeit" keramischer Werkstoffe wird üblicherweise durch den Widerstand des Materials gegenüber Zugspannungen charakterisiert. Um den hohen versuchstechnischen Aufwand der so einfach erscheinenden Zugversuche zu umgehen, wird - neben anderen - der am weitesten verbreitete Biegeversuch zur Ermittlung der Biegebruchfestigkeit herangezogen.

Zur Herstellung sogenannter Biegebruchstäbchen wurden aus den thermisch verdichteten und plangeschliffenen Si₃N₄-Platten (siehe Seite 79) Formkörper mit den Dimensionen L = 40 mm, B = 4,5 mm und H = 3,5 mm herausgesägt und einem 4-Punktbiegeversuch unterzogen.

Die Biegefestigkeit σ_c berechnet sich aus der Versagenslast F zu

$$\sigma_c = \frac{3(S_1 - S_2)F}{2W^2B}$$

wobei S₁ und S₂ die Abstände der Belastungsrollen, W die Probenhöhe und B die Probenbreite sind. Der Elastizitätsmodul aus dem Biegeversuch beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannung und der Dehnung bzw. der Stauchung in Längsrichtung eines Probestäbchens. Für den Elastizitätsmodul gilt:

$$E = \frac{3(S_1 - S_2) \cdot \ell_b^2 \cdot F}{4 \cdot W^3 \cdot B \cdot f}$$

wobei f die Durchbiegung in der Mitte des Meßbalkens mit der Länge ℓ_b ist.

Aus den E-Modulwerten der Biegebruchstäbchen und den Daten der Vickers-Härteeindrücke derselben Proben wurde ebenfalls die Rißzähigkeit K_{IC} (nach Anstis) des Werkstoffs berechnet. Diese ist neben den Werten der Biegebruchfestigkeit σ_c , der Vickers-Härte HV und dem E-Modul in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22 Mechanische Eigenschaften thermisch unterschiedlich behandelte stäbchenförmiger Si₃N₄-Proben

Sintern 1850 °C, 1,5 h, 1 bar						
Probe	a (µm)	c/a	HV10 (kp/mm ²)	E (GPa)	K _{IC} (MPa√m)	σ_c (N/mm ²)
MM	63,31	1,61	1156,9	261	6,85	654,3
MMGRAN	61,36	1,57	1232,1	275	7,42	526,6
MM ABC	63,19	1,69	1163,7	235	6,11	359,2
SPT	89,85	1,17	576,8	236	8,84	420,8
SPTGRAN	61,04	2,01	1250,4	315	5,63	560,0
SPT ABC	59,06	1,81	1333,0	277	6,13	518,4
Sintern + HIP 2000 °C, 2000 bar						
Probe	a (µm)	c/a	HV10 (kp/mm ²)	E (GPa)	K _{IC} (MPa√m)	σ_c (N/mm ²)
MM	55,32	1,65	1518,5	301	7,59	746,7
MMGRAN	55,31	2,12	1517,3	307	5,30	616,1
MM ABC	55,68	2,14	1496,7	358	5,69	601,9
SPT	62,15	1,73	1201,9	287	6,51	486,5
SPTGRAN	56,26	1,88	1466,1	329	6,47	755,4
SPT ABC	54,99	1,68	1534,9	301	7,42	704,7

Die zur Ermittlung der Bruchfestigkeit untersuchten Si_3N_4 -Formkörper zeigen, daß sowohl die während des Sinter- als auch des HIP-Prozesses verdichteten Biegebruchproben aus dem MM-Granulat geringere Bruchfestigkeitswerte aufweisen als die entsprechenden Stäbchen aus SPT-Granulat. Gerade umgekehrt verhält es sich dagegen bei den Ausgangspulvern; hier besitzen die MM-Proben eine deutlich höhere Festigkeit als die aus SPT-Pulver gefertigten.

Eindeutige Festigkeitsunterschiede resultieren auch aus den beiden thermischen Behandlungsmethoden. Die isostatisch heißgepreßten Si_3N_4 -Platten liefern Biegebruchstäbchen mit generell höheren Festigkeitswerten als sie die gesinterten Proben besitzen. Zudem scheint auch noch eine geringe Abhängigkeit vom Granulierverfahren zu bestehen. Im TM-HITEC hergestellte Granulate liefern Bruchproben mit etwas höherer Festigkeit als solche, die aus MP-1 Granulat gefertigt wurden.

In Tabelle 22 und Abbildung 94 sind die vorher beschriebenen mechanischen Eigenschaften wertemäßig und graphisch dargestellt.

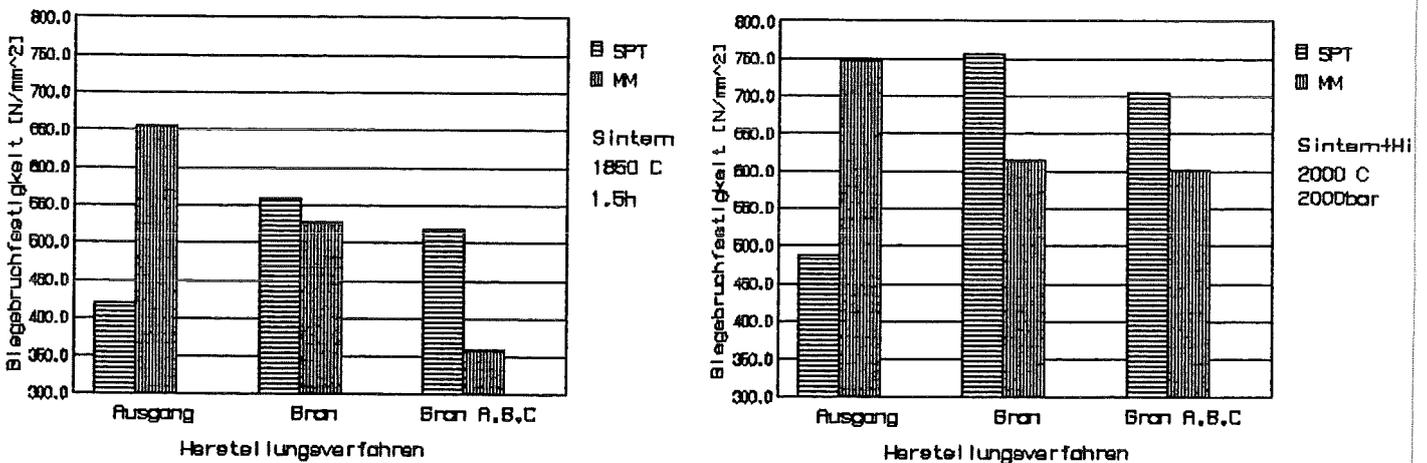


Abb. 94: Festigkeit thermisch behandelter Si_3N_4 -Biegebruchstäbchen

8. Ergebnis

Wie aus Berichtsteil II bekannt ist, spielt beim Kaltverdichtungsverhalten verschieden granulierter Si_3N_4 -Pulver, deren Aufbereitungsvorgeschichte eine dominierende, das Granulierverfahren selbst eine untergeordnete Rolle. Ebenso ist das Pulverprocessing für das thermische Verdichtungsverhalten der Si_3N_4 -

Grünkörper verantwortlich, aber auch die Glühbehandlungsmethode (z.B. Sintern oder HIP'en).

Betrachtet man die Mikrostruktur der Sinterkörper so ist der Porenanteil und damit die Dichte von unseren Pulverkonditionierverfahren (Mischmahlen oder Sprühtrocknen) abhängig, die Gefügemorphologie jedoch weitgehend unabhängig davon. Das bedeutet, Sinterkörper aus "MM"- oder "SPT"-Granulat zeigen überwiegend eine ähnliche Gefügebearbeitung, jedoch unterschiedliche Porosität (Dichte) bei Anwendung des gleichen thermischen Verdichtungsverfahrens.

Für die mechanischen Eigenschaften der endverdichteten Si_3N_4 -Formkörper ist sowohl die Pulveraufbereitungsgeschichte als auch die Temperaturbehandlung wichtig, denn die Festigkeit des Werkstoffs hängt vorzugsweise von seiner Porosität ab, während die Reißfähigkeit beträchtlich von der Gefügemorphologie beeinflusst wird.

Danksagung

Wir danken Frau Dr. Ch. Adelhelm für die Durchführung der chemischen Analysen, Herrn L. Schmidt für die HIP-Experimente und Herrn H. Zimmermann für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Proben.

Tabelle 23 Übersicht der eingesetzten Geräte

Charakterisierung	Gerät	Firma	Firmensitz
Lichtmikroskopie	Aristomet	Leica	Stuttgart
Röntgendiffraktometrie	D 500	Siemens	Mannheim
Thermogravimetrie	STA 409	Netzsch	Selb
Rasterelektronenmikroskopie	JSM 6400	Jeol	Tokyo / Japan
Elastizitätsmodul	Impuls-Schall-Gerät USIO 12	Krautkrämer	Hürth
Elastizitätsmodul	GRINDO-SONIC	Lemens Elektronik	
Härte nach Vickers	Härteprüfer M 400- PC 3	Leco	Kirchheim
Dilatometrie	Dilatometer L75	Linseis	Selb
Biegefestigkeit	Werkstoffprüfmaschine 10 kN	UTS	Ulm
Verarbeitung	Gerät	Firma	Firmensitz
Sinterofen	Astro 1000-4560- EP 20	Thermal Technologie Inc.	Santa Rosa / U.S.A.
Heißisostat-Pressen	HIP 3000	Dieffenbacher	Eppingen

Literatur

- [12] Jahresbericht 1991, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe
- [13] Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, R.J. Brook, Pergamon Press, Oxford, 1991
- [14] D. Steinmann: Chemie-Anlagen und Verfahren, Nr. 1 + 2 (1988)
- [15] P. Greil: Material Science and Engineering, A 109 (1989), 27-35
- [16] T.N. Tiegs, J.O. Kiggans, H.D. Kimrey: to be published in Ceram. Eng. Proc. (9-10), (1991)
- [17] R. Oberacker, A. Kühne, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht (1991)
- [18] C. Schubert, J. Pabst, W. Hermel, U. Klein: cfi/Ber. DKG 66 (1989) Nr. 10
- [19] Jahresbericht 1990, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe
- [20] L. Schmidt: Persönliche Mitteilung (07.1992)
- [21] J. Hemptenmacher, G. Wötting, M. Majdič: Prakt. Met. Sonderbd. 22 (1991)
- [22] D. Munz, T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1989)
- [23] K.-H. Schwalbe: Fort schr.-Ber. VDI-Z, Reihe 18, Nr. 11, (1981)
- [24] A.G. Evans, E.A. Charles: Journ. of the American Ceramic Society, (7./8.1976), 371-72
- [25] Lawn, Mashall: Journ. of the American Ceramic Society, Vol. 62, (1979), 347-350
- [26] Lawn et al.: Journ. of the American Ceramic Society, Vol. 63, Nr. 9-10, (1980), 574-581
- [27] Anstis et al.; Chautikul et al.: Journ. of the American Ceramic Society, Vol. 64, Nr. 9, (1981), 533-538
- [28] C.B. Ponton, R.D. Rawlings: Ber. Ceram. Trans. J. 88, (1985) 88-90
- [29] G. Wötting, E. Gugel, G. Schwier, H. Lange: cfi/Ber., DKG 69, Nr. 3, (1992) 88-90
- [30] M. Majdič, G. Ziegler: Ber. Dt. Keram. Ges. 57, Nr. 6-8, (1980), 140-145
- [31] E. Macherauch: Praktikum in Werkstoffkunde, Verl. Vieweg Braunschweig
- [32] P. Rennert, H. Schmiedel, C. Weißmantel: Enzyklopädie Phys., VEB Leipzig
- [33] Normenausschuß Materialprüfung: DIN 53 457, Deutsches Inst. für Normung (DIN), (1981)
- [34] Normenausschuß Materialprüfung: DIN 53 452, Deutsches Inst. für Normung (DIN), (1977)