

**Spritzgießen nanoskaliger keramischer Pulver
am Beispiel des
Degussa Aluminiumoxid C**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Juliane Kraus

Lindau, Juli 1999

Kurzzusammenfassung

Das Spritzgießen nanoskaliger keramischer Pulver würde die Möglichkeit eröffnen, feine und komplexe Strukturen endkonturnah zu fertigen. In dieser Arbeit wird anhand eines Modellpulvers (Degussa Aluminiumoxid C) mit einer spezifischen Oberfläche von $97 \text{ m}^2/\text{g}$ gezeigt, daß es möglich ist, ein nanoskaliges Pulver spritzzugießen, die Formteile zu entbindern und anschließend zu sintern. Aufbauend auf der Charakterisierung der Pulveroberfläche wurde ein Bindersystem entwickelt, das eine geringe Viskosität des mit 47 Vol.-% Feststoffgehalt beladenen Spritzgußversatzes sichert. Durch Extraktion in kondensierendem Octandampf wurden die spritzgegossenen Probestäbe ($80 \times 20 \times 2,5 \text{ mm}$) binnen 60 Minuten entbindert. Hierbei wurde eine Extraktionsrate von $0,156 \text{ mm/h}$ erreicht. Die entbinderten Proben wurden anschließend bei $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Dichte von $92 \% \text{TD}_\gamma$ gesintert. Durch Zugabe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen zum Spritzgußversatz ist es möglich, die Sinterdichte bei $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $97 \% \text{TD}_\gamma$ zu erhöhen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind Entwicklungen bis hin zum Mikrospritzguß denkbar.

Abstract

Injection moulding of nanoscale ceramic powders offers the possibility of near net shape forming thin and complex structures. Based on a model powder with a specific surface of $97 \text{ m}^2/\text{g}$ this thesis shows that injection moulding, debinding and sintering of a nanoscale powder is possible. After characterization of the powder surface, a binder system was developed which assures a low viscosity of the high loaded feedstock (47 vol-%). The injection moulded test bars ($80 \times 20 \times 2.5 \text{ mm}$) were debound within 60 minutes by extraction in condensed Octan steam, reaching an extraction rate of 0.156 mm/h . The debound test bars were sintered at $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ to a density of $92 \% \text{TD}_\gamma$. Adding $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seed particles allows to increase the sinter density to $97 \% \text{TD}_\gamma$. Based on this results developments such as micro injection moulding are imaginable.

Gliederung

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Einleitung | 5 |
| 2. | Kenntnisstand | 6 |
| 2.1 | Synthese nanoskaliger keramischer Pulver | 6 |
| 2.2 | Degussa Aluminiumoxid C | 8 |
| 2.3 | Formgebungsverfahren für nanoskalige keramische Pulver | 10 |
| 2.4 | Spritzgießen | 11 |
| 2.5 | Bindersysteme für das Spritzgießen von nanoskaligen Pulvern | 14 |
| 2.6 | Entbindern | 21 |
| 2.6.1 | Überblick über die Entbinderungsverfahren | 21 |
| 2.6.2 | Thermisches Entbindern | 22 |
| 2.6.3 | Katalytisches Entbindern | 24 |
| 2.6.4 | Extraktion mit organischen Lösemitteln | 25 |
| 2.6.5 | Extraktion mit überkritischen Fluiden | 28 |
| 2.7 | Zielsetzung und Arbeitsplan | 31 |
| 3. | Experimentelle Arbeiten | 34 |
| 3.1 | Pulvercharakterisierung | 34 |
| 3.2 | Modifikatorauswahl | 36 |
| 3.2.1 | Modifizierung des Al_2O_3 in Toluol | 36 |
| 3.2.2 | Modifizierung des Al_2O_3 im Kneter | 37 |
| 3.2.3 | Nachweisverfahren | 38 |
| 3.3 | Auswahl der geeignetsten Binderkomponenten | 39 |
| 3.3.1 | Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Meßkneters | 39 |
| 3.3.2 | Vorgehensweise beim Aufkonzentrieren der Versätze | 40 |
| 3.4 | Compoundieren und Spritzgießen | 41 |
| 3.4.1 | Compoundieren | 41 |
| 3.4.2 | Spritzgießen | 42 |
| 3.4.3 | Grünkörpercharakterisierung | 43 |
| 3.5 | Entbindern | 44 |
| 3.5.1 | Lösemittlextraktion bei Raumtemperatur | 44 |
| 3.5.2 | Lösemittlextraktion bei höheren Temperaturen | 44 |
| 3.5.3 | Extraktion mit überkritischem CO_2 | 45 |
| 3.5.4 | Binderuntersuchungen mittels Kapillar-SFC | 47 |
| 3.6 | Sintern | 47 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4. | Ergebnisse | 50 |
| 4.1 | Pulvercharakterisierung und Modifikatorauswahl | 50 |
| 4.1.1 | Pulvercharakterisierung | 50 |
| 4.1.2 | Modifikatorauswahl | 56 |
| 4.2 | Binderentwicklung | 73 |
| 4.3 | Compoundieren und Spritzgießen | 83 |
| 4.4 | Entbindern | 90 |
| 4.4.1 | Erweichungspunkt | 90 |
| 4.4.2 | Untersuchungen der Extraktionskinetik | 91 |
| | <i>a) Extraktion in organischen Lösemitteln bei Raumtemperatur</i> | 91 |
| | <i>b) Extraktion bei höheren Temperaturen in flüssigen und kondensierenden organischen Lösemitteln</i> | 98 |
| | <i>c) Extraktion in überkritischem CO₂</i> | 104 |
| 4.4.3 | Herstellung fehlerfreier Proben für das Sintern | 114 |
| 4.5 | Sintern der extrahierten Formteile | 121 |
| 4.6 | Möglichkeiten, die Sinterdichte von γ -Al ₂ O ₃ zu erhöhen | 126 |
| 4.6.1 | Infiltrieren mit Salzlösungen | 126 |
| 4.6.2 | Dotieren mit γ -Al ₂ O ₃ -Keimen | 129 |
| 5. | Zusammenfassung | 135 |
| | Zitierte Literatur | 138 |
| | Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen | 146 |
| | Anhang A: Compoundzusammensetzungen | 148 |
| | Anhang B: Extraktionsdaten | 154 |

1. Einleitung

Keramische Werkstoffe sind aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit, ihrer Härte, ihres Verschleißwiderstandes, ihrer hohen Schmelzpunkte und ihrer geringen Dichte von technologischer Bedeutung. Ihre Anwendung wird jedoch durch ihre Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und thermischem Schock erschwert [1]. Während Metalle sich bei mechanischer Beanspruchung durch Versetzungsbewegung oder Diffusionskriechen plastisch verformen, reagieren keramische Materialien, deren Versetzungen unbeweglich sind, bei niedrigen Temperaturen spröde [1]. Doch auch bei Keramik ist es möglich, das Diffusionskriechen bei niedrigen Temperaturen zu aktivieren. Voraussetzung hierfür ist, daß die Korngröße der polykristallinen Keramik auf wenige Nanometer gesenkt wird, man also ein nanokristallines Gefüge erzeugt [2]. Das Interesse an der Herstellung nanoskaliger keramischer Pulver und ihrer Formgebung ist deshalb in den vergangenen Jahren stetig gewachsen.

Ein weiterer Vorteil nanoskaliger Pulver ist ihre im Vergleich zu μm -Pulvern geringe Sintertemperatur [3]. Die Sintertemperatur eines nanoskaligen TiN-Pulvers liegt beispielsweise um etwa 1000 K niedriger als die eines vergleichbaren μm -TiN-Pulvers [4]. Zudem ist die Sintergeschwindigkeit eines nanoskaligen Pulvers ($d_{50} \approx 10 \text{ nm}$) um 106 - 108 mal höher als bei Partikeln im μm -Maßstab [5].

Das Pulverspritzgießen hat sich in den vergangenen Jahren als keramisches Formgebungsverfahren etabliert. Es eröffnet die Möglichkeit, feine und komplexe Strukturen endkonturnah zu fertigen. Da gerade im Mikrostrukturbereich ein feinkörniges Gefüge zwingend erforderlich ist, wäre die Möglichkeit, nanoskalige keramische Pulver via Spritzgießen zu formen, sehr attraktiv.

Es muß hierfür zunächst ein Pulver gefunden werden, das als Modellpulver geeignet ist und anhand dessen sich nachweisen läßt, daß sich extrem feine Pulver spritzgießen lassen, und zwar ohne zusätzliche Behandlungsschritte. Bislang finden sich in der Literatur keine Angaben zur Thematik des Spritzgießens und Entbinderns von Bauteilen aus nanoskaligen Pulvern.

Um die Grenzen des Verfahrens wirklich ausloten zu können, sollte ein Pulver, das als Modellpulver geeignet ist, dem folgenden Anforderungsprofil entsprechen:

??Kristallitgröße $\approx 20 \text{ nm}$,

??spezifische Oberfläche $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$,

??auf Primärkristallitgröße redispergierbar, frei von Agglomeraten

??von organischen Verunreinigungen freie Partikeloberfläche, die einer elektrosterischen Stabilisierung während der Spritzgußversatzherstellung frei zugänglich ist

??kommerziell in großen Mengen ($> 10 \text{ kg}$) verfügbar

Welche nanoskaligen Pulver es gibt, wie sie bislang verarbeitet wurden und warum Pulver mit geringer Kristallitgröße und großer Oberfläche schwierig zu verarbeiten sind, soll Inhalt des folgenden Kapitels „Kenntnisstand“ sein.

2. Kenntnisstand

2.1 Synthese nanoskaliger keramischer Pulver

Mit der Synthese nanoskaliger Keramikpulver befaßt sich weltweit eine Vielzahl von Arbeitsgruppen. Und so vielfältig wie das hergestellte Materialspektrum ist auch die Palette der genutzten Verfahren. Sie lassen sich aber anhand der eingesetzten Ausgangsstoffe grob klassifizieren in Verfahren mit gasförmigen, flüssigen und festen [6] Ausgangsstoffen. Eine zentrale Rolle spielen die Verfahren mit gasförmigen Ausgangsstoffen, die zur Herstellung von oxidischen Pulvern wie Al_2O_3 und TiO_2 [7, 8, 9] ebenso wie zur Synthese nichtoxidischer Pulver wie SiC und TiN [10, 11] verwendet werden. Die mit diesen Verfahren erzeugten Pulver zeichnen sich durch eine von organischen Verunreinigungen freie Oberfläche aus [12]. Zwei Synthesewege sind bereits in den industriellen bzw. in den Pilotmaßstab übertragen worden, das AEROSIL[?]-Verfahren zur Herstellung oxidkeramischer Pulver bei der Degussa AG [13] und die TiN-Erzeugung bei der Fa. HC Starck [10]. Die Kristallitgröße der erzeugten Pulver liegt bei 13 nm im Falle des Aluminiumoxid C der Degussa AG und bei 3- 500 nm im Falle des TiN der Fa. HC Starck [10, 13].

Die Herstellung nanoskaliger Pulver auf naßchemischem Wege ist aufgrund der Einfachheit und der geringen Kosten die verbreitetste Technik [12]. Man unterscheidet drei Vorgehensweisen: Sol-Gel-Methode [14], Hydrolyse [12, 15, 16, 17] und Fällung [18, 19, 20, 21]. Die Pulver dieser Herstellungsrouten liegen nach der Synthese jedoch meist als Paste mit einem Feststoffgehalt < 50 Gew.-% (z.B. 44 nm-TiO₂ der Fa. Bayer [22]) oder als Sol mit einem Feststoffgehalt von etwa 10 Gew.-% (z.B. 20 nm-TiO₂ von Merck [23]) bzw. als stabilisiertes Pulver vor.

Die Arbeiten zur Herstellung von nanoskaligem γ -Al₂O₃ befinden sich derzeit im Laborstadium [z.B. 24]. Eine ausreichende Verfügbarkeit dieser Pulver ist daher nicht gewährleistet. Die in der Literatur [25, 26] als Sinterkeime eingesetzten nanoskaligen γ -Al₂O₃-Pulver werden aus dem Feinanteil kommerzieller sub- μm -Al₂O₃, wie beispielsweise des ALCOA - A16 SG, gewonnen. Die Partikelgrößen dieser aus Suspensionen abzentrifugierten Pulver liegen bei 100-200 nm.

Nanoskalige Nichtoxid-Pulver müssen aufgrund ihrer hohen Sauerstoffaffinität stets unter Inertbedingungen aufbewahrt und verarbeitet werden. Das bereitet speziell beim

Pulverspritzgießen Probleme, da die Compoundierung des trockenen Ausgangspulvers bei Temperaturen über 100 °C und in größeren Aggregaten erfolgt, die sich kaum von der Sauerstoffzufuhr abschirmen lassen. Demzufolge sind nanoskalige Nichtoxid-Pulver nicht als Modellpulver geeignet.

Der Kreis aller anderen nanoskaligen keramischen Pulver engt sich auf diejenigen ein, die bereits im Industriemaßstab hergestellt werden, da z.B. für die Compoundierung eines einzigen Spritzgußversatzes bereits mindestens 5 kg Pulver benötigt werden.

Die kommerziell erhältlichen Sole und Pasten [z.B. 22, 23] enthalten meist unbekannte organischen Bestandteile und Lösemittel, die sich störend auf den Verarbeitungsprozeß auswirken, zum einen durch Verdampfen oder thermische Zersetzung während des Compoundierens und zum anderen wegen ihrer Wechselwirkungen mit dem Bindersystem. Das Trocknen der Pulver hat darüber hinaus die Bildung fester Agglomerate zur Folge. Es kommen daher nur oxidkeramische Pulver in Frage, die in einem Gasphasenprozeß gewonnen oder vom Hersteller in trockener, dispergierbarer Form geliefert werden. Vier derartige Pulver sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Eigenschaften von drei oxidkeramischen Pulvern der Degussa AG [13] und einem Böhmit-Pulver (Disperal) der Fa. Condea [17]

| Pulver | Produktbezeichnung | Primärkristallitgröße [nm] | spezifische Oberfläche [m ² /g] |
|--------------------------------|--------------------|----------------------------|--|
| ZrO ₂ | VP Zirkonoxid | 30 | 40 |
| TiO ₂ | Titandioxid P25 | 21 | 50 |
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid C | 13 | 100 |
| AlOOH | Böhmit Disperal | ? 10 - 15 | 175 |

Anhand der Daten in der Tabelle 1 ist zu erkennen, daß die Primärkristallitgrößen der Pulver recht nah beieinander liegen. Hinsichtlich ihrer Primärkristallitgröße entsprechen demzufolge alle vier Pulver annähernd dem im Abschnitt 1 aufgestellten Anforderungsprofil. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Redispergierbarkeit der Pulver auf ihre Primärkristallitgröße, da ein stark agglomeriertes Pulver mit Agglomeraten im µm-Maßstab in einem Spritzgußversatz zu einem ähnlichen rheologischen Verhalten wie ein µm-Pulver führt.

Die spezifische Oberfläche der Pulver unterscheidet sich beträchtlich. Der Bedingung, daß die spezifische Oberfläche ? 100 m²/g betragen soll, genügen nur das Aluminiumoxid C der Degussa AG und der Böhmit der Fa. Condea.

Das Disperal ist als Böhmit den Aluminiumoxidhydroxiden zuzurechnen. Diese Verbindungen spalten bei Erwärmung Wasser ab. Sie sind deshalb für die Eincompounding in nichtwäßrige Bindersysteme nicht geeignet.

Das Aluminiumoxid C der Degussa AG, erfüllt als einziges Pulver die Auswahlkriterien. Seine Primärkristallitgröße liegt mit 13 nm unterhalb der 20 nm-Grenze, die spezifische Oberfläche entspricht mit $100 \text{ m}^2/\text{g}$ dem geforderten Wert und seine Oberfläche ist frei von organischen Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozeß. Zudem ist es in großen Mengen kommerziell verfügbar. Lediglich seine Redispersierbarkeit auf Primärkristallitgröße wird im Rahmen dieser Arbeit noch zu untersuchen sein.

Aufgrund der genannten Eigenschaften und der Tatsache, daß ein nanoskaliges γ - Al_2O_3 nicht zur Verfügung steht, wird das Aluminiumoxid C der Degussa AG als Modellpulver ausgewählt, um die Realisierbarkeit des Spritzgießens eines derart feinen Pulvers zu demonstrieren. Der folgende Abschnitt befaßt sich deshalb mit den Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit des Degussa Aluminiumoxid C.

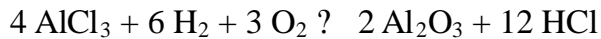
2.2 Degussa Aluminiumoxid C

Die vielseitige Anwendung des Aluminiumoxides beruht auf dem Einsatz als pulverförmige Substanz (aktive Al_2O_3 -Formen) und als gesinterte oder schmelzflüssig erzeugte Werkstoffe und Werkstücke in Form des Korunds mit ausgezeichneten Eigenschaften. So reichen die Einsatzgebiete vom großformatigen Glaswannenstein bis zum Präzisionsbauelement der Mikroelektronik, vom hochwertigen Elektroporzellan bis zur transparenten Keramik und von der aktiven Tonerde bis zum Schleifkorn und dem plasmagespritzten Korrosionsschutz-Überzug [27].

Im System Al_2O_3 existiert als einzige bei allen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase das α - Al_2O_3 (Korund). Korund kristallisiert im trigonalen System parallel (0001) in Form von Tafeln und Rhomboedern [27].

Im mittleren Temperaturbereich (400 -1000 °C) existieren einige metastabile Übergangsphasen des Al_2O_3 . Generell sind die Übergangstonerden durch ein verzerrtes Spinellgitter mit kubisch dichter Kugelpackung und eine mehr oder weniger stark fehlgeordnete Anionenpackung gekennzeichnet. In den Lücken der Kugelpackung sind die Anionen statistisch verteilt, wobei wegen der Stöchiometrie je Elementarzelle $2 \frac{2}{3}$ Kationenplätze unbesetzt bleiben. Unbesetzte Tetraederplätze führen zu einer verringerten Dichte und zur Fähigkeit, Fremdionen einzulagern. ULBRICHT [27] unterteilt die Übergangstonerden je nach Bildungstemperatur in zwei Gruppen: die β -Gruppe und die γ -Gruppe.

Das Degussa Aluminiumoxid C wird durch Hochtemperaturhydrolyse des entsprechenden Chlorids hergestellt. Dieses Verfahren wurde 1941 von der Degussa entwickelt [28]. Ziel der Arbeiten war ein „weißer Ruß“ als aktiver Füllstoff für Kautschuk. Grundlage des als „AEROSIL[?]-Verfahren“ bezeichneten Herstellungsweges ist die Hydrolyse des gasförmigen Aluminiumchlorids unter dem Einfluß des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers und bei der für eine solche Reaktion charakteristischen Temperatur. Die Bildung des hochdispersen Oxides erfolgt schematisch nach der Gleichung



Obwohl das Degussa Aluminiumoxid C in der Knallgasflamme (2700 - 2800 °C [29]) entsteht, ist es nach Herstellerangaben kristallographisch ausschließlich der γ -Gruppe zuzuordnen [13]. GALLAS [30] hingegen fand im Degussa Aluminiumoxid C 80 % γ -Al₂O₃ und nur 20 % β -Al₂O₃. Bei ETTLINGER [13] finden sich neben den bereits zitierten Angaben zur Kristallmodifikation auch eine TEM-Aufnahme des Pulvers und Daten zu seiner Oberflächenchemie.

Charakteristisch für Übergangstonerden ist ein Sinterverhalten mit einem Gebiet sehr hoher Sinterraten zwischen γ 1000 °C und 1200 °C, gefolgt von einem Übergang zu viel geringeren Sinterraten bei höheren Temperaturen [31]. MISHRA ET AL. [32] beobachteten, daß das Sintern von γ -Al₂O₃ sehr viel schwieriger ist als das Sintern anderer nanokristalliner Oxidpulver (ZrO₂, TiO₂, Y₂O₃). Verschiedene Arbeitsgruppen haben bereits versucht, chemisch synthetisiertes γ - oder β -Al₂O₃ zu relativ hohen Dichten bei reduzierten Temperaturen zu sintern, doch stets ohne Erfolg [3, 33]. Es werden erheblich höhere homologe Temperaturen benötigt als bei anderen nanokristallinen Keramikpulvern, um eine äquivalente Dichte zu erreichen [34]. Und dennoch liegen die bei 1600 - 1700 °C erreichten Dichten meist nicht über 90 %TD [33, 34].

MISHRA ET AL. [34] vermuten, daß die Schwierigkeiten beim Sintern von γ -Al₂O₃ durch die $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung verursacht werden. Diese Umwandlung ist normalerweise mit einer scharfen Abnahme der Oberfläche und einer Veränderung der Partikelmorphologie verbunden [33]. Bei welcher Temperatur diese Umwandlung abläuft, hängt offenbar stark vom eingesetzten Pulver ab. Die Literaturangaben hierüber schwanken zwischen 1160 °C [25] und 1280 °C [26].

Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, eine höhere Verdichtung bei moderaten Temperaturen zu erzielen. MISHRA [35] beispielsweise kombiniert ein aktivierendes Plasma mit einem mechanisch aufgebrachtten Preßdruck von 29 - 66 MPa. Er benötigt dennoch 1550 °C, um binnen 10 Minuten Proben mit einer Dichte von 96 %TD zu erhalten. In einer anderen Veröffentlichung [34] beschreibt er das Sintern von γ -Al₂O₃

unter hohem Druck (1 GPa). Auf diesem Wege gelingt es ihm, bei nur 950 °C und einer Haltezeit von 10 min Proben auf 99 %TD zu verdichten.

Will man durch druckloses Sintern ähnliche Dichten erreichen, muß das γ - Al_2O_3 mit Sinterkeimen dotiert werden. Als Keime können beispielsweise γ - Al_2O_3 -Partikel dienen. KUMAGAI UND MESSING [36] setzen ein γ - Al_2O_3 -Pulver ($d_{50} \approx 0,1 \mu\text{m}$) in Gehalten von 0,15 - 10 Gew.-% als Sinterkeime ein. Sie ermittelten eine optimale Keimkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{13}$ Keimpartikeln/ cm^3 , was einem Massenanteil γ - Al_2O_3 von 1,5 Gew.-% entsprach. Die so dotierte Probe erreichte bereits bei einer Temperatur von 1200 °C (100 min) eine Dichte von > 98 %TD.

Das Dotieren muß jedoch nicht unbedingt mit γ - Al_2O_3 -Partikeln erfolgen. OZAWA ET AL. [26] untersuchten die Auswirkung verschiedener Fremdionen (jeweils 10 Mol.-%) auf die γ - α -Umwandlung. Die Metallionen wurden durch Imprägnieren mit wäßrigen Nitratlösungen in die γ - Al_2O_3 -Proben eingebracht. Während Chrom und Nickel nur eine geringe Absenkung der Umwandlungstemperatur bewirkten, konnte mit Mangan- und Eisenzugabe der Umwandlungspunkt um 230 bzw. 265 K gesenkt werden. TSAI UND HSIEH [37] dotierten mit verschiedenen festen Metalloxiden. Durch Zugabe von 2 Gew.-% TiO_2 wurde eine Absenkung der Umwandlungstemperatur um ca. 100 K auf 1164 °C erreicht. Ein signifikanter Einfluß auf die Sinterdichte war ebenfalls zu verzeichnen. Während die undotierte Probe nach 4 Stunden bei 1600 °C eine Dichte von 75 %TD zeigte, wurden bei der TiO_2 -dotierten Probe 98 %TD gemessen. Auch die Oxide MgO , SrO und Y_2O_3 wirken als Mineralisatoren für die γ - Al_2O_3 -Bildung. Zudem wirkt MgO sinterbeschleunigend und kornwachstumskontrollierend [27].

Zusammenfassend kann man feststellen, daß mit dem Aluminiumoxid C der Degussa AG ein Pulver vorliegt, das als Modellpulver geeignet ist, um die Übertragbarkeit des Pulverspritzgießens auf nanoskalige Pulver zu demonstrieren. Durch seine geringe Kristallitgröße verbunden mit einer großen spezifischen Oberfläche bietet das Pulver die Voraussetzung dafür, die Grenzen des Verfahrens Pulverspritzgießen ausloten zu können. Die kommerzielle Verfügbarkeit dieses Pulvers ermöglicht es weiterhin, Ansätze im 5 kg-Maßstab zu realisieren, die für eine Bewertung des Formgebungsverfahrens notwendig sind. Dadurch ist es möglich, eine ausreichende Menge Formteile herzustellen, um auch das Entbindern von Formteilen aus nanoskaligem Pulver untersuchen zu können.

Die Verarbeitung des nanoskaligen Al_2O_3 mit keramischen Formgebungsverfahren setzt die Kenntnis der möglichen Verfahren für nanoskalige Pulver voraus. Weiterhin muß die Übertragbarkeit der jeweiligen Technologie von Pulvern im μm -Maßstab auf ein nanoskaliges Pulver betrachtet werden. Das folgende Kapitel befaßt sich daher mit Formgebungsverfahren, die für nanoskalige Pulver Anwendung finden.

2.3 Formgebungsverfahren für nanoskalige keramische Pulver

Die Formgebungsverfahren für nanoskalige Pulver lassen sich anhand ihrer Ausgangsmaterialien in Verfahren, die Pulver, Suspensionen oder plastische Massen als Ausgangsstoff haben, einteilen.

Das Pressen der nanoskaligen Pulver erfolgt zumeist kaltisostatisch [11, 16, 19, 38], seltener uniaxial [7]. Aus den Suspensionen werden Folien [39, 40] bzw. über Schlickerguß [41, 42] oder Elektrophorese [43] einfach geformte Formteile hergestellt.

Recht wenig Veröffentlichungen liegen hingegen zur Extrusion [41, 44] und zum Spritzgießen [45, 46] vor, zwei Verfahren, bei denen hohe Feststoffgehalte in den verarbeiteten plastischen Massen angestrebt werden. Während die mittels Extrusion hergestellten Formteile jedoch verfahrensbedingt auf einfache Geometrien begrenzt sind, ist beim Spritzgießen nahezu jede Geometrie herstellbar. Komplex geformte Bauteile mit Durchbrüchen, Hinterschneidungen und abrupten Querschnittsänderungen sind ohne Grünbearbeitung nur mit diesem Verfahren zu fertigen. Durch die Kombination des Formgebungsverfahrens Spritzgießen mit nanoskaligen Pulvern ergeben sich nun Möglichkeiten, die Bauteilquerschnitte weiter zu verringern, ohne die Bauteilfestigkeit zu gefährden. So sind feinste Wandstärken, bis hin zum keramischen Mikrospritzguß denkbar, wo Strukturen von 10 - 100 µm hergestellt werden könnten.

Veröffentlichungen zum Spritzgießen nanoskaliger keramischer Pulver stammen von SONG UND EVANS [45, 46]. Sie verarbeiten ein ZrO_2 -Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 70 nm und einer spezifischen Oberfläche von $22 \text{ m}^2/\text{g}$, verwenden das Pulver jedoch nicht in Originalform, sondern stellen daraus ein Sprühgranulat mit Körnern von 10 - 70 µm her. Das Einarbeiten der groben Sprühgranulatkörner in den Spritzgußbinder gleicht eher dem Eincompoundieren eines µm-Pulvers. Es bleibt daher weiterhin offen, ob es möglich ist, ein nanoskaliges Pulver ohne Vorbehandlung zu compoundieren und spritzgießtechnisch zu verarbeiten.

Der Nachweis, daß nanoskalige keramische Pulver durch Spritzgießen verarbeitbar sind, erfordert ein kostengünstiges Pulver, das neben einer geringen Partikelgröße über eine große spezifische Oberfläche verfügt und somit als Modellpulver dienen kann. Im Abschnitt 2.1 wurde festgestellt, daß sich für diesen Zweck das Aluminiumoxid C der Degussa AG besonders gut eignet. Aufbauend auf den im Abschnitt 2.2 beschriebenen Eigenschaften dieses Pulvers sollen daher im folgenden Kapitel die Möglichkeiten für eine Übertragung des Verfahrens „Pulverspritzgießen“ auf nanoskalige Pulver erläutert werden.

2.4 Spritzgießen

Das Spritzgießen ist ein etabliertes Verfahren in der Polymerformgebung. Durch Dispergieren von Metall- und Keramikpulvern in den verarbeiteten Kunststoff wurde versucht, die Festigkeit der Kunststoffe zu erhöhen sowie ihre gute Verarbeitbarkeit mit den mechanischen, thermischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften des Füllstoffes zu kombinieren. Die Entwicklung dieser Methode führte zu einer ständigen Erhöhung des Feststoffgehaltes und schließlich zu einem neuen Verfahren, dem Pulverspritzgießen. Dabei dient der Kunststoff jetzt als Bindephase, die die Formgebung ermöglicht und die Stabilität der Formteile bis zum Sintern bewahrt. Der neue Formgebungsprozeß besteht aus vier grundlegenden Schritten.

??Mischen und Granulieren des Compound, der aus Keramik- oder Metallpulver und dem (meist organischen) Binder und einem Additiv besteht

??Spritzgießen des Compound

??Entfernen des Binders aus dem Formteil (Entbindern)

??Sintern des entbinderten Formteiles

Die Reihenfolge der Prozeßschritte ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

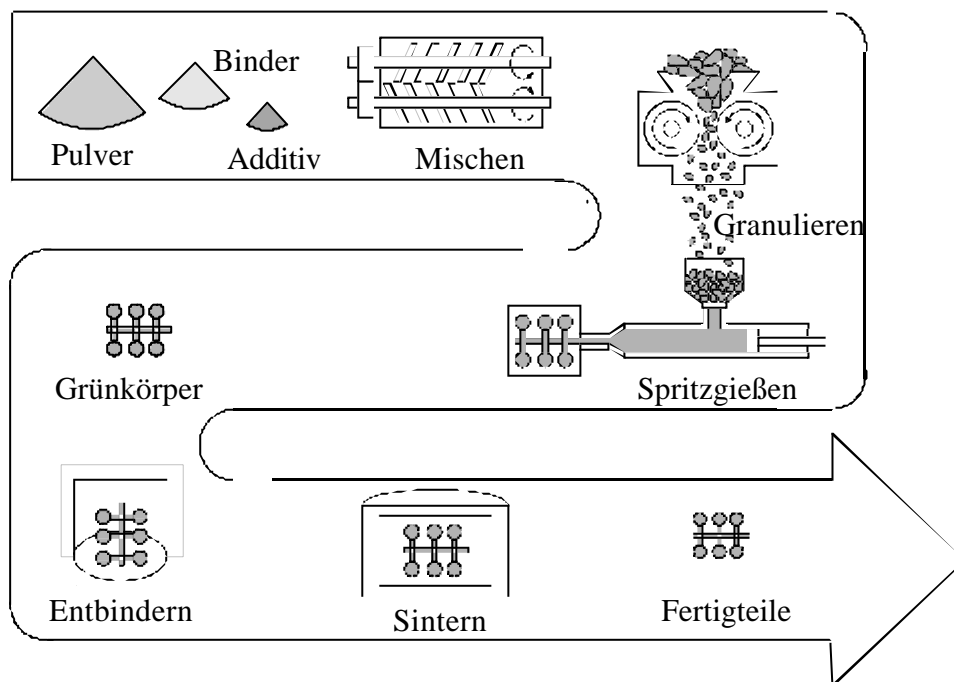


Bild 1: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte beim Pulverspritzgießen

Verarbeitbar sind mit diesem Verfahren Stahl, Hartmetall, Wolfram- und Cobaltlegierungen, Nickelbasislegierungen, Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC und intermetallische Phasen [47, 48]. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der erreichbaren homogenen Pulverpackung, geringen Dichtegradienten im Formteil und vor allem in der Möglichkeit, komplex geformte Bauteile in großen Stückzahlen kostengünstig zu fertigen.

Durch die Möglichkeit, Hinterschneidungen und Durchbrüche in ein Formteil einbringen zu können, und durch die gute Oberfläche kann die Nachbearbeitung auf ein geringes Maß reduziert werden. Dadurch ist das Pulverspritzgießen den herkömmlichen Formgebungsverfahren bei kompliziert gestalteten Formteilen überlegen.

Der erste Anwender des Verfahrens war SCHWARTZWALDER [49], der bereits 1937 Zündkerzenkörper aus Oxidkeramik herstellte. Als Binder verwendete er ein thermoplastisches Harz. Die verwendeten Pulver lagen im μm -Bereich. Auch heute finden sich in der Literatur viele Anwendungsbeispiele für das Spritzgießen feiner Keramikpulver im μm - und sub- μm -Bereich [50], doch es gibt nur wenig Informationen über die Verarbeitung von Pulvern mit Partikelgrößen $<100\text{ nm}$ [45]. Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und ihrer Agglomerationsneigung bereiten diese Pulver Schwierigkeiten beim keramischen Spritzgießen, speziell in bezug auf das Erreichen hoher Feststoffgehalte [46].

Das zentrale Ziel beim Spritzgießen ist das vollständige und fehlerfreie Füllen der Spritzgußform. Der Schlüssel hierzu ist die Rheologie, ein Teilgebiet der Physik, das sich mit der Beschreibung und Erklärung der beim Fließen plastischer Massen unter Einwirkung äußerer Kräfte auftretenden Erscheinungen befaßt. Die wichtigste Kenngröße ist hierbei die Viskosität. Sie wird neben versatzspezifischen Parametern in erster Linie von den einwirkenden Scherraten beeinflusst. Um eine fehlerfreie Formfüllung zu gewährleisten, sollten Spritzgußmassen entweder eine Bingham- oder eine strukturviskose Fließcharakteristik aufweisen [47, 51]. Bingham-Fließen liegt vor, wenn das Material erst zu fließen beginnt, nachdem eine kritische Grenzschubspannung überschritten wird. Nimmt die Viskosität ohne Eintreten einer Fließgrenze kontinuierlich mit anwachsender Scherrate ab, so spricht man von strukturviskosem Fließverhalten. Steigt die Viskosität hingegen mit der Scherrate an, so wird die Substanz als dilatant bezeichnet.

SONG UND EVANS [46] ordnen stabilen Suspensionen ein strukturviskoses Verhalten und agglomerierten Suspensionen ein Bingham-Verhalten zu. Außerdem nimmt nach MOLONEY ET AL. [52] mit steigendem Feststoffgehalt die Strukturviskosität ebenfalls zu.

Doch auch Suspensionen, die im unteren Scherratenbereich strukturviskoses oder NEWTON'sches Fließverhalten aufweisen, können im oberen Scherratenbereich Dilatanz zeigen. BARNES [53] untersuchte empirisch den Umschlagpunkt zum dilatanten Verhalten in Abhängigkeit von der Partikelgröße des dispergierten Pulvers. Er fand heraus, daß die Partikelgröße einen starken Einfluß auf den Umschlagpunkt hat, und zwar ist die von BARNES ermittelte kritische Scherrate umgekehrt proportional zum Quadrat der Partikelgröße

$$\dot{\gamma}_c \sim \frac{1}{d^2} \quad [53] \quad (1)$$

mit: $\dot{\gamma}_c$ kritische Scherrate
 d Partikeldurchmesser

Das bedeutet, daß gröbere Pulver ihren Umschlagpunkt zum dilatanten Verhalten bei niedrigen Scherraten zeigen und feine Pulver bei höheren Scherraten. Feine Pulver neigen folglich weniger zur Dilatanz als grobe. Die Ergebnisse von BARNES wurden durch SONG UND EVANS [46] experimentell bestätigt.

Neben den äußeren Faktoren Zeit, Scherrate und Temperatur sind es aber vor allem der Feststoffgehalt, die Partikelgröße des compoundierten Pulvers und die Grundviskosität des Bindersystems, die die resultierende Viskosität eines Spritzgußversatzes beeinflussen. Bei plastischen Massen steigt, wie verschiedene Modelle (Abschnitt 4.3) zeigen, die Viskosität bei Erhöhung des Feststoffgehaltes exponentiell an [54]. Da die Viskosität eines Spritzgußversatzes zudem mit fallender Partikelgröße stark ansteigt [55], werden beim Eincompoundieren nanoskaliger Pulver in organische Binder sehr schnell hohe Viskositäten erreicht. Hohe Versatzviskositäten führen jedoch zur Einwirkung hoher Drehmomente auf die Compoundieraggregate. Es gibt bei Versätzen aus nanoskaligen Pulvern folglich eine maschinell bedingte Obergrenze für die Compoundviskosität, die auch den Feststoffgehalt auf geringe Werte begrenzt.

Die dritte versatzspezifische Einflußgröße auf die Viskosität ist die Grundviskosität des Binders. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Viskosität des reinen Binders und der Viskosität des gesamten Spritzgußcompounds [54]. Über die Viskosität des Bindersystems gibt es folglich noch Möglichkeiten, die Viskosität des Gesamtsystems herabzusetzen. Um maximale Feststoffgehalte im Compound zu realisieren, muß ein Spritzgußbinder, der ein nanoskaliges Pulver aufnehmen soll, eine sehr geringe Eigenviskosität haben.

Der Schlüssel zur Übertragung der Spritzgußtechnologie auf nanoskalige Pulver liegt somit in der Zusammensetzung des verwendeten Bindersystems.

2.5 Bindersysteme für das Spritzgießen von nanoskaligen Pulvern

Der Binder stellt für den Pulverspritzgießprozeß ein temporäres Hilfsmittel dar, das die Formgebung ermöglicht und die Stabilität der Formteile bis zum Sintern wahrt. Die Anforderungen, die die einzelnen Verfahrensschritte an den Spritzgußbinder stellen, sind sehr verschiedenartig. Die Formgebung verlangt eine niedrige Viskosität bei Spritzgießtemperatur verbunden mit einer guten Festigkeit nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Um Entmischungen im Compound zu vermeiden, muß der Binder das verarbeitete Pulver gut benetzen, er muß aber gleichzeitig chemisch passiv gegenüber dem Pulver sein. Für die Entbinderung ist ein sehr breiter Schmelzbereich ebenso erforderlich wie eine differenzierte Löslichkeit in gebräuchlichen Lösemitteln. Darüber

hinaus sollte ein Spritzgußbinder nicht hygroskopisch und frei von flüchtigen Komponenten sein.

Es ist selbstverständlich, daß ein Binder, bestehend aus nur einer Komponente, diese sehr unterschiedlichen Anforderungen nicht erfüllen kann. Spritzgußbinder sind deshalb generell aus mindestens zwei, häufiger aus 3-5 Komponenten zusammengesetzt [47]. Man spricht hier von multiplen Bindersystemen.

Die Hauptkomponente des Binders bestimmt die Grundviskosität des gesamten Bindersystems und das Temperaturintervall für dessen Verarbeitung. Die weiteren Komponenten dienen der Erhöhung der Festigkeit der spritzgegossenen Formteile, der Verbesserung der Kompatibilität zwischen Pulver und Binder oder der leichteren Entformbarkeit nach dem Spritzgießen.

Das Spritzgießen nanoskaliger Pulver erfordert aufgrund der viskositätssteigernden Wirkung der kleinen Partikel ein Bindersystem mit geringer Eigenviskosität. Die Hauptkomponente dieses Bindersystems muß folglich bei Spritztemperatur eine niedrige Viskosität besitzen. Um zu verdeutlichen, in welchem Bereich die Schmelzviskositäten gebräuchlicher Binderkomponenten liegen, sind in der folgenden Tabelle 2 einige Werte aufgeführt.

Tabelle 2: Schmelzviskositäten häufig eingesetzter Binderkomponenten

| | Substanz | Schmelzviskosität [mPa _s] | Quelle |
|----------|-----------------------|--|--------|
| Polymere | EVA Elvax310 | ? 100000 mPa _s | [56] |
| | EVA Elvax350 | ? 156000 mPa _s | |
| | PE | ? 290000 mPa _s | [57] |
| Wachse | Paraffinwachs 130/135 | 3,12 m Pa _s | [58] |
| | n-Tetracosan | ? 1,99 mPa _s | [59] |
| | n-Octacosan | ? 2,73 mPa _s | |
| | n-Dotriacontan | ? 3,56 mPa _s | |

Die Schmelzviskositäten der exemplarisch ausgewählten drei Polymere liegen zwischen 100 und 300 Pa_s. Die Viskositätswerte für das Paraffinwachs und die aufgeführten n-Alkane liegen bei 3 mPa_s. Zwischen der Schmelzviskosität gebräuchlicher Polymere und Paraffinwachsen liegen folglich fünf Größenordnungen.

Anhand dieses Unterschiedes ist es offensichtlich, daß Bindersysteme, die ein Polymer als Hauptkomponente enthalten, für die Herstellung von Spritzgießversätzen aus sehr feinen Pulvern ungeeignet sind. Der Feststoffgehalt wäre hier prozeßbedingt sehr stark eingeschränkt [45]. Niedrigviskose Substanzen wie Wachs sind hingegen aufgrund

ihrer geringen Schmelzviskosität als Hauptkomponente in Bindern speziell für sehr feine Pulver geeignet.

Wachs-basierte Bindersysteme werden beim Pulverspritzgießen häufig verwendet [47, 60]. Zu den Wachsbindern zählt man alle Binder, die Paraffinwachs, Bienenwachs oder Carnaubawachs (ein Naturwachs, hergestellt aus Blättern einer brasilianischen Palme) als Hauptkomponente enthalten. Sie enthalten gewöhnlich 30 - 70 Vol.-% dieser Hauptkomponente, kombiniert mit 10 - 50 Vol.-% einer polymeren Nebenkompente, auf die später detailliert eingegangen wird. Wachse zeichnen sich durch eine niedrige Schmelztemperatur, ein gutes Benetzungsverhalten, relativ kleine Moleküle und geringe Viskositäten aus. Während die niedrige Viskosität für das Compoundieren von Bedeutung ist, unterstützt die kleine Molekülmasse den Entbinderungsprozess. Ein reiner Wachs-binder würde jedoch aufgrund seines engen Schmelzbereiches zu einem schlechten Formfüllverhalten beim Spritzgießen und zu großen Stabilitätsproblemen beim Entbindern führen. Man setzt den Wachsbindern deshalb noch andere Komponenten zu, um einen Multikomponentenbinder zu erhalten.

Die wichtigsten Nebenkompenten in einem Spritzgußbinder sind die oberflächenaktiven Substanzen, die die Kompatibilität zwischen dem unpolaren Wachs und der polaren Pulveroberfläche herstellen. Sie gewinnen vor allem an Bedeutung, wenn Pulver mit geringer Partikelgröße und entsprechend großer spezifischer Oberfläche verarbeitet werden [47], da die Menge, die benötigt wird, um diese Oberfläche zu bedecken und somit die innere Reibung im Versatz zu verringern, hier sehr groß ist. Sie kann bis zu einem Drittel des gesamten Binders betragen.

Wie diese oberflächenaktiven Substanzen wirken und warum sie an der Oberfläche keramischer Pulver gebunden werden können, soll nachfolgend erläutert werden.

Bei Ionengittern und Gittern aus kovalent verknüpften Raumnetzen sind die in der Oberfläche liegenden Ionen und Atome koordinativ ungesättigt, d.h. sie besitzen „freie Valenzen“ [61]. Die Oberflächenenergie kann durch strukturfremde Atome, Atomgruppen oder Ionen, die relativ fest gebunden werden (Chemisorption) herabgesetzt werden [62]. Die meisten Metall-, Metalloxid-, Carbid- und Nitridoberflächen sind daher unter normalen Bedingungen von Oberflächenoxiden oder -hydroxiden bedeckt. Durch diese Belegung wird der chemische Charakter der Partikel entscheidend beeinflusst. Solche Oberflächen sind mehr oder minder polar und die Oberflächenenergie ist um so geringer, je kleiner die Ladungen auf den positiven und negativen Zentren sind. Wasser wird so an den meisten Metalloxidoberflächen unter Dissoziation und Ausbildung von Hydroxylgruppen chemisorbiert. An die Stelle von doppelt negativ geladenen Oxid-Ionen tritt z.B. die doppelte Zahl einfach geladener Hydroxid-Ionen [62].

Über die Anzahl der auf der Al_2O_3 -Oberfläche etablierten Hydroxylgruppen gibt es sehr unterschiedliche Literaturangaben. PERI [63] erläutert anhand eines Modells die idealisierte Oberfläche eines γ - Al_2O_3 . Die Oberfläche eines „ideal trockenen“ Al_2O_3 ist nur mit Oxidionen bedeckt, wobei sich in der obersten Lage nur halb so viel Ionen befinden wie in der darunterliegenden, die die $\{100\}$ -Ebene des kubisch, dicht gepackten Gitters darstellen soll. Jedes der Oxidionen nimmt in dieser kubisch dichten Packung eine Fläche von etwa $0,08 \text{ nm}^2$ ein, die Aluminiumionen (Al^{3+}) sitzen in allen Zwischenräumen zwischen den Oxidionen (Bild 2a).

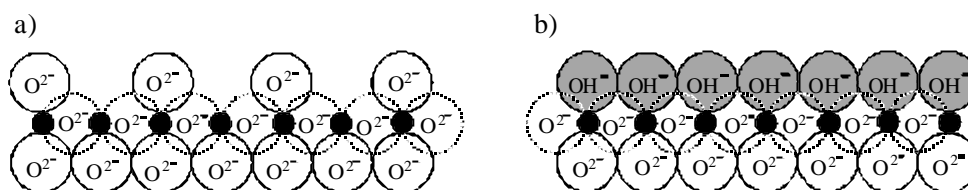


Bild 2: Schematische Darstellung einer idealisierten γ - Al_2O_3 -Oberfläche nach [63]. a) vollständig getrocknete Oberfläche, b) vollständig hydratisierte Oberfläche. Die Hydroxidionen liegen direkt über den Aluminiumionen Al^{3+} .

Eine vollständig hydratisierte Al_2O_3 -Oberfläche zeigt das Bild 2b. Jedes Hydroxidion befindet sich direkt über einem Aluminiumion. Jede dieser Hydroxylgruppen nimmt folglich auch eine Fläche von $0,08 \text{ nm}^2$ ein, was einer Belegung der Al_2O_3 -Oberfläche mit $12,5 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ entspräche.

In der Praxis werden diese idealisierten Bedingungen natürlich nie erreicht. Bei Rehydratationsexperimenten an kristallinem, über eine Sol-Gel-Methode hergestelltem γ - Al_2O_3 fand PERI [64] nach einer einstündigen Evakuierung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Oberflächenbelegung von $6,25 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ bzw. $10,4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Diese Werte stimmen recht gut mit Angaben von BOEHM [61] überein. Der bestimmte die Hydroxilierung von γ - Al_2O_3 mit Hilfe des Isotopenaustausches mit Deuteriumoxid D_2O . Er ermittelte bei einer Evakuierungstemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Oberflächenbelegung von $7,9 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ und bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Evakuierungstemperatur erhielt er einen Wert von $6,2 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$.

Die Polarität der Partikeloberflächen führt in einer unpolaren Bindermatrix zu starken interpartikulären Wechselwirkungen, die die Bildung von Pulverteilchenagglomeraten begünstigen und die Rheologie von Spritzgußmassen ungünstig beeinflussen. Die erforderliche Verträglichkeit zwischen den in bezug auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen Pulveroberflächen und organischen Bindern muß durch eine Oberflächenmodifizierung der Pulveroberfläche herbeigeführt werden.

Die oberflächenaktiven Substanzen, die beim Pulverspritzgießen verwendet werden, sind gewöhnlich niedermolekulare bifunktionelle organische Moleküle, die über eine

funktionelle Gruppe auf der Pulveroberfläche verankert werden und aufgrund ihrer chemischen Struktur im zweiten Molekülteil die Kompatibilität zwischen der unpolaren Bindermatrix und den Teilchen herstellen. Dieser Vorgehensweise liegt eine Modellvorstellung zugrunde, die im Bild 3 skizziert ist.

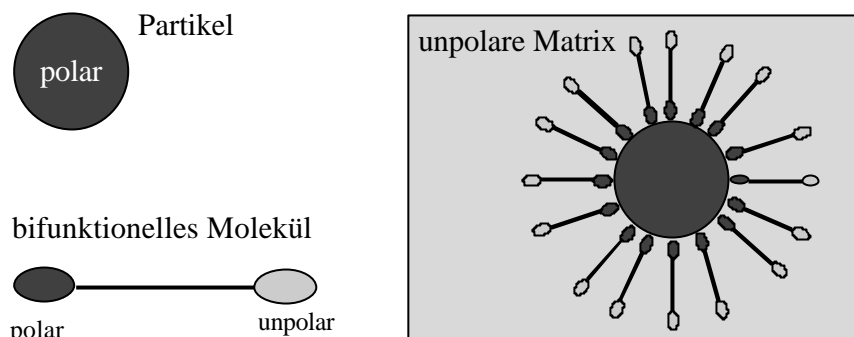


Bild 3: Modellvorstellung zur Oberflächenmodifizierung keramischer Pulver mit bifunktionellen Molekülen zur Herstellung der Kompatibilität zwischen polaren Partikeln und unpolarer Bindermatrix

Die besten Ergebnisse wurden hierbei mit Kettenlängen von C_{12} - C_{22} erreicht [65]. Da sehr feine Pulver nicht nur auf die Konzentration, sondern auch auf die Art des gewählten Oberflächenmodifikators viel empfindlicher reagieren als grobe Pulver [46], sollen nun die für Al_2O_3 gebräuchlichen Oberflächenmodifikatoren und ihre Anbindung an die Pulveroberfläche im Mittelpunkt stehen.

Die am häufigsten eingesetzten Oberflächenmodifikatoren für Al_2O_3 sind Carbonsäuren. GÜTHER UND LIEBICH [66] beschreiben die Modifizierung von Al_2O_3 mit Ölsäure. LENK [65, 67] beruft sich darauf und gibt eine optimale Ölsäuremenge von $2,5 \text{ mg/m}^2$ Al_2O_3 -Oberfläche ($\approx 5,3 \text{ Moleküle/nm}^2$) an, die einer monomolekularen Bedeckung entsprechen soll.

Stearinsäure ist jedoch der für Al_2O_3 in Spritzgußversätzen weitaus am häufigsten eingesetzte Oberflächenmodifikator [52, 68]. Stearinsäure senkt die Grenzflächenenergie der Pulver-Binder-Grenzfläche und verringert bereits in geringen Konzentrationen die Viskosität der Versätze [47, 68]. Beispiele für die Nutzung von Stearinsäure in Spritzgußbindern für Al_2O_3 finden sich beispielsweise bei CHAN [69], GERMAN [47], LIN [70] und MUTSUDDY [71].

Die Wirkungsweise von Carbonsäuren auf der Al_2O_3 -Oberfläche ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Dabei werden zwei Modelle beschrieben, wie die Carbonsäuremoleküle auf der Oberfläche angebunden werden.

Das erste Modell geht von einer Säure-Base-Reaktion aus. Sie führt zur Bildung von Carboxylat-Gruppen, wie im Bild 4 schematisch dargestellt ist.

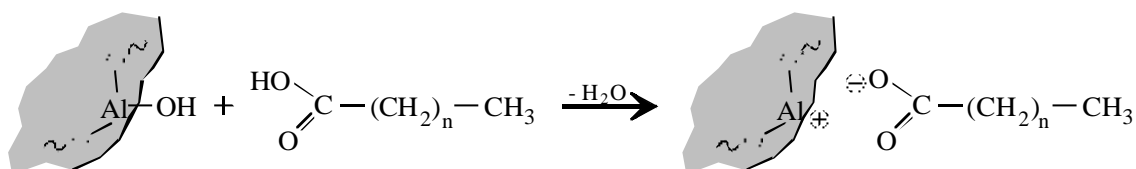


Bild 4: Ankopplung eines Carbonsäuremoleküls an eine Oberflächenhydroxylgruppe des Al_2O_3 unter Bildung einer Carboxylat-Gruppe

Das bei derartigen Reaktionen auftretende chemische Gleichgewicht kann durch Entfernen von Wasser zur Produktseite hin verschoben werden. Der Nachweis der gebildeten Carboxylat-Gruppen kann mittels IR-Spektroskopie erbracht werden [58, 69, 72].

Im zweiten Modell wird neben der Bildung von Carboxylaten auch die Anbindung von Carbonsäuren auf der Al_2O_3 -Oberfläche über eine Esterbindung diskutiert [72, 73, 74]. Die Esterbildung ist im Bild 5 schematisch dargestellt.

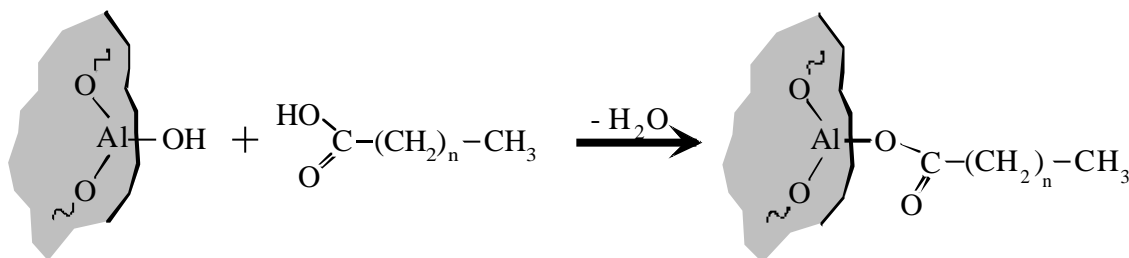


Bild 5: Veresterung eines Carbonsäuremoleküls mit einer Oberflächenhydroxylgruppe des Al_2O_3

Diese Esterbindung ist, ebenso wie das Carboxylat, gegenüber Wasser für gewöhnlich nicht stabil, und die in der Literatur gefundene Stabilität ist nur damit zu erklären, daß aufgrund der stark hydrophobierenden Eigenschaften der Carbonsäuren bei vollständiger Bedeckung der Pulveroberfläche Wassermoleküle nicht mehr bis zur Esterbindung vordringen können und so eine hydrolytische Spaltung nicht erfolgen kann [58].

Für die Belegungsdichte der Al_2O_3 -Oberfläche mit Carbonsäuremolekülen gibt es abweichende Daten in der Literatur. WOLFRUM UND PONJEE [74] geben für den Platzbedarf eines Stearinsäuremoleküls auf einer Al_2O_3 -Oberfläche einen Wert von $0,55 \text{ nm}^2$ an. Das entspricht einer Belegungsdichte von etwa $1,8 \text{ Molekülen/nm}^2$ bzw. $3 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$. Dieser Wert wurde von BECKER [58] bei Sedimentationstests bestätigt. DOROSZKOWSKI [75] hat mit Hilfe von Adsorptionsisothermen den Platzbedarf von Ölsäuremolekülen zu $0,45 \text{ nm}^2$ bestimmt. Das entspricht einer Belegungsdichte von $2,2 \text{ Molekülen/nm}^2$ bzw. $3,7 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$.

Der Oberflächenmodifikator spielt folglich eine zentrale Rolle bei der Zusammensetzung eines Bindersystems für das Pulverspritzgießen, wengleich er aufgrund seines mengenmäßigen Anteils eher zu den Nebenkomponten gezählt werden kann. Für Al_2O_3 werden meist Carbonsäuren als Modifikatoren eingesetzt. Dabei werden Oberflächenbelegungen von etwa 2 Carbonsäuremolekülen/ nm^2 erreicht.

Mit den beiden Komponenten Paraffinwachs und Oberflächenmodifikator (Carbonsäure) erfüllt der Binder bereits einen Teil der Anforderungen, die eingangs dieses Abschnittes angeführt sind. Neben der guten Benetzung des Pulvers ist auch eine geringe Schmelzviskosität gegeben. Die Festigkeit nach dem Abkühlen ist jedoch sehr gering, und auch der Schmelzbereich ist nach wie vor eng. Diese Anforderungen können durch die Zugabe von einer oder mehreren polymeren Komponenten zum Binder erfüllt werden.

Als Polymerkomponenten kommen hauptsächlich Polyethylen und Polypropylen zur Anwendung, aber auch Ethylen-Vinylacetat-Copolymere werden häufig eingesetzt [47].

Wegen ihrer polaren Seitenketten zeigen Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) eine gute Adhäsion zu polaren Pulvern [76]. Sie sind außerdem gut mit Wachsen mischbar und in zahlreichen Lösemitteln bei relativ niedrigen Temperaturen löslich. Durch ihren verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt verleihen sie Spritzgußversätzen eine niedrige Viskosität bei moderaten Temperaturen. Spritzgußversätze, die EVA-Copolymere enthalten, weisen darüber hinaus auch eine höhere Plastizität auf als Versätze mit PE. Ein Grund hierfür sind die Verzweigungen, die durch das Comonomer in die Ethylenketten eingebracht werden und die den möglichen Kristallisationsgrad des PE deutlich herabsetzen [56]. Die Art dieser Verzweigungen soll durch die schematische Darstellung der Struktur eines EVA-Copolymers mit einem Vinylacetat-Gehalt von etwa 25 % im Bild 6 veranschaulicht werden.

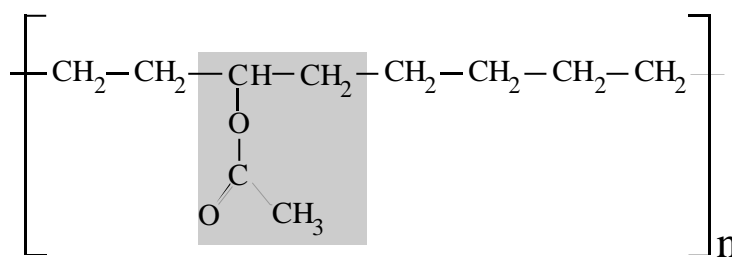


Bild 6: Schematische Darstellung der Struktur eines EVA-Copolymers mit ? 25 % Vinylacetat. Das Vinylacetat-Comonomer ist grau hinterlegt.

Der Vinylacetat-Gehalt bestimmt die Festigkeit und Elastizität eines EVA-Copolymers. Die Grünfestigkeit der spritzgegossenen Formteile wird sowohl durch die Duktilität des EVA-Copolymers als auch durch seine guten Haftungseigenschaften verbessert. Ein Vergleich mit Polypropylen und Polyethylen zeigte weiterhin, daß

Spritzgußversätze mit EVA-Copolymer sich auch durch eine gute Versatzhomogenität ohne Entmischungen und gute Entbinderungseigenschaften auszeichnen [60].

Im Abschnitt 2.4 wurde erläutert, daß die Realisierbarkeit des Spritzgießens nanoskaliger Pulver zunächst von der Zusammensetzung des verwendeten Bindersystems abhängt. Bislange gibt es jedoch keine Erfahrungen auf dem Gebiet der spritzgußtechnischen Verarbeitung nanoskaliger Pulver zu keramischen Formteilen. Es ist deshalb erforderlich, aufbauend auf den Kenntnissen über die Verarbeitung größerer Pulver mögliche Komponenten eines Bindersystems für nanoskalige Pulver auszuwählen. Ein System aus Paraffinwachs, einem EVA-Copolymer und einem geeigneten Oberflächenmodifikator (z.B. Stearinsäure) erfüllt hierbei die Anforderungen am besten, da es eine geringe Schmelzviskosität aufweist, strukturviskos fließt, das Pulver gut benetzt und im abgekühlten Zustand eine ausreichende Festigkeit erwarten läßt.

Ob es jedoch möglich ist, durch Spritzgießen keramische Formteile herzustellen, entscheidet sich erst im nächsten Verfahrensschritt, der sich an die Formgebung anschließt, dem Entbindern. Worin die Schwierigkeiten beim Entbindern bestehen, welche Verfahren es gibt und welche davon für Formteile aus nanoskaligen Pulvern anwendbar sind, wird im nächsten Kapitel dargestellt.

2.6 Entbindern

2.6.1 Überblick über die Entbinderungsverfahren

Das Entbindern ist der kritischste Verfahrensschritt beim Pulverspritzgießen. Der gesamte Binder muß aus dem Formteil entfernt werden, ohne daß es zur Deformation des Formteils oder zur Schädigung des Gefüges kommt.

Die wichtigen Entbinderungsverfahren lassen sich in drei Gruppen einteilen: thermische Verfahren, Extraktionsverfahren und katalytische Verfahren. Sie sind im Bild 7 aufgeführt.

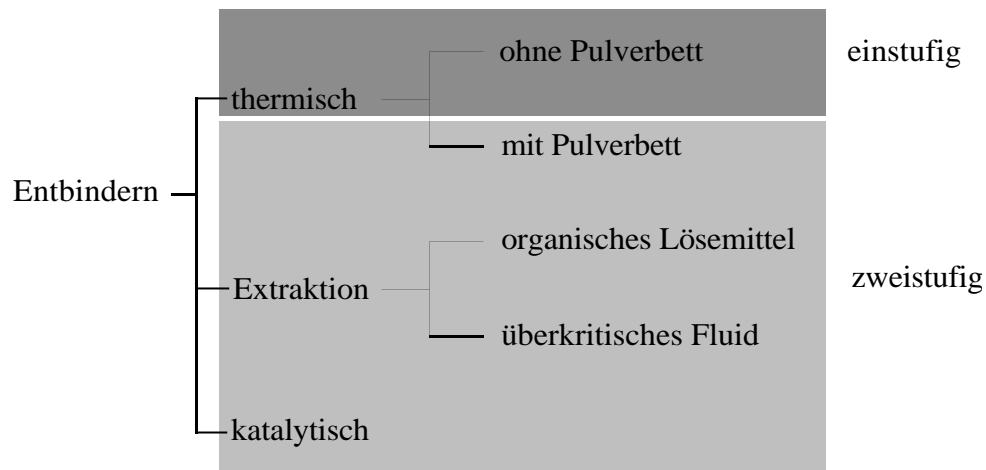


Bild 7: Entbinderungsverfahren für spritzgegossene Formteile

Zu den thermischen Entbinderungsverfahren gehören die Verfahren, die ohne Pulverbett arbeiten und die Verfahren, die die Kapillarwirkung eines Pulverbetts ausnutzen. Zu den Extraktionsverfahren zählt man die Verfahren, bei denen mit einem organischen Lösemittel gearbeitet wird, und Verfahren, bei denen ein überkritisches Fluid als Extraktionsmittel verwendet wird. Beim katalytischen Entbindern schließlich wird der Binder unterhalb seines Schmelzpunktes zersetzt.

Außerdem unterteilt man die aufgeführten Verfahren noch in einstufige und zweistufige Entbinderungsprozesse. Einstufig ist lediglich das rein thermische Entbindern ohne Pulverbett. Die übrigen, zweistufigen Verfahren zeichnen sich alle dadurch aus, daß in einem ersten Schritt ein Teil des Binders entfernt wird, wodurch offene Poren entstehen. Im zweiten (thermischen) Schritt wird dann der restliche Binder aus dem Formteil entfernt.

2.6.2 Thermisches Entbindern

Das thermische Entbindern ohne Pulverbett ist die meistgenutzte Technik des Entbinderns spritzgegossener Formteile [77]. Das Verfahren beruht auf dem Verdampfen, der Oxidation bzw. dem Cracken der Binderbestandteile und ist für alle polymer- oder wachsbasierten Bindersysteme anwendbar. Charakteristisch für dieses Verfahren sind sehr kleine Aufheizraten und, dadurch verursacht, lange Zykluszeiten. SHAW [78] gibt für Zylinder aus Al_2O_3 ($d_{50} \approx 7 \mu\text{m}$) die kritische Aufheizrate, oberhalb derer es zu Defekten im Formteil kommt, in Abhängigkeit von der Bauteildicke an. Für einen Bauteilradius von 1,0 mm ergibt sich eine kritische Aufheizrate von 9 K/min. Bis zum Erreichen einer Endtemperatur von 500 °C würden folglich 56 Stunden vergehen. Bei einem nur geringfügig größeren Bauteilradius von 1,25 mm verringert sich die maximal mögliche Aufheizrate bereits auf 5 K/h, und die Zeit bis zum Erreichen der Endtemperatur von 500 °C verlängert sich auf nahezu 100 Stunden.

Werden Formteile aus sehr feinen Pulvern auf diesem Wege entbindert, entstehen noch deutlich mehr Defekte als bei gröberen Pulvern [79]. Die Gründe für dieses Phänomen gibt EVANS [80] wie folgt an:

??feine Pulver üben einen katalytischen Effekt auf die thermische Zersetzung des Binders aus, der dazu führt, daß das Entbindern zu schnell abläuft

??die an den feinen Partikeln adsorbierte, unbewegliche Modifikatorschicht behindert die Diffusion der Zersetzungsprodukte aus dem Formteil heraus

??bedingt durch die große Oberfläche adsorbieren feine Pulver während der Herstellung und Lagerung viel Wasser; die Abgabe des Wassers während des Aufheizens wird ebenfalls durch die fest adsorbierte Modifikatorschicht behindert

Hinzu kommt, daß die Größe der im Pulver-Binder-Verbund verfügbaren Poren ebenfalls von der Partikelgröße abhängt. GERMAN [81] gibt eine Näherungsformel für den mittleren Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Porosität an:

$$d_p = 0,612 \cdot \frac{d}{\phi} \quad (2)$$

mit: d_p mittlerer Porendurchmesser
 ϕ Porosität ($\phi = 1 - \rho$)
 ρ Feststoffgehalt
 d mittlerer Partikeldurchmesser

Für einen Feststoffgehalt von 50 Vol.-% ($\rho = 0,5$) und eine Kristallitgröße von 13 nm erhält man danach einen mittleren Porendurchmesser von 4 nm. Wenn man bedenkt, daß ein Molekül eines Paraffinwachses mit einem Schmelzpunkt von 54 °C bereits eine Länge von 3,3 nm aufweist, wird klar, welches großes Hindernis diese feinen Poren für das Entweichen des Binders darstellen.

Beim thermischen Entbindern entweicht der Binder durch Verdampfen oder Cracken. Der Prozeß muß jedoch so geführt werden, daß nur der Binder verdampft, der sich direkt an der Bauteiloberfläche befindet. Das Verdampfen des Binders, der sich im Probeninneren befindet, hätte die Zerstörung des Bauteils zur Folge. Die Temperaturführung beim Entbindern muß folglich so gewählt werden, daß von außen nach innen offene Poren entstehen, durch die geschmolzene, aber unzersetzte Bindermoleküle an die Probenoberfläche diffundieren können, um dort zu verdampfen oder zu cracken. Die möglichen Aufheizraten sind folglich bei feinen Pulvern, bei denen die entstehenden Porenkanäle sehr fein sind, extrem klein, da die Diffusion der Bindermoleküle an die Oberfläche behindert wird.

Ein derartiger Entbinderungszyklus ist in [45] beschrieben. Proben aus einem ZrO_2 ($d_{50} = 70$ nm) wurden binnen drei Stunden auf 90 °C aufgeheizt, um den Binder aufzuschmelzen. Danach wurde mit 2 K/h weiter aufgeheizt, so daß die Endtemperatur von 480 °C nach 195 Stunden (\approx 8 Tage !) erreicht war. Die Entbinderungsrate läßt sich aus dem Bauteilquerschnitt wie folgt errechnen.

$$\bar{m} = \frac{L}{t_{\text{ges}}} \quad (3)$$

mit: \bar{m} Entbinderungsrate (in mm/h)
 L halbe Bauteildicke
 t_{ges} Entbinderungsdauer (in h)

Für die betrachteten ZrO₂-Probestäbe (6 mm dick) ergibt sich eine Entbinderungsrate von 0,0152 mm/h.

Aufgrund der langen Zykluszeiten, verbunden mit hohen Energiekosten kann eine solche Verfahrensweise nicht als wirtschaftlich betrachtet werden. Das einstufige thermische Entbindern ist folglich für das Entbindern von spritzgegossenen Formteilen aus nanoskaligem Pulver nicht geeignet.

Die Wirtschaftlichkeit des thermischen Entbinderns wäre gegeben, wenn über einen vorgeschalteten Verfahrensschritt ein großer Teil des Binders schnell und schonend entfernt werden könnte. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Verwendung eines Pulverbetts, dessen Kapillarwirkung die Binderdiffusion unterstützt, was zu deutlich reduzierten Zykluszeiten führt [77, 82]. Geeignet ist dieses Verfahren, da es eine niedrige Binderviskosität voraussetzt, für wachsbasierte Bindersysteme.

Die Kinetik des Pulverbettentbinderns wird vor allem von den Partikelgrößen des spritzgegossenen Formkörpers und des Einbettpulvers beeinflusst. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$t \sim \frac{d_E}{d(d + d_E)} \quad [81] \quad (4)$$

mit: t Extraktionsdauer
 d_E Partikelgröße des Einbettpulvers
 d Partikelgröße im Formteil

Anhand der Gleichung (4) wird deutlich, daß das Entbindern im Pulverbett nur dann zu kurzen Entbinderungszeiten führt, wenn die Partikelgrößendifferenz zwischen Versatz-Pulver und Einbettpulver groß ist. Entbindert man ein Formteil aus einem Versatz mit einem μm -Pulver, wird man mit einem Einbettpulver < 100 nm gute Erfolge erzielen können. Liegt jedoch das Pulver, aus dem das Formteil besteht, selbst im Bereich < 50 nm, so wird es nahezu unmöglich sein, ein um eine Größenordnung feineres, beherrschbares Einbettpulver zu finden.

Auch das thermische Entbindern im Pulverbett ist folglich für spritzgegossene Formteile aus nanoskaligen Pulvern nicht geeignet.

2.6.3 Katalytisches Entbindern

Das katalytische Entbindern wird für ein Bindersystem auf Polyacetal-Basis angewendet. Die Grundlage des Verfahrens ist die Möglichkeit, Polyacetale unter Einwirkung einer Säure oder einer Base vollständig depolymerisieren zu können. Die spritzgegossenen Formkörper werden in einer Stickstoffatmosphäre bei 110 °C hochkonzentrierter Salpetersäure (oder auch Oxalsäure [83] bzw. HCl [84]) ausgesetzt, die einen Abbau des Polyacetals zu Formaldehyd bewirkt [85]. Es bildet sich eine Entbinderungsfront aus, die kontinuierlich mit 1 - 4 mm/h (je nach Partikelgröße) in das Bauteil eindringt [86]. Durch den Abbau des Polymers unterhalb seines Erweichungspunktes wird die Deformation der Formkörper minimiert.

Das Bindersystem, für welches das katalytische Entbindern konzipiert wurde, weist nach Aussage von BLÖMACHER UND WEINAND [85] eine Viskosität auf, die deutlich über der Viskosität üblicher Polymerbindersysteme auf PE-Basis liegt. Im Abschnitt 2.4 wurde beschrieben, daß die Viskosität eines Versatzes bei fallender Partikelgröße stark ansteigt [55] und ein Binder, der hohe Feststoffgehalte eines nanoskaligen Pulvers aufnehmen soll, eine niedrige Grundviskosität haben sollte. Das Polyacetalssystem ist aufgrund seiner hohen Viskosität folglich nicht für das Eincompoundieren hoher Gehalte eines nanoskaligen Pulvers geeignet.

2.6.4 Extraktion mit organischen Lösemitteln

Bei der Extraktion mit organischen Lösemitteln werden die spritzgegossenen Formkörper in einer ersten Stufe in ein Lösemittel getaucht. Die Hauptkomponente des Binders wird herausgelöst, und es entsteht eine poröse Struktur, durch die der (unlösliche) Restbinder in einer anschließenden thermischen Stufe entweichen kann.

Die Extraktion der löslichen Binderhauptkomponente aus dem Formkörper kann als eine Kombination zweier aufeinanderfolgender Schritte angesehen werden [87]. Im ersten Schritt dringt das Lösemittel in die Binderphase ein und löst die löslichen Bestandteile an. Im zweiten Schritt diffundieren die gelösten Binderbestandteile aus dem Formteil heraus und schaffen offene Poren. Wenn die Diffusion des gelösten Binders schneller ist als das Eindringen des Lösemittels, diffundiert der Binder nach dem Lösen ungehindert aus dem Formteil heraus. Es bildet sich dadurch eine scharfe Grenzfläche zwischen Kern und entbindertem Rand aus, während die Binderkonzentration im gesamten Randbereich gering ist. Im entgegengesetzten Fall, wenn das Eindringen des Lösemittels in die Binderphase schneller ist als der Abtransport des gelösten Binders, wird sich ein sanfter Konzentrationsübergang vom Kernbereich zum Rand hin ergeben. Dringt das Lösemittel jedoch zu schnell in die Binderphase ein, kommt es zum Quellen des Binders. Die daraus resultierende Volumenzunahme kann zur Zerstörung des Bauteils führen.

Untersuchungen an einem wachsbasierten Bindersystem [87] ergaben, daß der zweite Fall den Extraktionsprozeß dominiert, die Diffusion des gelösten Binders folglich der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist.

Wenn die Extraktion durch die Interdiffusion von Binder und Lösemittel bestimmt wird, läßt sich der Extraktionsprozeß anhand der Gleichungen für Diffusionsprozesse beschreiben. KIM [88] gibt hierfür eine Gleichung an, deren Herleitung bei CRANK [89] zu finden ist. Er betrachtet die extrahierbaren Komponenten eines Bindersystems. Der nach einer Zeit t extrahierte Anteil dieser Komponenten, läßt sich nach der folgenden Gleichung berechnen.

$$m \sim \sqrt{\frac{D \cdot t}{L^2}} \quad [88] \quad (5)$$

mit: m extrahierter Anteil der extrahierbaren Binderkomponente(n)
 D Interdiffusionskoeffizient
 t Extraktionszeit
 L $h/2$
 h Dicke des extrahierten Formkörpers

Die Menge des extrahierten Binders ist folglich umgekehrt proportional zur halben Formteildicke L .

Für ein gegebenes System aus Binder und Lösemittel wird der Interdiffusionskoeffizient D als konstant angenommen. Die Bauteildicke h sei ebenfalls konstant. In diesem Fall läßt sich aus der Gleichung (5) eine Verknüpfung von extrahiertem Binderanteil und Extraktionsdauer der Form

$$m \sim \sqrt{t} \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ? \quad ?$$

ableiten. Eine grafische Darstellung des extrahierten Binderanteils über \sqrt{t} müßte folglich eine Gerade ergeben.

Die benötigte Extraktionsdauer für ein Bauteil erhöht sich, wie beim thermischen Entbindern bereits beschrieben, mit seiner Dicke. Die Partikelgröße und damit verbunden die Porengröße beeinflussen die Extraktionsdauer in der Weise, daß kleine Partikel kleine Poren und lange Extraktionszeiten zur Folge haben [90].

Neben der Zeit ist es vor allem die Temperatur, die diffusionskontrollierte Prozesse beeinflußt. Aus der Literatur [91] ist die folgende Gleichung (7) zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bekannt.

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \pi \eta_L r_m} \quad [91] \quad (7)$$

mit: D Diffusionskoeffizient
 k Boltzmannkonstante

| | |
|----------|---------------------------------------|
| T | Temperatur (in K) |
| η_L | Viskosität des Lösemittels |
| r_m | Molekularradius der gelösten Substanz |

Da es sich beim Molekularradius für ein gegebenes System Lösemittel-Binder um eine konstante Größe handelt, läßt sich die Gleichung zu folgender Beziehung vereinfachen:

$$D \sim \frac{T}{\eta_L} \quad (8)$$

Der Diffusionskoeffizient ist dem Quotienten aus der Temperatur eines Lösemittels und seiner Viskosität bei dieser Temperatur proportional. Eine hohe Lösemitteltemperatur führt demzufolge zu einer hohen Extraktionsrate. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkte des Lösemittels läuft die Extraktion jedoch über den Lösemitteldampf. In diesem Fall ist die Extraktionsrate sehr gering [92].

Angewendet wird die Extraktion mit organischen Lösemitteln speziell für wachsbasierte Spritzgußbindersysteme. TSAI [87] und HWANG [93] setzen sie beispielsweise für Binder aus Paraffinwachs, Polypropylen und Stearinsäure ein. Sie extrahieren die Proben in n-Hexan, n-Heptan und n-Octan unter Ausnutzung der Löslichkeitsparameter [94, 95], die dem des Wachses sehr ähnlich sind. KIM ET AL. [88] nutzen einen Binder aus Paraffinwachs, PE-Wachs und Stearinsäure und n-Butanol als Lösemittel.

Die von LIN UND GERMAN [92] beschriebene Extraktion in einem kondensierenden Lösemittel kombiniert die Vorteile des Entbinderns im flüssigen Lösemittel und im Dampf, so vor allem die relativ hohen Extraktionsraten, die geringen Verfahrenskosten und die schonende Behandlung der Bauteile durch Vermeidung von Sättigungseffekten an der Bauteiloberfläche und daraus resultierendes Quellen.

Ein mehrkomponentiger Binder mit löslichen und unlöslichen Bestandteilen wird hierbei mit einem Lösemittel kombiniert, das einen weiten Verdampfungsbereich aufweist, innerhalb dessen zudem die Schmelztemperatur der löslichen Binderkomponente(n) liegt. Mit dem Verdampfungsbereich ist hierbei die Temperaturspanne von 0°C bis zum Verdampfungspunkt des Lösemittels gemeint. Für das Löslichkeitsverhalten einzelner Komponenten im Lösemittel lassen sich ebenso wie beim flüssigen Lösemittel die Löslichkeitsparameter heranziehen.

Die Proben werden bei diesem Verfahren auf einem porösen Träger in ein temperiertes Lösemittelbad gelegt, allerdings so, daß sie vom Lösemittel nicht direkt umspült werden. Das aus dem Bad verdampfende (reine) Lösemittel kondensiert auf der Bauteiloberfläche, nimmt gelösten Binder auf und wird vom porösen Substrat aufge-

sogen. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Interdiffusion des Binders im Lösemittel, was der oben beschriebenen Flüssigextraktion entspricht [92].

Neben der Temperatur gibt es bei der Extraktion im kondensierenden Lösemittel noch eine Größe, die die Extraktionsrate maßgeblich beeinflusst: der Dampfdruck. Er ist sowohl von der Temperatur als auch von der Molaren Masse des verwendeten Lösemittels abhängig. Während des Extraktionsprozesses bestimmt er die zur Aufnahme des Binders auf der Formteiloberfläche verfügbare „reine“ Lösemittelmenge und ist damit verantwortlich für die Geschwindigkeit, mit der die Extraktion fortschreitet.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es sich bei der Extraktion mit flüssigen oder kondensierenden organischen Lösemitteln um zwei Verfahren handelt, die aufgrund ihrer kurzen Prozeßzeiten auch für Formteile aus nanoskaligen Pulvern attraktiv sind. Gerade für wachsbasierte Binder, die durch ihre rheologischen Eigenschaften für das Spritzgießen nanoskaliger Pulver geeignet sind, sind diese Extraktionsverfahren prädestiniert. Mit den *n*-Alkanen Hexan, Heptan und Octan [87, 93] sind zudem drei Lösemittel gegeben, die hervorragende Löseeigenschaften für Paraffinwax aufweisen.

2.6.5 Extraktion mit überkritischem CO₂

Der Begriff „überkritisches CO₂“ soll zunächst anhand des *p*(*T*)-Zustandsdiagramms des CO₂ im Bild 8 erläutert werden.

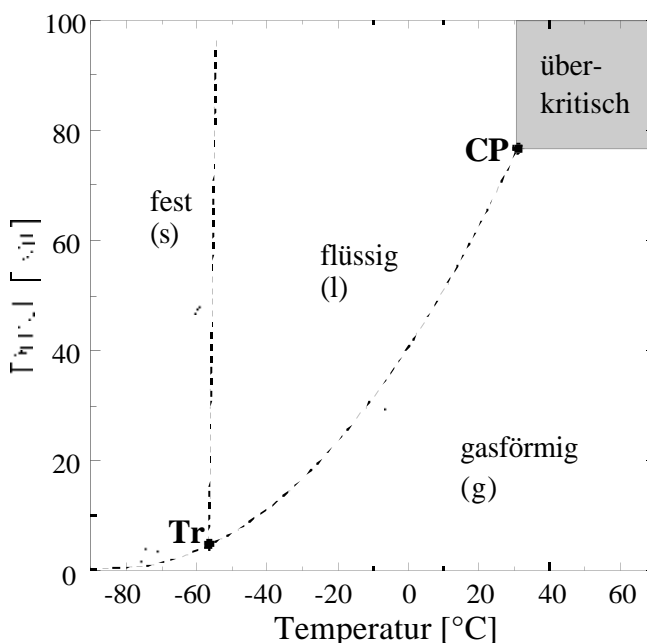


Bild 8: *p*(*T*)-Zustandsdiagramm des CO₂ (*Tr* = Tripelpunkt, *CP* = kritischer Punkt)

Im $p(T)$ -Zustandsdiagramm des CO_2 in Bild 8 sind die Druck- und Temperaturbereiche dargestellt, in denen die feste, die flüssige und die gasförmige Phase existieren. Die Linien, welche die Bereiche des Phasendiagramms voneinander abgrenzen, heißen Phasengrenzen. Hier liegen zwei Phasen in einem dynamischen Gleichgewicht vor. Am Tripelpunkt (T_r) treffen sich die drei Phasengrenzen. Im Temperaturbereich oberhalb des Tripelpunktes ist es möglich, ein Gas durch Druckerhöhung zu verflüssigen (Überschreiten der lg -Phasengrenze). Oberhalb einer bestimmten Temperatur zeigt das Gas keine Tendenz mehr, in den flüssigen Zustand überzugehen [91]. Diese höchste Temperatur, bei der man ein Gas noch verflüssigen kann, nennt man kritische Temperatur (beim CO_2 $31,1\text{ °C}$). Der Druck, durch den die Verflüssigung bei der kritischen Temperatur bewirkt wird, ist der kritische Druck (beim CO_2 $73,8\text{ bar}$). Ein Gas, das eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur und einen Druck über dem kritischen Druck aufweist, nennt man überkritisch (engl. supercritical).

Erste Anwendungsvorschläge, verdichtete Gase als Hilfsmittel zur Stofftrennung zu nutzen, finden sich bereits um 1940 in der amerikanischen Patentliteratur. Dort wird eine Methode zur Trennung "höhermolekularer Mischungen" angegeben [96]. Den eigentlichen Durchbruch der neuen Extraktionsmethode brachten die umfangreichen Arbeiten von ZOSEL in den 60er Jahren. Ihm gelang es, ein Gemisch aus hochsiedenden α -Olefinen (C_{14} - C_{20}) mit Ethan zu fraktionieren [97]. Mit Propan als kritischer Phase extrahierte er in einer kontinuierlich betriebenen Anlage Rückstände aus der Erdöldestillation, vor allem, um sie von Vanadin zu befreien [97].

Verdichtete Gase haben, ähnlich den flüssigen organischen Lösemitteln, die Fähigkeit, schwerflüchtige Stoffe bei relativ niedrigen Temperaturen aufzulösen [98]. Darüber hinaus weisen sie weitere positive Eigenschaften auf, die ihre Verwendung gegenüber den herkömmlichen Lösemitteln interessant erscheinen lassen. Obwohl sie eine im Vergleich zu Flüssigkeiten nur geringfügig geringere Dichte aufweisen, entspricht die dynamische Viskosität komprimierter Gase eher dem Wert des normalen gasförmigen Zustandes. Aufgrund der gasähnlichen Viskosität und der nicht vorhandenen Oberflächenspannung [99] sind überkritische Fluide in der Lage, in feinste Poren einzudringen. Der Diffusionskoeffizient eines verdichteten Gases ist in der Nähe des kritischen Punktes um mehr als das Zehnfache höher als der einer Flüssigkeit [100].

Dichte und Viskosität eines komprimierten Gases sind natürlich druck- und temperaturabhängig. Mit steigendem Druck nähert sich dabei die Viskosität des Gases langsamer als die Dichte den entsprechenden Werten eines flüssigen Lösemittels. Eine Temperatursteigerung führt, im Gegensatz zu einem "normalen" Gas, bei Flüssigkeiten und verdichteten Gasen zur Abnahme der Viskosität [100]. Verdichtete Gase können also

prinzipiell besser als die klassischen Lösemittel in das zu extrahierende Trägermaterial eindringen und die löslichen Bestandteile aufnehmen und weitertransportieren.

CO₂ ist das wichtigste Gas in der technischen Nutzung der Extraktion. Die Verwendung von CO₂ als Lösemittel ist mit folgenden Vorteilen verbunden:

- ??nicht toxisch, physiologisch unbedenklich
- ??nicht brennbar oder explosiv
- ??kein Anfall von Abwasser oder Abluft bzw. von verbrauchten Lösemitteln
- ??steht in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung

Eine Aussage über die makroskopische Polarität des CO₂ liefert die Dielektrizitätskonstante (DK), die bei CO₂ ebenso wie die Dichte mit dem Druck ansteigt (vgl. Bild 9). Diese Abhängigkeit, die bei Feststoffen und Flüssigkeiten nicht beobachtet wird, hat ihre Ursache in der Kompressibilität des Fluids [101].

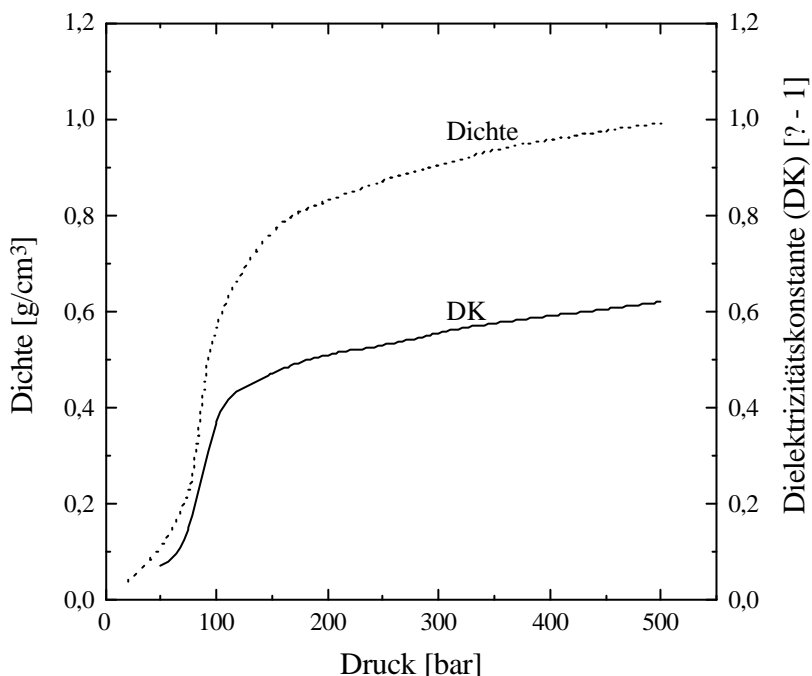


Bild 9: Druckabhängigkeit von Dichte und Dielektrizitätskonstante (DK) des Kohlendioxids bei 40 °C [102]

Selbst bei sehr hohen überkritischen Dichten werden jedoch Werte um 1,7 nicht überschritten [100]. Gemessen an seiner DK ist CO₂ damit noch etwas weniger polar als unpolare flüssige Lösemittel wie n-Hexan (DK_{20°C} = 1,88 [103]) oder Cyclohexan (DK_{20°C} = 2,02 [104]). Aufgrund der unpolaren Eigenschaften von überkritischem CO₂ gilt generell, daß bei abnehmender Polarität einer Verbindung ihre Löslichkeit zunimmt. Leicht extrahierbar im Druckbereich bis 300 bar sind nach STAHL ET AL. [100] lipophile Stoffe bis zu einer Molmasse von 300-400 g/mol, z.B. Paraffine, Olefine, Ester. Die Einführung polarer funktioneller Gruppen, z.B. -OH, -COOH, erschwert die Extrahierbarkeit oder macht sie bei größeren Molekülmassen sogar unmöglich. Polymere sind nicht extrahierbar. Diese Selektivität bezüglich der Molmassen

ermöglicht, während des Extraktionsschrittes nur die kurzkettigen Komponenten eines Spritzgußbinders (z.B. Paraffine) zu extrahieren, während die polymeren Komponenten im Formteil verbleiben. Sie gewährleisten eine ausreichende Festigkeit der Formteile bis zum Sintern.

Die beschriebenen Vorteile der Extraktion mit überkritischem CO_2 werden seit etwa 1985 von verschiedenen Arbeitsgruppen in Japan [105, 106, 107, 108, 109, 110] und den USA [111] genutzt, um heißgegossene und spritzgegossene Formkörper zu entbindern. Wesentlich neuere Veröffentlichungen liegen von einer französischen Arbeitsgruppe um BAUMARD vor. Sie beschreiben die Extraktion von extrudierten Zylindern ($\varnothing 6,1 \times 60 \text{ mm}$) aus einem sub- μm - Al_2O_3 [112]. Die Binderhauptkomponente, ein Paraffinwachs, wird bei 52 - 114 °C und Drücken von 20 MPa und 28 MPa extrahiert, wobei die besten Resultate bei der Kombination 52 °C/280 MPa ($\rho 0,85 \text{ g/cm}^3$) erzielt wurden.

Die Partikelgrößen der verarbeiteten Pulver lagen im sub- μm - und μm -Bereich. Erfahrungen mit nanoskaligen Partikeln liegen bislang nicht vor. Die Vorgehensweise bei der Extraktion ist jedoch unabhängig von der Partikelgröße. Zudem ähneln die verwendeten Bindersysteme den für nanoskalige Pulver geeigneten Systemen. Die publizierten Daten stellen folglich eine gute Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten eigenen Arbeiten mit einem nanoskaligen Al_2O_3 dar.

Der Kenntnisstand zeigt, daß von den gebräuchlichen Entbinderungsverfahren nur die Extraktion in flüssigen oder kondensierenden organischen Lösemitteln und mit überkritischen Fluiden, speziell mit CO_2 , für spritzgegossene Formteile aus nanoskaligem Al_2O_3 anwendbar sind. Sowohl überkritisches CO_2 als auch unpolare organische Lösemittel wie Hexan, Heptan und Octan besitzen ein gutes Lösevermögen für unpolare kurzkettige Substanzen wie Paraffinwachs. Die Kombination der drei Extraktionsverfahren mit einem wachsbasierten Spritzgußbindersystem verspricht folglich die besten Resultate. Als Nebenkomponeenten sollte dieses wachsbasierte System ein EVA-Copolymer und einen geeigneten Oberflächenmodifikator (z.B. Stearinsäure) enthalten, um eine gute Benetzung des polaren keramischen Pulvers und eine gute Festigkeit der Bauteile nach dem Abkühlen zu erreichen. Aufbauend auf diesen Kenntnissen sollte es möglich sein, das ausgewählte Modellpulver (Aluminiumoxid C) spritzzugießen und die hergestellten Formteile zu entbindern, um somit die Realisierbarkeit des Spritzgießens nanoskaliger keramischer Pulver nachzuweisen.

2.7 Zielsetzung und Arbeitsplan

Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften, wie z.B. geringe Sintertemperaturen, hohe Sintergeschwindigkeiten und gute mechanische Bauteileigenschaften, wächst das Interesse an nanoskaligen keramischen Pulvern und ihrer Verarbeitung stetig. Damit steigt auch die Attraktivität des Spritzgießens als Formgebungsverfahren für komplexe Formteile aus nanoskaligem Pulver. Während es aber zahlreiche Arbeiten zum Spritzgießen keramischer Pulver im μm - und $\text{sub-}\mu\text{m}$ -Bereich gibt, liegen bislang keine Angaben über das Spritzgießen, Entbindern und Sintern von Formteilen aus einem nanoskaligen Pulver vor.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits erläutert, daß ein Binder für das Spritzgießen nanoskaliger Pulver eine niedrigviskose Hauptkomponente wie z.B. Wachs enthalten sollte. Als polymere Nebenkomponekte bietet sich ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) an, und zwar aufgrund seiner Elastizität und der guten Adhäsion zum Pulver. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Extraktion in flüssigen und kondensierenden organischen Lösemitteln und in überkritischem CO_2 geeignete Verfahren sind, um die spritzgegossenen Formteile zu entbindern.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf dieser Grundlage ein Bindersystem zu entwickeln, mit dessen Hilfe gezeigt werden kann, daß es möglich ist, nanoskalige Pulver spritzzugießen. Dieses Bindersystem soll mittels einer geringen Grundviskosität eine möglichst niedrige Versatzviskosität sicherstellen und dadurch hohe Feststoffgehalte ermöglichen. Voraussetzung hierfür ist die Charakterisierung der Oberfläche des ausgewählten Modellpulvers (Aluminiumoxid C, Degussa) und die darauf abgestimmte Wahl eines Oberflächenmodifikators.

Das zweite Ziel dieser Arbeit ist es, die spritzgegossenen Formteile fehlerfrei und möglichst schnell zu entbindern. Das Erreichen dieser Zielsetzung würde weit über den bisherigen Kenntnisstand hinausgehen und völlig neue Perspektiven für die Herstellung komplexer, dünnwandiger keramischer Formteile eröffnen. Aus den verschiedenen zur Wahl stehenden Entbinderungsverfahren und Lösemitteln gilt es dazu, das Geeignetste herauszufinden und mit Hilfe von Kinetikstudien an die Erfordernisse des entwickelten Bindersystems und des feinen Pulvers anzupassen.

Den Abschluß der Arbeiten sollen Untersuchungen zum Sinterverhalten der Proben bilden. Es ist vorgesehen, durch das Einbringen von Keimen die Verdichtung des Aluminiumoxid C zu beschleunigen.

Nachfolgend sind die durchzuführenden Arbeiten in Form eines Flußdiagramms wiedergegeben.

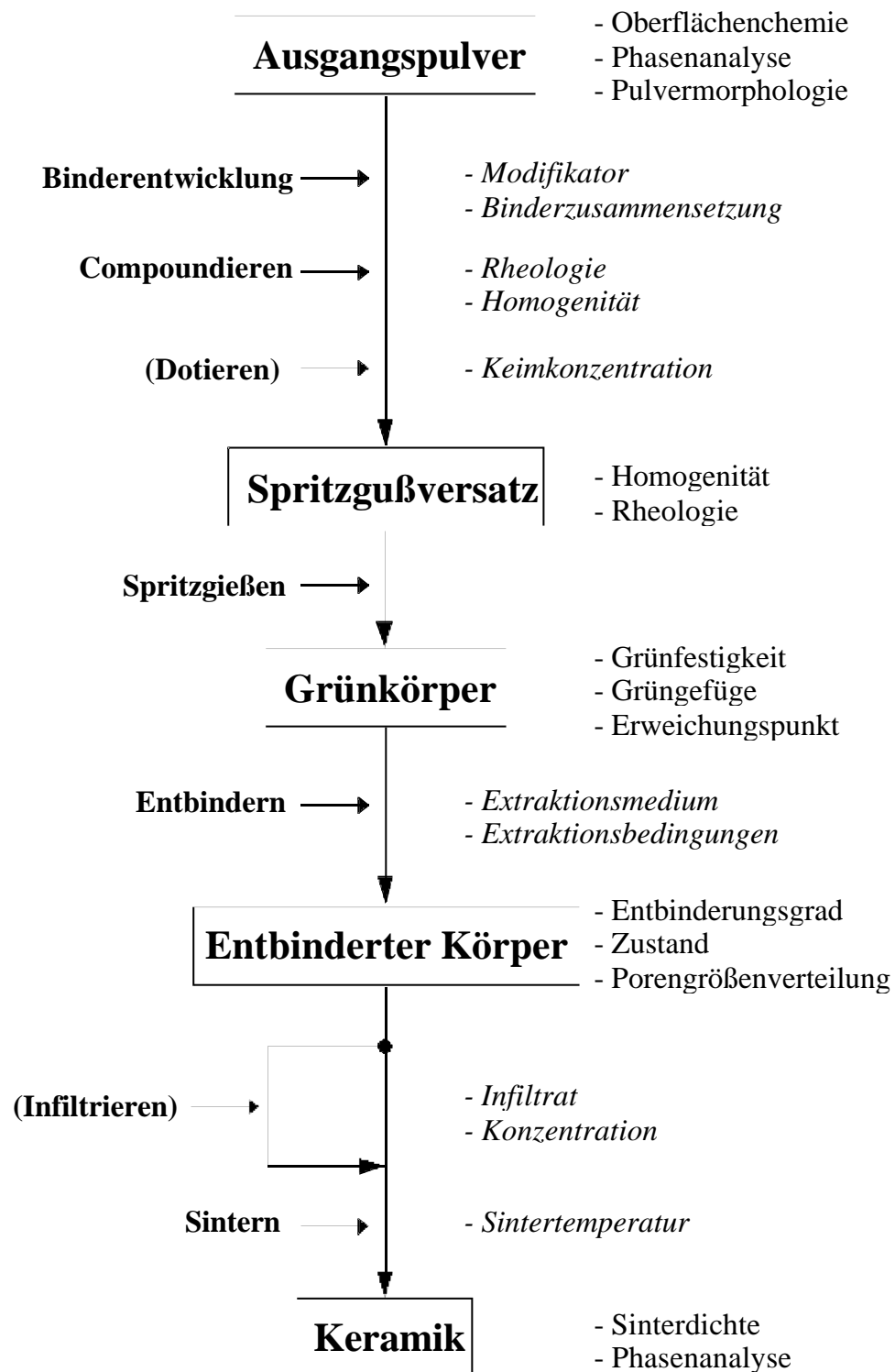


Bild 10: Durchzuführende Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Arbeit

3. Experimentelle Arbeiten

3.1 Pulvercharakterisierung

Es wurde das Aluminiumoxid C der Fa. Degussa eingesetzt, das durch Hochtemperaturhydrolyse aus AlCl_3 hergestellt wurde. Es wurde mit Hilfe der folgenden Verfahren charakterisiert.

Partikelgrößenverteilung

Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde der Ultrafine Particle Analyzer der Fa. Grimm Labortechnik GmbH (Meßbereich 3 nm bis 6 μm) eingesetzt. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Laserbeugung an verdünnten Suspensionen, in welchen die einzelnen Partikel BROWN'sche Molekularbewegungen ausführen. Das Al_2O_3 wurde hierzu bei $\text{pH} = 3,5$ in destilliertem Wasser (Feststoffgehalt ca. 0,5 Gew.-%) dispergiert. Die Meßzeit betrug 60 s.

Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte über N_2 -Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode (**BRUNAUER, EMMET, TELLER**). Der Meßbereich lag zwischen 4 und 26 m^2 spezifischer Oberfläche pro Gramm eingesetztem Pulver; das Analysegerät stammt von der Fa. Micromeritics (ASAP 2400).

Pulverdichte

Die Bestimmung der spezifischen Dichte wurde mit dem Gaspycnometer Accu Pyc der Fa. Micromeritics durchgeführt. Durch Einleiten eines Inertgases (Ar) in die Meßkammer wird das Ausschließungsvolumen des Pulvers bestimmt und mit dem Wert der Pulvereinwaage die Dichte ermittelt.

Chlorid-Ionen-Gehalt

Zur Bestimmung des Chlorid-Ionen-Gehaltes wurden 500 mg Pulver in 100 ml doppeltdestilliertem Wasser dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 0,1M KOH und 1M HNO_3 auf einen Wert von 4,5 eingestellt. Die Messung erfolgte mit einer ionenselektiven Einstabsmeßkette für Chlorid der Fa. Orion. Über eine Eichkalibrierung wurde der Chlorid-Ionen-Gehalt des Pulvers bestimmt.

pH-Wert

Der pH-Wert des Pulvers in Wasser wurde nach der DIN 53200 ISO 787/IX bestimmt. Nach diesem Verfahren wird 1g des zu untersuchenden Pulvers in 20 ml doppeltdestilliertem, CO₂-freiem Wasser dispergiert und zur Homogenisierung einer einminütigen Ultraschallbehandlung unterzogen. Die pH-Bestimmung erfolgte mit Hilfe einer Glaselektrode, die nach einer Minute einen konstanten Wert anzeigte.

Zeta-Potential-Bestimmung

Die Bestimmung des Zeta-Potentials erfolgte nach dem Prinzip der Mikroelektrophorese an einem Gerät der Fa. Malvern mit einer hochverdünnten Suspension des Pulvers im Lieferzustand (25 mg/250 ml Wasser). Es wird dabei die Bewegung der in einer Quarzkapillare befindlichen Partikel unter Einwirkung eines elektrischen Feldes beobachtet. Aus der Mobilität läßt sich anhand der Gleichung von SMOLUCHOWSKI das Zeta-Potential berechnen. Der pH-Wert wurde in einem Bereich von pH = 2,5 bis pH = 10 variiert.

Hydroxylgruppendichte auf der Pulveroberfläche

Die Bestimmung der Hydroxylgruppendichte auf der Al₂O₃-Oberfläche erfolgte durch eine Umsetzung mit Thionylchlorid. Dazu werden 2,0005 g Al₂O₃-Pulver mit so viel Thionylchlorid (SOCl₂) versetzt, daß das Pulver durchnäßt ist und einen SOCl₂-Überstand aufweist. In einer Argon-Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen SOCl₂ unter Normaldruck abdestilliert wurde, werden die Reste im Hochvakuum (3 Tage / 120 °C / $2 \cdot 10^{-5}$ Torr) ausgetrieben. Das Pulver wird dann mit 200 ml einer 2 M NaOH-Lösung versetzt und 8 Stunden unter Rückfluß gekocht.

In der erhaltenen Lösung wird die vorliegende Chloridkonzentration mit Hilfe einer chloridsensitiven Elektrode (Mettler Toledo InLab 302 Ise Reference) über eine Eichkalibrierung ermittelt. Die Chlorid-Ionen-Konzentration ist äquimolar zur Anzahl der Hydroxylgruppen auf der γ -Al₂O₃-Oberfläche.

HR-TEM

Zur Charakterisierung des Al₂O₃ hinsichtlich seines Agglomerationszustandes wurde ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) (Typ CM200F, Fa. Philips) eingesetzt. Es wurden hierfür Suspensionen des Pulvers in Ethanol und Wasser hergestellt, mit denen ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes Kupfernetz benetzt wurde.

Diffraktometer

Die Phasenanalyse erfolgte mit einem Diffraktometer der Fa. Siemens (D 500), das zur Charakterisierung der Proben einen Winkelbereich (2 θ) zwischen 20 und 70 Grad abdeckte. Gemessen wurde bei Raumtemperatur.

3.2 Modifikatorauswahl

Die Auswahl eines geeigneten Modifikators für das Al₂O₃ erfolgte auf zwei Wegen, und zwar über Rückflußkochen in Toluol und Compoundieren in einem Knetter.

3.2.1 Modifizierung des Al₂O₃ in Toluol

In einem Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurde dazu 1 Liter Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurde die gewünschte Menge Oberflächenmodifikator dazugegeben. Anschließend werden 50 g Al₂O₃ in dem Gemisch unter Rühren aufgeschlämmt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Pulver abfiltriert, mit Toluol gewaschen und 48 Stunden in einem Trockenschrank getrocknet. In Bild 11 ist die für die Modifizierung genutzte Apparatur schematisch dargestellt.

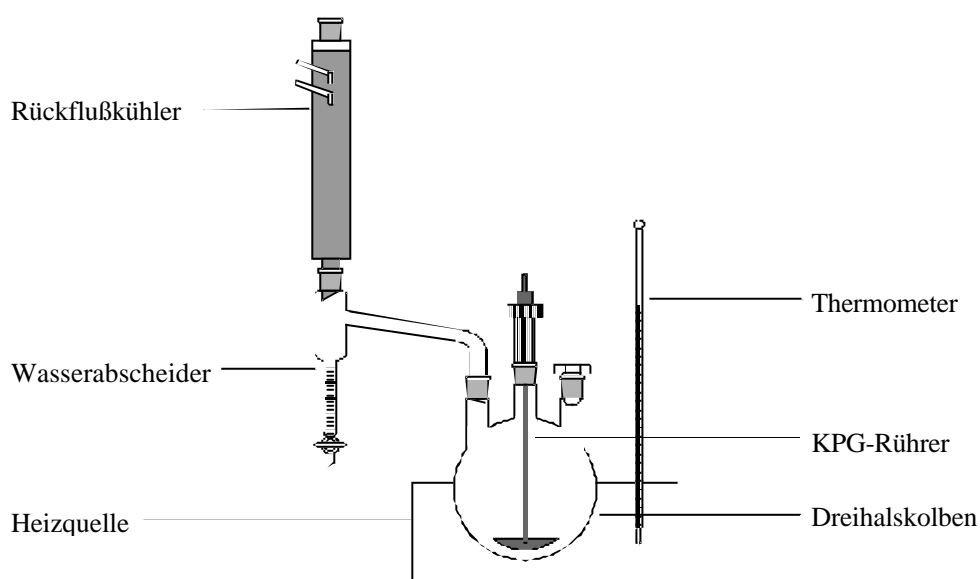


Bild 11: Schematische Darstellung der Apparatur, in der das Pulver unter Rückfluß modifiziert wurde

Das Al₂O₃ wurde auf diese Weise sowohl mit Stearinsäure als auch mit Stearinsäureamid oberflächenmodifiziert. Die hierbei eingesetzten Modifikatormengen sind in der Tabelle 3 aufgelistet.

Das mit Stearinsäureamid modifizierte γ - Al_2O_3 des Ansatzes #T2 wurde nach der Modifizierung im getrockneten, nicht extrahierten Zustand IR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 3: Überblick über die Art und Menge der zur Modifizierung des Al_2O_3 eingesetzten Substanzen

| Ansatz Nr. | Oberflächen-modifikator | eingesetzte Menge [g] | entsprechende (theoretische) Oberflächenbelegung | |
|------------|-------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| | | | [Moleküle/nm ²] | [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] |
| #T1 | Stearinsäureamid | 2,28 | 1,0 | 1,66 |
| #T2 | | 4,57 | 2,0 | 3,32 |
| #T3 | | 6,85 | 3,0 | 4,98 |
| #T4 | | 45,66 | 20,0 | 33,21 |
| #T5 | Stearinsäure | 2,30 | 1,0 | 1,66 |
| #T6 | | 4,58 | 2,0 | 3,32 |
| #T7 | | 6,88 | 3,0 | 4,98 |
| #T8 | | 45,83 | 20,0 | 33,21 |

Die getrockneten modifizierten Pulver wurden anschließend 24 Stunden (die Ansätze #T4 und #T8 jeweils 2x 24 Stunden) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. In die Apparatur wurde das Extraktionsgut in einer mit Glaswolle verschlossenen Glasfaserhülle eingebracht. Die Apparatur wurde mit 170 ml Toluol gefüllt. Nach dem Extrahieren wurde die Glasfaserhülle entnommen und mit dem enthaltenen Pulver 48 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die Pulver auf ihre Belegungsdichte hin untersucht. Teile des Pulvers der Ansätze #T2 und #T6 wurden darüber hinaus auch für IR-spektroskopische Untersuchungen im extrahierten Zustand verwendet.

3.2.2 Modifizierung des Al_2O_3 im Knetter

Das Compoundieren der Versätze mit den Modifikatoren Stearinsäure und Stearinsäureamid erfolgte im Meßknetter Rheomix 600 der Fa. HAAKE-Labortechnik. Es wurden Ansätze mit jeweils 42,26 g (25 Vol.-%) Al_2O_3 und 8,56 g (18,75 Vol.-%) EVA-Copolymer hergestellt. Die Zusammensetzung der compoundierten Versätze gibt Tabelle 4 wieder. Die Differenz zu 100 Vol.-% entfällt jeweils auf Paraffinwachs.

Tabelle 4: Überblick über die Art und Menge der zur Modifizierung des Al_2O_3 im Knetter eingesetzten Substanzen

| Ansatz Nr. | Oberflächenmodifikator | eingesetzte Menge | | entsprechende (theoretische) Oberflächenbelegung | |
|------------|------------------------|-------------------|----------|--|------------------------------|
| | | [g] | [Vol.-%] | [Moleküle/nm ²] | [μ mol/m ²] |
| #C1 | Stearinsäureamid | 2,89 | 6,66 | 1,5 | 2,49 |
| #C2 | | 3,86 | 8,88 | 2,0 | 3,32 |
| #C3 | | 5,79 | 13,32 | 3,0 | 4,98 |
| #C4 | | 19,30 | 44,40 | 10,0 | 16,61 |
| #C5 | Stearinsäure | 2,90 | 6,39 | 1,5 | 2,49 |
| #C6 | | 3,87 | 8,52 | 2,0 | 3,32 |
| #C7 | | 5,81 | 12,78 | 3,0 | 4,98 |
| #C8 | | 19,37 | 42,61 | 10,0 | 16,61 |

Die Versätze wurden bei 120 °C und 60 min⁻¹ compoundiert. Das Drehmoment wurde hierbei kontinuierlich aufgezeichnet.

Nach dem Compoundieren wurden jeweils 5 g der Versätze in Glasfaserhülsen in die oben beschriebene Soxhlet-Apparatur eingebracht. Die Versätze wurden zunächst 3x 24 Stunden in Hexan, dann 1x 24 Stunden in Toluol und abschließend noch einmal 24 Stunden in Hexan extrahiert. Im Unterschied zur Toluolextraktion wurden vom Hexan 230 ml eingesetzt, um der durch den höheren Dampfdruck bedingten größeren Gefahr des Leerlaufens der Apparatur zu begegnen. Zwischen den einzelnen Extraktionszyklen wurden die Versätze bzw. das daraus gemörserte Pulver jeweils 48 Stunden im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Im Anschluß an die 5 Extraktionszyklen wurden die Pulver auf ihre Belegungsdichte hin untersucht.

3.2.3 Nachweisverfahren

Ammoniak-Nachweis

Der Nachweis des bei der Modifizierungsreaktion mit Stearinsäureamid entstehenden Ammoniaks erfolgte mit Hilfe spezieller Gas-Prüfröhrchen für Ammoniak der Fa. DRÄGER. Die Röhrchen wurden hierzu in eine DRÄGER-Gasspühpumpe des Typs accuro (Hubvolumen 100 ml) eingespannt. Der Standardmeßbereich der Prüfröhrchen lag zwischen 2 und 30 ppm. Der Nachweis des Ammoniak erfolgte durch

einen Farbumschlag des Indikators Bromphenolblau von Gelb nach Blau. In einer Höhe von 15 bzw. 20 cm über der Kneteröffnung wurde während des Compoundierens mit 5 Pumpenhüben in einer Minute die Ammoniakkonzentration bestimmt.

Kohlenstoffanalyse

Zur Kohlenstoffanalyse diente der Kohlenstoff/Wasser-Analysator der Fa. LECO (RC412). Die Proben wurden in einem Quarzschiffchen eingewogen und im Sauerstoffstrom (Reinheit >99,9995 %) bei 1000 °C verbrannt. Die Detektion des sich bildenden CO₂ erfolgt über Infrarotzellen.

IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Gerät der Fa. BRUKER vom Typ IFS66v. Es wurden KBr-Preßlinge hergestellt mit 1 Gew.-% Probenmaterial, die mittels Transmission untersucht wurden.

3.3 Auswahl der geeignetsten Binderkomponenten

Die Auswahl der Binderkomponenten, die für die spritzgießtechnische Verarbeitung des γ -Al₂O₃ geeignet sind, erfolgte im Meßknetter Rheocord 90 der Fa. HAAKE. Sein Aufbau und die Vorgehensweise bei der Compoundierung der einzelnen Versätze ist nachfolgend beschrieben.

3.3.1 Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Meßkneters

Die Entwicklung des Binders für das untersuchte Al₂O₃ erfolgte ausschließlich mit Hilfe des Meßkneters Rheomix 600 der Fa. HAAKE. Er ermöglicht es, Eigenschaften wie Fließverhalten, Temperaturempfindlichkeit, Scherempfindlichkeit und Compoundierverhalten zu untersuchen. Das Gerät erlaubt es, während des Compoundierens neben dem Drehmoment auch die Versatztemperatur und die Drehzahl kontinuierlich aufzuzeichnen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Drehzahl und Temperatur programmgesteuert zu variieren.

Die Geometrie des verwendeten Meßkneters ist im Bild 12 schematisch dargestellt.

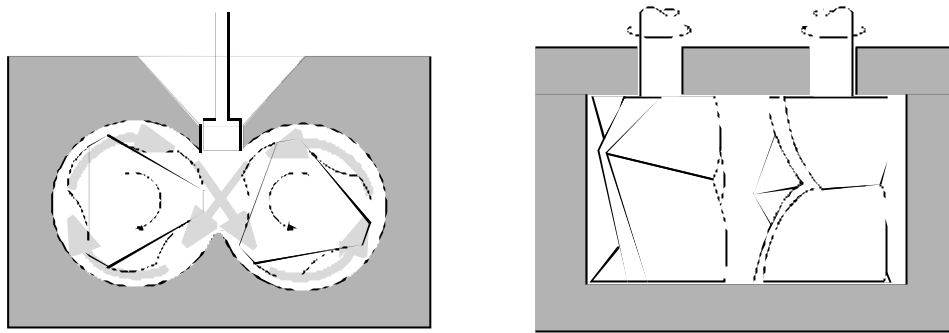


Bild 12: Aufbau eines Meßkneters mit Walzenrotoren. Links: Ansicht von vorn, rechts: Draufsicht. Die Pfeile an der Peripherie des Knetraumes im linken Bild symbolisieren den Materialfluß während des Knetvorganges. Die Knetkammer ist durch einen Stempel verschlossen.

Der Innenraum des Kneters hat die Form einer Acht. Die beiden Rotoren drehen sich gegenläufig mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die Rotorgeometrie und die unterschiedlichen Drehgeschwindigkeiten führen zu einem turbulenten Mischprozeß, bei dem alle Partikel einer hohen Scherung unterzogen werden.

3.3.2 Vorgehensweise beim Aufkonzentrieren der Versätze

Entscheidend für das am Ende des Knetprozesses erhaltene Drehmoment ist das Aufkonzentrieren des Pulvers. Im Bild 13 ist exemplarisch das Aufkonzentrieren eines Versatzes mit 25 Vol.-% Al_2O_3 dargestellt. Anhand dieses Bildes soll die gewählte Vorgehensweise erläutert werden.

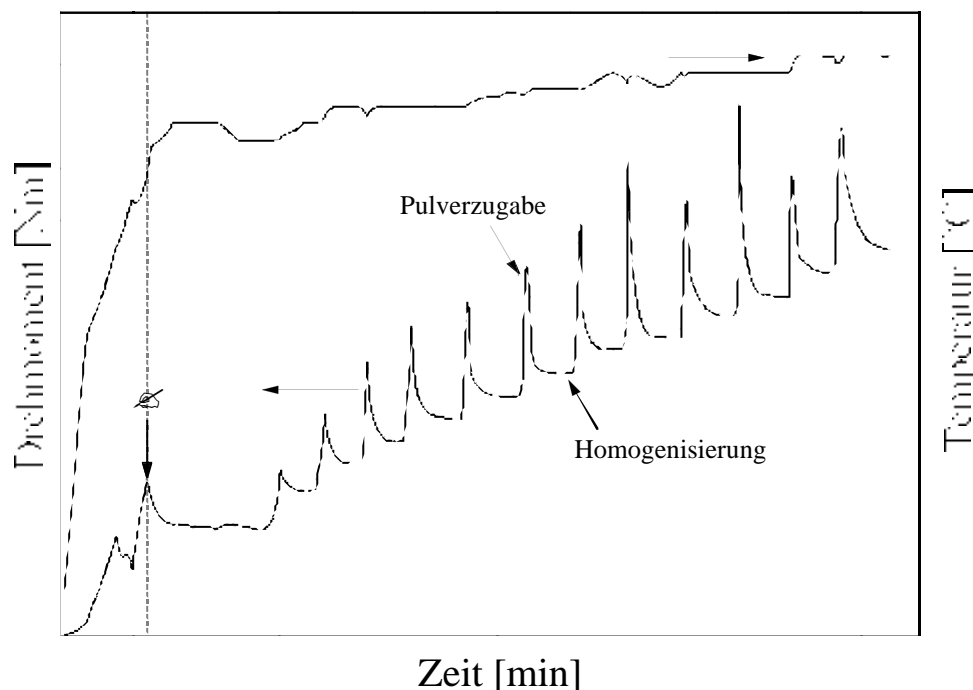


Bild 13: Schematische Darstellung des Verlaufes von Drehmoment und Temperatur während des Aufkonzentrierens. Zu dem mit \times

markierten Zeitpunkt sind bereits ca. 2/3 des Pulvers und der gesamte Binder zugegeben, anschließend wird das restliche Pulver in kleineren Portionen zugegeben.

Zu Beginn des Compoundierens werden in schneller Abfolge zunächst Pulver, dann Binder in den Knetter gegeben. Bis zu dem mit ∞ markierten Punkt sind auf diese Weise in abwechselnder Zugabe bereits ca. 2/3 des Pulvers und der gesamte Binder in den Knetter gelangt. Es ist zu beobachten, daß im weiteren Verlauf jede Pulverzugabe mit einem Drehmomentanstieg verbunden ist. Die sich anschließende Homogenisierung führt hingegen zu einem Drehmomentabfall, bis sich ein konstantes Drehmoment einstellt, das für das jeweilige Pulver, den aktuellen Feststoffgehalt, den aktuellen Knetterfüllgrad sowie für den verwendeten Binder, die Knetertemperatur und -drehzahl einen Gleichgewichtszustand darstellt.

3.4 Compoundieren und Spritzgießen

Das Compoundieren der großen Versatzmenge, die für das Spritzgießen benötigt wurde, erfolgte mit Hilfe eines Laboruniversalknetters und eines Scherwalzenkompaktors. Die Vorgehensweise zur Herstellung spritzgegossener Grünkörper bis hin zu ihrer Charakterisierung ist nachfolgend beschrieben.

3.4.1 Compoundieren

Von dem im Rahmen der Binderentwicklung als optimal bestimmten Versatz wurde ein Großansatz hergestellt. Dazu wurden im Laboruniversalknetter LUK2,5 (maximales Fassungsvermögen 1,2 l) von der Fa. Werner&Pfleiderer bei 120 °C zunächst vier identische Versätze mit 43,4 Vol.-% Feststoffgehalt hergestellt. Ihre Zusammensetzung ist in der Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Zusammensetzung der 540 ml-Vorcompounds

| | [Vol.-%] | [cm ³] | [Gew.-%] | [g] |
|--------------------------------|----------|--------------------|----------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 43,373 | 233,334 | 74,774 | 816,67 |
| Elvax 210 | 2,169 | 11,667 | 1,009 | 11,025 |
| Luwax V | 4,337 | 23,333 | 1,998 | 21,817 |
| Paraffinwachs 5405 | 33,253 | 178,892 | 14,741 | 161,003 |
| Stearinsäureamid | 16,867 | 90,741 | 7,477 | 81,667 |
| ?? | 99,999 | 537,967 | 99,999 | 1092,182 |

Das Aufkonzentrieren des Pulvers erfolgte jeweils in 60-Gramm-Portionen über einen Zeitraum von etwa 6 Stunden.

Anschließend wurden diese Versätze auf dem Scherwalzenkompaktor CMS100 Fa. CONDUX (heute Bellaform) compoundingiert und granuliert. Das anfängliche Aufbringen des „Compoundfells“ auf die vordere Walze erforderte eine geringe Drehzahl (3 min^{-1} vorn und hinten) sowie eine hohe Temperatur (vorn links $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und hinten links $94 \text{ }^\circ\text{C}$). Nach dem ersten Granulieren wurde der gesamte Versatz noch zweimal über den Scherwalzenkompaktor geschickt, wobei die Temperatur vorn links auf $105 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt und die Drehzahl der Walzen auf $22 \text{ min}^{-1}/17 \text{ min}^{-1}$ bzw. $30 \text{ min}^{-1}/20 \text{ min}^{-1}$ erhöht werden konnte.

Das nun folgende Aufkonzentrieren auf die Endkonzentration von 47 Vol.-% erfolgte im Laboruniversalkneter in Kombination mit dem Scherwalzenkompaktor. Dazu wurden jeweils 450 g Granulat in den LUK2,5 gegeben und bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 200 g Al_2O_3 und 20 g Stearinsäureamid vermischt. Das pulverige Gemisch wurde dann in extrem kleinen Mengen bei einer Drehzahl von $11,8/9,8 \text{ min}^{-1}$ und Temperaturen von $115 \text{ }^\circ\text{C}$ (vorn links und rechts) bzw. $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (hinten links und rechts) vorsichtig auf das „Compoundfell“ auf dem Scherwalzenkompaktor gegeben. Durch die langsame Zugabe wurde erreicht, daß das pulverige Gemisch eincompoundingiert werden konnte und das „Fell“ sich nicht von der Walze ablöste. Das erhaltene Granulat wurde anschließend noch 5x über den Scherwalzenkompaktor geschickt, um eine ausreichend gute Homogenität zu erreichen, wobei die Temperatur geringfügig abgesenkt und die Drehzahl auf bis zu $28 \text{ min}^{-1}/22,5 \text{ min}^{-1}$ erhöht werden konnte.

Das Granulat wurde nun mittels zweier Versuche am Meßkneter Rheocord 90 auf seine Homogenität hin untersucht. In einem ersten Versuch wurden 102,7 g Granulat schnell in den bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 60 min^{-1} laufenden Kneter gegeben. Über einen Zeitraum von 90 min wurden Drehmoment und Temperatur aufgezeichnet. In dem zweiten Versuch, der sich an den ersten anschloß, wurde die Drehzahl programmgesteuert binnen 10 min von 20 min^{-1} auf 180 min^{-1} erhöht und mit der gleichen Geschwindigkeit wieder auf 20 min^{-1} abgesenkt. Nachdem sich bei 20 min^{-1} wieder konstante Werte für Temperatur und Drehmoment eingestellt hatten, wurde der Versuch wiederholt. Das Drehmoment und die Temperatur wurden kontinuierlich aufgezeichnet.

3.4.2 Spritzgießen

Aus dem Granulat wurden anschließend an einer Spritzgußmaschine Allrounder 270 V (Fa. ARBURG) Testbauteile ($20 \times 80 \times 2,5 \text{ mm}$) hergestellt. Die eingestellten Parameter enthält Tabelle 6.

Tabelle 6: Parameter für das Spritzgießen von Teststäbchen ($20 \times 80 \times 2,5 \text{ mm}$) an einer Spritzgußmaschine Allrounder 270 V (Fa. ARBURG)

| Parameter | | Größe |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Spritzdruck | | 500 bar |
| (max.) Einspritzstrom | | 30 cm ³ /s |
| Nachdruck | | 250 bar ? 150 bar |
| Staudruck | | 5 bar |
| Restkühlzeit | | 20 s |
| Zylindertemperaturen: | Zone 1 (Einzug) | 30 °C |
| | Zone 2 | 80 °C |
| | Zone 3 | 100 °C |
| | Zone 4 | 120 °C |
| | Zone 5 (Düse) | 135 °C |
| Werkzeugtemperaturen: | Angußseite | 40 °C |
| | Auswerferseite | 84 °C |

Der angegebene Wert für den Spritzdruck ist ein Maximalwert. Die Regelung des Spritzdruckes erfolgte über einen Drucksensor im Inneren des Formnestes.

3.4.3 Grünkörpercharakterisierung

Grünbiegefestigkeit

Von fünf der spritzgegossenen Probestäbchen wurde mittels 3-Punkt-Biegeversuch die Biegebruchfestigkeit bestimmt. Die Versuchsanordnung ist im Bild 14 dargestellt.

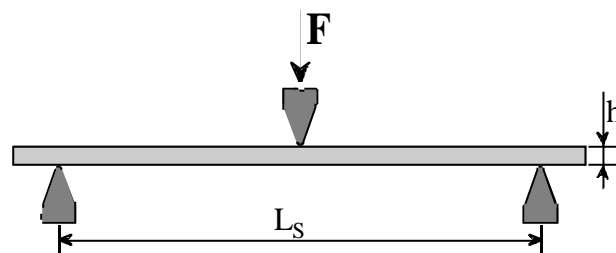


Bild 14: Versuchsanordnung für den 3-Punkt-Biegeversuch

Die Berechnung der Biegebruchfestigkeit erfolgte nach der folgenden Gleichung:

$$\sigma_b = \frac{3 \cdot F \cdot L_S}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (9)$$

mit: F maximale Kraft
L_S Stützweite
b Breite der Probe
h Probendicke

Die Radien von Auflagern und Druckfinne betragen 5 mm. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min.

H-REM

Die Charakterisierung des Dispergierzustandes in der spritzgegossenen Probe erfolgte mit Hilfe des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopes (HREM) (Typ JSM 6400F, Fa. JEOL). Hierzu wurde von der Bruchfläche der Probe eine Schuppe abgenommen, mit einer Au-Sputterschicht versehen und mit einem Sekundärelektronen-Signal abgebildet. Die Anregungsenergie der Sekundärelektronen lag bei 10 keV, die elektronenoptische Vergrößerung bei 20000.

Erweichungspunkt

Der Erweichungspunkt wurde mit Hilfe der dynamischen thermo-mechanischen Analyse (DTMA) bestimmt. Hierbei wird eine Probe (ca. 20 x 3 x 2,5 mm) eingespannt und mit einer konstanten Frequenz (1 Hz) einer Auslenkung (8 µm) unterworfen. Aus dem Widerstand, den die Probe dieser Verformung entgegenbringt, wird der Speichermodul berechnet.

3.5 Entbindern

Das Entbindern erfolgte auf verschiedenen Wegen, und zwar mit organischen Lösemitteln und mit überkritischem CO₂. Das letztere Verfahren setzte zusätzlich noch eine chromatographische Charakterisierung der Binderhauptkomponente voraus.

3.5.1 Lösemittlextraktion bei Raumtemperatur

Aus den spritzgegossenen Teststäben wurden Proben von 20 x 20 x 2,5 mm geschnitten und in kleinen Kristallisierschalen, gefüllt mit 20 ml Lösemittel bei RT unterschiedlich lang extrahiert. Nach dem Trocknen (24 h bei 40 °C im Trockenschrank) wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Die verwendeten Lösemittel sind in der folgenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle: 7: *Lösemittel, die zur Extraktion verwendet wurden*

| Lösemittel | eingesetztes Produkt | Anbieter | Reinheit | Siedepunkt |
|------------|----------------------|----------|----------|------------|
| Hexan | Hexan-Fraktion | Fluka | purum | 66-70 °C |
| Heptan | Heptan-Fraktion | Fluka | purum | 93-99 °C |
| Octan | Octan-Fraktion | Fluka | purum | 124-128 °C |

3.5.2 Lösemittelextraktion bei höheren Temperaturen

Für das Entbindern bei höheren Temperaturen wurden ebenfalls aus den spritzgegossenen Stäbchen Proben von 20 x 20 x 2,5 mm geschnitten. Sie wurden in einem Planschliffbecher, der im Bild 15 dargestellt ist, extrahiert. Nach dem anschließenden Trocknen (24 h bei 40 °C im Trockenschrank) wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

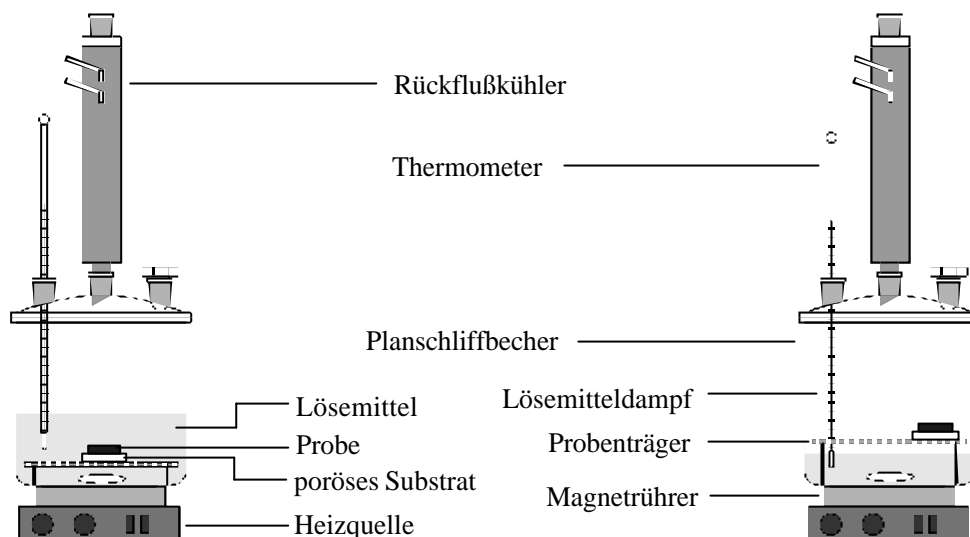


Bild 15: Schematische Darstellung der Apparatur, in der die Proben in organischen Lösemitteln (links) bzw. in deren kondensierendem Dampf (rechts) extrahiert wurden. Als Lösemittel wurden Hexan, Heptan und Octan verwendet.

Durch den variablen Aufbau des Einsatzes im Planschliffbecher war es möglich, in einem Gefäß sowohl Extraktionen in der kondensierenden Dampfphase als auch im Lösemittelbad durchzuführen.

3.5.3 Extraktion mit überkritischem CO₂

Die Extraktion in überkritischem CO₂ erfolgte im Laborextraktor SFE400 der Fa. SEPAREX Chimie fine, Champigneulle. Der schematische Aufbau der Anlage ist im Bild 16 dargestellt, ihre Funktionsweise ist im Anschluß daran beschrieben.

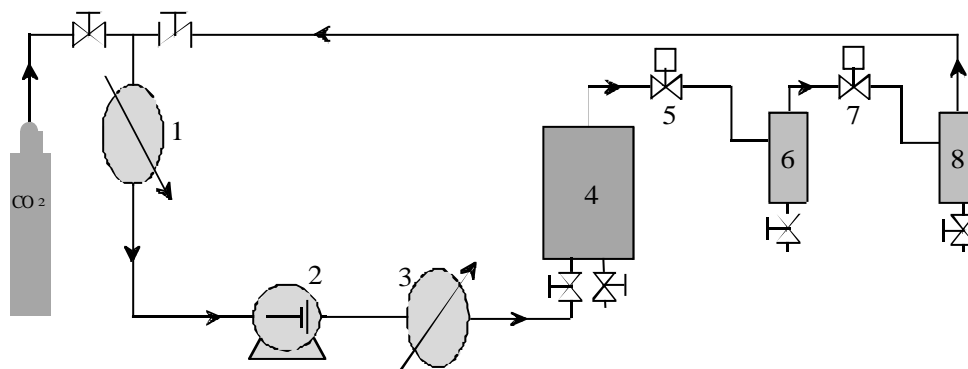


Bild 16: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise des Laborextraktors, bestehend aus Vorkühler (1), Hochdruck-Membranpumpe (2), Wärmebad (3), Autoklav (4) und zwei Separatoren (6, 8)

Das CO₂ wird einer Steigrohrflasche mit flüssigem CO₂ (Flaschendruck ca. 60 bar) entnommen. Durch einen Vorkühler (1) wird es vollständig verflüssigt und gelangt mit einer Temperatur von etwa 2 °C zur Hochdruck-Membranpumpe (2). Sie transportiert das komprimierte Fluid zum Wärmebad (3), in dem das Gas auf Extraktionstemperatur erwärmt wird, bevor es in den Autoklaven (4) strömt. Der Hochdruckautoklav, der einen Maximaldruck von 500 bar zulässt, enthält eine Probenaufnahme, die ein Volumen von 400 ml hat und mit porösen Sinterstahlscheiben verschlossen ist. Nach dem Durchströmen des Autoklaven ist das Fluid mit den zu extrahierenden organischen Substanzen beladen und wird in zwei Separatoren (6, 8) entspannt. Durch die plötzliche Verringerung der CO₂-Dichte fallen die organischen Substanzen aus dem Fluid aus. Automatische Regelventile (5, 7) kontrollieren den Druck im Autoklaven (4) und im ersten Separator (6). Das Fluid verläßt den zweiten Separator (8), um entweder in den Kreislauf zum Kühlbad (1) zurückgeführt oder auf Atmosphärendruck entspannt und abgelassen zu werden.

Das Paraffinwachs wurde zunächst in Reinform, d.h. nicht als Bestandteil eines Versatzes, in den Autoklaven eingebracht und extrahiert. Da das Paraffinwachs bei den Extraktionsbedingungen (60 °C) flüssig ist, war ein Trägermaterial notwendig. Verwendet wurden Quader (28 x 70 x 15 mm) aus Degussit MG 25 (FRIATEC AG, Mannheim). Dieses Material weist bei einer mittleren Teilchengröße von 70 µm eine offene Porosität von 20-30 % und eine mittlere Porengröße von 40 µm auf. Bevor die Quader als Substrat zum Einsatz kamen, wurden sie einer Wärmebehandlung (2 K/min / 600 °C (2 h)) unterzogen, um sie von eventuellen organischen Verunreinigungen zu befreien.

Anschließend wurden sie gewogen und mit dem aufgeschmolzenen Paraffinwachs getränkt. Nach dem Tränken und nochmaligem Wiegen wurde das Substrat der Extraktionsbehandlung unterzogen. Nach Ablauf der Extraktionsdauer wurde das Substrat noch einmal gewogen. Anhand der folgenden Gleichung (10) wurde der relative Gewichtsverlust berechnet.

$$\eta_m = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad (10)$$

mit: m_0 Gewicht des ungetränkten Substrates
 m_1 Gewicht des getränkten Substrates
 m_2 Gewicht des getränkten Substrates nach dem Extrahieren

Die Extraktion von realen spritzgegossenen Proben erfolgte anhand von Quadern (20 x 20 x 2,5 mm), die aus den spritzgegossenen Teststäben geschnitten worden waren. Sie wurden vor und nach dem Extrahieren gewogen, um den relativen Gewichtsverlust durch das Extrahieren zu bestimmen.

Die Extraktion im CO₂-Extraktor erfolgte bei 60 °C und verschiedenen Drücken zwischen 150 bar und 420 bar. Der CO₂-Durchfluß wurde in allen Versuchen auf 2,0 kg/h eingestellt.

3.5.4 Binderuntersuchungen mittels Kapillar-SFC (supercritical fluid chromatography)

Die SFC-Messungen wurden am Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes an einem Kapillar-SFC-Gerät des Typs 501 mit einem Pumpenmodul des Typs 600 der Fa. Lee Scientific durchgeführt. Als Probenaufnahme diente ein mit Helium pneumatisch betriebenes Hochdruckinjektionsventil der Fa. Valco mit einem Rotor von 60 nl Probenvolumen. Die Pumpe und die Probenaufgabe waren auf 2 °C thermostatisiert. Zur Aufrechterhaltung des Gegendruckes wurde ein 50 µm Frittenrestriktor verwendet. Die Meßdaten wurden mit Hilfe eines Integrators Modell 745 der Fa. Waters aufgezeichnet. Die Kapillarsäule war eine mit biphenyl-modifiziertem Polysiloxan beschichtete Quarzkapillare (SB-Biphenyl-30) von 10 m Länge und 50 µm Innendurchmesser. Der verwendete Detektor, ein Flammenionisationsdetektor, ist in [113] detailliert beschrieben. Zur Identifizierung der erhaltenen Komponentenpeaks wurde vor der Paraffinwachsprobe ein Gemisch aus n-Alkan-Standards injiziert. Ihre Kettenlängen bewegten sich im Bereich von C₂₂ bis C₃₆. Als Lösemittel diente in beiden Fällen Methylenchlorid.

Das gewählte Druckprogramm sah nach einer Haltezeit von 8 min auf dem Initialdruck von 130 atm eine erste Rampe von 10 atm/min auf 180 atm und eine abschließende zweite Rampe von 2 atm/min auf 260 atm vor.

Um aus den Flächen unter den einzelnen Peaks die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Komponenten zu ermitteln, müssen die vom Integrator ausgegebenen Werte einer Korrekturrechnung unterzogen werden.

$$F_i' = F_i \cdot \frac{p_o}{p_i} \quad (11)$$

mit: F_i' korrigierte Peakfläche der Komponente i
 F_i vom Integrator ausgegebene Peakfläche der Komponente i
 p_o Initialdruck [atm]
 p_i aktueller Druck [atm] bei t_i , der Retentionszeit der Komponente i

3.6 Sintern

Dilatometeruntersuchungen

Die Dilatometerproben wurden aus spritzgegossenen bzw. gekneteten Versatzstücken geschliffen und in Octan-Dampf bei 60 °C 1 Stunde teilentbindert. Der Restbinder wurde durch Ausheizen bei 750 °C entfernt.

Anschließend wurden die Proben in das Dilatometer L75/44C der Fa. Linseis eingebracht. Es wurde ein Al₂O₃-Meßsystem verwendet. Als Sinteratmosphäre wurde Luft gewählt, die Aufheizrate lag bei 5 K/min.

Dichtebestimmung

Die Dichte der Dilatometerproben und der gesinterten spritzgegossenen Proben wurde nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt. Dieser Methode liegt die folgende Gleichung zugrunde.

$$\rho = \frac{m_{\text{Luft}} + m_{\text{Lack}} + m_{\text{Wasser}}}{V_{\text{Lack}} + V_{\text{Lack}} + V_{\text{Wasser}} + V_{\text{Lack}} + V_{\text{Luft}}} \quad (12)$$

Die Proben wurden nach dem ersten Wiegen (m_{Luft}) mit einem Versiegelungslack ($V_{\text{Lack}} = 0,9$) getränkt und nach dem Trocknen erneut gewogen (m_{Lack}). Schließlich wurden die Proben noch einmal im Wasser gewogen (m_{Wasser}).

Infiltrieren

Die zu infiltrierenden Proben (20 x 20 x 2,5 mm) wurden zunächst im kondensierenden Octandampf (1 h bei 60 °C) extrahiert und anschließend bei 750 °C nach dem Temperaturprogramm im Bild 17 vollentbindert.

Das Infiltrieren erfolgte anschließend in Rollrandgläsern mit 20 ml Salzlösung. Verwendet wurden folgende Salze:

Tabelle 7: Zum Infiltrieren verwendete Salze

| Salz | Anbieter | Reinheit | Schmelzpunkt |
|---|----------|----------|--------------------|
| MgCl ₂ · 6H ₂ O | Fluka | 98 % | 116-118 °C (zers.) |
| Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | Fluka | 99 % | 89 °C |
| AlCl ₃ · 6H ₂ O | Fluka | 99 % | 100 °C (zers.) |
| Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O | Fluka | 98 % | 73,5 °C |

Es wurden zunächst Lösungen mit 5 Gew.-% Salzgehalt in deionisiertem Wasser hergestellt. Später wurden von den Magnesiumsalzen weitere Lösungen mit 2,5 , 7,5 und 10 Gew.-% Salzgehalt hergestellt.

Die Proben wurden vor dem Infiltrieren gewogen. Nach dem Infiltrieren (5 Stunden bei RT) wurden die Proben abgetupft und wiederum gewogen. Aus der Gewichtszunahme und der Lösungskonzentration wurde für die Mg-Salz-infiltrierten Proben die aufgenommene Menge Mg^{2+} -Ionen berechnet.

Nach dem Infiltrieren und Wiegen wurden die Proben 12 Stunden im Trockenschrank (40 °C) getrocknet. Das Sintern erfolgte bei 1200 °C und 1600 °C entsprechend dem Temperaturprogramm im Bild 17.

Dotierung

Als Dotierpulver wurde ein γ - Al_2O_3 der Fa. Sumitomo (AKP53) verwendet. Es wurden im Meßknetter Rheocord drei Versätze mit 0,5 , 1 und 2 Gew.-% des Dotierpulvers bezogen auf das restliche Pulver hergestellt. Die Versätze sind unter #C57 - #C59 im Anhang verzeichnet. Aus den compoundingierten Stücken wurden Dilatometerproben geschliffen, extrahiert und im Dilatometer analog Abschnitt 3.6 gesintert.

Weitere Stücke der Versätze wurden ebenfalls extrahiert, getrocknet und nach dem Temperaturprogramm im Bild 17 bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1600 °C gesintert.

Sintern spritzgegossener Proben

Zum Sintern der spritzgegossenen Proben wie auch zum Ausheizen der Infiltrations- oder Dilatometerproben wurde das im folgenden Bild 17 dargestellte Temperaturprogramm genutzt.

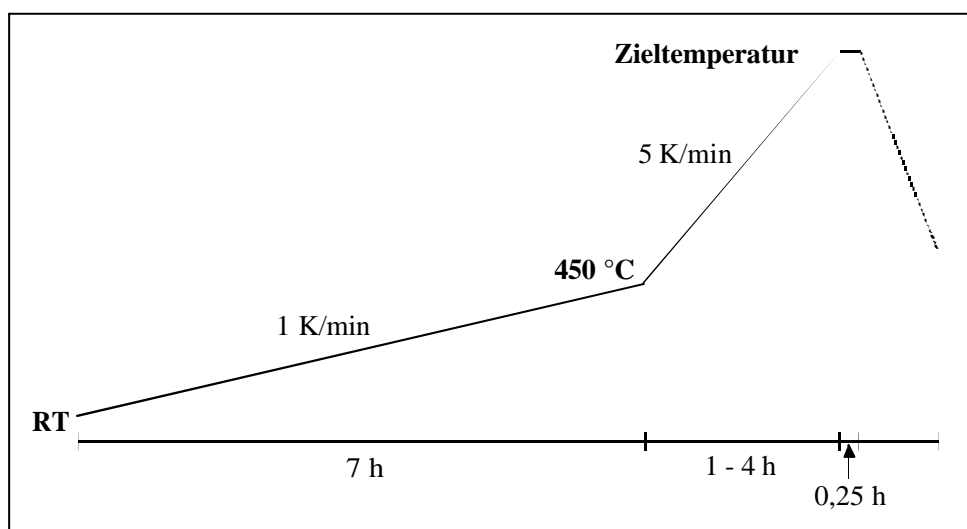


Bild 17: *Verwendetes Temperaturprogramm zum Sintern extrahierter Proben. Die Zeit zum Aufheizen von 450 °C auf Endtemperatur variiert je nach eingestellter Zieltemperatur.*

Im Temperaturintervall bis 450 °C wird eine kleine Aufheizrate gewählt, da in diesem Bereich die nicht extrahierten Binderbestandteile entweichen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Pulvercharakterisierung und Modifikatorauswahl

4.1.1 Pulvercharakterisierung

Die Entwicklung eines Bindersystems für den Pulverspritzguß setzt die genaue Kenntnis des zu verarbeitenden Pulvers voraus. Ausgangspunkt der gesamten Entwicklungsarbeiten muß daher eine umfassende Charakterisierung des Pulvers sein, wobei vor allem die Oberflächenchemie des Pulvers von Interesse ist, da sie die Grundlage für die durchzuführende Oberflächenmodifikation darstellt.

Zunächst soll jedoch die Morphologie des verwendeten Aluminiumoxid C der Degussa AG betrachtet werden. Im Bild 18 ist eine HTEM-Aufnahme des Pulvers im Lieferzustand dargestellt.

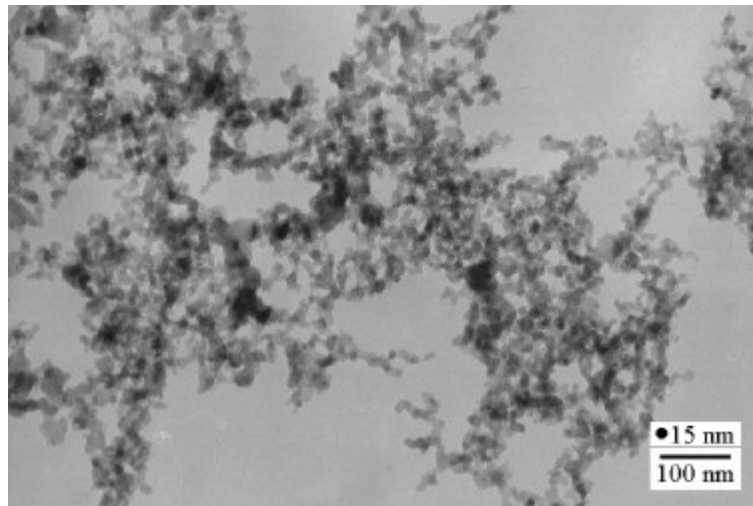


Bild 18: HTEM-Aufnahme des eingesetzten Degussa Aluminiumoxid C im Lieferzustand

Die HTEM-Aufnahme des Pulvers zeigt, daß die Größe der Primärkristallite zwischen etwa 10 nm und 15 nm liegt. Das stimmt mit den Herstellerangaben von 13 nm [13] überein. Es ist weiterhin zu erkennen, daß die einzelnen Kristallite miteinander in Agglomeraten verbunden sind. Ob es möglich ist, durch Dispergieren diese Agglomerate aufzubrechen, sollte eine Bestimmung der Partikelgröße des in Wasser dispergierten Pulvers mittels Laserbeugung zeigen.

Die exakte Bestimmung der Partikelgröße erfolgte mit Hilfe des Ultrafine Particle Analyzers der Fa. Grimm, wobei das Pulver bei pH = 3,5 in destilliertem Wasser dispergiert wurde. Der pH-Wert von 3,5 wurde gewählt, da das Pulver seinen isoelektrischen Punkt bei pH = 9 hat und im sauren pH-Bereich ein hohes Zeta-Potential aufweist [13]. Dank dieses hohen Zeta-Potentials sind die Herstellung einer stabilen

Suspension und eine exakte Partikelgrößenbestimmung möglich. Aus dieser Untersuchung resultiert die im Bild gezeigte Verteilungskurve.

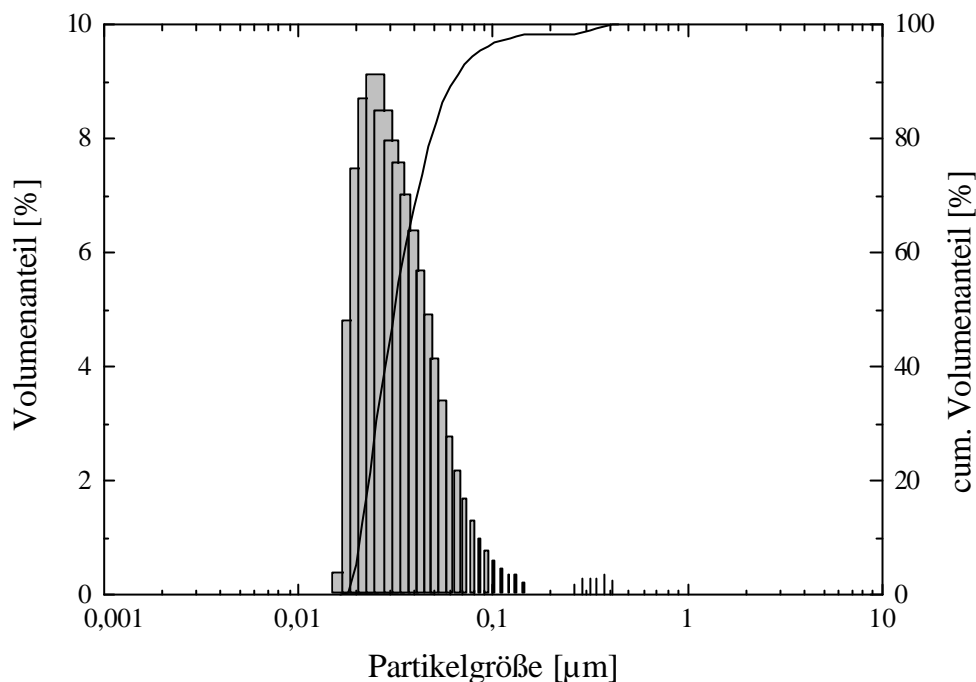


Bild 19: Partikelgrößenverteilung des Degussa Aluminiumoxid C, gemessen mit einem Ultrafine Particle Analyzer (UPA) nach dem Prinzip der Laserbeugung; dispergiert in destilliertem Wasser bei $\text{pH} = 3,5$, da bei diesem pH -Wert ein hohes Zeta-Potential und somit eine stabile Suspension vorliegt [13]

Aus der Verteilungskurve im Bild 19 wurde eine mittlere Partikelgröße von 31,4 nm ermittelt. Der Agglomeratanteil bei ca. 260-400 nm ist relativ gering. Die ermittelte mittlere Partikelgröße von 31,4 nm sagt aus, daß es möglich ist, die Agglomerate bis auf Einheiten von 2- 3 Primärkristalliten aufzubrechen. Auch das letzte Kriterium für die Eignung des Aluminiumoxids C als Modellpulver für die Demonstration des Spritzgießens eines nanoskaligen Pulvers, seine Redispergierbarkeit, ist somit erfüllt.

Die spezifische Oberfläche des Al_2O_3 wurde mit Hilfe des BET-Verfahrens zu $97 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Es liegt somit ein sehr feines Al_2O_3 -Pulver mit einer großen spezifischen Oberfläche vor, das sich gut als Modellpulver für die Demonstration des Nano-Pulverspritzgießens eignet.

Im Abschnitt 2.2 sind Angaben des Herstellers [13] zur Kristallmodifikation des Aluminiumoxid C einer Veröffentlichung von GALLAS [30] gegenübergestellt. Während laut Herstellerangaben das Pulver ausschließlich der γ -Gruppe zuzuordnen ist, fand GALLAS 80 % γ - Al_2O_3 und nur 20 % α - Al_2O_3 . Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung des verwendeten Pulvers sollte Aufschluß über die tatsächliche Modifikation geben. Das erhaltene Diffraktogramm ist im Bild 20 den theoretischen Reflexlagen für γ - Al_2O_3 (oberes Bild) und α - Al_2O_3 (unteres Bild), die den JCPDS-

Karteien (ein Tabellenwerk, in dem die theoretischen Reflexlagen der verschiedensten Kristallmodifikationen verzeichnet sind) ent stammen, gegenübergestellt. Die Daten aus den verwendeten JCPDS-Karteien sind als Balken in das Originaldiffraktogramm eingetragen. Die Nummern der verwendeten Karteien, die die Nummer der Ausgabe des Tabellenwerkes und eine laufende Nummer beinhalten, sind in den Teilbildern verzeichnet.

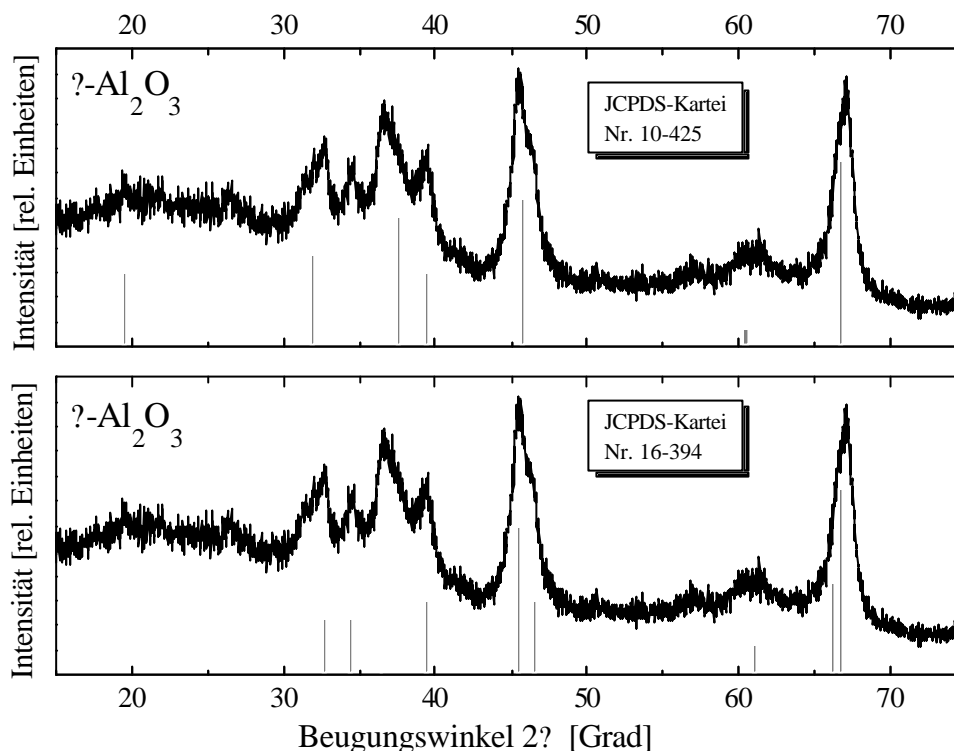


Bild 20: Röntgendiffraktogramm des Degussa Aluminiumoxid C im Lieferzustand. Dem Diffraktogramm sind im oberen Bild die theoretische Reflex-Linien aus der JCPDS-Kartei Nr. 10-425 für γ - Al_2O_3 (10. Ausgabe der Kartei, laufende Nummer 425) gegenübergestellt. Im unteren Bild wird das Diffraktogramm mit den theoretischen Reflex-Linien aus der JCPDS-Kartei 16-394 für γ - Al_2O_3 verglichen.

Im Bild 20 sind die berechneten theoretischen Reflexlagen, die den JCPDS-Karteien entnommen sind, dem gemessenen Diffraktogramm des Aluminiumoxid C gegenübergestellt. Das obere Bild zeigt als Balken die theoretischen Reflexlagen für γ - Al_2O_3 , das untere Teilbild diejenigen des γ - Al_2O_3 . Es ist zu erkennen, daß die theoretischen Reflexlagen des γ - Al_2O_3 deutlich besser mit der Lage der tatsächlich gemessenen Reflexe übereinstimmen. Zu sehen ist dies beispielsweise anhand der Reflexe bei 32,5, 34,5 und 46 Grad. Man kann daraus schließen, daß das Aluminiumoxid C der γ -Gruppe zuzuordnen ist. Geringe Anteile γ - Al_2O_3 deuten sich durch die Erhebung bei etwa 20 Grad an. Das Diffraktogramm kann aber dennoch als eine klare Bestätigung der Herstellerangaben [13] angesehen werden.

Aufgrund der Zuordnung zur γ - Al_2O_3 -Gruppe ist bei dem untersuchten Pulver eine geringe Dichte von etwa $3,56 \text{ g/cm}^3$ [34] zu erwarten. Diese Vermutung wurde durch eine Messung mit einem Gaspycnometer bestätigt, bei der eine Dichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$ ermittelt wurde.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Bindersystems für das verwendete γ - Al_2O_3 und die Auswahl eines geeigneten Oberflächenmodifikators ist die Kenntnis der oberflächenchemischen Eigenschaften des Pulvers von besonderer Bedeutung. Es wurde daher sowohl der pH-Wert, der sich beim Dispergieren in Wasser einstellt, als auch der Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt.

Der pH-Wert des Degussa Aluminiumoxid C, gemessen nach DIN 53200 ISO 787/IX, liegt bei 4,9. Dieser Wert steht im Widerspruch zu Literaturangaben [z.B. 58], nach denen Al_2O_3 ein basisches Pulver mit einem pH-Wert von 8,8 ist. Der saure Charakter des Pulvers wird durch die von der Pulverherstellung herrührenden HCl-Reste hervorgerufen. Der Chlorid-Ionen-Gehalt des verwendeten Pulvers wurde nach der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode bestimmt und beträgt 0,23 Gew.-%. Dieser Chlorid-Ionen-Konzentration entspricht in einer wässrigen Lösung (2,3 mg in 20 ml) ein pH-Wert von 2,5, wodurch der starke Abfall des pH-Wertes von 8,8 auf 4,9 zu erklären ist.

Das Zeta-Potential kann als Maß für die durch dissoziierte Oberflächengruppen oder adsorbierte Ionen entstandene Oberflächenladung eines Teilchens in einer Suspension angesehen werden. Während das Vorzeichen des Potentials eine Aussage über die Acidität bzw. Basizität der Oberflächengruppen erlaubt, kann man aus dem Betrag des Zeta-Potentials Rückschlüsse auf die Stabilität einer Suspension ziehen. Ein Plateau auf hohem Niveau deutet beispielsweise auf eine stabile Suspension hin, in der sich alle Oberflächengruppen in einem Dissoziationsgleichgewicht befinden.

Das Zeta-Potential des γ - Al_2O_3 wurde an einer 2 gew.-%igen Suspension nach dem Prinzip der Mikroelektrophorese gemessen. Das dabei gemessene Zeta-Potential ist in Abhängigkeit vom pH-Wert im Bild 21 dargestellt.

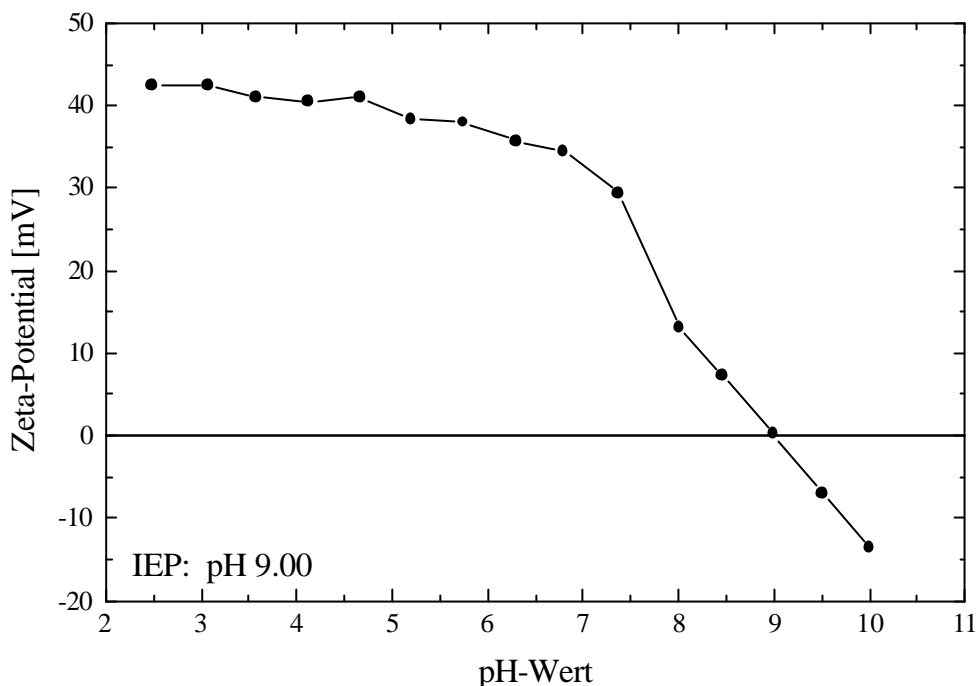


Bild 21: Zeta-Potential des Degussa Aluminiumoxid C, gemessen nach dem Prinzip der Mikroelektrophorese. Der pH-Wert der 2 gew.-%igen Suspension wurde zwischen $pH = 2,5$ und $pH = 10$ variiert.

Anhand der Kurve des Zeta-Potentials im Bild 21 ist zu erkennen, daß der isoelektrische Punkt (pH_{iep}) des untersuchten γ - Al_2O_3 bei $pH = 9$ liegt. Dieser Wert entspricht nahezu den Angaben in der Literatur [13, 27]. Am isoelektrischen Punkt ist das nach außen wirkende Zeta-Potential des γ - Al_2O_3 betragsmäßig Null. Bei kleineren pH-Werten $pH < pH_{iep}$ ist die γ - Al_2O_3 -Oberfläche positiv und bei größeren pH-Werten $pH > pH_{iep}$ negativ aufgeladen.

Im Kapitel 2.5 wurde erläutert, daß die Oberfläche von Metalloxiden generell von einer Schicht polarer Hydroxylgruppen bedeckt ist. Die Anzahl dieser Hydroxylgruppen ist von Interesse, da sie bei der durchzuführenden Modifizierungsreaktion als Kopplungszentren fungieren sollen.

Die Bestimmung der Hydroxylgruppendichte auf der Oberfläche des in der Knallgasflamme gewonnenen γ - Al_2O_3 im Lieferzustand erfolgte mit Hilfe einer Thionylchloridreaktion, die im Abschnitt 3.1 beschrieben ist. Bei einer Temperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Belegung der zuvor nicht noch einmal thermisch behandelten γ - Al_2O_3 -Oberfläche mit Hydroxylgruppen zu $3,4\text{ OH}^-/\text{nm}^2$ ($\approx 5,6\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$) bestimmt. Damit sind nur 27 % der theoretisch möglichen Kopplungszentren (Kapitel 2.5) belegt. Geht man davon aus, daß jedes einzelne dieser Kopplungszentren eine Fläche von $0,08\text{ nm}^2$ einnimmt [63], stehen den an der γ - Al_2O_3 -Oberfläche angebondenen Hydroxylgruppen jeweils $0,3\text{ nm}^2$ zur Verfügung.

Die Oberflächenbelegung des untersuchten γ - Al_2O_3 ist folglich nur etwa halb so groß wie die in der Literatur für γ - Al_2O_3 angegebenen Werte, die zwischen 6,2 und

9,1 OH⁻/nm² [61, 64] liegen. Ein Grund für diese Abweichung könnte die größere Regelmäßigkeit in der Struktur des γ -Al₂O₃ im Vergleich zum α -Al₂O₃ sein, die durch die höheren Entstehungstemperaturen hervorgerufen wird [27]. Dieser Effekt zeigt sich auch bei der Wasseradsorption, die ULBRICHT [27] für γ -Al₂O₃ mit 136 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ und für α -Al₂O₃ mit 101 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ angibt.

Ein Vergleich der OH-Gruppendichte von 5,6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (3,4 Moleküle/nm²) mit den im Abschnitt 2.5 angegebenen Werten für die maximale Belegungsdichte mit Stearinsäuremolekülen 3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (1,8 Moleküle/nm²) [74] zeigt, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Pulveroberfläche die der verankerbaren Stearinsäuremoleküle deutlich übersteigt. Unter der Voraussetzung, daß jedes Stearinsäuremolekül nur eine Oberflächenhydroxylgruppe zur Ankopplung benötigt, liegt folglich ein Überschuß an Hydroxylgruppen vor. Dieser Überschuß stellt sicher, daß die aus sterischen Gründen maximal mögliche Anzahl Stearinsäuremoleküle auch tatsächlich an der Pulveroberfläche angebunden wird.

In der folgenden Tabelle 8 sind noch einmal die wichtigsten Eigenschaften des untersuchten Degussa Aluminiumoxid C zusammengefaßt.

Tabelle 8: Eigenschaften des untersuchten Aluminiumoxid C der Degussa AG

| Eigenschaft / Kenngröße | Meßergebnisse |
|--|--|
| Partikelgröße [nm] | d ₁₀ = 20,9 d ₅₀ = 31,4 d ₉₀ = 62,6 |
| Primärkristallitgröße [nm] | 10 - 15 nm |
| spezifische Oberfläche BET [m ² /g] | 97 |
| Phasenbestand | ? (+ ?) |
| Dichte [g/cm ³] | 3,5 |
| pH-Wert | 4,9 |
| isoelektrischer Punkt pH _{iep} | 9,0 |
| Cl ⁻ - Gehalt [Gew.-%] | 0,23 |
| OH-Gruppen-Dichte | 3,4 |
| [Moleküle/nm ²] | |
| [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] | 5,6 |

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit dem Aluminiumoxid C der Degussa AG ein sehr feines γ -Al₂O₃ mit einer großen spezifischen Oberfläche vorliegt, das sich gut als Modellpulver für die Demonstration des Nano-Pulverspritzgießens eignen könnte.

Aufgrund des von der Herstellung herrührenden Restgehaltes an HCl (0,23 Gew.-%) liegt der pH-Wert des Pulvers im sauren Bereich. Da die Prozedur des Dechlorierens für größere Pulvermengen jedoch sehr aufwendig ist, wäre es interessant, wenn man das Vorliegen der HCl auf der Pulveroberfläche für die Modifizierung nutzen könnte.

4.1.2 Modifikatorauswahl

Die mit Hydroxylgruppen bedeckte Oberfläche keramischer Partikel zeichnet sich durch eine große Polarität aus, die in einer unpolaren Bindermatrix zu starken interpartikulären Wechselwirkungen und zur Bildung von Pulverteilchenagglomeraten führt. Die Kompatibilität zwischen polarer Partikeloberfläche und unpolarer Matrix muß daher durch eine Modifizierung der Pulveroberfläche herbeigeführt werden. Beim Pulverspritzgießen werden als oberflächenaktive Substanzen gewöhnlich niedermolekulare bifunktionelle organische Moleküle verwendet. Für γ - Al_2O_3 wird häufig Stearinsäure eingesetzt. Es war daher anzunehmen, daß Stearinsäure auch für Übergangstonerden ein geeigneter Modifikator ist.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde γ - Al_2O_3 in Toluol unter Rückfluß mit Stearinsäure modifiziert. Die genaue Vorgehensweise ist im Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Nach dem Trocknen und Soxhlet-Extrahieren wurde die Anbindung der Stearinsäure an die γ - Al_2O_3 -Oberfläche mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das gemessene Spektrum ist im Bild 22 dem Spektrum der reinen Stearinsäure und dem des Pulvers gegenübergestellt.

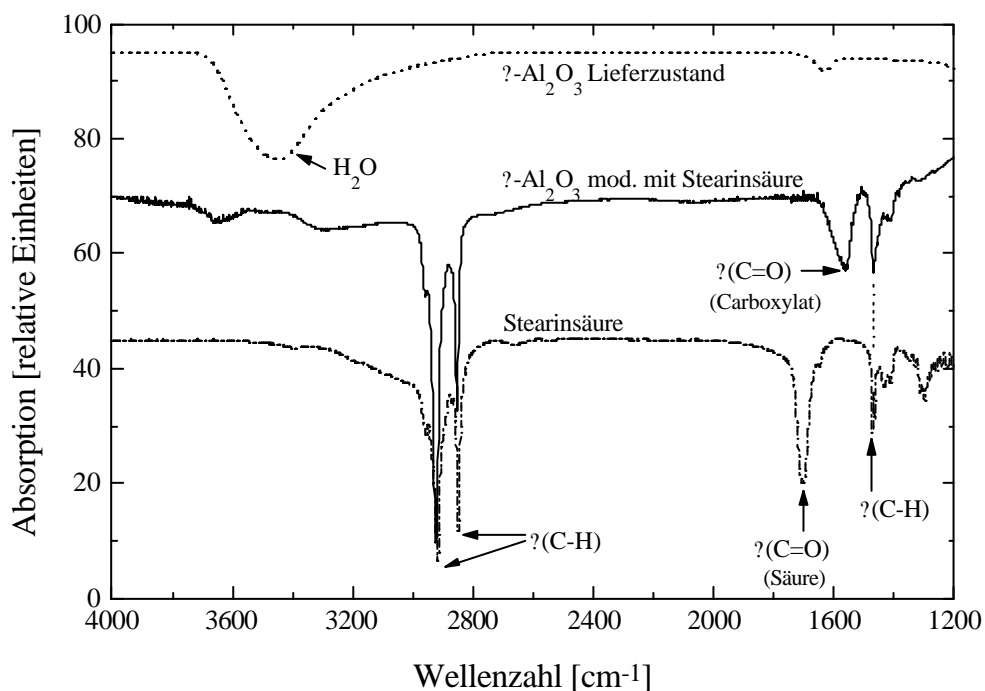


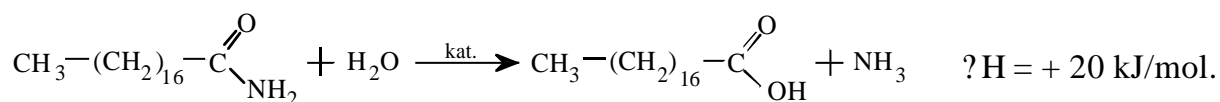
Bild 22: Gegenüberstellung des DRIFT-Spektrums des γ - Al_2O_3 im Lieferzustand mit den Kurven von Stearinsäure und dem modifizierten Pulver; das modifizierte Pulver wurde unter Rückfluß

in Toluol gekocht und nach dem Trocknen mit Toluol Soxhlet-extrahiert. 1 Gew.-% in KBr

Das DRIFT-Spektrum des modifizierten γ - Al_2O_3 zeigt markante Banden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} . Sie stammen von C-H-Valenzschwingungen und können als prinzipieller Nachweis der Anbindung der Stearinsäure an die Pulveroberfläche gewertet werden. Während die C=O-Schwingung der freien Säure bei 1700 cm^{-1} beim modifizierten Pulver völlig verschwunden ist, erscheint eine neue Bande bei 1560 cm^{-1} . Sie kann der asymmetrischen Valenzschwingung des Carboxylat-Ions zugeordnet werden [46, 69]. Die zugehörige symmetrische Valenzschwingung, die SCHMITT [114] bei 1380 cm^{-1} fand, ist hier als Schulter bei 1405 cm^{-1} nur schwach angedeutet.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits erläutert, enthält das verwendete γ - Al_2O_3 auf seiner Oberfläche HCl, die vom Herstellungsprozeß herrührt. Das Entfernen der HCl kann, wie von ALBAYRAK [115] beschrieben, durch mehrmaliges Waschen in Ethanol oder Wasser erfolgen. Das anschließende Trocknen des Pulvers führt jedoch zur Bildung fester Agglomerate. Zudem ist das Waschen und Trocknen bei den großen Pulvermengen (? 5 kg pro Spritzgußansatz), die für den keramischen Spritzguß erforderlich sind, sehr aufwendig. Außerdem bewirkt die von der HCl hervorgerufene Oxidation der Binderkomponenten [116] zunächst nur eine Veränderung der optischen und erst nach einer längeren Lagerdauer auch eine Veränderung der rheologischen Eigenschaften des Binders. Anders als beim Eincompoundieren nanoskaliger Keramikpartikel in optisch klare Polymere kann demzufolge auf die Entfernung der HCl von der Pulveroberfläche verzichtet werden. Es wäre im Gegenteil sogar interessant, die auf der Pulveroberfläche befindliche HCl in die Modifizierungsreaktion einzubinden. Eine Möglichkeit hierfür könnten Carbonsäureamide bieten.

Carbonsäureamide werden durch Wasser nur sehr langsam hydrolytisch gespalten. Schneller verläuft die Reaktion in Gegenwart von Säuren oder Basen [117]. Geht man nun davon aus, daß das an der großen Oberfläche des nanoskaligen γ - Al_2O_3 adsorbierte Wasser, katalysiert von der auf der Pulveroberfläche befindlichen HCl, mit einem Carbonsäureamid (z.B. Stearinsäureamid) reagiert, müßte die folgende endotherme Reaktion ablaufen, bei der Ammoniak frei wird.



Um diese Überlegungen praktisch zu überprüfen, wurde γ - Al_2O_3 in Toluol unter Rückfluß mit Stearinsäureamid modifiziert. Die genaue Vorgehensweise ist im Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Nach dem Trocknen und Soxhlet-Extrahieren wurde das extrahierte Pulver mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum ist im Bild 23 dargestellt.

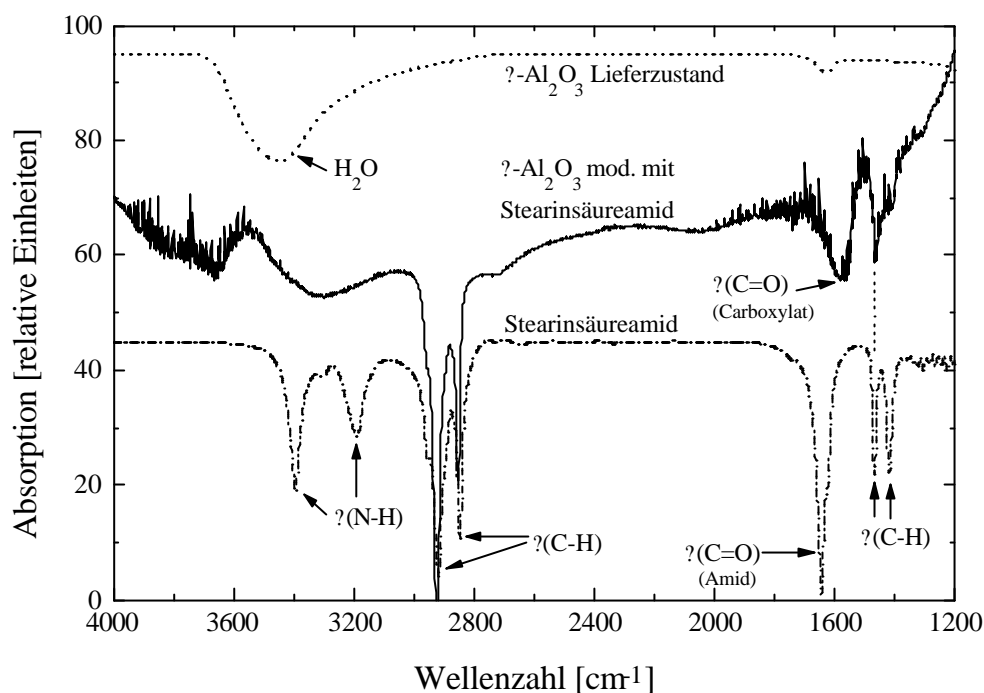


Bild 23: Gegenüberstellung des DRIFT-Spektrums des γ -Al₂O₃ im Lieferzustand mit den Kurven von Stearinsäureamid und dem modifizierten Pulver; das modifizierte Pulver wurde unter Rückfluß in Toluol gekocht und nach dem Trocknen mit Toluol Soxhlet-extrahiert. 1 Gew.-% in KBr

Interessant für den Nachweis der auf der Pulveroberfläche abgelaufenen Reaktion sind zunächst die beiden N-H-Valenzschwingungen bei 3400 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹. Sie sind im DRIFT-Spektrum des Stearinsäureamides deutlich zu erkennen und fehlen im Spektrum des modifizierten Pulvers. Weiterhin ist im Spektrum des Stearinsäureamides bei 1651 cm⁻¹ eine sehr starke Absorptionsbande zu erkennen. Sie ist charakteristisch für die C=O-Valenzschwingung von primären Amiden [118]. Diese Schwingungsbande fehlt ebenfalls im Spektrum des modifizierten Pulvers. Das Fehlen dieser Amid-?(C=O)-Bande sowie der ?(N-H)-Banden im DRIFT-Spektrum des mit Stearinsäureamid modifizierten Pulvers deutet darauf hin, daß sich das Amid während der Modifizierung in Gegenwart der auf der Pulveroberfläche haftenden HCl und des am Pulver adsorbierten Wassers in Stearinsäure und Ammoniak umgewandelt hat.

Vergleicht man das Spektrum des mit Stearinsäureamid behandelten γ -Al₂O₃ mit dem Spektrum des mit Stearinsäure behandelten γ -Al₂O₃ aus Bild 22, so ist eine vollständige Übereinstimmung festzustellen. Das Stearinsäureamid wird folglich nicht nur in Stearinsäure umgewandelt, diese bindet anschließend auch auf dieselbe Art an der γ -Al₂O₃-Oberfläche an, und zwar über Carboxylat-Gruppen.

Da im Rahmen dieser Arbeit auf die Verarbeitung des γ -Al₂O₃ in Suspensionen wegen der Agglomeratbildung beim Trocknen vollständig verzichtet werden soll, mußte

nun untersucht werden, ob die oben beschriebene Oberflächenmodifizierung des γ - Al_2O_3 wie bei BECKER [58] beschrieben auch direkt im Knetter während der Compounding erfolgen kann.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden zunächst zwei Versätze mit Stearinsäure bzw. Stearinsäureamid als Modifikator compounding. Sie enthielten jeweils 40 Vol.-% γ - Al_2O_3 und einen Binder aus EVA-Copolymer und Paraffinwachs. Das EVA-Copolymer wurde als polymere Binderkomponente eingesetzt, da es bedingt durch seine Struktur eine gute Adhäsion zum polaren Pulver zeigt [76] und so zu einer hohen Versatzhomogenität ohne Entmischungen beiträgt [60], wie im Abschnitt 2.5 erläutert wurde. Die Zusammensetzung der Versätze #C9 bzw. #C10 ist im Anhang angegeben. Stücke beider Versätze wurden zermörsert und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die hierbei erhaltenen Spektren sind in den beiden folgenden Bildern dargestellt. Im Bild 24 ist das Spektrum des mit Stearinsäure compounding bzw. modifizierten γ - Al_2O_3 den Spektren von Ausgangspulver, EVA-Copolymer und Stearinsäure gegenübergestellt.

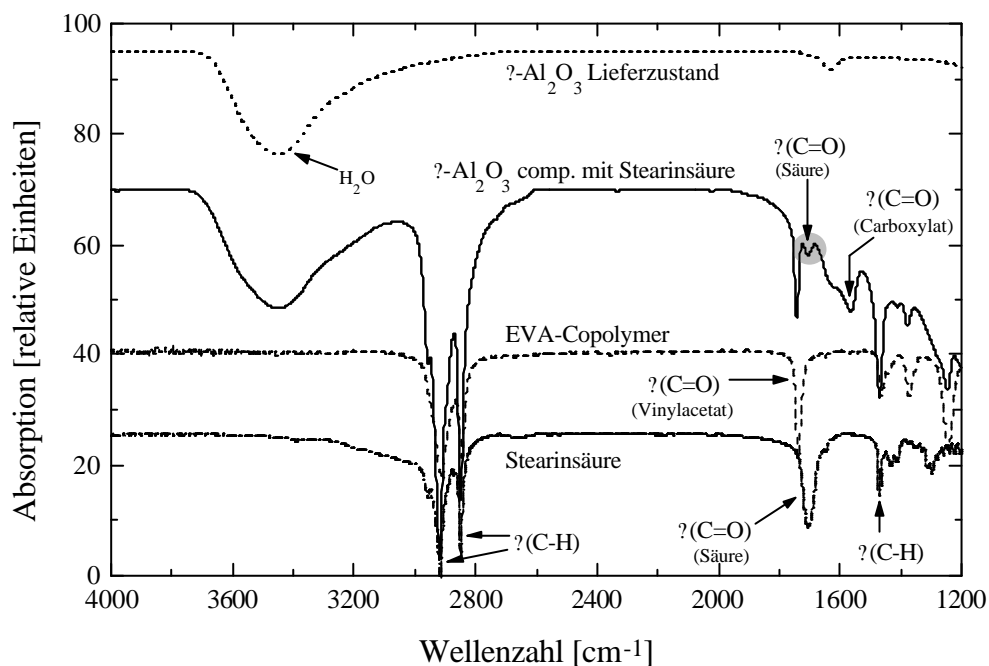


Bild 24: Gegenüberstellung des Spektrums des γ - Al_2O_3 im Lieferzustand mit den Kurven von Stearinsäure, EVA-Copolymer und dem compounding Pulver; das Pulver wurde in einen Versatz aus Paraffinwachs und EVA-Copolymer (Zusammensetzung unter #C9 im Anhang) compounding. 1 Gew.-% in KBr

Das Spektrum des mit Stearinsäure compounding Versatzes im Bild 24 zeigt neben den bereits bekannten $\nu(\text{C-H})$ -Banden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} einen sehr markanten Peak bei 1740 cm^{-1} . Er stammt von den Vinylacetatgruppen im EVA-Copolymer und kann nicht als Indiz für eine entstandene Esterbindung zwischen Stearinsäuremolekülen und Oberflächenhydroxylgruppen gewertet werden. Sehr viel deutlicher als in den Bildern 22 und 23 ist eine Bande der C=O-Valenzschwingungen der

Carboxylatgruppe zu erkennen. Sie liegt bei 1560 cm^{-1} , was mit den Literaturangaben [46, 114] übereinstimmt.

In der Compoundkurve ist bei 1700 cm^{-1} ein kleiner Peak grau hinterlegt. Er stammt von der C=O-Valenzschwingung der freien Stearinsäure und ist in deren Spektrum ebenfalls zu erkennen. Sein Vorhandensein im Compoundspektrum ist ein Indiz dafür, daß nicht die gesamte eingesetzte Stearinsäure (10 Gew.-% bezogen auf's Pulver) an der Oberfläche angebunden ist. Die Menge der eingesetzten Stearinsäure entspräche bei vollständiger Anbindung einer Belegung der Oberfläche mit $2,1822\text{ Molekülen/nm}^2$. Dieser Wert liegt deutlich über den im Abschnitt 2.5 zitierten Literaturwerten zur Oberflächenbelegung mit Stearinsäure von $1,8\text{ Molekülen/nm}^2$ [58, 74]. Eine aufgrund dieses Überschusses auftretende unvollständige Anbindung der Stearinsäure war folglich zu erwarten und kann als indirekte Bestätigung der Literaturwerte [58, 74] angesehen werden.

Im Bild 25 ist das Spektrum des mit Stearinsäureamid compoundierten und modifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der gleichen Weise dargestellt. Auch hier rührt die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung bei 1740 cm^{-1} vom Vinylacetat des Copolymers her, und nicht von einer entstandenen Esterbindung.

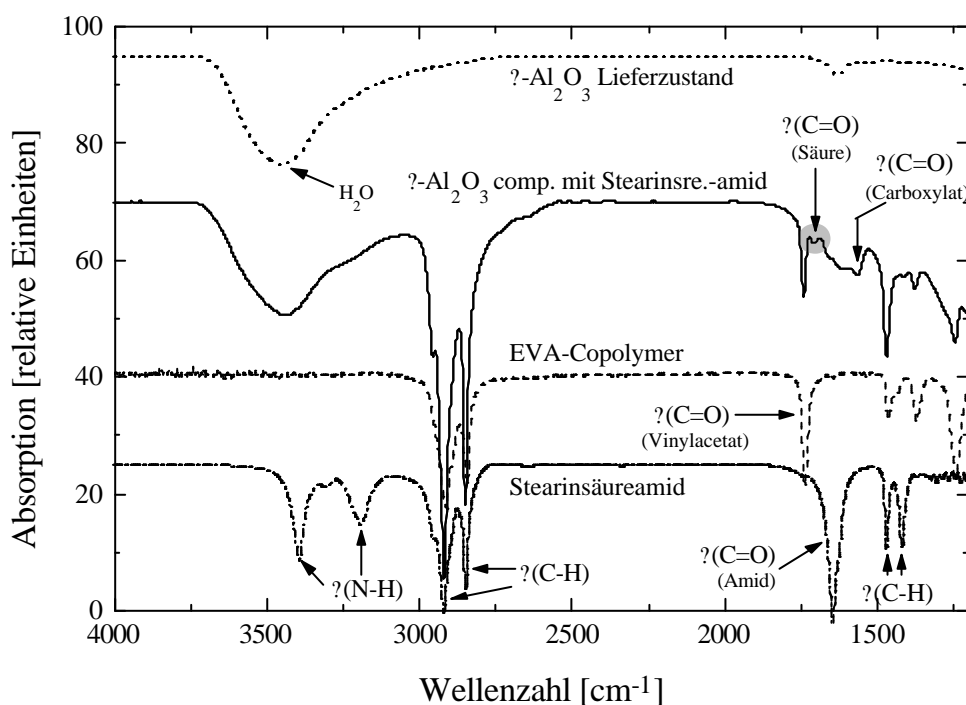


Bild 25: Gegenüberstellung des Spektrums des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Lieferzustand mit den Kurven von Stearinsäureamid und dem compoundierten Pulver; das Pulver wurde in einen Versatz aus Paraffinwachs und EVA-Copolymer (Zusammensetzung unter #C10 im Anhang) compoundiert. 1 Gew.-% in KBr

Der Vergleich des im Bild 25 dargestellten DRIFT-Spektrums des mit Stearinsäureamid compoundierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Versatzes mit dem Spektrum des reinen

Stearinsäureamids zeigt, wie auch im Bild 23, daß die Banden der N-H-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} fehlen. Auch die für die C=O-Valenzschwingung primärer Amide charakteristische Bande bei 1650 cm^{-1} ist im Spektrum des Compounds nicht vorhanden. Die oben beschriebene Hydrolyse des Stearinsäureamids hat folglich auch beim Compoundieren im Knetter stattgefunden.

Die Anbindung des Stearinsäureamids bzw. der daraus entstandenen Stearinsäure erfolgt über die Bildung von Stearat-Ionen, wie anhand der Bande bei 1560 cm^{-1} zu erkennen ist. Besonders interessant am Spektrum des mit Stearinsäureamid compoundierten Versatzes ist jedoch, daß wie im Spektrum des mit Stearinsäure compoundierten Versatzes ein kleiner Peak bei 1700 cm^{-1} auftritt. Eine Bande bei dieser Wellenzahl rührt von der C=O-Valenzschwingung einer freien Carbonsäure her. Die Bande bei 1650 cm^{-1} , die von der C=O-Schwingung des Amides herrührt, ist hingegen im Compoundspektrum völlig verschwunden. Das deutet darauf hin, daß das überschüssige Stearinsäureamid, welches nicht als Stearat an der Pulveroberfläche gebunden wird, vollständig in Stearinsäure umgewandelt wird.

Das Fehlen der Banden der $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung im Spektrum des mit Stearinsäureamid compoundierten Versatzes ist ein erster Anhaltspunkt dafür, daß die oben beschriebene Hydrolyse tatsächlich abgelaufen ist. Eine endgültige Aussage hierzu erfordert jedoch den Nachweis des bei dieser Reaktion entstehenden Ammoniaks. Hierfür wurden spezielle Gasprüfröhrchen der Fa. DRÄGER eingesetzt, die über einen Farbumschlag des Indikators Bromphenolblau (3',3'',5',5''-Tetraphenolsulfophthalein) den Nachweis des Ammoniaks ermöglichen. Die hierbei ablaufende Reaktion kann man sich in Analogie zur Reaktion des Phenolphthalein mit Ammoniak [119] als protolytische Reaktion vorstellen.

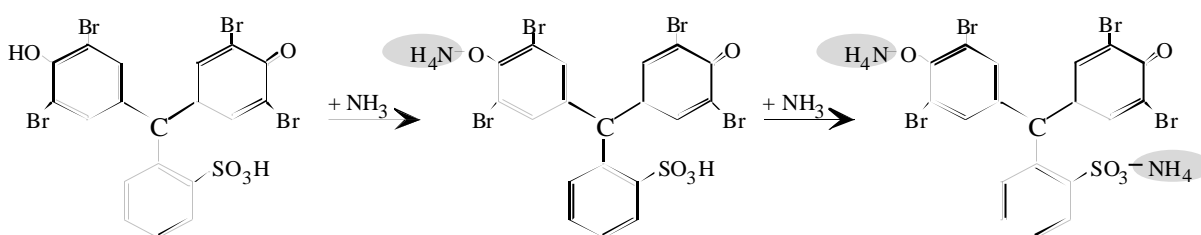


Bild 26: Protolytische Reaktion des Bromphenolblau (3',3'',5',5''-Tetraphenolsulfophthalein) mit Ammoniak

Die Konzentration des während eines laufenden Compoundierversuches entstehenden Ammoniaks wurde in verschiedenen Höhen über der Kneteroöffnung bestimmt. Im Bild 27 sind die dabei zum Einsatz gekommenen Röhrchen sowie ein unbenutztes Röhrchen abgebildet.

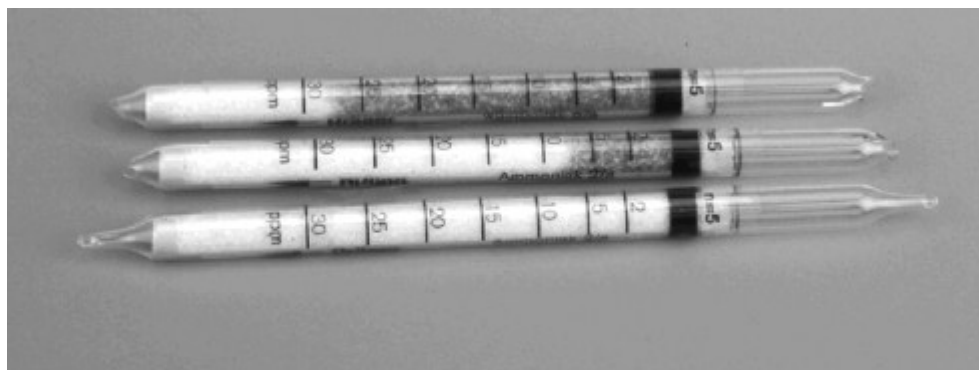


Bild 27: DRÄGER-Gasprüfröhrchen, eingesetzt zum Nachweis des entstehenden Ammoniak. unten: neues, unbenutztes Röhrchen; Mitte 7 ppm in 20 cm Höhe; oben 27 ppm in 15 cm Höhe

Anhand der im Bild 27 gezeigten Röhrchen ist die durch das Ammoniak hervorgerufene Verfärbung des Indikators von gelb nach blau zu erkennen. Die gemessenen Ammoniak-Konzentrationen betragen 15 cm über der Kneteröffnung 27 ppm (oberes Röhrchen) und 20 cm über der Kneteröffnung 7 ppm (mittleres Röhrchen). Damit ist der Beweis erbracht, daß sich das eingesetzte Stearinsäureamid während des Compoundierens unter Einwirkung der auf der Pulveroberfläche befindlichen HCl in Stearinsäure und Ammoniak umgewandelt hat.

Die Ergebnisse der DRIFT-Untersuchungen nach dem Rückflußkochen in Toluol zeigen, daß sowohl Stearinsäure als auch Stearinsäureamid als Carboxylat an der γ - Al_2O_3 -Oberfläche angebinden werden kann. Weiterführende Untersuchungen, bei denen die beiden Modifikatoren während des Compoundierens in den Kneter gegeben wurden, erbrachten ebenfalls DRIFT-Spektren, in denen eine Anbindung von Stearinsäure und Stearinsäureamid über Carboxylat-Ionen zu erkennen war. Damit wurde der qualitative Nachweis erbracht, daß beide Modifikatoren sowohl beim Kochen in Toluol als auch beim Compoundieren im Kneter am untersuchten γ - Al_2O_3 anbinden. Der ergänzend hierzu durchgeführte, ebenfalls eher qualitative Nachweis des beim Compoundieren entweichenden Ammoniaks bestätigte darüber hinaus das Ablaufen der Hydrolyse des Stearinsäureamids zu Stearinsäure.

Aufbauend auf den beschriebenen Ergebnissen der qualitativen Untersuchungen war nun interessant, wieviel Moleküle auf der γ - Al_2O_3 -Oberfläche gebunden werden und ob hier Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Modifikatoren und den beiden Modifizierungsverfahren bestehen.

Der Einsatz des Stearinsäureamides anstelle der Stearinsäure erfolgte vor dem Hintergrund, daß die auf der Pulveroberfläche haftende HCl dort aktive Zentren blockiert. Durch die Einbindung der HCl in die ablaufende Hydrolyse sollte versucht werden, einen Teil dieser blockierten Zentren wieder den ankoppelnden Stearinsäure-

molekülen zugänglich zu machen, z.B. über eine Reaktion der HCl-Moleküle mit dem entstehenden NH_3 gemäß



Es war daher anzunehmen, daß die Menge der angebotenen Moleküle nach der Modifizierung mit Stearinsäure nicht den an HCl-freiem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ermittelten Wert von 1,8 Molekülen/ nm^2 [58, 74] erreicht. Bei der Modifizierung mit Stearinsäureamid hingegen könnte dieser Literaturwert erreicht werden, da die Oberflächen-HCl in die Modifizierungsreaktion eingebunden ist.

Anhand theoretischer Betrachtungen soll zunächst ein erster Anhaltspunkt für die zu erwartende Oberflächenbelegung mit Stearinsäuremolekülen gegeben werden. Den geringsten Platzbedarf haben Stearinsäuremoleküle, wenn sie gestreckt von der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche wegweisen. Die Seitenkette dieser Moleküle kann idealisiert als Zylinder von 0,3 nm Durchmesser angesehen werden. Dieser Wert wie auch die Länge des Stearinsäuremoleküls erschließt sich über die C-C-Bindungslänge (0,153 nm) und den \angle CCC-Bindungswinkel ($113,8^\circ$) [59]. Der Platzbedarf dieses idealisierten Zylinders ist mit $0,07 \text{ nm}^2$ deutlich kleiner als die im Kapitel 4.1.1 ermittelte Fläche, die eine Hydroxylgruppe einnimmt. Da die Ankopplung des Stearinsäuremoleküls an der Al_2O_3 -Oberfläche jedoch über eine Hydroxylgruppe erfolgt, kann man den minimalen Platzbedarf eines Stearinsäuremoleküls mit der Fläche gleichsetzen, die von einer Hydroxylgruppe eingenommen wird, also mit $0,3 \text{ nm}^2$ ($\approx 3,3$ Molekülen/ nm^2). Dieser Grenzfall ist im Bild 28a dargestellt. Das Bild 28b zeigt den anderen Grenzfall: die Seitenkette liegt völlig gestreckt auf der Pulveroberfläche. Aus ihrer Länge ergibt sich ein Platzbedarf von $14,92 \text{ nm}^2$ ($0,07$ Moleküle/ nm^2), der die Fläche, die eine Hydroxylgruppe einnimmt, deutlich übersteigt.

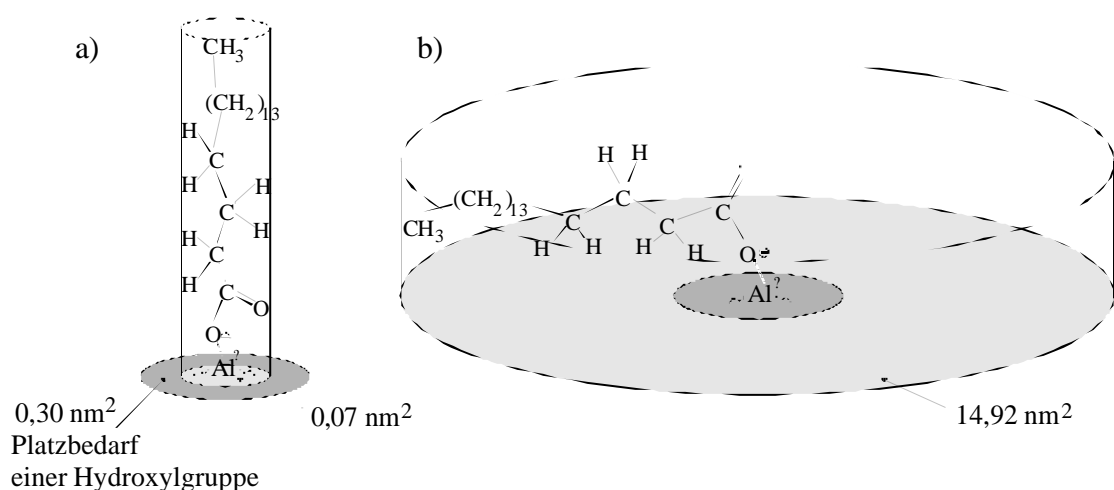


Bild 28: Schematische Darstellung der Anbindung eines Stearinsäuremoleküls auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. a) geringster (theoretischer) Platzbedarf bei gestrecktem Stearinsäuremolekül, geringer als der Platzbedarf einer Hydroxylgruppe, b) größter

Platzbedarf bei flach aufliegendem Stearinsäuremolekül, deutlich größer als der Platzbedarf einer Hydroxylgruppe

Die im Bild 28 dargestellten Fälle stellen Randbedingungen dar, wobei der geringste Platzbedarf von $0,07 \text{ nm}^2$ einen Grenzwert darstellt, der auch theoretisch nicht erreicht werden kann. Da jedes Stearinsäuremolekül zum Ankoppeln eine Hydroxylgruppe benötigt, deren Platzbedarf bei $0,3 \text{ nm}^2$ liegt, wird der reale Wert für den Platzbedarf der Stearinsäuremoleküle stets zwischen $0,3 \text{ nm}^2$ ($\approx 3,3$ Molekülen/ nm^2) und dem anderen Grenzwert (bei flach aufliegendem Molekül) von $14,9 \text{ nm}^2$ ($\approx 0,07$ Molekülen/ nm^2) liegen.

Eine direkte experimentelle Bestimmung des Platzbedarfes der Stearinsäuremoleküle auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ist nicht möglich. Anhand des Kohlenstoffgehaltes der modifizierten Pulver in Verbindung mit der Molekülstruktur der Stearinsäure ist jedoch eine Abschätzung des Platzbedarfes möglich. Es wurden zu diesem Zweck 8 verschiedene Ansätze in Toluol unter Rückfluß gekocht. Sie enthielten jeweils 50 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und verschiedene Mengen Stearinsäure bzw. Stearinsäureamid. Die genaue Zusammensetzung aller Ansätze und die Vorgehensweise ist im Kapitel 3.2.1 angegeben.

Von allen Proben wurde nach dem Extrahieren und Trocknen mit Hilfe des Kohlenstoff/Wasser-Analysators der Fa. LECO der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Ausgehend von der Molekülstruktur der Stearinsäure kann die Menge Kohlenstoff berechnet werden, die in einem Mol Stearinsäure enthalten ist. Mit beiden Kohlenstoffwerten läßt sich auf die Menge Stearinsäure in Molekülen/ nm^2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche schließen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Bild 29 über der vorgelegten Modifikatormenge dargestellt.

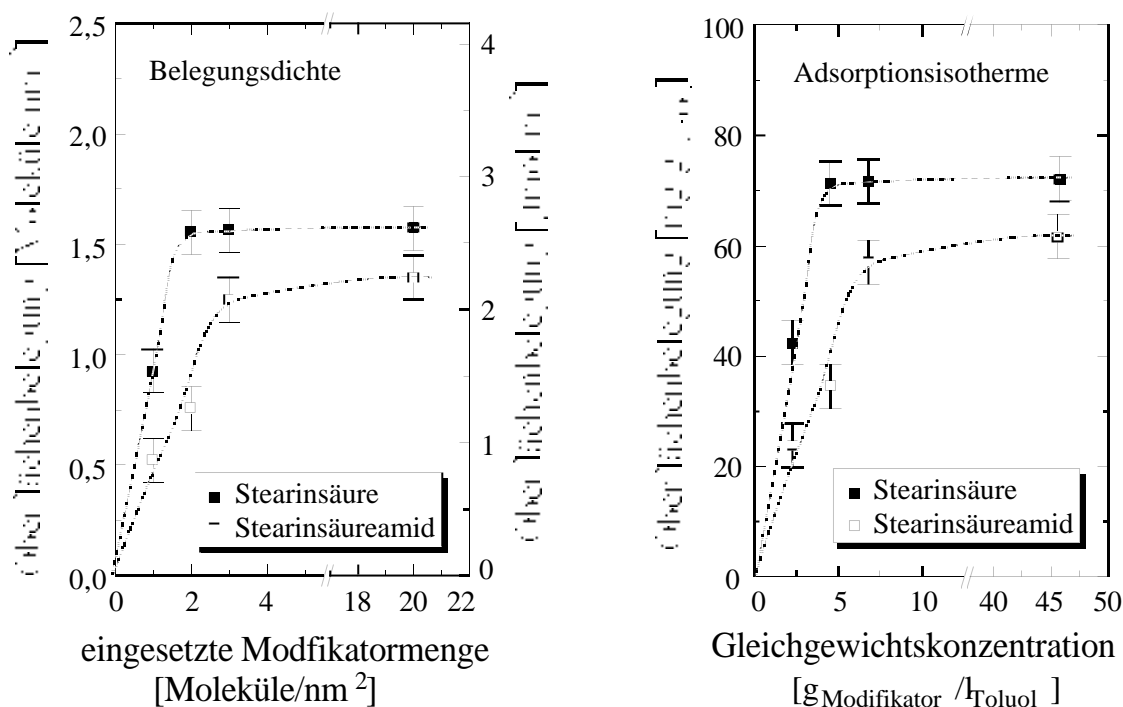


Bild 29: Oberflächenbelegung des in Toluol unter Rückfluß modifizierten γ - Al_2O_3 in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Stearinsäure bzw. Stearinsäureamid, dargestellt als Belegungsdichte (links) und als Adsorptionsisotherme (rechtes Bild). Die Werte wurden via Kohlenstoffanalyse bestimmt. Die Pulver wurden vor der Messung 24 h in Toluol Soxhlet-extrahiert und 48 h getrocknet.

Im Bild 29 ist die Belegung der γ - Al_2O_3 -Oberfläche mit Stearinsäuremolekülen in Abhängigkeit von der eingesetzten Stearinsäure- bzw. Stearinsäureamidmenge dargestellt. Nach einem anfänglichen starken Anstieg nähern sich beide Kurven an einen Grenzwert an. Er liegt für Stearinsäure(amid) bei 1,35 Molekülen/nm² (Platzbedarf 0,7 nm²) und für Stearinsäure bei 1,6 Molekülen/nm² (Platzbedarf 0,6 nm²).

Analog zu den in Toluol modifizierten Pulvern wurde auch an den compoundierten Pulvern der Platzbedarf der Modifikatormoleküle indirekt über den Kohlenstoffgehalt bestimmt. Es wurden zu diesem Zweck 8 Versätze compoundiert, deren Zusammensetzung unter #C1 - #C8 im Anhang angegeben ist. Die Versätze enthielten jeweils 25 Vol.-% γ - Al_2O_3 und verschiedene Mengen Stearinsäure bzw. Stearinsäureamid, wobei Gehalte unter 1,5 Molekülen/nm² nicht realisierbar waren, da diese Versätze sich als nicht compoundierbar erwiesen. Das gleiche gilt für Versätze mit mehr als 10 Molekülen/nm² Modifikator. Nach dem Compoundieren bei 120 °C (Solltemperatur) wurden die Versätze, wie im Abschnitt 3.2.2 beschrieben, in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und anschließend getrocknet.

Aus dem an den getrockneten Proben gemessenen Kohlenstoffgehalt und dem aus der Molekülstruktur berechneten Gehalt wurde die Oberflächenbelegung des Pulvers

berechnet. Im Bild 30 ist die Belegungsichte in Abhängigkeit vom ursprünglich eingesetzten Modifikatorgehalt aufgetragen.

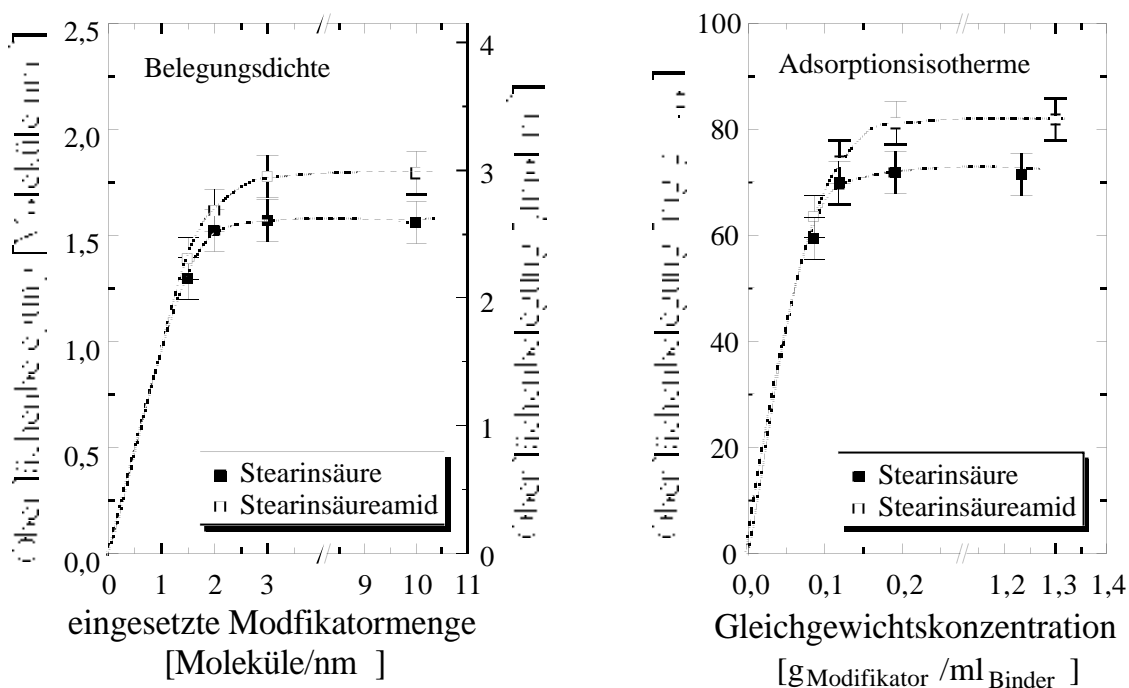


Bild 30: Oberflächenbelegung des im Knetter compoundierten und modifizierten γ - Al_2O_3 in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Modifikator, bestimmt via Kohlenstoffanalyse. Die Pulver wurden zuvor 5x 24 h in Hexan und Toluol Soxhlet-extrahiert.

Im Bild 30 ist die Belegung der γ - Al_2O_3 -Oberfläche mit Stearinsäuremolekülen in Abhängigkeit von der eingesetzten Stearinsäure- bzw. Stearinsäureamidmenge dargestellt. Auch hier ist, wie schon beim Toluol-modifizierten Pulver, ein anfänglicher starker Anstieg zu beobachten. Die Kurve des mit Stearinsäure compoundierten γ - Al_2O_3 nähert sich, ebenso wie nach dem Rückflußkochen in Toluol, einem Grenzwert von 1,6 Molekülen/nm² an. Bei den mit Stearinsäureamid compoundierten Pulvern liegt die Kurve bei höheren Werten, sie nähert sich einem Grenzwert von 1,8 Molekülen/nm² an.

Die erreichte Belegungsichte von 1,8 Molekülen/nm² nach dem Kneten mit Stearinsäureamid zeigt, daß es auch bei dem hier untersuchten γ - Al_2O_3 möglich ist, den Literaturwert für die Belegungsichte von Al_2O_3 mit Stearinsäure von 1,8 Molekülen/nm² [58, 74] zu erreichen. Anhand dieser (hier als maximal angenommenen) Belegungsichte und der Zahl der als Kopplungszentren zur Verfügung stehenden Oberflächenhydroxylgruppen, läßt sich ein Belegungsquotient Q_B definieren

$$Q_B = \frac{\text{Belegungsichte [Moleküle / nm}^2\text{]}}{\text{Hydroxylgruppensdichte [OH}^{\cdot}\text{ / nm}^2\text{]}} \quad (13)$$

Für eine Hydroxylgruppensdichte von 3,4 OH/nm² hat der ermittelte Belegungsquotient den Wert 0,53. Dieser Wert sagt aus, daß nur an etwa jeder zweiten zur

Verfügung stehenden Oberflächenhydroxylgruppe auch wirklich ein Modifikatormolekül anbindet. Vergleichbare Belegungsquotienten lassen sich auch anhand der Daten von NONNINGER [120] (0,44-0,54) und ALBAYRAK [115] (0,59) berechnen.

Ein Vergleich der nach der Modifizierung mit Stearinsäure ermittelten Oberflächenbelegung zeigt, daß die maximale Belegungsdichte unabhängig vom Modifizierungsverfahren ist. Vergleicht man die Belegungsdichte von 1,6 Molekülen/nm² jedoch mit Werten aus der Literatur, ist eine große Abweichung festzustellen. BECKER [58] erreichte durch Kneten eines γ -Al₂O₃ mit Stearinsäure (Feststoffgehalt 64,5 Vol.-%) bei 130 °C eine Belegungsdichte von 1,8 Molekülen/nm². WOLFRUM UND PONJÉÉ [74] führten ebenfalls mit einem γ -Al₂O₃ eine 1stündige Ultraschallbehandlung bei 100 °C durch und erhielten eine Oberflächenbelegung von ebenfalls 1,8 Molekülen/nm².

Da in der Literatur in beiden Fällen mit einem HCl-freien γ -Al₂O₃ gearbeitet wurde, könnte der Grund für die große Abweichung der Belegungsdichte die HCl sein, die an der Pulveroberfläche haftet. Der Chloridgehalt des Pulvers beträgt 0,23 Gew.-%, was einer Oberflächenbelegung des γ -Al₂O₃ von 0,4 Molekülen/nm² entspricht. Wenn man nun annimmt, daß jedes HCl-Molekül bei einem Platzbedarf von $\approx 0,05$ nm² genau eine Oberflächenhydroxylgruppe blockiert, stehen der Modifikation noch 3 OH⁻/nm² als Kopplungszentren zur Verfügung. Unter der Voraussetzung daß es sich bei dem oben ermittelten Belegungsquotienten Q_B um eine Konstante, ähnlich einer Gleichgewichtskonstante, handelt, erhält man aus der Gleichung

$$Q_B \approx \frac{\text{Belegungsdichte [Moleküle / nm}^2\text{]}}{\text{Hydroxylgruppendichte [OH}^- \text{ / nm}^2\text{]}} \approx 0,53 \quad (13)$$

eine Belegungsdichte von 1,59 Molekülen/nm²

Dieser Wert entspricht recht gut der experimentell mit zwei verschiedenen Modifizierungsmethoden ermittelten Belegungsdichte von 1,6 Molekülen/nm². Folglich reagieren nur die freien Oberflächenhydroxylgruppen des γ -Al₂O₃ mit den Stearinsäuremolekülen, eine Wechselwirkung mit den HCl-Molekülen findet nicht statt. Und von den freien Oberflächenhydroxylgruppen bindet wiederum nur etwa jede zweite ein Stearinsäuremolekül. Es ist folglich nicht möglich, bei einem mit HCl belegten nanoskaligen γ -Al₂O₃ die gleichen Belegungsdichten zu erzielen, wie an einem HCl-freien Al₂O₃.

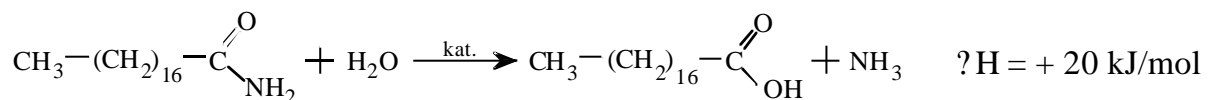
Der Vergleich der nach einer Modifizierung mit Stearinsäureamid ermittelten Oberflächenbelegungen zeigt, ganz im Gegensatz zum Stearinsäure-modifizierten Pulver, eine starke Abhängigkeit vom Modifizierungsverfahren. Während nach dem Rückflußkochen in Toluol nur 1,35 Moleküle/nm² angebunden sind, wurde durch das Eincompoundieren des Stearinsäureamids eine Belegung mit 1,8 Molekülen/nm² erreicht. Dieser Wert stimmt mit den im Abschnitt 2.5 zitierten Literaturwerten für die

maximale Belegungsdichte von HCl-freiem γ - Al_2O_3 mit Stearinsäuremolekülen von 1,8 Molekülen/ nm^2 [58, 74] überein. Er zeigt, daß die Einbindung der HCl in die Modifizierungsreaktion die blockierten Oberflächenhydroxylgruppen dem Modifikator wieder zugänglich macht.

Zur Erklärung des großen Einflusses der Modifizierungsmethode auf die Oberflächenbelegung nach der Modifizierung mit Stearinsäureamid, muß man die Reaktionsbedingungen heranziehen. Die Temperatur der γ - Al_2O_3 -Suspension während des Rückflußkochens in Toluol entsprach dessen Siedepunkt von 110,6 °C. Durch das Rühren wurde keine weitere Temperaturerhöhung hervorgerufen. Beim Compoundieren hingegen bewirken die im Knetter wirkenden Scherkräfte bei steigendem Drehmoment einen deutlichen Temperaturanstieg weit über die Solltemperatur von 120 °C hinaus, der durch die Luftkühlung des Kneters nur teilweise kompensiert wird. Bei dem untersuchten Ansatz mit 10 Stearinsäureamidmolekülen/ nm^2 wurde ein Enddrehmoment von 3,07 Nm gemessen, was zu einem Anstieg der Compoundtemperatur auf 129 °C führte.

Die Hydrolyse des Stearinsäureamids ist eine endotherme Reaktion. Die Reaktionstemperatur hat daher einen besonders großen Einfluß auf das Gleichgewicht der Reaktion, die nach $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nur dann spontan abläuft, wenn $T\Delta S > \Delta H$.

Unter der Voraussetzung, daß der Belegungsquotient Q_B sich ähnlich einer Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur verändert, lassen sich die Auswirkungen der Temperaturerhöhung beim Kneten auf den Ablauf der Hydrolysereaktion



anhand einer an die VAN'T-HOFF'sche Gleichung angelehnten Gleichung abschätzen.

$$\ln \frac{Q_B'}{Q_B} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (14)$$

Der Belegungsquotient Q_B der beim Compoundieren ($T = 129$ °C) abgelaufenen Reaktion ergibt sich aus der Anzahl der vorhandenen Oberflächenhydroxylgruppen (3,4 OH^-/nm^2) und der Anzahl der angebotenen Modifikatormoleküle (1,8 Moleküle/ nm^2) zu 0,53. Die Berechnung des Belegungsquotienten Q_B' für die Temperatur $T' = 110,6$ °C erfolgt durch Umstellen der Gleichung (14).

$$Q_B' = Q_B \cdot e^{\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)} \quad (15)$$

$$Q_B' = 0,4$$

Mit diesem deutlich geringeren Belegungsquotienten und der Oberflächenhydroxylgruppensdichte von 3,4 OH^-/nm^2 ergibt sich für die Reaktionstemperatur von 110,6 °C eine maximale Belegungsdichte von 1,36 Molekülen/ nm^2 . Dieser Wert

entspricht der experimentell ermittelten Belegungsdichte von 1,35 Molekülen/nm² (Bild 29) für das mittels Rückflußkochen mit Stearinsäureamid modifizierte γ -Al₂O₃.

Der große Einfluß des Modifizierungsverfahrens auf die Oberflächenbelegung mit Stearinsäure(amid) ist demnach nur eine Folge der unterschiedlichen Reaktions-temperaturen. Bei einer Temperatur von 110,6 °C scheint das Stearinsäureamid nur unvollständig in Stearinsäure umgewandelt zu werden. Eine Überprüfung dieser These ist leicht möglich anhand eines DRIFT-Spektrums des in Toluol mit 2 Molekülen/nm² Stearinsäureamid rückflußgekochten γ -Al₂O₃, und zwar im getrockneten Zustand, vor der 24stündigen Soxhletextraktion.

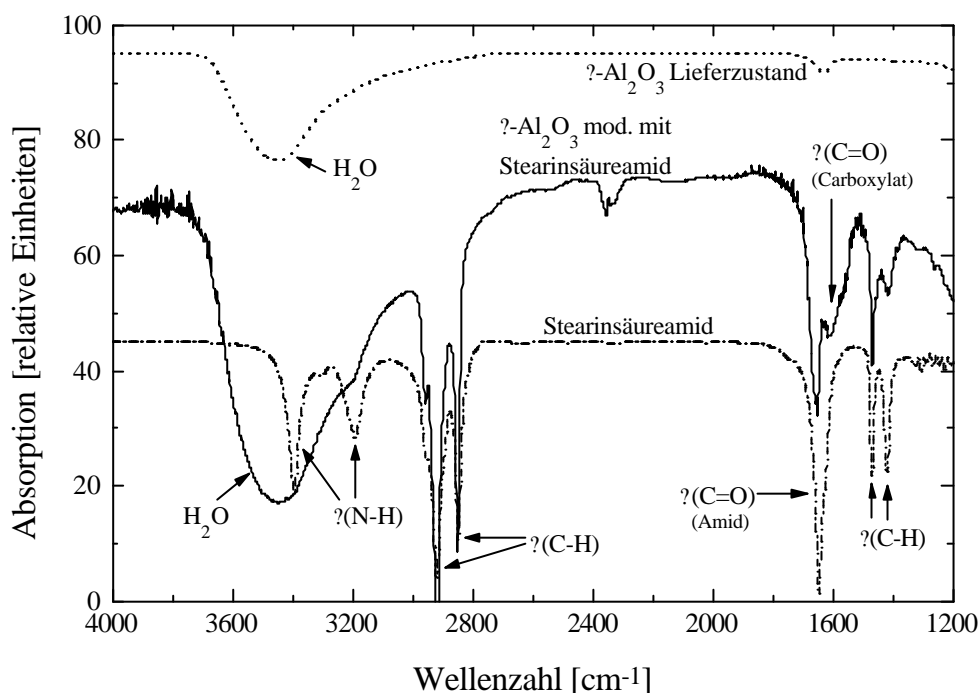


Bild 31: Gegenüberstellung des Spektrums des γ -Al₂O₃ im Lieferzustand mit den Kurven von Stearinsäureamid und dem modifizierten Pulver; das Pulver wurde nach dem Modifizieren nur getrocknet, nicht gewaschen. 1 Gew.-% in KBr

Das im Bild 31 gezeigte DRIFT-Spektrum des ungewaschenen, mit Stearinsäureamid modifizierten γ -Al₂O₃ weist eine Absorptionsbande bei 1600 cm⁻¹ auf, die von der C=O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe herrührt [118]. Sehr viel stärker ausgeprägt ist jedoch die Schwingungsbande bei 1651 cm⁻¹, die der C=O-Valenzschwingung primärer Amide, in diesem Fall des Stearinsäureamids, zuzuordnen ist.

Bei einer Temperatur von 110,6 °C wird das Stearinsäureamid wie angenommen nur unvollständig in Stearinsäure umgewandelt und als Stearat gebunden. Das in der Suspension verbleibende Stearinsäureamid wird nicht an der γ -Al₂O₃-Oberfläche angebunden, da es, wie BECKER [58] zeigt, ein schlechter Modifikator für Al₂O₃ ist. Seine C=O-Schwingung ist folglich im DRIFT-Spektrum des ungewaschenen γ -Al₂O₃, vorhanden. Beim Waschen des Pulvers (Soxhlet-Extraktion) wird das nicht angebundene

Stearinsäureamid von der Pulveroberfläche wieder entfernt, so daß das DRIFT-Spektrum des gewaschenen γ - Al_2O_3 (Bild 23) keine C=O-Schwingungsbande bei 1651 cm^{-1} mehr zeigt.

Eine Temperatur von $110,6\text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt des Toluols also, ist folglich zu niedrig, um auf der γ - Al_2O_3 -Oberfläche eine Belegungsdichte zu erreichen, die den Literaturwerten für γ - Al_2O_3 [58, 74] entspricht. Beim Compoundieren hingegen läuft aufgrund der höheren Temperatur die Hydrolyse des Stearinsäureamids vollständig ab, wie das entsprechende DRIFT-Spektrum in Bild zeigt. Die von der HCl blockierten Oberflächenhydroxylgruppen stehen, bedingt durch die Einbindung der HCl in die Hydrolyse, vollständig für die Modifizierungsreaktion zur Verfügung. Dadurch können beim Compoundieren mit Stearinsäureamid auch auf einem γ - Al_2O_3 Oberflächenbelegungen erzielt werden, die sonst nur auf HCl-freiem γ - Al_2O_3 möglich sind.

Die Tatsache, daß nach dem Compoundieren bei den Stearinsäureamid-haltigen Versätzen mehr Moleküle auf der Pulveroberfläche angebunden sind, läßt vermuten, daß diese Versätze beim Kneten auch ein geringeres Drehmoment liefern. Es wurden deshalb zwei Versätze geknetet, die schrittweise bis auf 25 Vol.-% aufkonzentriert wurden. Die kontinuierlich gemessenen Drehmomentwerte sind im Bild 32 über dem Feststoffgehalt aufgetragen. Beide Versätze enthielten neben je einem der Modifikatoren (2 Moleküle/nm^2) einen Binder aus einem EVA-Copolymer (Elvax 210, DuPont) und einem Paraffinwachs (Terhell 5405, Schümann). Die genaue Zusammensetzung der Versätze ist im Anhang unter #C11 und #C12 angegeben.

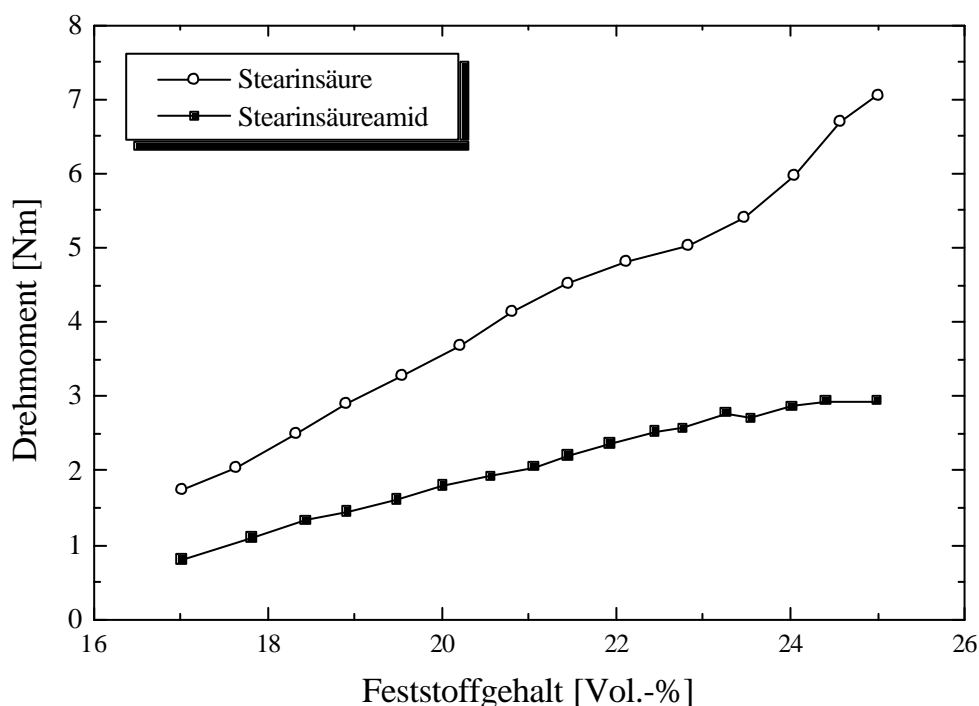


Bild 32: Drehmoment in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt für die Modifikatoren Stearinsäure und Stearinsäureamid. 120 °C, 60 min⁻¹, Versätze unter #C11 und #C12 im Anhang

Die im Bild 32 dargestellten Drehmomentkurven zeigen für beide Modifikatoren einen kontinuierlichen Anstieg bei zunehmendem Feststoffgehalt. Doch während der mit Stearinsäureamid compoundierte Versatz ein Enddrehmoment von 2,9 Nm bei 25 Vol.-% Feststoffgehalt aufweist, liegt das Drehmoment des Stearinsäure-Versatzes bei 7 Nm, beträgt also mehr als das Doppelte. Es ist folglich sowohl durch die Zugabe von Stearinsäure als auch durch die Zugabe von Stearinsäureamid möglich, Stearinsäuremoleküle an der γ -Al₂O₃-Oberfläche anzubinden, doch hat dies aufgrund der verschiedenen Belegungsdichte der Pulveroberfläche sehr unterschiedliche Drehmomente (Viskositäten) zur Folge.

Das Ziel der Binderentwicklung im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung eines Versatzes mit geringer Viskosität. Anhand der Drehmomentwerte im Bild 32 wurde deshalb das Stearinsäureamid als geeigneter Modifikator für das Spritzgießen des nanoskaligen γ -Al₂O₃ ausgewählt.

In einem letzten Schritt mußte nun noch der für die weiteren Arbeiten optimale Stearinsäureamidgehalt herausgefunden werden. Es wurden deshalb verschiedene Versätze geknetet. Das Aufkonzentrieren der Versätze erfolgte anfangs rasch und ab einem Feststoffgehalt von 21,7 Vol.-% in kleinen Schritten, so daß kontinuierlich Drehmomentwerte aufgenommen werden konnten. Die Versätze enthielten 8, 9 und 10 Gew.-% Stearinsäureamid bezogen auf den Zielfeststoffgehalt von 30 Vol.-% γ -Al₂O₃. Die gemessenen Drehmomentwerte sind im folgenden Bild 33 über dem Feststoffgehalt aufgetragen.

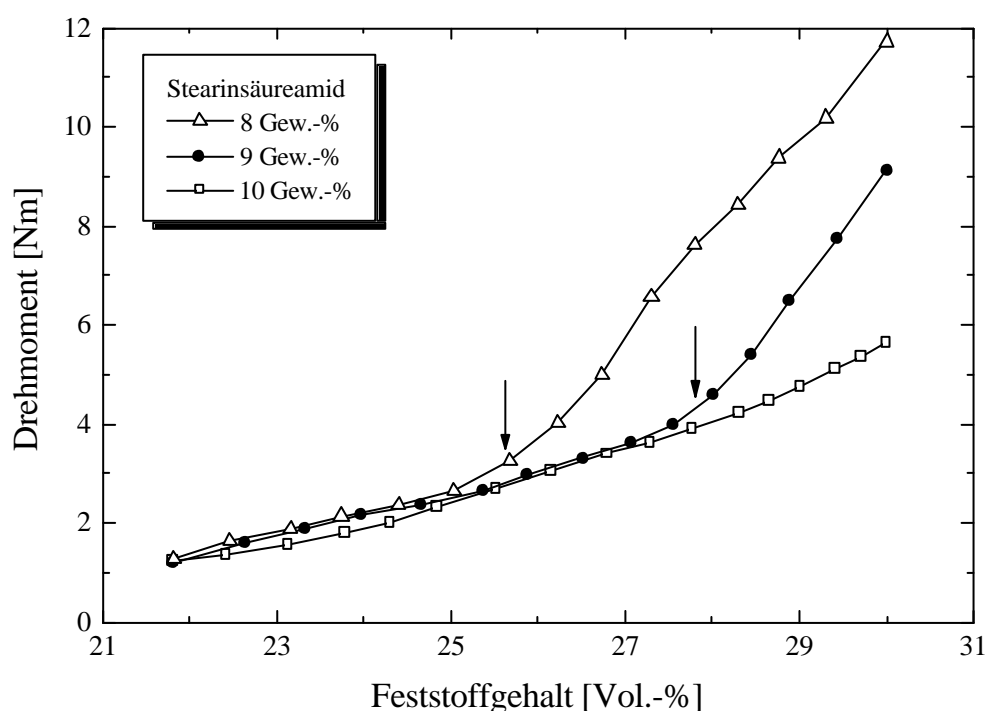


Bild 33: Drehmoment in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt für verschiedene Modifikatorkonzentrationen. 120 °C, 60 min⁻¹; Versätze unter #C13 bis #C15 im Anhang

Die im Bild 33 dargestellten Kurven für das Drehmoment in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt zeigen unabhängig vom Stearinsäureamid-Gehalt einen stetigen Anstieg mit steigendem Feststoffgehalt. Bis zu einem Feststoffgehalt von etwa 25 Vol.-% liegen alle drei Kurven nahezu aufeinander.

Bei 25,53 Vol.-% Feststoffgehalt, dem mit einem Pfeil markierten „Knickpunkt“ der 8 %-Kurve, enthält der 8 %-Versatz 40,57 g γ -Al₂O₃. Das ist genau das Zehnfache der diesem Versatz zum Beginn des Compoundierens zugesetzten Modifikatormenge von 4,057 g. An diesem Punkt liegt also ein Versatz mit 10 Gew.-% Modifikator bezogen auf die aktuelle Pulvermenge vor. Bis zu diesem Punkt war der Feststoffgehalt so gering, daß der Modifikatorgehalt in bezug auf die aktuelle Pulvermenge > 10 Gew.-% betrug. Bei weiterem Aufkonzentrieren kommt es jedoch zur relativen Absenkung des Modifikatorgehaltes bis auf 8 Gew.-% bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-%. Mit dieser Absenkung ist ein deutlicher Anstieg des Drehmomentes verbunden, der über den durch die Feststoffgehalterhöhung verursachten Anstieg hinausgeht.

Bei dem Versatz, der 9 Gew.-% Stearinsäureamid bezogen auf die gesamte Pulvermenge von 50,715 g enthält, liegt der „Knickpunkt“ bei einem Feststoffgehalt von 27,55 Vol.-%. Zu diesem Zeitpunkt enthält der Versatz 45,6 g γ -Al₂O₃, also das Zehnfache der eingesetzten Stearinsäureamidmenge. Bei höheren Feststoffgehalten ist auch hier ein deutlicher Anstieg des Drehmomentes zu verzeichnen.

Im Gegensatz dazu zeigt die Kurve des Versatzes, der 5,072 g Stearinsäureamid enthält, also genau 10 Gew.-% der Gesamtpulvermenge einen gleichmäßigen Anstieg, der nur durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes verursacht wird.

Ein Modifikatorgehalt von 10 Gew.-% bezogen auf die Pulvermenge stellt somit die Mindestmenge an Modifikator dar, die ein Versatz enthalten muß. Er entspricht einer Modifikatorkonzentration von 2,1898 Moleküle/nm². Im Verlaufe der weiteren Arbeiten wird deshalb ein Modifikatorgehalt von 10 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Pulvermenge gewählt.

Faßt man die Arbeiten zur Oberflächenmodifizierung des γ -Al₂O₃ zusammen, kann man feststellen, daß Stearinsäure, wie in der Literatur angegeben, ein geeigneter Oberflächenmodifikator sowohl für γ -Al₂O₃, als auch für α -Al₂O₃ ist. Die erreichte Oberflächenbelegung liegt mit 1,6 Molekülen/nm² aber unter dem Wert, den BECKER [58] unter vergleichbaren Bedingungen (Kneten, 130 °C) erreicht hat. Diese Differenz wird durch die auf der Oberfläche des γ -Al₂O₃ haftende HCl verursacht, auf deren

naßchemische Entfernung hier verzichtet wurde. Mit Stearinsäureamid wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Substanz gefunden, die unter Ausnutzung des HCl-Gehaltes auf der Pulveroberfläche hydrolysiert und als Stearinsäure auf der Pulveroberfläche anbindet. Die Anbindung wird durch vollständige Hydrolyse des Stearinsäureamids beim Compoundieren unterstützt, die wiederum durch die scherungsbedingt erhöhte Temperatur ermöglicht wird. Dadurch erhält man beim Modifizieren im Knetter eine Oberflächenbelegung von $1,8 \text{ Molekülen/nm}^2$, die dem von WOLFRUM UND PONJEÉ [74] erreichten Wert von $1,8 \text{ Molekülen/nm}^2$ entspricht. Daß dies allein durch das Eincompoundieren des Modifikators unter Verzicht auf die aufwendige naßchemische Dechlorierung und Modifizierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gelang, zeigt, wie maßgeschneidert dieser neue Modifikator für das Spritzgießen des Aluminiumoxid C ist.

Bei einem Einsatz von 10 Gew.-% Stearinsäureamid bezogen auf die eingesetzte Pulvermenge erreicht man eine nahezu optimale Oberflächenbelegung (ca. $1,7 \text{ Moleküle/nm}^2$) bei gleichzeitig geringem Drehmoment (Bild 33). Die weiteren Arbeiten werden deshalb mit dieser Modifikatorkonzentration durchgeführt.

4.2 Binderentwicklung

Das Bindersystem steht stets im Zentrum der Entwicklung einer Spritzgußtechnologie, obwohl es für den Pulverspritzgießprozeß nur ein temporäres Hilfsmittel darstellt, um die Partikel in die gewünschte Form zu bringen und sie in dieser Form bis zum Beginn des Sinterns zu halten. Für das im Rahmen dieser Arbeit zu verarbeitende nanoskalige $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird ein strukturviskos fließendes, niedrigviskoses Bindersystem benötigt, um geringe Versatzviskositäten auch bei höheren Feststoffgehalten sicherzustellen. Im Abschnitt 2.5 wurde erläutert, daß diesen Anforderungen ein System aus Paraffinwachs und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) am besten entspricht.

Als Basisbestandteil des neuen Bindersystems wurde ein Paraffinwachs (Fa. Schumann-Terhell, Typ 5405) mit einem Schmelzbereich von $54\text{-}56 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgewählt, das sich gut mit dem verwendeten Modifikator mischt und oberhalb der Schmelztemperatur eine sehr geringe Viskosität aufweist.

Die Bandbreite der kommerziell erhältlichen EVA-Copolymere ist hinsichtlich Vinylacetatgehalt und Schmelzindex sehr groß, so daß es notwendig war, experimentell ein geeignetes Produkt auszuwählen. In der folgenden Tabelle 9 sind insgesamt 10 EVA-Copolymere zweier Hersteller aufgelistet. Sie zeichnen sich durch sehr unterschiedliche Schmelzindizes und VA-Gehalte aus.

Tabelle 9: Übersicht über die eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren wichtigste Eigenschaften

| Produkt | Anbieter | VA- | Schmelzindex | Dichte | Vicat-Erwei- |
|---------|----------|-----|--------------|--------|--------------|
|---------|----------|-----|--------------|--------|--------------|

| | | Gehalt [%] | [g/10 min] | [g/cm ³] | Schmelzpunkt [°C] |
|-----------------|---------|------------|------------|----------------------|-------------------|
| Lupolen V2520J | BASF | 3 | 2,3-3,1 | 0,926 | 88 |
| Lupolen V2910K | BASF | 8 | 3,4-4,6 | 0,928 | 76 |
| Lupolen V3510K | BASF | 13 | 3,4-4,6 | 0,931 | 68 |
| Lupolen V3910DX | BASF | 18 | 0,2-0,4 | 0,940 | 65 |
| Lupolen V5510SX | BASF | 33 | 17-25 | 0,955 | 36 |
| Elvax 450 | Du Pont | 18 | 6,7-9,3 | 0,930 | 61 |
| Elvax 410 | Du Pont | 18 | 345-455 | 0,930 | - |
| Elvax 360 | Du Pont | 25 | 2 | 0,945 | 53 |
| Elvax 240 | Du Pont | 28 | 38-48 | 0,945 | 40 |
| Elvax 210 | Du Pont | 28 | 355-445 | 0,945 | - |

Da es anhand der Daten in Tabelle 9 schwierig ist, sich einen Überblick über die VA-Gehalte der einzelnen Copolymere und den damit verknüpften Schmelzindex zu gewinnen, bietet das folgende Bild 34 eine graphische Übersicht.

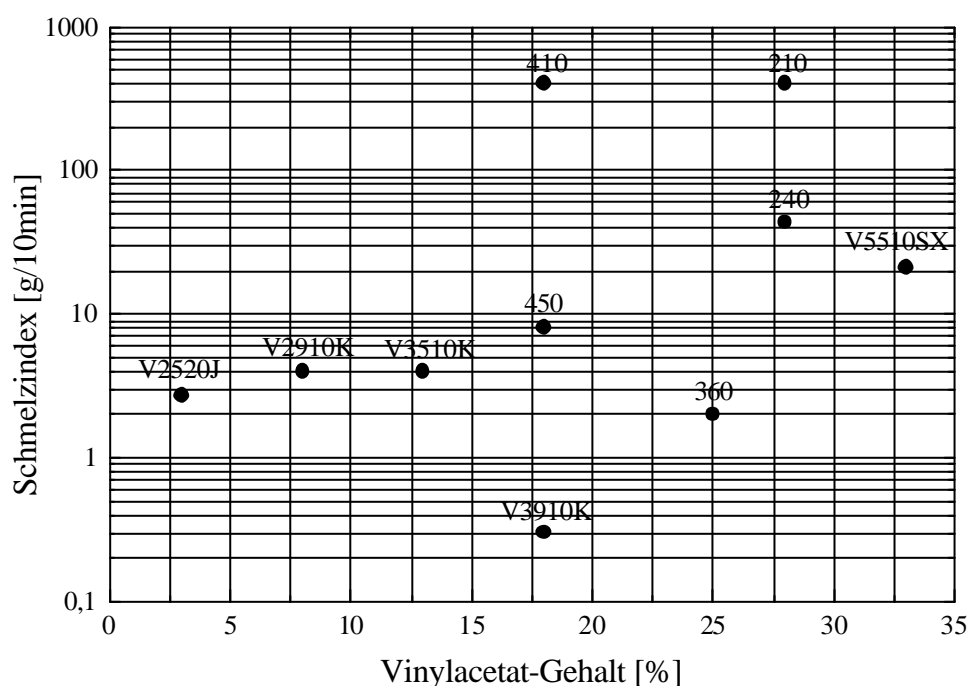


Bild 34: Übersicht über die getesteten EVA-Copolymere, Eigenschaften und Produktbezeichnung in Tabelle 9

Wie im Bild 34 zu erkennen ist, decken die ausgewählten EVA-Copolymere ein weites Spektrum von Schmelzindizes und Vinylacetatgehalten ab. Da der Schmelzindex ein indirektes Maß für die Viskosität der Copolymere darstellt, war zu erwarten, daß die

Copolymere mit hohen Schmelzindizes niedrigere Compoundviskositäten bewirken und somit besser geeignet für das Eincompoundieren nanoskaliger Partikel sind.

Um diese Vermutung zu überprüfen wurden mit allen EVA-Copolymeren Versätze geknetet, die 25 Vol.-% γ - Al_2O_3 und 10 Gew.-% Stearinsäureamid (bezogen auf das Pulver) enthielten. Der Anteil der EVA-Copolymere betrug jeweils 18,75 Vol.-%, der Rest war Paraffinwachs. Die genaue Zusammensetzung der Versätze ist unter #C16-#C25 im Anhang angegeben. Das Aufkonzentrieren der Versätze auf den Endfeststoffgehalt erfolgte schrittweise, wie im Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Während des Knetens wurde kontinuierlich das Drehmoment aufgezeichnet. Das Enddrehmoment, das sich beim Feststoffgehalt von 25 Vol.-% einstellte, wurde schließlich im Bild 35 über dem Schmelzindex und dem VA-Gehalt der einzelnen EVA-Copolymere aufgetragen.

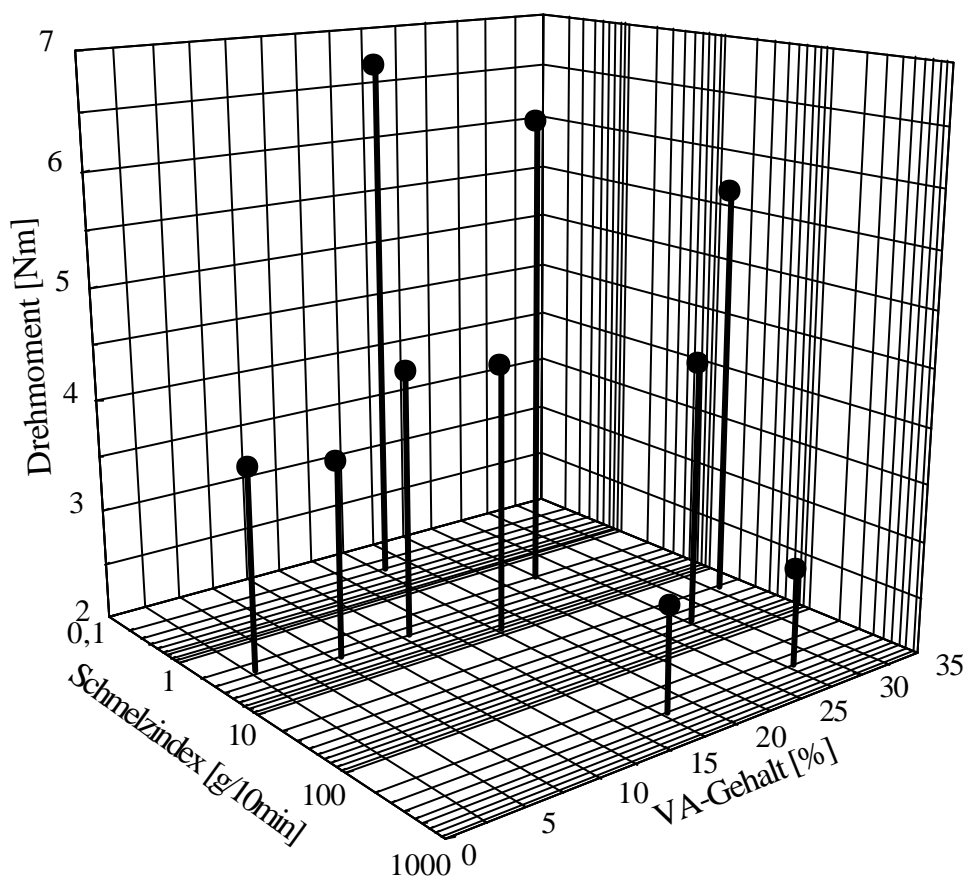


Bild 35: Drehmoment bei 25 Vol.-% Feststoffgehalt in Abhängigkeit von Schmelzindex und VA-Gehalt. 120 °C, 60 min⁻¹, Versätze unter #C16-#C25 im Anhang

Im Bild 35 sind die Enddrehmomente der Versätze dargestellt, die mit den 10 verschiedenen EVA-Copolymeren compoundiert wurden. Sie sind über den VA-Gehalten und den Schmelzindizes der Copolymeren aufgetragen. Es bestätigt sich hierbei die Vermutung, daß ein niedriger Schmelzindex des Copolymeren zu einer hohen Viskosität und demnach zu einem hohen Drehmoment im Versatz führt. Weiterhin ist zu erkennen,

daß auch ein sehr hoher VA-Gehalt eine Erhöhung des resultierenden Drehmomentes bewirkt. Beim Lupolen V5510SX beispielsweise, das einen VA-Gehalt von 33 % aufweist, wurde ein Drehmoment von 5,7 Nm gemessen. Die beiden Copolymere mit dem höchsten Schmelzindex zeigen, wie erwartet, das geringste Drehmoment, wobei das Elvax 210 mit 2,85 Nm das geringste Drehmoment aufweist.

Ein Bindersystem mit einer möglichst geringen Eigenviskosität ist die Voraussetzung für die Verarbeitung von Spritzgußmassen aus nanoskaligen Pulvern. Das Copolymer Elvax 210 wurde aus diesem Grunde als zweite Binderkomponente ausgewählt und bei den weiteren Arbeiten verwendet.

Der Feststoffgehalt der bislang untersuchten Versätze war mit 25 - 30 Vol.-% zu gering, um daraus spritzgegossene Formteile fehlerfrei entbindern zu können. Es wurde deshalb ein Versatz hergestellt, der schrittweise, wie unter 3.3 b beschrieben, auf 40 Vol.-% aufkonzentriert wurde. Der Versatz enthielt neben den 40 Vol.-% γ - Al_2O_3 Paraffinwachs, Elvax 210 und Stearinsäureamid. Die genaue Zusammensetzung ist im Anhang unter #C26 angegeben. Nach Erreichen des Zielfeststoffgehaltes wurde für diesen Versatz ein Drehmoment von 14 Nm gemessen. Die Kurve der während des Aufkonzentrierens gemessenen Drehmomentwerte in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt ist in Bild 36 eingetragen (↷).

Im Abschnitt 2.4 wurde erläutert, daß bei Versätzen, die sehr feine Pulver enthalten, der Feststoffgehalt auf geringe Werte begrenzt ist, da feine Partikel zu hohen Versatzviskositäten und diese wiederum zur Einwirkung sehr hoher Drehmomente auf die Compoundieraggregate führen. Ein Drehmoment von 14 Nm bei nur 40 Vol.-% Feststoffgehalt erlaubt unter Berücksichtigung der Belastbarkeit der Compoundieraggregate kein weiteres Aufkonzentrieren des Versatzes. Da jedoch ein Feststoffgehalt von 40 Vol.-% nicht ausreicht, um fehlerfreie entbinderte und gesinterte Formteile herzustellen, mußte ein Weg gefunden werden, die Compoundviskosität weiter zu verringern. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Erweiterung des Bindersystems um eine zweite polymere Komponente, ein Schritt hin zu dem im Abschnitt 2.5 beschriebenen multiplen Bindersystem. Polymere, die sich hierfür anbieten, sind Polyethylene, die mit dem unpolaren Paraffinwachs wechselwirken können, Polyethylenwachse, die darüber hinaus eine geringe Eigenviskosität aufweisen, und Polyvinylether, die aufgrund ihrer Struktur sowohl mit dem Paraffinwachs als auch mit dem EVA-Copolymer wechselwirken können. Die eingesetzten Polymere sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 10: Polymere, die als zweite Polymerkomponente im Bindersystem eingesetzt wurden

| Produkt | Anbieter | | T _m [°C] | Dichte [g/cm ³] | Versatz |
|---------------|-----------------------|------------------|---------------------|-----------------------------|---------|
| Lupolen 1800H | BASF | Polyethylen | 108 | 0,919 | #C27 |
| Lupolen 1800S | BASF | Polyethylen | 106 | 0,917 | #C28 |
| PE 1702 | Nordmann, Rassmann | Polyethylenwachs | 92-117 | 0,91 | #C29 |
| Luwax V | BASF | Polyvinylether | 46-52 | 0,935 | #C30 |

Für die Berechnung der Zusammensetzung der Versätze wurden die Gleichungen (16) und (17) entwickelt, die auch der Berechnung aller folgenden Versätze zugrunde lagen. Für die Versätze #C27-#C30 wurde ein Polymer:Wachs-Verhältnis (PWV) von 1:3 festgelegt (Gleichung (16)). Das Verhältnis der beiden Polymerkomponenten zueinander betrug 1:2 (Gleichung (17)).

$$\frac{\text{Elvax 210} + \text{Polymerkomponente 2}}{\text{Paraffinwachs} + \text{Stearinsäureamid}} = \text{PWV} = \frac{1}{3} \quad (\text{alles in Vol.-%}) \quad (16)$$

$$\frac{\text{Elvax 210}}{\text{Polymerkomponente 2}} = \frac{1}{2} \quad (17)$$

Die während des Aufkonzentrierens bei allen Versätzen gemessenen Drehmomente sind im Bild 36 über dem Feststoffgehalt aufgetragen. Die Kurve für den Versatz #C26 (☐), der nur Elvax 210 als Polymerkomponente enthält, dient hierbei als Richtwert.

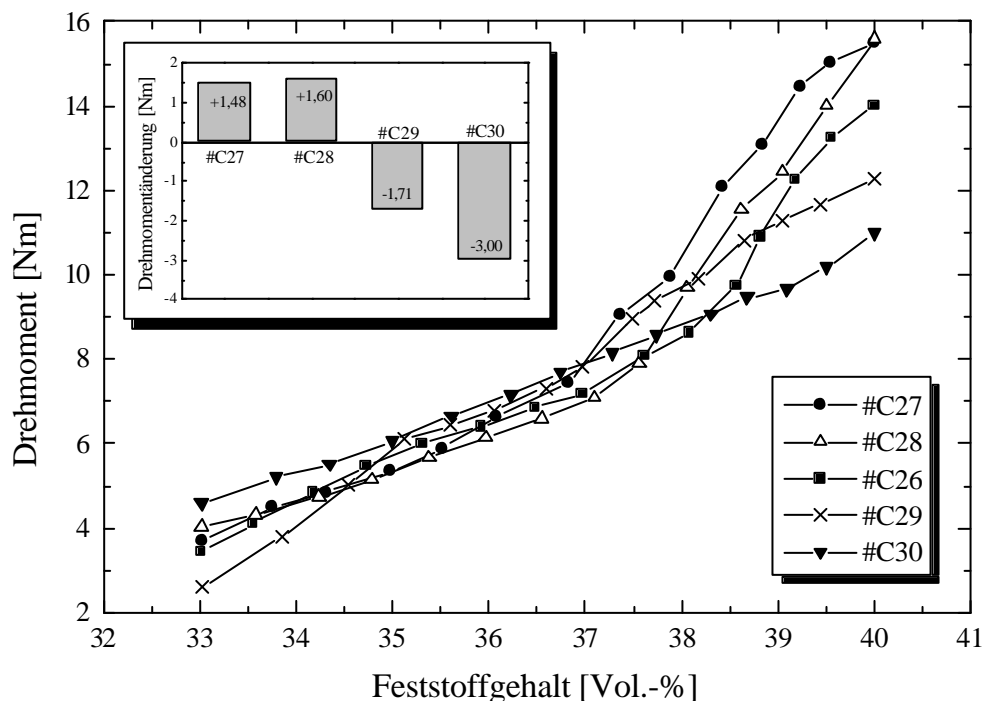


Bild 36: Drehmoment in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt für verschiedene Polymerkombinationen. 120 °C, 60 min⁻¹. Versätze unter #C26-#C30 im Anhang. Das kleine Bild zeigt die

Drehmomentänderung durch den Austausch eines Teiles des EVA-Copolymers Elvax 210 gegen andere Polymerkomponenten.

Die Kurven für das Drehmoment in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt im Bild 36 zeigen für alle 5 Versätze einen kontinuierlichen Anstieg. Bei den Enddrehmomenten treten jedoch beträchtliche Unterschiede auf. Das kleine Bild verdeutlicht die Veränderungen beim Enddrehmoment, die durch den Austausch eines Teils des Elvax 210 gegen andere Polymerkomponenten bewirkt werden. Während die beiden Polyethylene (#C27, #C28) eine Erhöhung des Drehmomentes verursachen, kommt es bei Zugabe des PE-Waxes (#C29) und des Polyvinylethers (#C30) zu einer Abnahme des Drehmomentes. Das geringste Drehmoment wurde bei Zugabe des Polyvinylethers gemessen. Gegenüber dem Versatz #C26, der nur Elvax 210 enthielt, wurde das Drehmoment um 3 Nm gesenkt. Der Polyvinylether bietet sich folglich als dritte Binderkomponente an, um das Ziel eines niedrigviskosen Bindersystems zu erreichen. Die weiteren Untersuchungen werden daher mit einem Binder durchgeführt, der neben dem Modifikator Stearinsäureamid und dem Paraffinwachs eine Kombination aus EVA-Copolymer und Polyvinylether (PVE) enthält.

Polyvinylether sind Kammpolymere, die durch Polymerisation aus Vinylethern hergestellt werden. Sie dienen als Appreturmittel für Textilien, als Lackrohstoffe, Leim- und Klebstoffe [121]. Lutonal[®] I (BASF) beispielsweise, ein Polyvinylisobutylether wird als Lederfettungsmittel genutzt [121, 122]. Die prinzipielle Struktur von Vinylethern zeigt das folgende Bild 37.

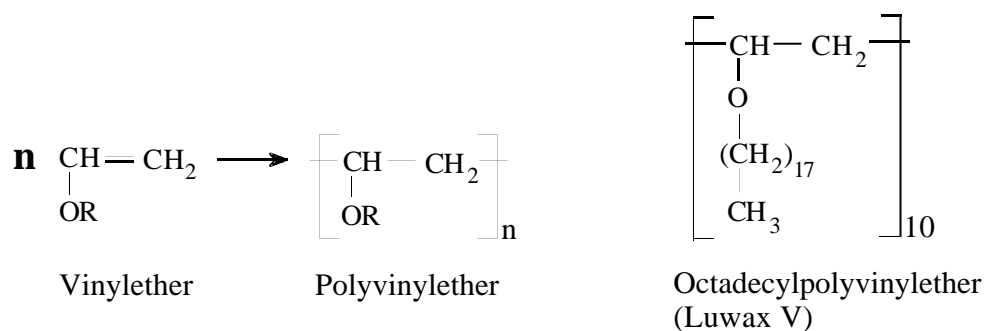


Bild 37: *Prinzipielle Struktur von Polyvinylethern (linkes Bild). Der Polyvinylether Luwx V verfügt über C₁₈-Seitenketten (rechtes Bild)*

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Octadecylpolyvinylether (Luwx V) verfügt über C₁₈-Seitenketten (Bild 37 rechts). Die Substanz wird zur Herstellung von Fußbodenpflegemitteln verwendet. Bereits geringe Zusätze von 0,2 - 0,8 % Luwx V üben beispielsweise eine verflüssigende Wirkung auf Bohnermassen aus. Weiterhin wird Luwx V zur Hydrophobierung von Schuhsohlen genutzt [123]. Über eine Verwendung von Polyvinylether, und speziell des Luwx V, als Binderzusatz für das Pulverspritzgießen fanden sich in der Literatur keine Angaben. Es kann demnach angenommen

werden, daß die verflüssigende Wirkung dieser Substanzen erstmals im Rahmen dieser Arbeit in einem keramischen Spritzgußversatz genutzt wurde.

Die im Bild 37 rechts dargestellte Struktur des Octadecylpolyvinylethers zeigt, daß die Moleküle sowohl mit unpolaren als auch mit polaren Partnern wechselwirken können. Die unpolaren Seitenketten wechselwirken mit den unpolaren Paraffinwachsmolekülen und den unpolaren Enden der Stearinsäuremoleküle. Die polare Etherbindung hingegen kann punktuell mit den Vinylacetatgruppen des EVA-Copolymers in Wechselwirkung treten. Durch dieses Verhalten stellen die PVE-Moleküle Bindeglieder zwischen den kurzkettingen Wachsmolekülen und den langkettigen Copolymermolekülen dar. Die hierdurch bewirkte Homogenitätserhöhung führt zu einer geringeren Viskosität des gesamten Versatzes.

Im Ergebnis der bisherigen Untersuchungen liegt also ein Bindersystem vor, das aus folgenden Komponenten besteht:

??Paraffinwachs Terhell 5405

??EVA-Copolymer Elvax 210

??Polyvinylether Luwax V

Es zeichnet sich durch eine geringe Grundviskosität und eine hohe Homogenität aus. Das Mengenverhältnis der Komponenten zueinander bietet jedoch noch Möglichkeiten der weiteren Optimierung in bezug auf eine niedrige Versatzviskosität, die wie im Abschnitt 2.4 erläutert, die Obergrenze des realisierbaren Feststoffgehaltes heraufsetzen würde.

In einem ersten Optimierungsschritt wurde das Verhältnis des Wachsanteils zu den Polymerkomponenten untersucht. Das Polymer:Wachs-Verhältnis (PWV) wurde nach der Gleichung (16) berechnet, in die als Polymerkomponente₂ der Polyvinylether eingefügt wurde.

$$\text{PWV} = \frac{\text{EVA-Copolymer} + \text{Polyvinylether}}{\text{Paraffinwachs} + \text{Stearinsäureamid}} \quad (\text{alles in Vol.-%}) \quad (18)$$

Dabei wurde das Verhältnis EVA-Copolymer:PVE konstant bei 1:2 belassen.

Es wurden verschiedene Versätze mit 40 Vol.-% Feststoffgehalt hergestellt, deren Polymer:Wachs-Verhältnis zwischen 0,07 und 0,33 variierte. Die Versätze wurden auf den Feststoffgehalt von 40 Vol.-% aufkonzentriert, die Enddrehmomente wurden gemessen. Sie sind im folgenden Bild 38 über dem Polymer:Wachs-Verhältnis (PWV) aufgetragen.

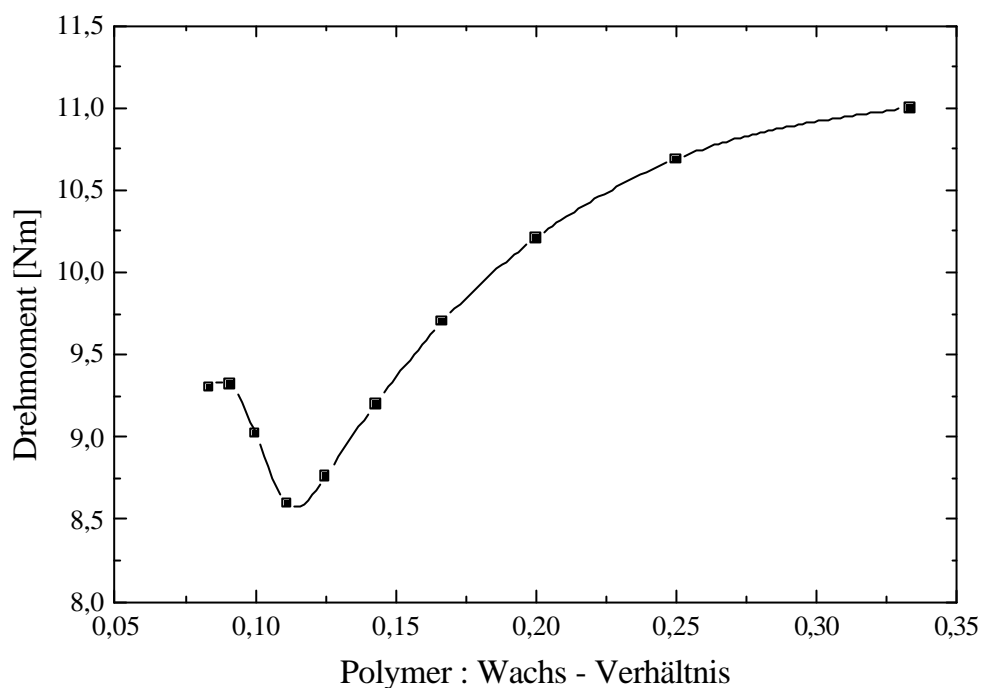


Bild 38: Drehmoment bei 40 Vol.-% Feststoffgehalt in Abhängigkeit vom Polymer:Wachs-Verhältnis. 120 °C, 60 min⁻¹, Versätze unter #C30-#C39 im Anhang

Es ist zu erkennen, daß das gemessene Drehmoment bei einem Polymer:Wachs-Verhältnis von 0,33 (das entspricht der Mischung EVA/PVE #C30 im Bild 36) mit 11 Nm recht hoch ist. Mit abnehmendem Polymeranteil im Binder wird das gemessene Drehmoment geringer. Der Grund hierfür ist die mit zunehmendem Paraffinwachsanteil des Binders sinkende Binderviskosität, die zu einer Abnahme der Viskosität des Gesamtsystems und damit zu einem geringeren Drehmoment führt. Bei PWV 0,11 erreicht das Drehmoment ein Minimum von 8,6 Nm. Hier liegt offensichtlich eine Binderzusammensetzung vor, die trotz einer geringen Viskosität noch eine ausreichende Scherung auf das Pulver ausüben kann und dadurch eine gute Dispergierung des Pulvers bewirkt.

Der Wiederanstieg links vom Minimum kann mit der schlechteren Dispergierung des Pulvers bzw. dem schlechteren Zusammenhalt der Masse erklärt werden, die wiederum durch den zu geringen Polymergehalt und die damit verbundenen geringeren Scherkräfte bewirkt werden.

Es liegt als Optimum nun ein Compound mit 40 Vol.-% γ -Al₂O₃, Stearinsäureamid als Modifikator, Paraffinwachs, EVA-Copolymer und Polyvinylether vor, in dem das PWV 1:9 beträgt.

In einem zweiten Optimierungsschritt wurde nun untersucht, ob sich auch durch die Variation des Verhältnisses von EVA-Copolymer:Polyvinylether eine weitere Absenkung der Compoundviskosität erreichen läßt. Dafür wurden wiederum Versätze mit 40 Vol.-% Feststoffgehalt und einem konstanten Polymer:Wachs-Verhältnis von 1:9 hergestellt. Das Verhältnis von EVA-Copolymer zu Polyvinylether wurde von 0,28 bis 1,5 variiert.

Nach dem Aufkonzentrieren auf 40 Vol.-% wurde bei allen Versätzen das Enddrehmoment gemessen. Es ist im Bild 39 über dem EVA:PVE-Verhältnis aufgetragen.

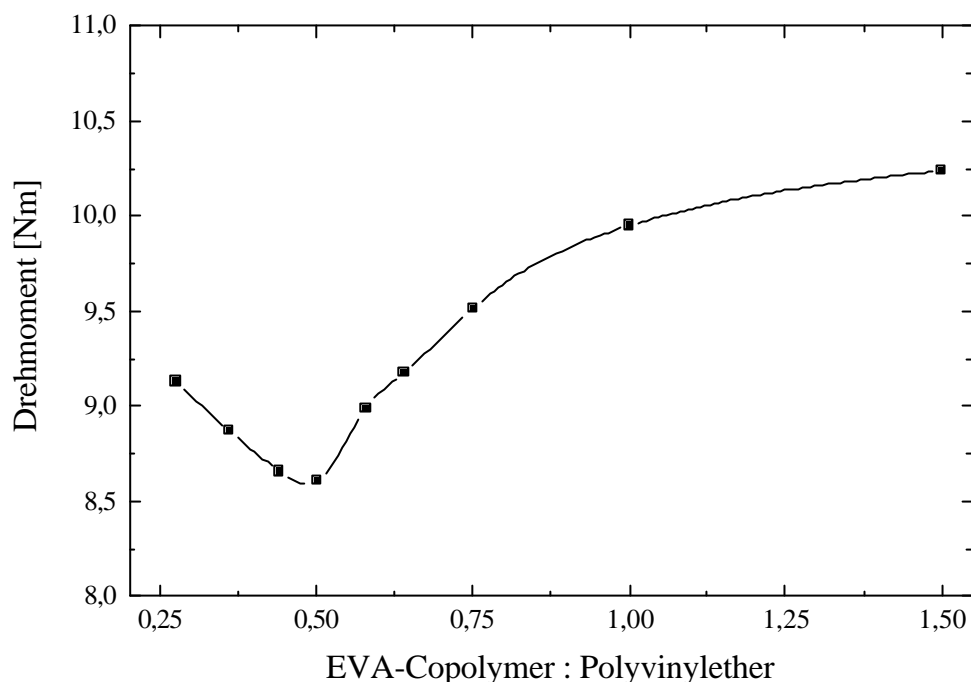


Bild 39: Drehmoment in Abhängigkeit vom EVA:PVE-Verhältnis bei 40 Vol.-% Feststoffgehalt und einem konstanten Polymer:Wachs-Verhältnis von 1:9. 120 °C, 60 min⁻¹, Versätze unter #C36 und #C40-#C47 im Anhang

Bei hohen EVA-Copolymer-Gehalten werden, wie im Bild 39 zu erkennen, Drehmomente über 10 Nm gemessen. Wird das EVA:PVE-Verhältnis erniedrigt, so sinkt auch das gemessene Drehmoment, bis hin zu einem Minimum von 8,6 Nm bei EVA:PVE von 1:2. Hier liegt offenbar die Binderzusammensetzung vor, die bei geringer Viskosität eine gerade noch ausreichende Scherung in den Versatz einbringt, um eine gute Dispergierung des Pulvers zu gewährleisten.

Wird der EVA-Gehalt geringer, so steigen die Drehmomente wieder an. Der Grund für diesen Wiederanstieg liegt in der zunehmend schlechten Dispergierung, verursacht durch den geringen Zusammenhalt des Versatzes und die unzureichende Scherung bei zu kleinen EVA-Gehalten.

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich nun folgende Binderzusammensetzung als Optimum:

Tabelle 11: Zusammensetzung des Bindersystems, das sich in den Untersuchungen als optimal erwiesen hat. Mit diesem Bindersystem ist bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% ein Drehmoment von 8,6 Nm erreichbar.

| | | | Vol.-% | Gew.-% |
|----------------------------|---|---|--------|--------|
| EVA-Copolymer Elvax 210 | 1 | 1 | 3,33 | 3,46 |
| Polyvinylether Luwax V | 2 | | 6,67 | 6,85 |
| Paraffinwachs Terhell 5405 | 9 | | 64,08 | 64,06 |
| Stearinsäureamid | | | 25,92 | 25,63 |

Das aufgeführte Bindersystem erbrachte in den bisherigen Untersuchungen das geringste Drehmoment (Viskosität) und sollte daher geeignet sein, um das Spritzgießen des nanoskaligen γ -Al₂O₃ zu demonstrieren. Wie im Kapitel 2.4 erläutert, erlaubt diese geringe Viskosität das Aufkonzentrieren auf hohe Feststoffgehalte, die deutlich jenseits der 40 Vol.-% liegen können, wodurch auch das fehlerfreie Entbindern und Sintern der Proben möglich ist.

Im folgenden Abschnitt soll daher nach einigen Voruntersuchungen das Spritzgießen eines γ -Al₂O₃-Compounds erfolgen.

4.3 Compoundieren und Spritzgießen

Die Viskosität einer keramischen Spritzgußmasse hängt, wie im Abschnitt 2.4 dargelegt, sowohl von der Viskosität des Bindersystems und dem Feststoffgehalt ab. In der Literatur finden sich mehrere Modelle, die die Abhängigkeit der Versatzviskosität vom Feststoffgehalt beschreiben. Die Kenntnis dieser Abhängigkeit ist für das Aufkonzentrieren und die Verarbeitung eines Spritzgußversatzes von Bedeutung, da sich mit ihrer Hilfe der Feststoffgehalt berechnen läßt, der der maximalen Belastbarkeit der Compoundieraggregate entspricht. Einige der Modelle wurden auf den γ -Al₂O₃-Versatz angewandt. Sie sind in der folgenden Tabelle 12 aufgeführt, wobei die letzte Spalte Variable enthält, die anhand der Meßwerte im Bild 40 berechnet wurden.

Tabelle 12: Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität eines Versatzes vom Feststoffgehalt und Variable, die aus den Meßwerten im Bild 40 berechnet wurden

| Modell | Quelle | Gleichung | Variable |
|----------|--------|---|---|
| WELTMANN | [55] | $\eta = (\eta_0 + A) \exp(B \phi)$ | A = 0,0629 B = 10,106 |
| ZHANG | [54] | $\eta = \eta_0 \frac{\eta_{\max} - A \phi^2}{\eta_{\max} - \phi}$ | A = -4,0877 $\eta_{\max} = 65,45 \text{ Vol.-%}$ |
| MOONEY | [54] | $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{2,5 \phi}{\eta_{\max} - \phi}\right)$ | $\eta_{\max} = 51,58 \text{ Vol.-%}$ |
| CHONG | [54] | $\eta = \eta_0 \left(1 + 0,75 \frac{\phi}{\eta_{\max} - \phi}\right)^2$ | $\eta_{\max} = 48,08 \text{ Vol.-%}$ |

Um die Anwendbarkeit dieser Modelle auf das vorliegende System aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und wachsbasiertem Binder zu überprüfen, wurden mit dem in Tabelle 11 gegebenen Binder Compounds mit verschiedenen Feststoffgehalten zwischen 10 und 45 Vol.-% hergestellt. Zusätzlich wurde das Drehmoment des reinen Bindersystems bestimmt. Die gemessenen Enddrehmomente, die den Viskositäten direkt proportional sind, sind im Bild 40 dargestellt (s). Mit Hilfe dieser Meßwerte wurden die in den Gleichungen enthaltenen Konstanten A, B und η_{\max} berechnet. Sie sind ebenfalls in der obigen Tabelle eingetragen. Die anhand dieser Konstanten ermittelten Kurvenverläufe aller vier Modelle sind im Bild 40 den gemessenen Drehmomentwerten gegenübergestellt.

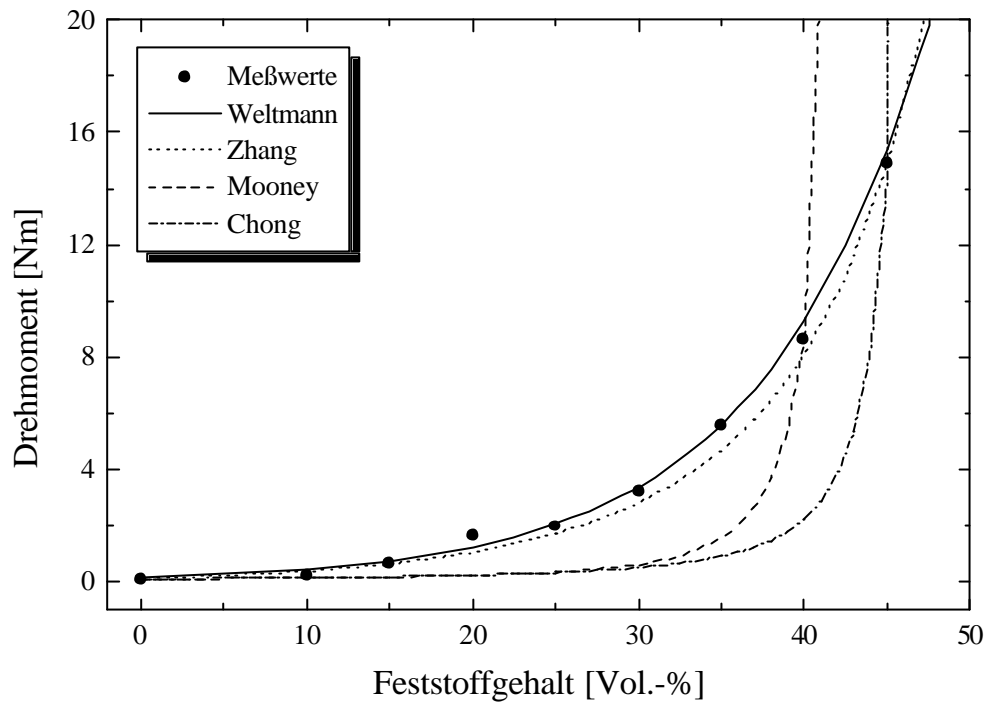


Bild 40: Gegenüberstellung der Meßwerte mit vier verschiedenen Modellen zur Berechnung der Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt aus Tabelle 12. Versätze unter #C48-#C55 sowie #C36 im Anhang

Von den vier im Bild 40 eingezeichneten Kurven entsprechen nur die Modelle von ZHANG und WELTMANN der realen Abhängigkeit des Drehmomentes vom Feststoffgehalt für den gegebenen Spritzgußversatz. Das Modell von WELTMANN liefert die bessere Näherungskurve für die gemessenen Werte. Anhand beider Kurven ist aber zu erkennen, daß das Drehmoment bis zu einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% kaum ansteigt; es liegt hier noch unter 5 Nm. Übersteigt der Feststoffgehalt jedoch 35 Vol.-% steigt das Drehmoment zunehmend rasch an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Feststoffgehalt deshalb auf 47 Vol.-% begrenzt, was einem Drehmoment von 18,8 Nm (WELTMANN) bzw. 19,5 Nm (ZHANG) entspricht.

Die Zusammensetzung des Endcompounds, dessen Herstellung im Abschnitt 3.4.1 detailliert beschrieben ist, ist in der Tabelle angegeben.

Tabelle 13: Spritzgußversatz mit 47 Vol.-% γ - Al_2O_3 (#C56), hergestellt in einem 5 kg-Ansatz zum Spritzgießen von Formteilen

| | Vol.-% | Gew.-% |
|----------------------------|--------|--------|
| γ - Al_2O_3 | 46,98 | 77,32 |
| EVA-Copolymer Elvax 210 | 1,91 | 0,85 |
| Polyvinylether Luwax V | 3,83 | 1,68 |
| Paraffinwachs Terhell 5405 | 29,02 | 12,42 |

| | | |
|------------------|-------|------|
| Stearinsäureamid | 18,26 | 7,73 |
|------------------|-------|------|

Bevor jedoch aus dem Granulat dieses Versatzes Formteile spritzgegossen werden konnten, mußten sein Aufschmelzverhalten und seine Homogenität anhand zweier Versuche mit dem Rheocord Meßknetter untersucht werden. Zuerst wurden 102,7 g Granulat (\varnothing 48,3 ml) schnell in den bei 120 °C und 60 min⁻¹ laufenden Knetter gegeben. Das hierbei aufgezeichnete Drehmoment ist zusammen mit der Versatztemperatur im Bild 41 dargestellt.

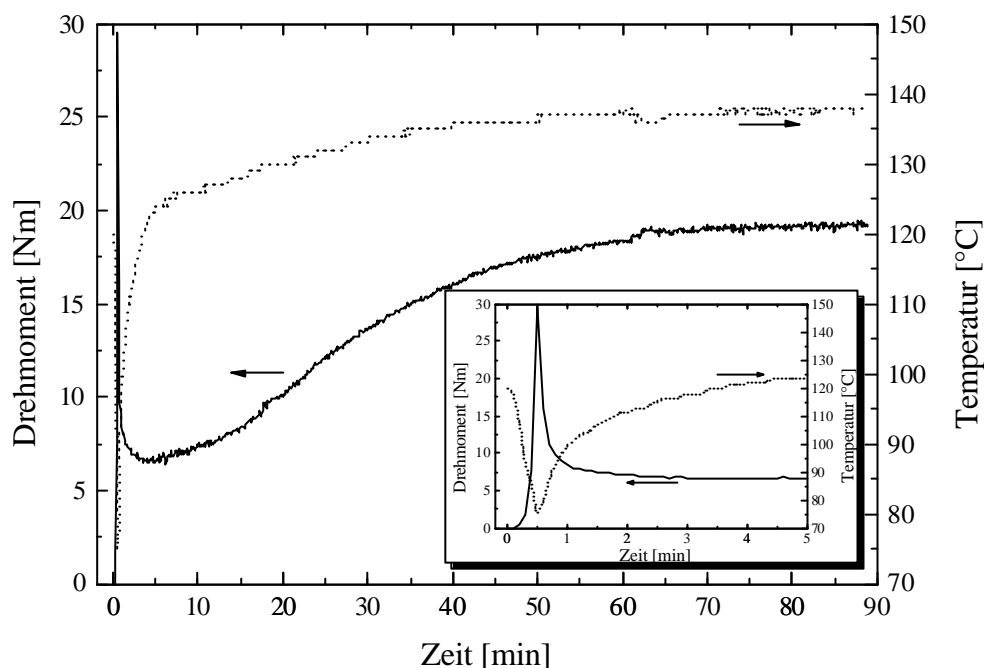


Bild 41: Untersuchung des Aufschmelzverhaltens des γ - Al_2O_3 -Spritzgußversatzes. 120 °C, 60 min⁻¹

Das kleine Teilbild im Bild 41 zeigt die ersten 5 Minuten des Aufschmelzversuches. Es ist zu erkennen, daß die schnelle Zugabe des kalten (RT) Granulates in den vorgeheizten Knetter zu einem steilen Abfall der Temperatur von 120 °C auf 75 °C führt, der mit einem steilen Anstieg des Drehmomentes auf nahezu 30 Nm verbunden ist. Nach 30 Sekunden ist die gesamte Granulatmenge im Knetter, was am Erreichen des Temperaturminimums bzw. Drehmomentmaximums zu erkennen ist.

Nach weiteren 30 s befindet sich das Drehmoment bereits nahezu beim Minimum von 7 Nm. Nach 5 Minuten beginnt das Drehmoment langsam zu steigen. Es erreicht nach 75 min einen Endwert von 19,2 Nm. Dieser Wert stimmt mit den Werten überein, die anhand der Modelle von ZHANG und WELTMANN im Bild 40 für 47 Vol.-% theoretisch berechnet wurden. Der steile Abfall und Wiederanstieg des Drehmomentes läßt sich durch das nacheinander erfolgende Aufschmelzen der einzelnen Binderkomponenten erklären. Nach der Zugabe des Granulates in den vorgeheizten Knetter schmilzt zunächst sehr schnell das im Granulat enthaltene Paraffinwachs und bewirkt den starken Viskositätsabfall. Danach schmelzen dann die polymeren Komponenten PVE und

EVA, was durch deren höhere Viskosität und die zwischen dem PVE und den übrigen Komponenten bestehenden Wechselwirkungen zum Wiederanstieg des Drehmomentes führt.

Im Anschluß an diesen Versuch wurde die Homogenität des compoundingierten und granulierten Versatzes untersucht. Hierfür wurde die Drehzahl programmiert binnen 10 Minuten von 20 min^{-1} auf 180 min^{-1} erhöht und direkt wieder abgesenkt. Nachdem sich bei 20 min^{-1} wieder konstante Werte für Drehmoment und Temperatur eingestellt hatten, wurde der Versuch noch einmal wiederholt. Die gemessenen Kurven für Drehmoment und Temperatur beider Läufe sind im Bild 42 dargestellt.

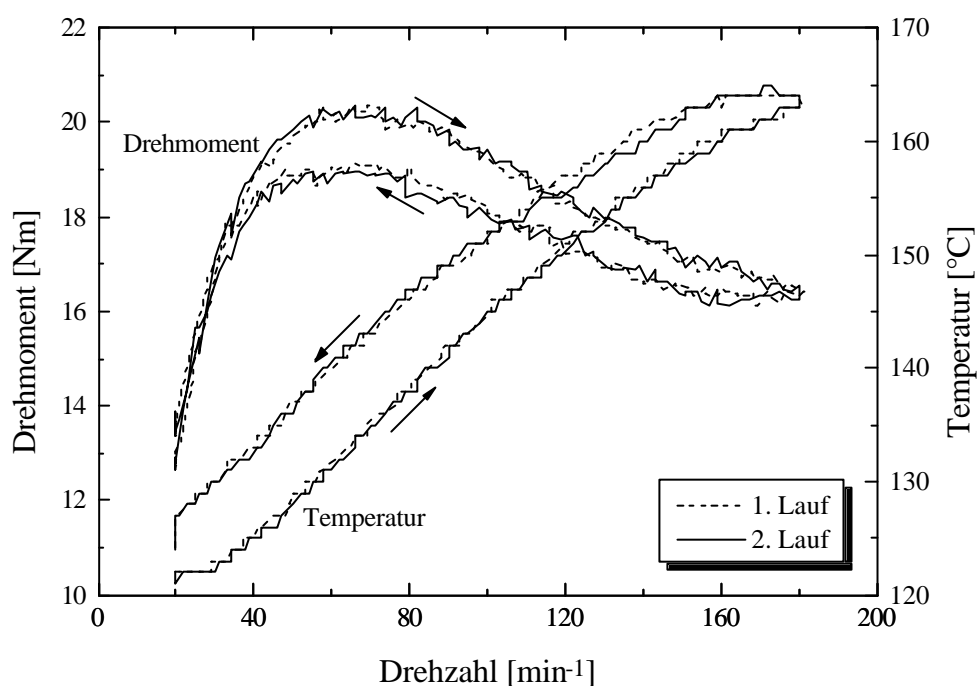


Bild 42: Überprüfung der Homogenität des γ - Al_2O_3 -Spritzgußversatzes mit Hilfe drehzahlprogrammierter Homogenisierungsläufe

Anhand der Kurven für Drehmoment und Temperatur im Bild 42 ist zu erkennen, daß die Drehmomentwerte beider Läufe nahezu identisch sind. Die auftretenden Abweichungen liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Das ist ein Indiz für eine gute Homogenität des untersuchten Versatzes. Beim Vorhandensein von Inhomogenitäten hätte die homogenisierende Wirkung der Drehzahlerhöhung eine deutliche Absenkung des Drehmomentes vom ersten zum zweiten Lauf bewirkt. Weiterhin ist anhand des Verlaufes der Drehmoment-Kurven zu erkennen, daß oberhalb einer Drehzahl von etwa 50 min^{-1} das Drehmoment des Versatzes abnimmt. Daraus kann man schließen, daß der Versatz ein strukturviskoses Fließverhalten zeigt und somit für die spritzgießtechnische Verarbeitung geeignet ist.

Aus dem in der Tabelle 13 beschriebenen Versatz wurden nun an einer Spritzgußmaschine Allrounder 270 V (Fa. ARBURG) Testbauteile (20 x 80 x 2,5 mm) hergestellt. Die hierfür eingestellten Spritzgießparameter sind im Abschnitt 3.4.2 in der Tabelle 6 aufgelistet.

Einige der aus dem nanoskaligen γ - Al_2O_3 hergestellten Testbauteile sind im Bild 43 abgebildet.

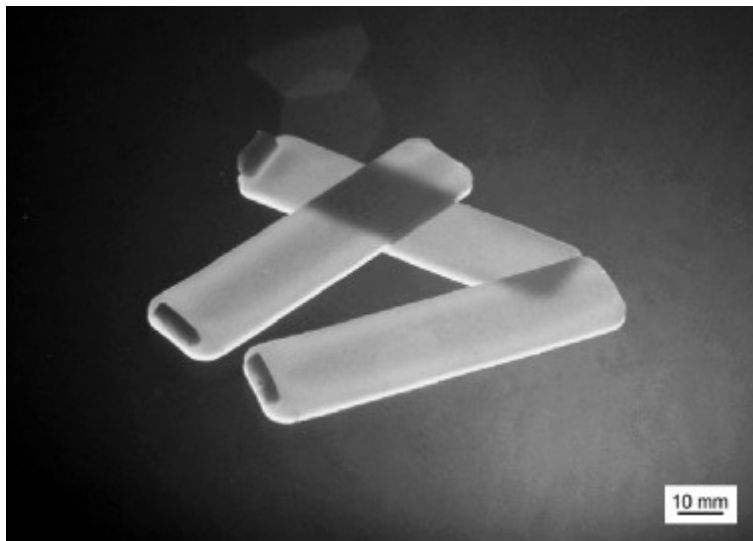


Bild 43: Spritzgegossene Testbauteile (20 x 80 x 2,5 mm) aus nanoskaligem γ - Al_2O_3 , Feststoffgehalt 47 Vol.-%

Das im Gegenlicht aufgenommene Bild zeigt deutlich die Transluzenz der Proben, die charakteristisch für Formkörper aus dispergierten nanoskaligen Partikeln ist.

Eine gleichmäßig dichte Packung der Partikel ergab auch eine Aufnahme am hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM), die im Bild 44 gezeigt ist.

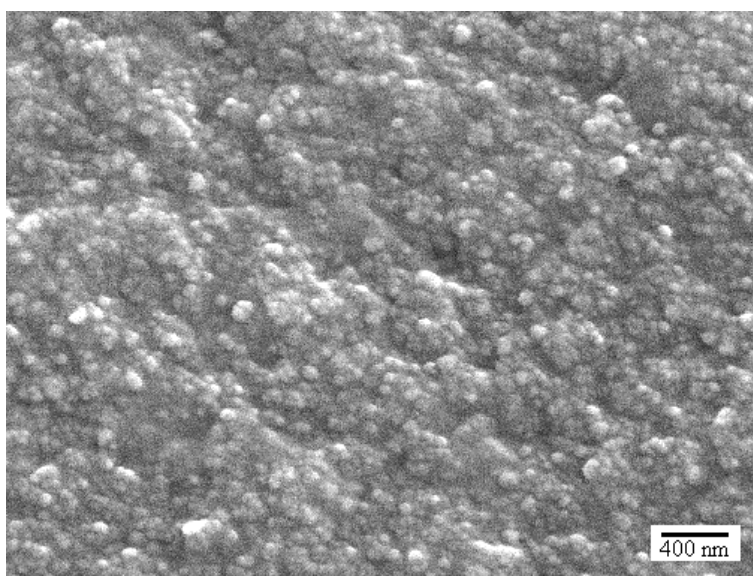


Bild 44: HREM-Aufnahme eines spritzgegossenen Probestabes. Vergrößerung 20000

Es ist zu erkennen, daß die Partikel gleichmäßig verteilt vorliegen und keine Entmischungen von Pulver und Binder aufgetreten sind, die den Zusammenhalt der Probe gefährden könnten.

Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes von nur 47 Vol.-% bestand die Gefahr, daß die spritzgegossenen Formteile eine zu geringe Festigkeit aufweisen würden. Das hätte zur Folge, daß die Handhabung der Teile nach dem Spritzgießen und beim Entbindern schwierig sein könnte. Es wurde deshalb an fünf Probestäbchen die Biegebruchfestigkeit mittels 3-Punkt-Biegung ermittelt. Der errechnete Mittelwert aller Werte lag bei $12,2 \pm 1$ MPa. Er ist in der folgenden Tabelle 14 verschiedenen Literaturwerten für spritzgegossene Formteile aus wachsbasierten Bindersystemen gegenübergestellt.

Tabelle 14: *Grünfestigkeit spritzgegossener Bauteile mit wachsbasierten Bindersystemen. Gegenüberstellung von Literaturwerten und der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Festigkeit*

| Quelle | σ_b [MPa] | mittlere Partikelgröße [nm] | Feststoffgehalt [Vol.-%] | Bindersystem [Gew.-%] |
|--------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| vorliegende Arbeit | $12,2 \pm 1$ | 31,4 | 47 | 3,5 EVA-Copolymer 6,8 Polyvinylether 64,1 Paraffinwachs 25,6 Stearinsäureamid |
| HENS ET AL. [124] | 12,4 | 500 | 56 | 20 Polypropylen 10 Carnaubawachs 66 Paraffinwachs 4 Stearinsäure |
| RHEE ET AL. [60] | $11,3 \pm 1$ | 6000 | 60 | 20 Polypropylen 10 Carnaubawachs 69 Paraffinwachs 1 Stearinsäure |
| | $14,0 \pm 1,2$ | 6000 | 60 | 20 EVA-Copolymer 10 Carnaubawachs 69 Paraffinwachs 1 Stearinsäure |
| | $12,2 \pm 0,5$ | 6000 | 60 | 20 Polyethylen 10 Carnaubawachs 69 Paraffinwachs |

| | | | | |
|--|--|--|--|----------------|
| | | | | 1 Stearinsäure |
|--|--|--|--|----------------|

Die Gegenüberstellung in Tabelle 14 zeigt, daß die Festigkeit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probestäbe im gleichen Bereich wie die aufgeführten Literaturwerte liegt. Das ist besonders bemerkenswert vor dem Hintergrund, daß der Feststoffgehalt mit 47 Vol.-% deutlich unter denen der Literaturversätze liegt. Zudem beträgt der Polymeranteil des in dieser Arbeit verwendeten Binders nur 3,5 % und ist damit ebenfalls deutlich geringer als die Polymeranteile in den zitierten Literatur-Bindersystemen. Die erreichte Grünfestigkeit der spritzgegossenen Formteile dieser Arbeit kann vor diesem Hintergrund folglich als relativ hoch gegenüber den Literaturwerten eingeschätzt werden und wird eine sichere Handhabung der Bauteile bis zum Entbindern gewährleisten.

Im Kapitel „Kenntnisstand“ (Abschnitt 2.3) wurde darauf hingewiesen, daß in der Literatur bislang noch keine Entwicklung beschrieben ist, an deren Ende spritzgegossene Formteile aus einem nanoskaligen keramischen Pulver stand. Vor diesem Hintergrund geht bereits die Herstellung der oben abgebildeten Probestäbchen über den derzeitigen Stand der Technik hinaus. Der Pulverspritzgießprozeß für keramische Pulver schließt jedoch neben der reinen Formgebung auch das Entbindern und Sintern der Formteile ein.

Im nächsten Abschnitt werden deshalb mehrere Verfahren beschrieben, mit denen es gelingt, den Binder aus den Formteilen zu entfernen, ohne sie dabei in ihrer Struktur zu schädigen.

4.4 Entbindern

Das Entbindern ist der am schwersten zu beherrschende Verfahrensschritt beim Pulverspritzgießen. Bereits im Abschnitt 2.6 wurde festgestellt, daß speziell feine Pulver das fehlerfreie Entbindern erschweren. Weiterhin wurde erläutert, daß die Lösemittel-extraktion mit organischen Lösemitteln und die Extraktion mit überkritischen Fluiden Verfahren sind, die selbst bei Formteilen aus nanoskaligen Pulvern Anwendung finden können. Bei diesen beiden Verfahren wird der Binder bei Temperaturen bis zu seinem Erweichungspunkt langsam aus dem Formteil herausgelöst. Für die Festlegung der geeigneten Extraktionstemperatur ist folglich die Kenntnis des Erweichungspunktes wichtig. Am Beginn des Abschnittes über das Entbindern steht daher die Bestimmung des Erweichungspunktes des verarbeiteten Versatzes.

4.4.1 Erweichungspunkt

Als Erweichungspunkt wird die Temperatur bezeichnet, bei der amorphe Stoffe ihre Formstabilität verlieren. Die Bestimmung des Erweichungspunktes kann mit Hilfe der dynamischen thermo-mechanischen Analyse (DTMA) erfolgen. Hierbei wird eine Probe eingespannt und mit einer konstanten Frequenz (1 Hz) einer Auslenkung (8 μm) unterworfen. Aus dem Widerstand, den die Probe dieser Verformung entgegenbringt, wird der Speichermodul berechnet. Je kleiner er wird, desto weicher ist die Probe. Aus der im Bild 45 dargestellten DTMA-Kurve lässt sich ein Erweichungspunkt von 60 °C ablesen.

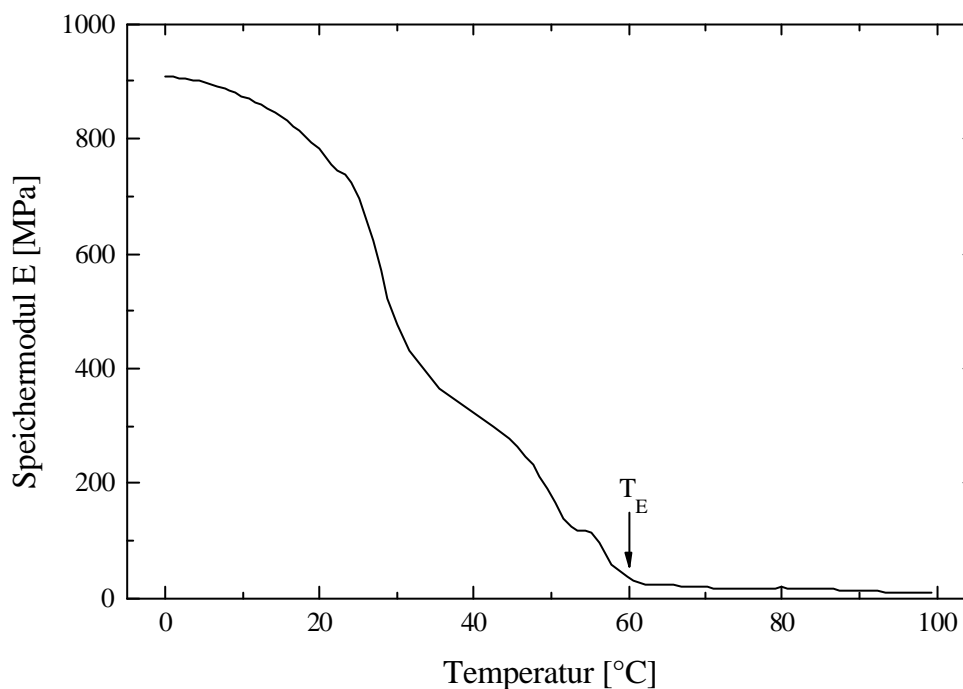


Bild 45: Bestimmung des Erweichungspunktes des spritzgegossenen Versatzes zur Ermittlung der maximalen Extraktionstemperatur mittels DTMA. 1 Hz, 8 μm Auslenkung

Der ermittelte Erweichungspunkt von 60 °C beschränkt den Temperaturbereich für die Extraktion auf das Gebiet zwischen Raumtemperatur und 60 °C. Es wurden deshalb zunächst grundlegende Untersuchungen zur Extraktionskinetik bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.4.2 Untersuchungen der Extraktionskinetik

a) Extraktion in organischen Lösemitteln bei Raumtemperatur

Von den zur Auswahl stehenden Entbinderungsverfahren wurde zunächst die Extraktion in organischen Lösemitteln ausgewählt. Am Anfang der Untersuchungen standen grundlegende Betrachtungen der Extraktionskinetik, die zum Bestimmen der optimalen Extraktionsparameter unerlässlich sind. Als erstes Lösemittel wurde Hexan

verwendet, da es ein besonders gutes Lösevermögen für das unpolare Paraffinwachs aufweist [59].

Aus den spritzgegossenen Teststäben wurden dazu Proben von 20 x 20 x 2,5 mm geschnitten und in kleinen Kristallisierschalen unterschiedlich lange extrahiert. Nach dem Trocknen (24 h bei 40 °C im Trockenschrank) wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

Im Bild 46 sind die Ergebnisse der Extraktion in Hexan bei 20 °C dargestellt. Der relative Gewichtsverlust der Proben durch das Extrahieren ist als linke Ordinate gegen die Extraktionsdauer aufgetragen. Auf der rechten Ordinate ist der entsprechende Anteil am Gesamtbindergehalt angegeben. Die Schattierungen dienen als Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Binders. Er besteht aus 12,418 Gew.-% Paraffinwachs, 2,533 Gew.-% Polymeren (EVA+PVE) sowie aus 7,731 Gew.-% Stearinsäureamid. Insgesamt enthält der Versatz folglich 22,683 Gew.-% organische Komponenten.

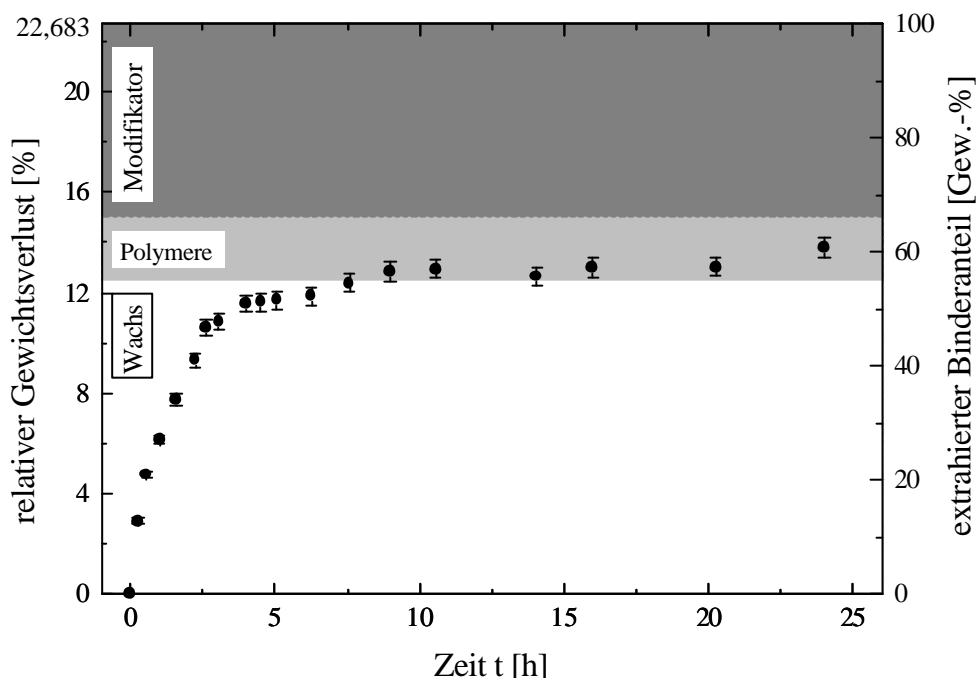


Bild 46: relativer Gewichtsverlust und extrahierter Binderanteil in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer, Extraktion im Hexanbad bei 20 °C

Im Bild 46 ist der relative Gewichtsverlust der im Hexanbad bei 20 °C extrahierten Proben über der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß nach etwa 7,5 Stunden so viel Binder extrahiert ist, wie Paraffinwachs im Bindersystems enthalten ist. Auch danach steigt die Kurve weiter langsam an, erreicht aber auch nach 24 Stunden Extraktionsdauer keinen Grenzwert. Auffallend ist, daß offenbar nicht nur das Wachs aus den Proben herausgelöst wird, sondern auch polymere Bestandteile oder Modifikator.

Im Abschnitt 2.6.4 wurde bereits hergeleitet, daß der relative Gewichtsverlust einer Probe proportional zu \sqrt{t} ist. Anhand der Daten aus Bild 46 soll nun untersucht werden,

ob diese Proportionalität auch für die Hexanextraktion der γ - Al_2O_3 -Proben gilt. Die Auftragung der Daten über \sqrt{t} ist in Bild 47 dargestellt.

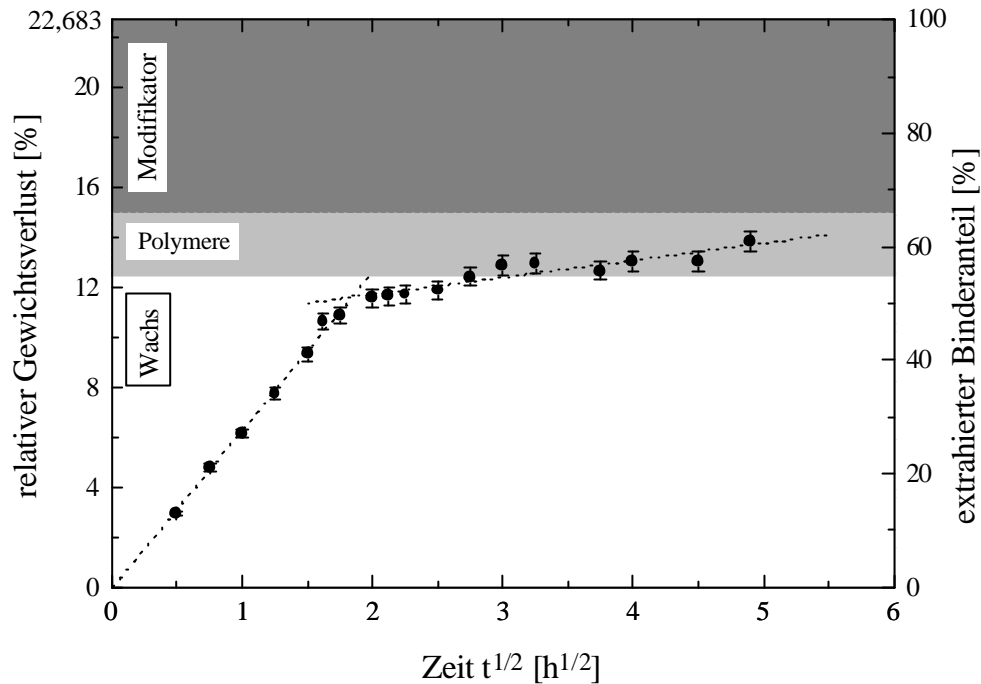


Bild 47: Extraktion im Hexanbad bei 20 °C, Auftragung des relativen Gewichtsverlustes und des extrahierten Binderanteils über \sqrt{t}

Die Auftragung der Daten über \sqrt{t} ergibt nicht, wie erwartet, eine Gerade, sondern zwei Geraden mit unterschiedlichem Anstieg. Es handelt sich folglich um zwei nacheinander ablaufende Diffusionsprozesse.

Mit Hilfe eines Modells soll das Zustandekommen der beiden Geraden erklärt werden (Bild 48). Dargestellt ist eine Probe, in die von zwei Seiten eine Entbinderungsfront eindringt.

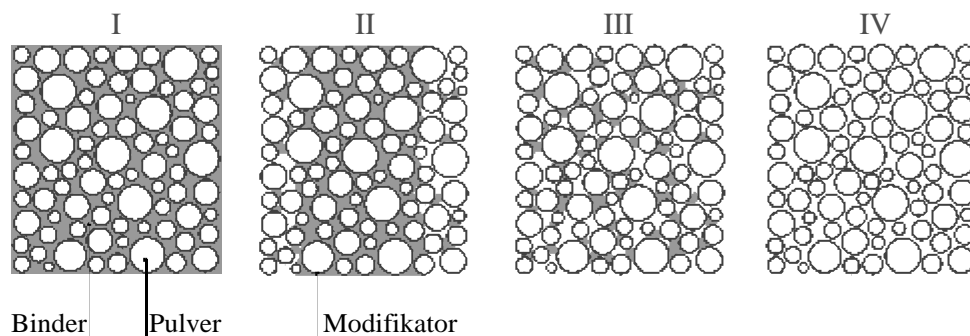


Bild 48: Schematische Darstellung der Extraktion in zwei Phasen. I: Ausgangszustand, II: 1. Extraktionsphase, Entbinderungsfronten haben sich ausgebildet, im Kern noch 100 % Konzentration; III: Situation am Schnittpunkt der Geraden, die Fronten haben sich getroffen, es gibt keinen Kern mehr, nur noch Inseln; IV: der gesamte Binder ist extrahiert, an den Partikeln bleibt nur noch der Modifikator zurück

Die schematische Darstellung im Bild 48 zeigt die vier Stadien des Extraktionsprozesses, der zur Ausbildung der beiden Geraden führen könnte. Im Teilbild I ist der Ausgangszustand dargestellt. Die Partikel (weiß) sind von einer Modifikatorschicht umgeben und in Binder eingebettet. Das Teilbild II zeigt die erste Extraktionsphase. Es haben sich zwei Entbinderungsfronten ausgebildet, aber im Kern liegt noch die Ausgangskonzentration vor. Das Teilbild III gibt die Situation am Schnittpunkt der Geraden wieder. Die Extraktionsfronten haben sich getroffen, es gibt keinen Kern mehr. Der Restbinder liegt verteilt über den gesamten Bauteilquerschnitt als Inseln vor. Aufgrund des geringeren Konzentrationsgradienten kann die nun folgende zweite Extraktionsphase nur mit einem geringeren Diffusionskoeffizienten, also deutlich langsamer ablaufen. Teilbild IV schließlich zeigt den Zustand am Ende des Extraktionsprozesses. Der gesamte Binder ist extrahiert. Nur der nicht extrahierbare Modifikator bleibt auf den Partikeln zurück.

Eine Bestätigung für dieses Modell ist das im Bild 49 dargestellte Foto der Bruchfläche einer im Hexanbad teilentbinderten Probe. Der

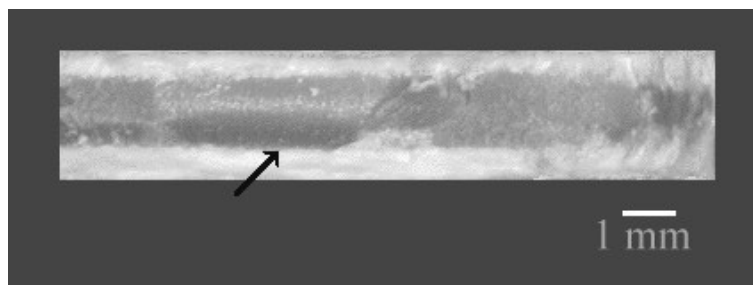


Bild 49: Bruchfläche einer im Hexanbad extrahierten Probe. Der entbinderte Rand erscheint hell gegenüber dem nicht entbinderten dunklen Kern. Der Pfeil markiert die Entbinderungsfront.

Die Bruchfläche der im Hexanbad entbinderten Probe zeigt deutlich einen hellen, entbinderten Rand. Der dunkle Kern der Probe ist noch nicht entbindert. Der kleine Pfeil markiert die Entbinderungsfront.

Das Vorliegen einer linearen Abhängigkeit des relativen Gewichtsverlustes von \sqrt{t} ist ein Indiz dafür, daß der Extraktionsprozeß von der Interdiffusion des Binders im Lösemittel bestimmt wird. Eine wichtige Größe zur Beschreibung dieser Prozesse ist daher der Diffusionskoeffizient. Da der Konzentrationsgradient am Geradenschnittpunkt nicht bekannt ist, wird bei den nun folgenden Betrachtungen ausschließlich mit Werten des ersten Geradenastes gearbeitet.

Der Diffusionskoeffizient ist über die im Abschnitt 2.6.4 bereits angeführte Gleichung (5) zugänglich. Durch Umstellen erhält man

$$D = \frac{m_{\text{rel}}^2 L^2}{4t} \quad ([D]=\text{cm}^2/\text{s}), \quad (19)$$

mit: m_{rel} extrahierter Anteil (in Teilen von 1) des extrahierbaren Binderanteils
 L halbe Probendicke (1,25 mm)

Durch Einsetzen von Wertepaaren aus dem Bild 47 erhält man den Diffusionskoeffizienten von $5,95 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die erste Extraktionsphase in Hexan bei 20°C .

Setzt man diesen Diffusionskoeffizienten nun in die Gleichung (5) ein, erhält man eine Kurve, die die gemessenen Werte gut beschreibt. Diese Kurve ist zusammen mit nach Gleichung (5) berechneten Kurven für Diffusionskoeffizienten von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ im Bild 50 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

Der extrahierbare Binder umfaßt hierbei den Paraffinwachs- und den gesamten Polymeranteil des Binders, da die polymeren Komponenten, wie Bild 46 zeigt, im Hexanbad löslich sind. Die Skala auf der rechten Ordinate reicht deshalb bis 14,95 %.

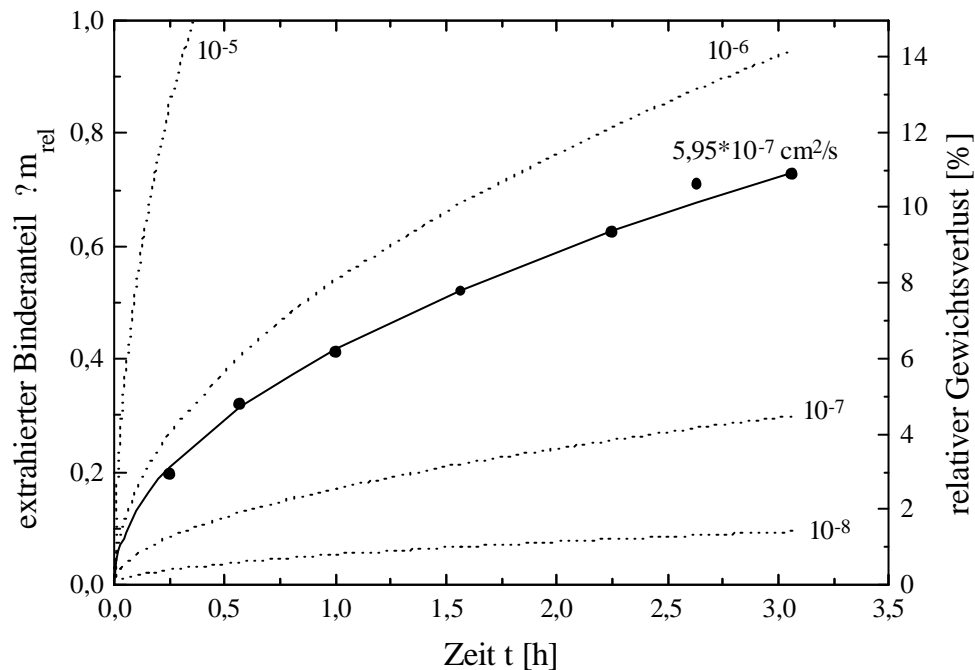


Bild 50: extrahierter Binderanteil m_{rel} (in Teilen von 1) als Funktion der Extraktionsdauer; anhand Gleichung (5) wurden für verschiedene Diffusionskoeffizienten (in cm^2/s) Kurven berechnet und eingezeichnet. Extraktion im Hexanbad 20°C

Nachdem die Grundlagen des Extraktionsprozesses anhand der Daten der Hexanbad-Extraktion erarbeitet waren, wurden analoge Untersuchungen mit Lösemitteln höherer Molekülmasse durchgeführt. Sowohl für Heptan als auch für Octan wurden in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer Gewichtsverluste ermittelt, die bei der Auftragung über t zwei Geraden ergaben. Die gesamten Daten dieser Untersuchungen sind im Anhang B aufgeführt.

Die Auswertung hinsichtlich der Diffusionskoeffizienten wurde analog zum Bild 50, anhand der Gleichung (19) durchgeführt. Sie ergab für die Punkte, die auf dem jeweils ersten Geradenast der Auftragungen des relativen Gewichtsverlustes über \sqrt{t} lagen, Diffusionskoeffizienten von $4,08 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Heptan) bzw. $2,90 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Mit Hilfe dieser Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung (5) Kurven berechnet, die im Bild 51 zusammen mit den Meßwerten für alle drei Lösemittel eingetragen sind.

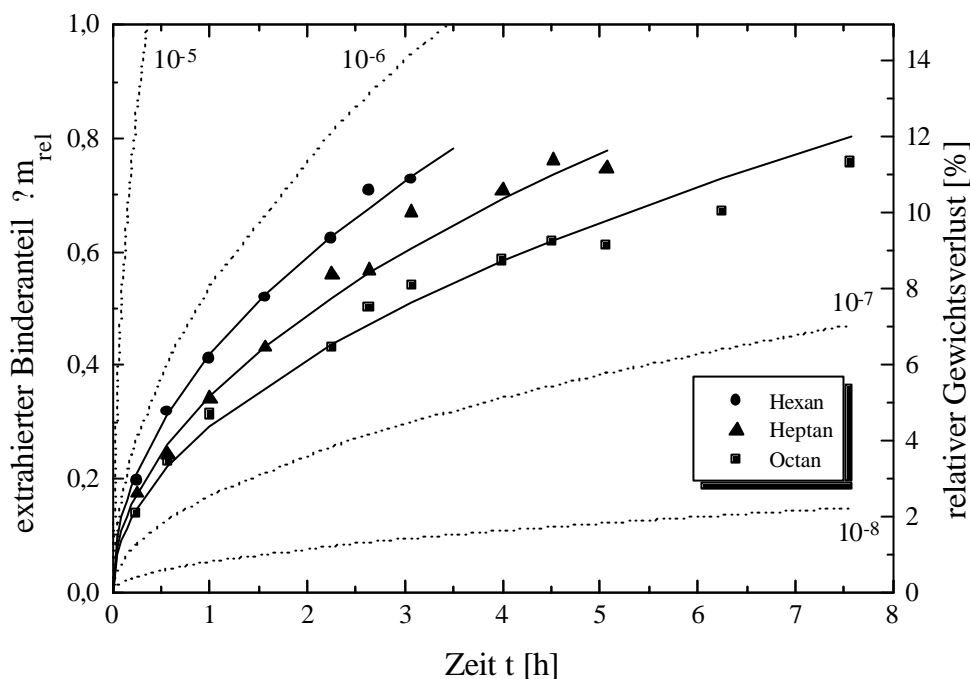


Bild 51: extrahierter Binderanteil m_{rel} (in Teilen von 1) als Funktion der Extraktionsdauer; anhand Gleichung (5) wurden für verschiedene Diffusionskoeffizienten (in cm^2/s) Kurven berechnet und eingezeichnet. Extraktionstemperatur 20°C

Die im Bild 51 eingetragenen Kurven wurden anhand der gemessenen Gewichtsverluste mit Hilfe der Gleichungen (5) und (19) berechnet. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Extraktion in den drei Lösemitteln sind in der folgenden Tabelle 15 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 15: Diffusionskoeffizienten für die Extraktion im Lösemittelbad bei 20°C

| Lösemittel | Diffusionskoeffizient [cm^2/s] |
|------------|--|
| Hexan | $5,95 \cdot 10^{-7}$ |
| Heptan | $4,08 \cdot 10^{-7}$ |
| Octan | $2,90 \cdot 10^{-7}$ |

Anhand der für die drei Lösemittel ermittelten Diffusionskoeffizienten ist eine deutliche Abhängigkeit von der Molekülmasse zu erkennen. Da der Diffusionskoeffizient in einem Lösemittel entscheidend dafür ist, ob es sich für die Extraktion spritzgegossener Bauteile eignet, ist es wichtig herauszufinden, ob eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Molekülmasse des Lösemittels besteht. Anhand der bekannten Diffusionskoeffizienten in Tabelle 15 ließe sich auf diese Weise die Eignung anderer Alkane als Extraktionsmedium abschätzen.

Nach dem GRAHAM'schen Gesetz [125] ist die Diffusionsgeschwindigkeit in einem Gas umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Molaren Masse

$$D \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \quad . \quad (20)$$

Mit dem Ziel das geeignetste Lösemittel herauszufinden wurde deshalb versucht, ob das Gesetz auch auf die Diffusion der Bindermoleküle in verschiedenen Lösemitteln anwendbar ist. Im Bild 52 sind die Diffusionskoeffizienten über dem Reziproken der Quadratwurzel der Molekülmasse aufgetragen.

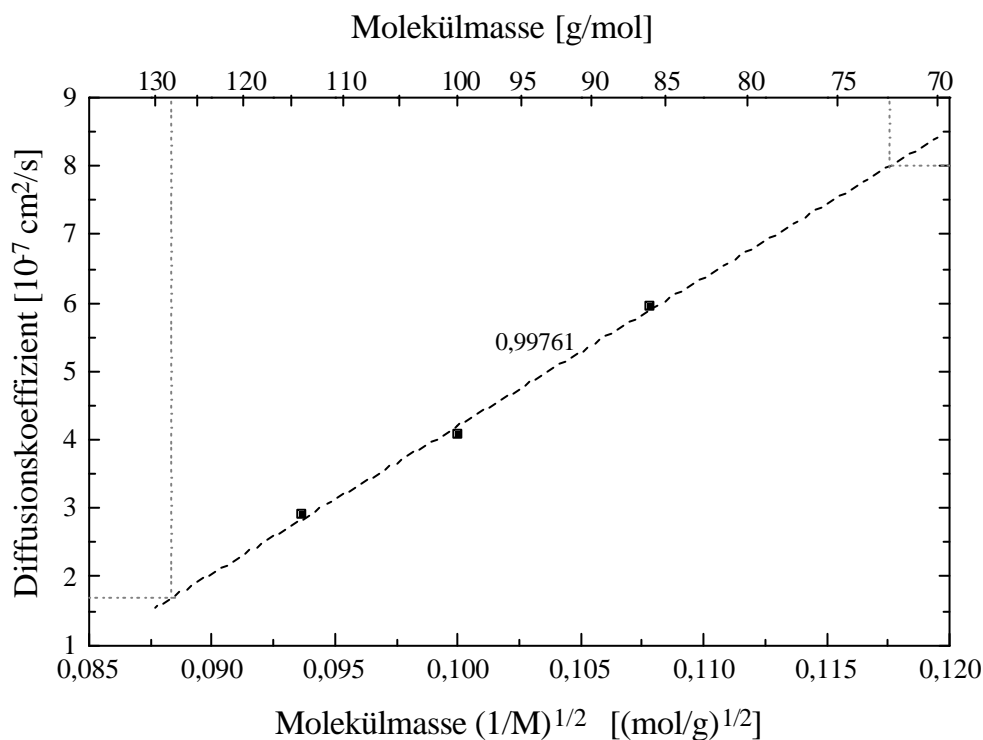


Bild 52: Überprüfung der Gültigkeit des GRAHAM'schen Gesetzes für die Diffusion der Bindermoleküle in Lösemitteln. Auftragung der Diffusionskoeffizienten bei 20 °C über den Molekülmassen der Lösemittel

Die Auftragung der Diffusionskoeffizienten zeigt, daß die in der Gleichung (20) beschriebene Beziehung des GRAHAM'schen Gesetzes offensichtlich auch für die Extraktion von Binderkomponenten im Lösemittelbad anwendbar ist. Damit ist es möglich, die Diffusionskoeffizienten anderer Alkane und somit auch ihre Eignung als

Extraktionsmedium abzuschätzen. Für Pentan (72 g/mol) und Nonan (128 g/mol) sind derartige Abschätzungen im Bild 52 eingetragen. Man erhält bei Raumtemperatur für Pentan einen Diffusionskoeffizienten von $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für Nonan von $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Bei der Extraktion in Pentan ist demnach eine deutlich schnellere Extraktion zu erwarten als in Hexan, während für die Extraktion in Nonan erheblich mehr Zeit gebraucht wird als bei der Extraktion in Octan.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es prinzipiell möglich ist, den verwendeten Binder mit organischen Lösemitteln zu extrahieren. Die Extraktionsdaten ergeben, über t aufgetragen, zwei Geraden mit sehr unterschiedlichem Anstieg. Die Entstehung dieser beiden Geraden läßt sich anhand eines Modells erklären, das die Wanderung der Entbinderungsfronten bis zum Aufeinandertreffen und die danach vorliegenden Verhältnisse im Formteil beschreibt.

Im Abschnitt 2.6.4 wurde hergeleitet, daß die Erhöhung der Extraktionstemperatur eine deutliche Erhöhung der Extraktionsgeschwindigkeit bewirkt. Da die Extraktionsraten bei Raumtemperatur unbefriedigend niedrig lagen, wurden weitere Extraktionsversuche bei höheren Temperaturen durchgeführt.

b) Extraktion in organischen Lösemitteln bei höheren Temperaturen

Für die Extraktion im Lösemittelbad bringt die Anhebung der Badtemperatur auf Werte über $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine deutliche Erhöhung der Extraktionsrate, wie im Abschnitt 2.6.4 bereits erläutert wurde. Darüber hinaus kommt es aber bei höheren Temperaturen auch zu einer Steigerung des Dampfdruckes. Diesen größeren Dampfdruck kann man für ein schonendes Extraktionsverfahren nutzen, die Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf. Wie im Kapitel 2.6.4 beschrieben, wird dabei ausgenutzt, daß das Lösemittel verdampft und an den etwas kälteren, nicht vom Lösemittelbad umspülten Proben kondensiert. Es gelangt dadurch nur reines Lösemittel an die Proben, wodurch Sättigungseffekte vermieden werden sollen.

Als Extraktionsgefäß diente für alle im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Versuche ein temperiertes Planschliffgefäß, das im Bild 15 abgebildet ist. Die variable Probenaufgabe erlaubt es, die Proben sowohl im Lösemittelbad als auch auf porösen Substraten und Drahtgeflechten darüber in der Dampfphase zu lagern. Wie bereits bei Raumtemperatur wurden alle Extraktionsversuche mit drei Lösemitteln durchgeführt: Hexan, Heptan und Octan. Aus den spritzgegossenen Teststäben wurden wiederum Proben von $20 \times 20 \times 2,5 \text{ mm}$ geschnitten und unterschiedlich lange extrahiert. Nach dem Trocknen (24 h bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank) wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

Der Temperaturbereich, in dem man sich bei der Lösemittelextraktion des verarbeiteten Bindersystems bewegen kann, ist eng gesteckt. Als Untergrenze kann

Raumtemperatur angenommen werden. Die Obergrenze wird durch die Erweichungstemperatur des Bindersystems bestimmt. Am Erweichungspunkt des Bindersystems von 60 °C sind die maximal möglichen Extraktionsraten bei gleichzeitig gerade noch vorhandener Stabilität der Proben zu erwarten. Die Temperatur von 60 °C wird deshalb im Zentrum der weiteren Arbeiten stehen.

Zunächst wurden Extraktionsversuche in den drei Lösemitteln sowohl im Bad als auch im kondensierenden Dampf durchgeführt, bei denen die Extraktionsdauer variiert wurde. Ziel dieser Versuche war es herauszufinden, ob das anhand der Ergebnisse bei Raumtemperatur postulierte Modell auch bei höheren Temperaturen Gültigkeit besitzt.

Exemplarisch für die erhaltenen Ergebnisse ist im Bild 53 der relative Gewichtsverlust der Proben aus dem Hexanbad bzw. -dampf über der Zeit (\sqrt{t}) aufgetragen. Die übrigen Daten sind im Anhang B aufgeführt.

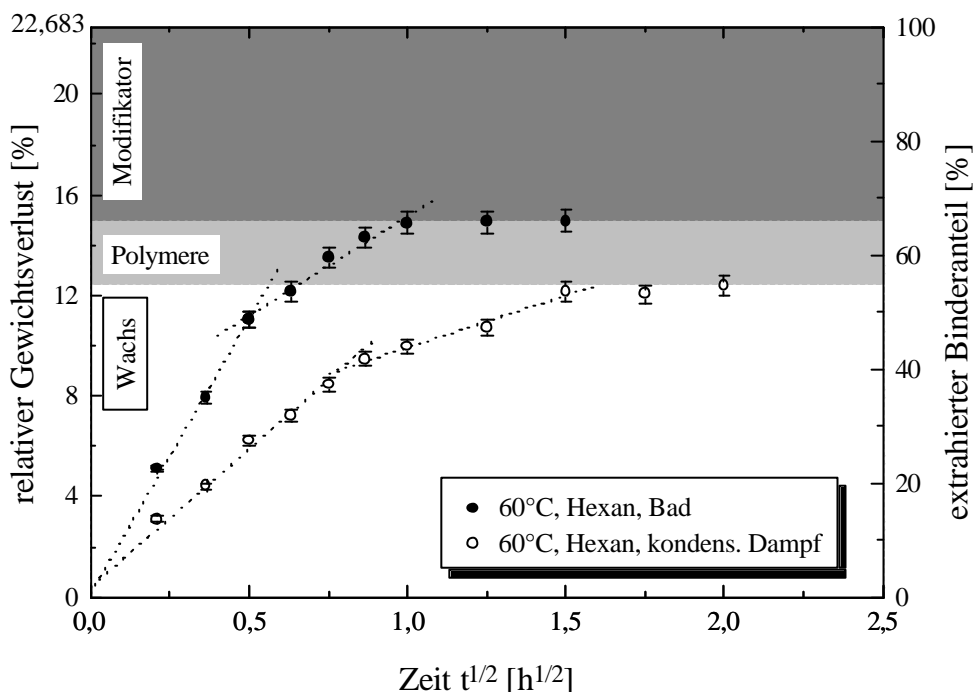


Bild 53: Extraktion in Hexan bei 60 °C im Lösemittelbad bzw. im kondensierenden Lösemitteldampf, Auftragung des relativen Gewichtsverlustes der Proben über \sqrt{t}

Die Extraktionsdaten im Bild 53 zeigen sowohl für das Lösemittelbad als auch für das kondensierende Lösemittel den erwarteten Verlauf mit zwei Geraden. Das für die Daten in Raumtemperatur geschaffene Modell besitzt folglich auch für die Extraktion bei höheren Temperaturen, und sogar im kondensierenden Lösemitteldampf Gültigkeit.

Anhand der Meßwerte im Bild 53 ist zu erkennen, daß die Extraktionsrate im Lösemittelbad (●) bei 60 °C die der Dampfextraktion (○) bei gleicher Temperatur weit übersteigt. Bereits nach 15 Minuten sind nahezu 12 Gew.-% extrahiert, das entspricht

etwa der Menge Paraffinwachs, die in der Probe enthalten ist. Bei 15 Minuten findet sich auch der Schnittpunkt der beiden Geraden, hier treffen folglich die Extraktionsfronten aufeinander. Auffällig ist, daß im Gegensatz zum Bild 46 für 20 °C, hier die zweite Gerade recht steil verläuft. Bereits nach einer Extraktionsdauer von einer Stunde, wird hier der Grenzwert von 14,95 Gew.-% erreicht. Die restlichen 7,73 Gew.-% des Binders (das ist der Anteil des Oberflächenmodifikators) sind offenbar nicht extrahierbar. Dieses Ergebnis ist eine Bestätigung für eine relativ vollständige und feste Anbindung des Modifikators an der Pulveroberfläche.

Betrachtet man nun die Meßwerte der Dampfextraktion (☞), dann fällt auf, daß die zweite Gerade sich nicht wie bei der Extraktion im Bad an die Grenze bei 14,95 Gew.-% annähert, sondern an die Grenze bei 12,418 Gew.-%. Der kondensierte Lösemitteldampf löst folglich, im Gegensatz zum Bad desselben Lösemittels, nur partiell den Wachsanteil des Binders heraus. Da die Polymerkomponenten während des Extrahierens vor allem auch die Stabilität der Bauteile sichern sollen, erscheint die Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf als geeignetes Verfahren, auch wenn hier vergleichsweise geringe Extraktionsraten erzielt werden.

Die Erklärung für diesen grundsätzlichen Unterschied zwischen der Extraktion im Lösemittelbad und im kondensierenden Dampf ist im Konzentrationsgefälle an der Probenoberfläche zu suchen. Bei der Badextraktion kommt es durch die Umwälzung des Lösemittels zu einem ständigen Abtransport der gelösten Bindermoleküle von der Oberfläche der Probe. Dadurch tritt keine Sättigung des Lösemittels mit Bindermolekülen auf, und die schwererlöslichen Polymerkomponenten können vom Lösemittel aufgenommen werden. Bei der Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf steht nur das an der Oberfläche kondensierende Lösemittel zur Verfügung, um gelöste Bindermoleküle abzutransportieren. Darin löst sich recht schnell Paraffinwachs, bis eine Sättigung erreicht ist. Die schwerer löslichen Polymerkomponenten werden dann von dieser gesättigten Lösung nicht mehr aufgenommen.

Die bei der Extraktion mit Heptan und Octan gemessenen Werte entsprachen ebenfalls dem Modell. Im Lösemittelbad wurde der gesamte Binder aus den Proben herausgelöst, jedoch lagen die hierfür benötigten Zeiten bei 94 min (Heptan) bzw. 135 min (Octan) (Daten im Anhang B) und somit deutlich über dem Wert der Hexanbadextraktion (60 min). Im kondensierenden Lösemitteldampf war es sowohl bei Heptan als auch bei Octan wiederum nur der Paraffinwachsanteil von 12,4 Gew.-%, der aus den Proben herausgelöst wurde. Während dafür im Hexandampf jedoch 2,25 h benötigt wurden, lagen die entsprechenden Zeiten für Heptan bei ca. 9 h und für Octan bei 16 h (Daten im Anhang B).

Analog zu den Ergebnissen der Extraktion bei Raumtemperatur wurde aus den Daten des ersten Geradenastes der jeweilige Diffusionskoeffizient errechnet. In der Tabelle 16 sind die Diffusionskoeffizienten für die Extraktion bei 60 °C zusammengestellt.

Tabelle 16: Diffusionskoeffizienten bei 60 °C im Lösemittelbad und im kondensierenden Lösemittel

| Lösemittel | Diffusionskoeffizient [cm ² /s] im Lösemittelbad | Diffusionskoeffizient [cm ² /s] im kondensierenden Lösemittel |
|------------|---|--|
| Hexan | 7,54 10 ⁻⁶ | 3,2 10 ⁻⁶ |
| Heptan | 6,75 10 ⁻⁶ | 2,28 10 ⁻⁶ |
| Octan | 5,60 10 ⁻⁶ | 8,18 10 ⁻⁷ |

Auch bei der Extraktion bei 60 °C liegt eine Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Molekülmasse des Lösemittels vor, was bereits anhand der Daten in der Tabelle 16 zu erkennen ist. Um festzustellen, ob auch diese Werte dem GRAHAM'schen Gesetz folgen, sind im folgenden Bild 54 die errechneten Diffusionskoeffizienten über der reziproken Quadratwurzel der Molekülmasse aufgetragen.

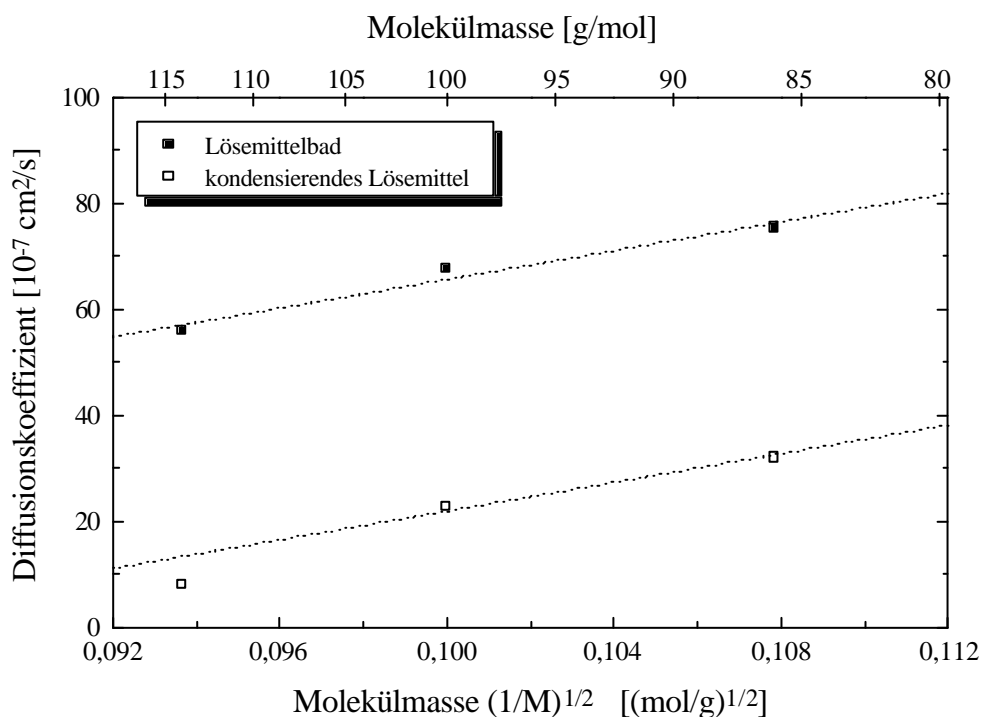


Bild 54: Überprüfung der Gültigkeit des GRAHAM'schen Gesetzes für die Extraktion im Lösemittelbad und im kondensierenden Lösemitteldampf bei 60 °C. Auftragung der errechneten Diffusionskoeffizienten über den Molekülmassen der drei Lösemittel

Auch die Auftragung der Diffusionskoeffizienten der 60 °C-Extraktionen im Lösemittelbad ergibt eine Gerade. Bei der Extraktion im kondensierenden Lösemittel

ergibt sich jedoch eine Abweichung von der eingezeichneten Gerade beim Octan. Der Grund hierfür könnte der vergleichsweise geringe Dampfdruck des Octans sein. Durch den geringen Dampfdruck steht weniger frisch verdampftes (reines) Lösemittel zur Verfügung, um den gelösten Binder aufzunehmen. Es kann so, vor allem in der Anfangsphase, in der die Extraktionsgeschwindigkeit sehr hoch ist und viel Binder gelöst wird, zu Sättigungserscheinungen kommen.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Extraktionskinetik war weiterhin interessant, wie die Extraktionsrate von der Lösemitteltemperatur abhängt. Aus der Literatur sind die folgenden Gleichungen für den Diffusionskoeffizienten bekannt, die bereits im Abschnitt 2.6.4 erläutert wurden:

$$m_{\text{rel}} \approx 2 \sqrt{\frac{D \cdot t}{L^2}} \quad [88] \quad \text{und} \quad (5)$$

$$D \approx \frac{k \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r} \quad [48] \quad (7)$$

Setzt man nun die Gleichung (5) in die Gleichung (7) ein, erhält man

$$m_{\text{rel}} \approx 2 \sqrt{\frac{k \cdot T \cdot t}{6 \cdot \eta^2 \cdot r \cdot L^2}} \quad (21)$$

Zum Zeitpunkt t gilt dann für ein bestehendes System aus Lösemittel und Binder die Beziehung:

$$m_{\text{rel}} \sim \sqrt{\frac{T}{\eta}} \quad (22)$$

Zur Überprüfung dieser These wurden Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 °C und 60 °C jeweils 15 min extrahiert. Die gemessenen relativen Gewichtsverluste nach dieser Zeit sind im Bild 55 für die drei untersuchten Lösemittel über dem Term $\sqrt{T/\eta}$ aufgetragen. Die geschlossenen Symbole bezeichnen die Badextraktion, die offenen Symbole die Extraktion im kondensierenden Lösemittel.

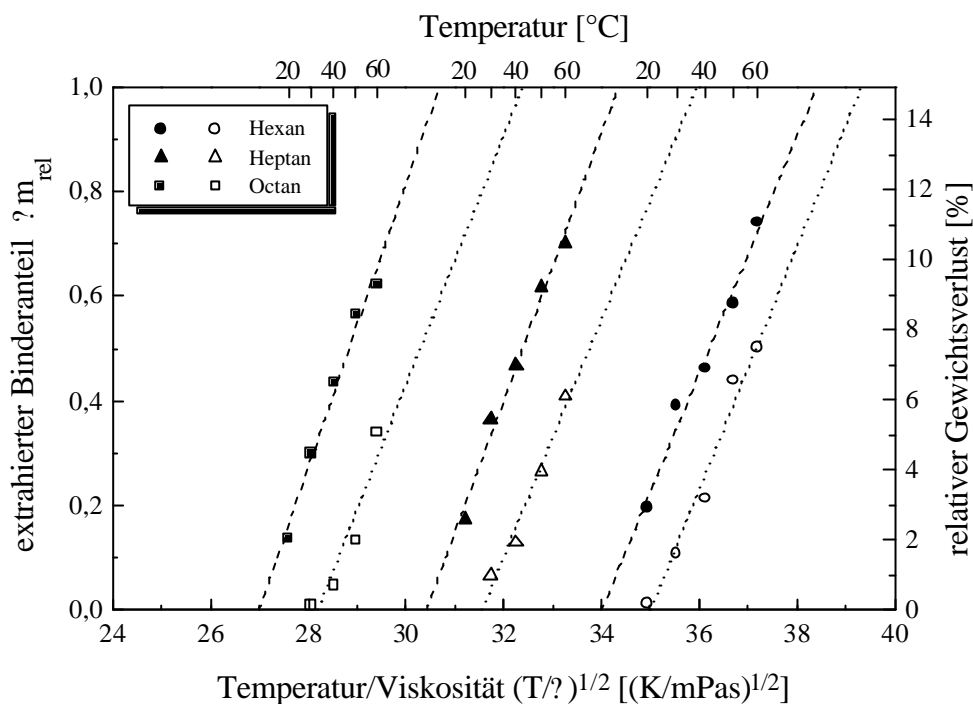


Bild 55: Extrahierter Binderanteil m_{rel} (in Teilen von 1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Auftragung über $(T/\eta)^{1/2}$ entsprechend Gleichung (22). Extraktionsdauer 15 min. Geschlossene Symbole: Lösemittelbad, offene Symbole: kondensierender Lösemitteldampf

Die Darstellung des extrahierten Binderanteils in Abhängigkeit von $\sqrt{T/\eta}$ im Bild 55 zeigt drei Geradenpaare. Ihre Lage wird durch die unterschiedlichen Viskositäten der drei Lösemittel hervorgerufen. Die obere Abszisse gibt zur besseren Orientierung die Lösemitteltemperatur an, die jedem der Meßpunkte zuzuordnen ist. Es ist zu erkennen, daß der Abstand zwischen den Geraden für Bad und Dampfextraktion sich vom Hexan zum Octan stetig vergrößert. Der Grund hierfür ist der abnehmende Dampfdruck der Lösemittel, der sich hemmend auf den Dampfextraktionsprozeß auswirkt.

Die Extraktion bei erhöhten Temperaturen führt, wie erwartet, zu deutlich gesteigerten Extraktionsraten. Im Hexanbad beispielsweise (Bild 55) bewirkt die Temperaturerhöhung von 20 °C auf 60 °C eine Steigerung des extrahierten Binderanteils von 0,2 auf 0,74.

Ein gravierender Unterschied zwischen der Extraktion im Lösemittelbad und im kondensierenden Lösemitteldampf besteht in dem erreichten Grenzwert des extrahierten Binderanteils. Während im Lösemittelbad bis auf den Modifikator der gesamte Binder extrahiert wird, wird im kondensierenden Lösemittel nur der Paraffinwachsanteil herausgelöst. Da die polymeren Bestandteile des Bindersystems die Stabilität der Formteile nach dem ersten Entbinderungsschritt wahren müssen, ist das Extrahieren im

kondensierenden Lösemittel der Badextraktion vorzuziehen, auch wenn hier nur geringe Extraktionsraten erzielt werden.

Im Abschnitt 2.6.5 wurde festgestellt, daß die Extraktion mit überkritischen Fluiden speziell für die Entbinderung von Formkörpern mit feinsten Poren geeignet ist. Die niedrige Viskosität überkritischer Fluide und die nicht vorhandene Oberflächenspannung verbunden mit einem guten Lösevermögen für unpolare, kurzkettige Substanzen machen das Verfahren als Entbinderungsverfahren für Formteile aus nanoskaligen Pulvern attraktiv. Es wurden deshalb, ergänzend zu den Extraktionsuntersuchungen mit unpolaren organischen Lösemitteln, Untersuchungen mit überkritischem CO₂ durchgeführt.

c) Extraktion in überkritischem CO₂

Überkritisches CO₂ ist, wie bereits im Abschnitt 2.6.5 erläutert wurde, ein hervorragendes Lösemittel für unpolare Substanzen mit Molekülmassen von 300 - 400 g/mol. Um festzustellen, ob eine Substanz in überkritischem CO₂ löslich ist, kann man ihre Molekülmassenverteilung bestimmen. Das Paraffinwachs Terhell 5405, das als Hauptkomponente des Binders mit dem überkritischen CO₂ aus den Proben extrahiert werden soll, mußte folglich zunächst auf seine Molekülmassenverteilung hin untersucht werden, um die Anwendbarkeit dieses Extraktionsverfahrens sicherzustellen.

Mit Hilfe einer Kapillar-SFC (detaillierte Beschreibung im Abschnitt 3.5.4) wurde ein Chromatogramm aufgenommen, dessen Signale einzelnen n-Alkan-Fractionen zugeordnet werden können. Im Bild 56 ist das Chromatogramm des Paraffinwachses Terhell 5405 dargestellt.

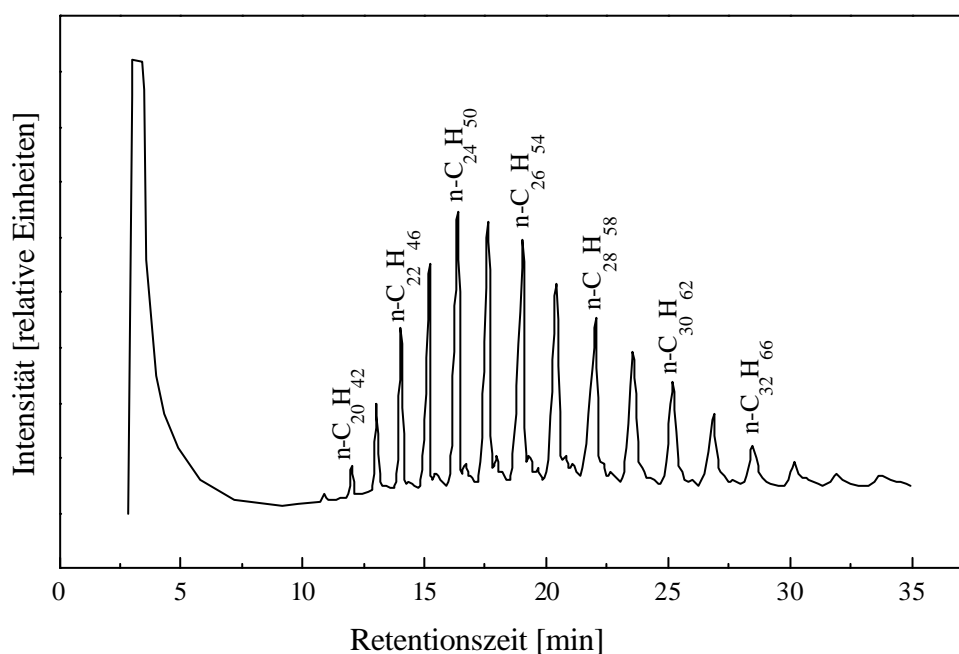


Bild 56: Chromatogramm des Paraffinwachses Terhell 5405. Lösemittel: Methylenchlorid; Temperatur 130 °C

Im Chromatogramm in Bild 56 sind nach dem Lösemittelpeak (ganz links) eine Reihe von Signalen zu erkennen. Sie wurden anhand von n-Alkan-Standards identifiziert und entsprechend beschriftet. Das untersuchte Wachs enthält folglich n-Alkane im Bereich von $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ bis $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$, wobei der Hauptanteil auf den Bereich zwischen $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ und $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ entfällt. Zwischen den n-Alkan-Signalen sind noch kleinere Signale zu erkennen. Sie stammen vermutlich von verzweigten Alkanen. Da die detektierten Gehalte jedoch größtenteils unter 1 % liegen, wurde nicht versucht, sie mittels Standards zu identifizieren.

Die Flächen unter den einzelnen Signalen eines Chromatogrammes sind das Maß für die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Komponenten an der Probensubstanz. Aus den vom Meßgerät gelieferten Flächenwerten läßt sich nach einer Druckkorrektur eine Häufigkeitsverteilung berechnen (siehe Abschnitt 3.5.4). Die errechnete Molekülmassenverteilung des Paraffinwachses 5405 ist im Bild 57 dargestellt.

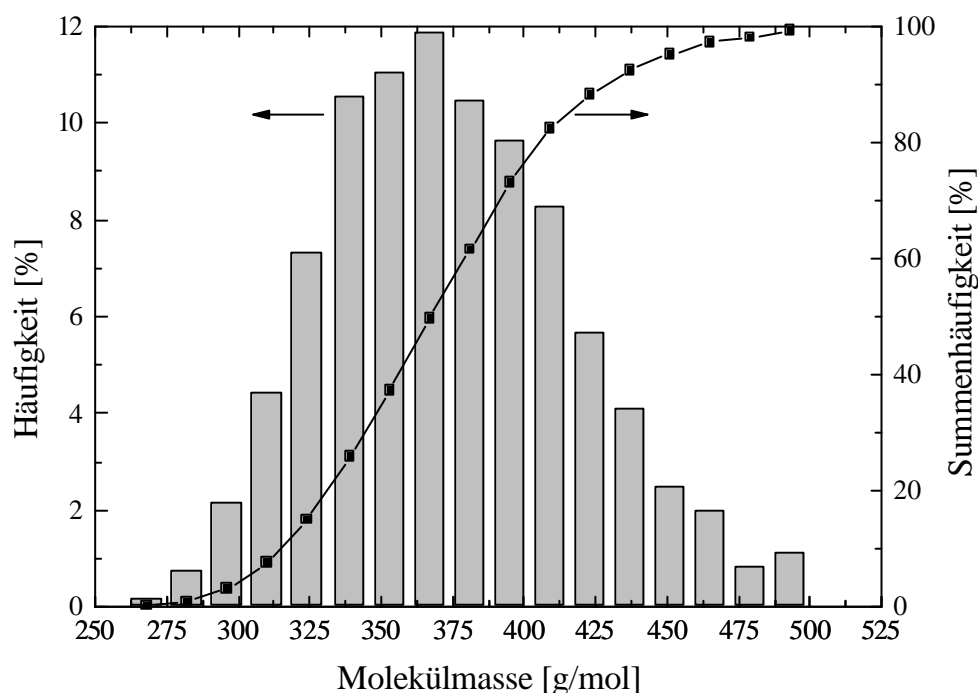


Bild 57: Durch Druckkorrektur aus dem Chromatogramm in Bild 56 errechnete Molekülmassenverteilung des Paraffinwachses Terhell 5405

Wie Bild 57 zeigt, ähnelt die Molekülmassenverteilung des Paraffinwachses Terhell 5405 einer Gaußverteilung. Auf der rechten Ordinate ist die zugehörige Summenhäufigkeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die mittlere Molekülmasse, also der M_{50} -Wert, etwa bei 370 g/mol liegt. Das entspricht Hexacosan ($n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$).

Aufgrund dieser mittleren Molekülmasse war zu erwarten, daß das verwendete Paraffinwachs in überkritischem CO_2 löslich ist.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das Paraffinwachs zunächst in Reinform, d.h. nicht als Bestandteil eines Versatzes, in den Autoklaven eingebracht und extrahiert. Die Vorgehensweise ist im Abschnitt 3.5.3 beschrieben.

Die Extraktion im CO₂-Extraktor erfolgte bei 60 °C und verschiedenen Drücken zwischen 150 bar und 420 bar. Der CO₂-Durchfluß wurde in allen Versuchen auf 2,0 kg/h eingestellt.

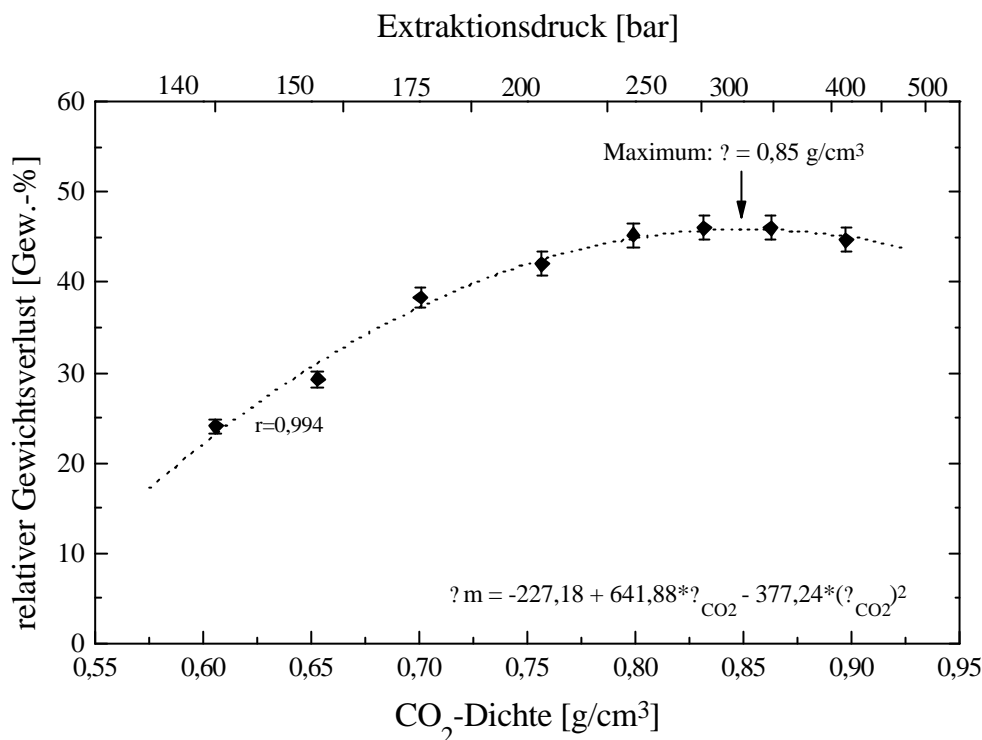


Bild 58: Extraktion von Paraffinwachs aus einem porösen MgO-Substrat bei 60 °C in Abhängigkeit vom CO₂-Druck und der dazugehörigen CO₂-Dichte, Fluß 2,0 kg/h, Extraktionsdauer 1 h

Anhand des Bildes 58 ist zu erkennen, daß das Extraktionsvermögen des CO₂ sehr stark vom Druck bzw. von der Dichte abhängt. Die gemessenen Werte für den relativen Gewichtsverlust, dargestellt über der CO₂-Dichte, lassen sich sehr gut durch eine Parabel beschreiben. Das Maximum dieser Parabel liegt bei einer Dichte von 0,85 g/cm³. Bei einer Temperatur von 60 °C entspricht das einem Druck von 330 bar. Bei diesen Bedingungen weist offenbar das überkritische CO₂ die beste Löslichkeit für das Paraffinwachs auf.

Die Grundlage zur Erklärung der Parabelform dieser Kurve bilden die HILDEBRAND'schen Löslichkeitsparameter [126]. Der Löslichkeitsparameter einer Substanz δ_i beschreibt die Anziehungskraft zwischen den Molekülen dieser Substanz und wird nach der Gleichung (23) berechnet.

$$\delta_i = \sqrt{\frac{H_{V_i} - RT}{V_i}} \quad (23)$$

mit: H_{V_i} Verdampfungsenthalpie der Substanz i ,
 V_i molares Volumen dieser Substanz i

Die Dimensionen des Parameters δ_i sind

$$\sqrt{\text{cal/cm}^3} = 2,046 \sqrt{\text{MPa}} \quad [95]$$

Zwei Substanzen, deren Löslichkeitsparameter gleich groß sind, sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Generell muß der Term $(\delta_1 - \delta_2)^2$ klein sein, will man eine ausreichende Mischbarkeit der Substanzen 1 und 2 sicherstellen [95].

Während die Löslichkeitsparameter organischer Verbindungen, wie beispielsweise auch der verwendeten Binderkomponenten, in Tabellen (z.B. [95]) zu finden sind, ist der Löslichkeitsparameter für überkritisches CO_2 nur über eine von GIDDINGS ET AL. [127] gegebenen Beziehung zugänglich.

$$\delta_{\text{CO}_2} = 1,25 \sqrt{p_c} \frac{\rho_{\text{CO}_2}}{\rho_1} \quad (24)$$

mit: δ_{CO_2} Löslichkeitsparameter des überkritischen CO_2 ($\text{MPa}^{1/2}$)
 p_c kritischer Druck (73,75 bar = 7,375 MPa)
 ρ_{CO_2} Dichte des überkritischen CO_2 bei Extraktionsbedingungen
 ρ_1 Dichte des CO_2 am kritischen Druck bei Extraktionstemperatur

Beim kritischen Druck und der Dichte am kritischen Druck handelt es sich bei einer gegebenen Arbeitstemperatur um konstante Werte. Daraus ergibt sich, daß eine direkte Proportionalität zwischen dem Löslichkeitsparameter und der Dichte des CO_2 besteht.

$$\delta_{\text{CO}_2} \sim \rho_{\text{CO}_2} \quad (25)$$

Der Löslichkeitsparameter des überkritischen CO_2 ist folglich kein konstanter Wert, sondern durch Druck und Temperatur in einem weiten Bereich einstellbar. Dadurch ist es möglich, Extraktionsbedingungen einzustellen, bei denen der Löslichkeitsparameter des CO_2 demjenigen der zu extrahierenden Substanz gleicht.

$$\delta_i = \delta_{\text{CO}_2} \quad (26)$$

Um diese rein theoretischen Zusammenhänge etwas zu veranschaulichen, wurde für eine Extraktionstemperatur von 60°C nach der obigen Gleichung (24) der Löslichkeitsparameter δ_{CO_2} für Dichtewerte zwischen $0,5 \text{ g/cm}^3$ und $1,0 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Die erhaltene Gerade ist im Bild 59 über der CO_2 -Dichte aufgetragen. Außerdem wurde für das verwendete Paraffinwachs der Löslichkeitsparameter δ_{PW} nach der FEDORS-Methode [128] zu $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ bestimmt. Mit Hilfe dieses Parameters

wurde der Term $(\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{PW}})^2$ berechnet. Die resultierende Kurve ist ebenfalls im Bild 59 eingezeichnet.

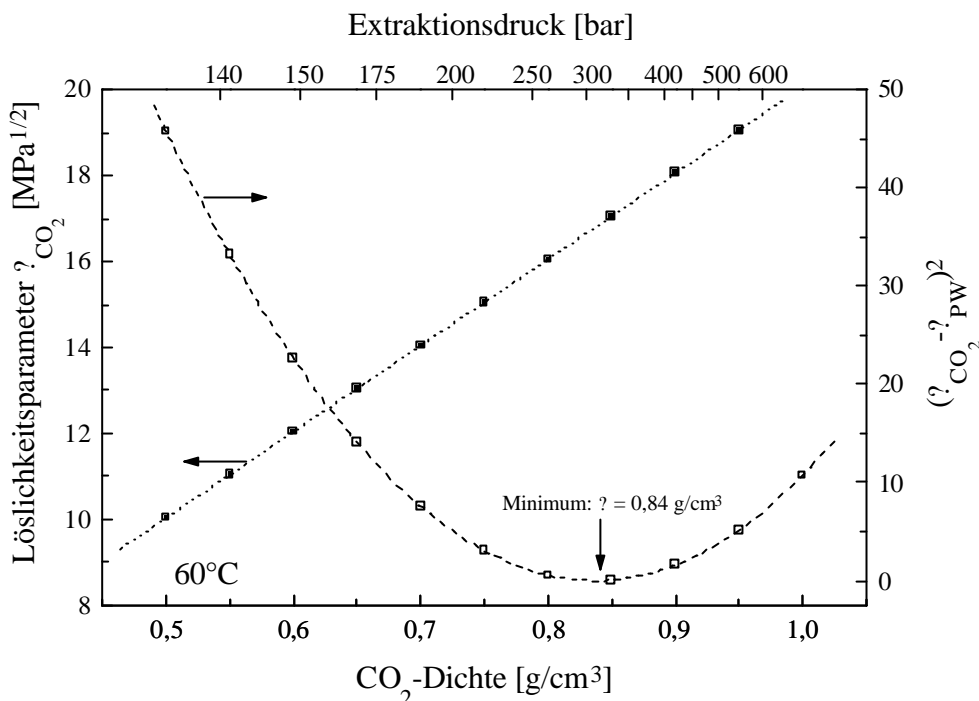


Bild 59: Veränderung der Löslichkeitskonstante ρ_{CO_2} für CO₂ in Abhängigkeit von der CO₂-Dichte bei 60 °C. Mit Hilfe des Löslichkeitsparameters für das verwendete Paraffinwachs wurde das Quadrat der Differenz beider Parameter berechnet und eingezeichnet. Am Minimum der entstehenden Parabel sind die Löslichkeitsparameter gleich, und die Löslichkeit ineinander erreicht ihr Maximum.

Die im Bild 59 eingezeichnete Parabel resultiert aus dem Quadrat der Differenz der beiden Löslichkeitsparameter von Paraffinwachs und CO₂. Der Scheitelpunkt dieser anhand der Daten des verwendeten Paraffinwachses (C₂₆H₅₄) theoretisch berechneten Parabel markiert den Punkt, an dem sich beide Parameter gleichen, folglich eine vollständige Löslichkeit des Wachses im CO₂ vorliegt. Er liegt bei einer Dichte von 0,84 g/cm³. Der berechnete Scheitelpunkt stimmt demnach recht gut mit dem Maximum der Parabel überein, die experimentell vom Paraffinwachs bestimmt wurde (Bild 58, 0,85 g/cm³).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden nun Untersuchungen an realen spritzgegossenen Formkörpern (20 x 20 x 2,5 mm) durchgeführt. Die Proben wurden vor und nach dem einstündigen Extrahieren gewogen. Der relative Gewichtsverlust ist im folgenden Bild 60 über dem jeweils eingestellten Extraktionsdruck aufgetragen.

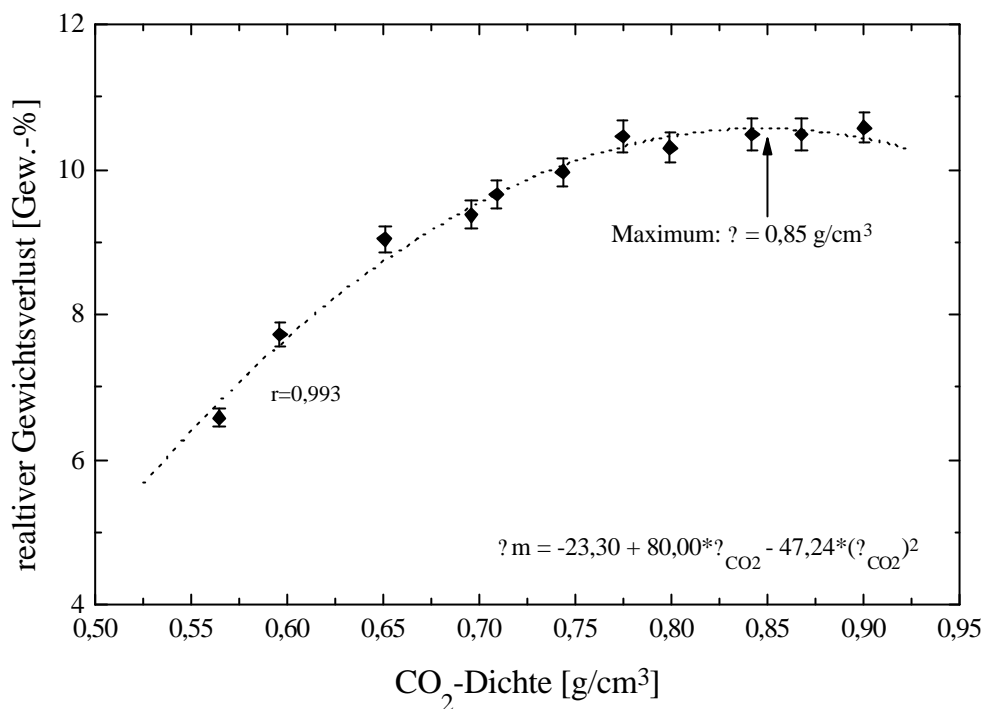


Bild 60: Relativer Gewichtsverlust von spritzgegossenen γ - Al_2O_3 -Proben in Abhängigkeit von der CO_2 -Dichte. Fluß 2,0 kg/h, Temperatur 60 °C, Extraktionsdauer 1 h

Die im Bild 60 gemessenen Gewichtsverluste für spritzgegossene Proben nach einstündiger Extraktion in überkritischem CO_2 folgen ebenso wie die Werte für das reine Paraffinwachs der Parabelform. Das Maximum der Parabel liegt bei einer Dichte von $0,85 \text{ g/cm}^3$. Es besteht folglich eine gute Übereinstimmung zwischen den Extraktionsdaten, die an realen Proben gemessen wurden, und denen des reinen Paraffinwachses.

Am Maximum, also bei einem Druck von 325 bar, werden aus den spritzgegossenen Proben binnen einer Stunde 10,5 Gew.-% extrahiert, das sind 46,3 Gew.-% des Binders. Bei Drücken in dieser Höhe treten jedoch apparativ bedingt Druckschwankungen auf, die die Proben schädigen könnten. Im folgenden Bild 61 sind die kontinuierlich während des Extraktorbetriebes aufgezeichneten Druckwerte für verschiedene Soll drücke dargestellt.

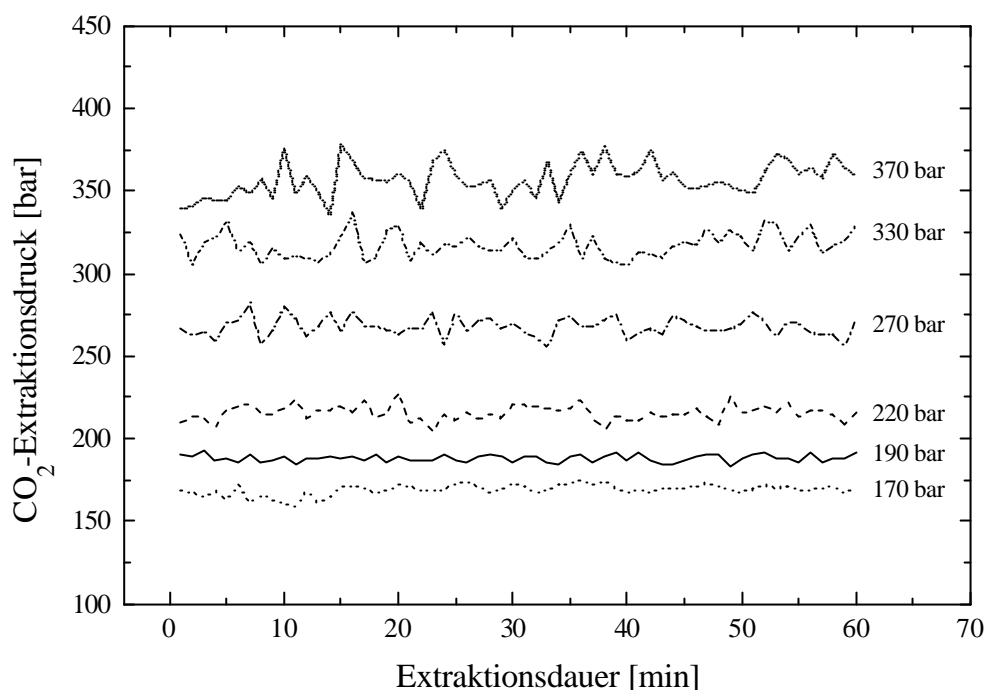


Bild 61: CO_2 -Extraktionsdruck, kontinuierlich aufgezeichnet während einstündiger Extraktionsversuche bei verschiedenen Solldrücken

Die aufgezeichneten Druckwerte im Bild 61 zeigen, daß die Schwankungen bei Solldruckwerten über 300 bar sehr groß sind. Die Schädigung des Probengefüges hierdurch ist möglich. Bei 190 bar hingegen sind die Druckschwankungen sehr gering. Bei diesem Druck, der einer Dichte von $0,69 \text{ g/cm}^3$ entspricht, werden immerhin noch 9,5 Gew.-% extrahiert, also 41,9 Gew.-% des Binders (Bild 60). Da der Unterschied im Extraktionsgrad nicht gravierend ist, durch die geringeren Druckschwankungen aber das Gefüge der Proben geschont wird, werden alle weiteren Untersuchungen mit 190 bar Extraktionsdruck durchgeführt.

Um nun einen Vergleich zwischen der Extraktion mit organischen Lösemitteln und überkritischem CO_2 anstellen zu können, muß die Abhängigkeit des Extraktionsgrades von der Extraktionsdauer bestimmt werden. Genau wie bei den Untersuchungen mit organischen Lösemitteln wurden Proben unterschiedlich lange bei 60 °C extrahiert. Der anschließend bestimmte Gewichtsverlust wurde über ?t aufgetragen (Bild 62), da auch hier zu vermuten war, daß es sich um einen diffusionskontrollierten Prozeß handelt.

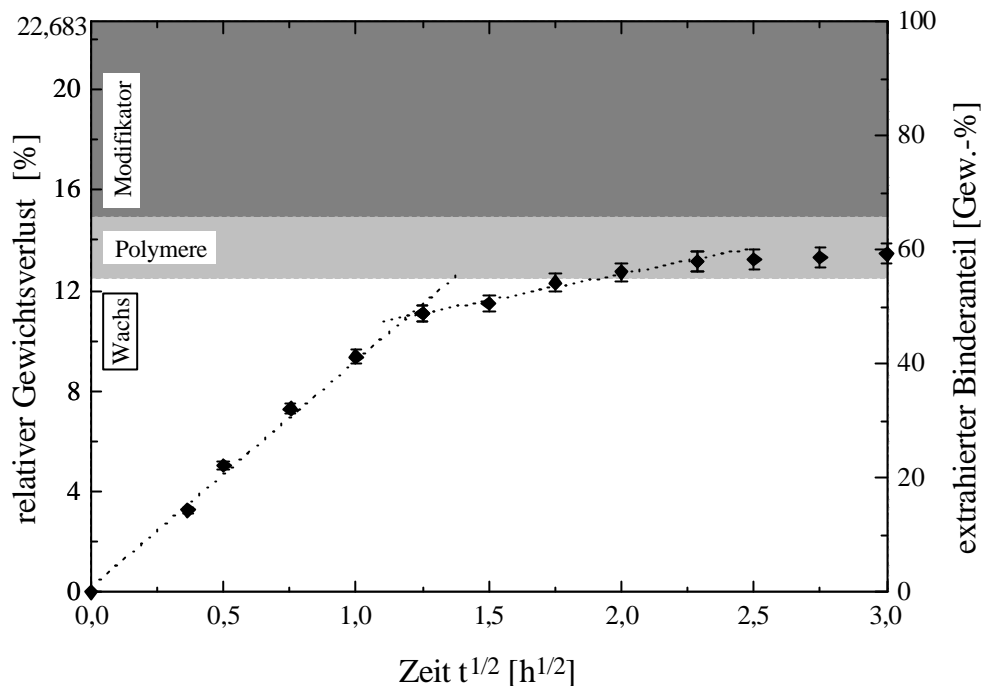


Bild 62: relativer Gewichtsverlust von γ - Al_2O_3 -Proben nach der Extraktion mit überkritischem CO_2 in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer. Temperatur 60°C , CO_2 -Fluß $2,0\text{ kg/h}$, Extraktionsdruck 190 bar

Die Darstellung der Zeitabhängigkeit der Extraktion mit überkritischem CO_2 im Bild 62 zeigt, daß auch bei diesem Verfahren zwei Diffusionsprozesse nacheinander ablaufen. Ebenso wie bei der Extraktion mit organischen Lösemitteln erbringt die Auftragung des relativen Gewichtsverlustes über \sqrt{t} zwei Geraden unterschiedlichen Anstieges. Auffallend ist jedoch, daß der Grenzwert, der sich nach 5 Stunden einstellt, oberhalb der 12,4 %-Linie liegt. Offenbar ist nicht nur das Paraffinwachs aus den Proben herausgelöst worden, sondern auch polymere Bestandteile oder Teile des Modifikators. Die polymeren Binderbestandteile besitzen jedoch beide eine Molekülmasse ($\approx 3000\text{ g/mol}$), die eine Extraktion mit überkritischem CO_2 in diesem Druckbereich unmöglich machen sollte. Es könnten folglich nur Restmonomere sein, die zusammen mit dem Paraffinwachs extrahiert werden.

Um herauszufinden, ob es Bestandteile des EVA-Copolymers oder des Polyvinylethers sind, die mit dem Paraffinwachs aus den Proben herausgelöst werden, wurden Proben sowohl vom EVA-Copolymer als auch vom Polyvinylether separat im Autoklaven extrahiert. Bei 60°C und 190 bar wurden dabei binnen einer Stunde 25 Gew.-% des PVE aber nur 0,8 Gew.-% des EVA-Copolymers extrahiert. Der Polyvinylether Luwax V enthält folglich leichter extrahierbare Anteile.

Anhand des Bildes 62 war bereits gezeigt worden, daß die Extraktion mit überkritischem CO_2 im Hinblick auf die Kinetik mit der Extraktion in organischen

Lösemitteln vergleichbar ist. Um nun eine absolute Größe als Vergleichswert zu erhalten, wurde anhand der Daten des ersten Geradenastes im Bild 62 der Diffusionskoeffizient bestimmt. Die Auftragung der Daten über der Extraktionsdauer und die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgte analog zum Bild 50.

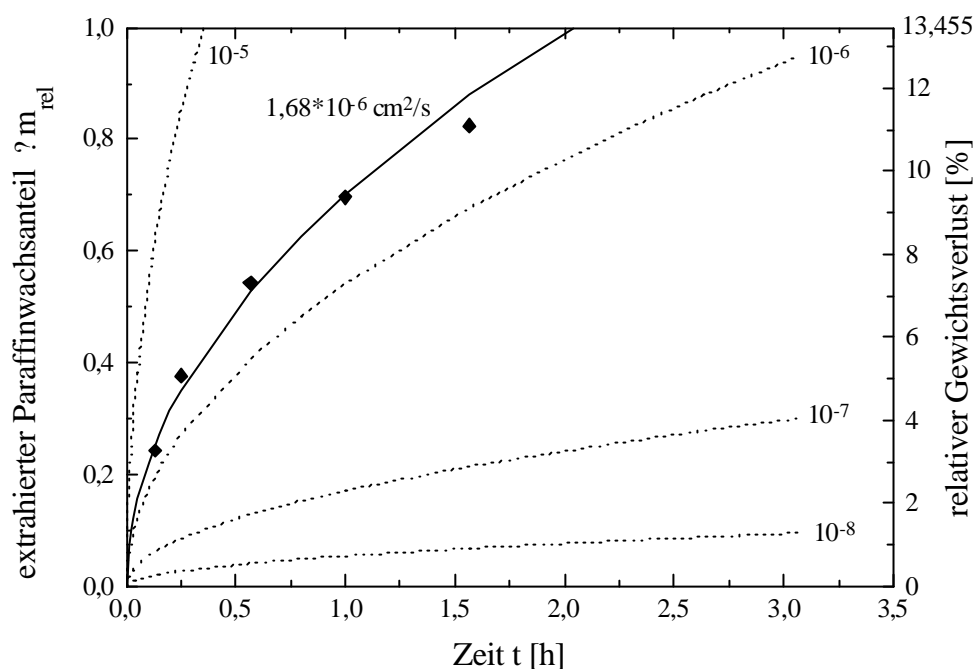


Bild 63: Extrahierter Paraffinwachsanteil m_{rel} (in Teilen von 1) als Funktion der Extraktionsdauer; anhand Gleichung (5) wurden für verschiedene Diffusionskoeffizienten (in cm^2/s) Kurven berechnet und eingezeichnet. Extraktionstemperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$, Druck 190 bar , Fluß $2,0\text{ kg/h}$

Auf der rechten Ordinate wurde wiederum der relative Gewichtsverlust aufgetragen, der dem extrahierbaren Binderanteil ($m_{rel} = 1$) entspricht. Er wurde anhand der Werte im Bild 62 zu $13,455\text{ Gew.-%}$ bestimmt. Wie im Bild 63 zu erkennen ist, beträgt der Diffusionskoeffizient für die Extraktion mit überkritischem CO_2 $D = 1,68 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert entspricht recht gut dem von NAKASHIMA ET AL. [109] für Proben aus einem $0,5\text{ }\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3$, die bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und 196 bar extrahiert wurden, bestimmten Diffusionskoeffizient von $2,5 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$. Die Abweichung könnte in dem geringeren Durchmesser der Poren in den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben begründet sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es prinzipiell möglich ist, auf verschiedenen Wegen den verwendeten Binder aus den spritzgegossenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formteilen herauszulösen. Es wurden drei organische Lösemittel untersucht, die zu vergleichbaren Extraktionsgraden bei sehr unterschiedlichen Extraktionsraten führten. Nur die Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf wirkte jedoch wirklich selektiv: es wurde hierbei nur das Paraffinwachs aus den Proben herausgelöst. Die CO_2 -Extraktion

als drittes Verfahren brachte bei hohem apparativem Aufwand ähnliche Ergebnisse wie die Dampfextraktion, die Selektivität bezüglich des Paraffinwachses erwies sich jedoch als eingeschränkt, so daß die Stabilität der Bauteile nach dem Extrahieren nicht gewährleistet war.

Mit den berechneten Diffusionskoeffizienten liegt eine Größe vor, mit deren Hilfe sich die verschiedenartigen Verfahren vergleichen lassen. Im Bild 64 sind alle Diffusionskoeffizienten einander gegenübergestellt.

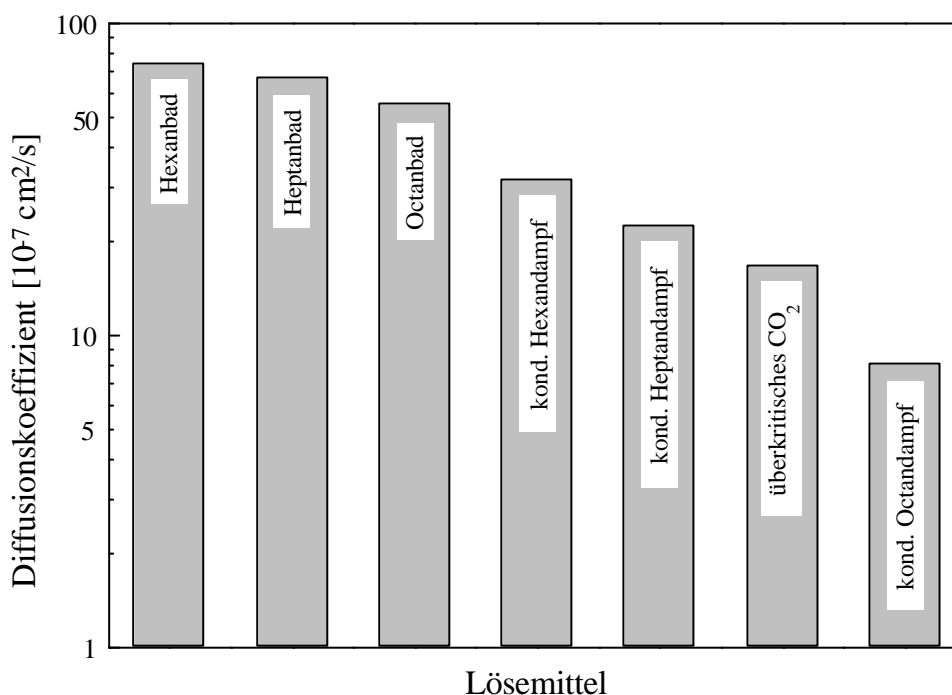


Bild 64: Vergleich der Diffusionskoeffizienten, berechnet anhand Gleichung (7) mit den Extraktionsdaten der ersten Kurvenäste für alle untersuchten Lösemittel

Die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Verfahren und Lösemittel im Bild 64 zeigen eine klare Staffelung in zwei Gruppen: Lösemittelbadextraktion und Dampf/Fluid-Extraktion. Die errechneten Diffusionskoeffizienten liegen für die Badextraktion für alle drei Lösemittel recht nah beieinander um $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei der Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf hingegen gibt es eine deutliche Abstufung nach der Molekülmasse. Die Werte für Hexan- und Octandampf stehen im Verhältnis 4:1 zueinander.

Das überkritische CO_2 als Lösemittel ordnet sich im Bereich der Dampfextraktion ein, und zwar zwischen Heptan und Octan. Die Extraktion mit kondensierendem Octandampf ist folglich das langsamste der untersuchten 7 Verfahren, die Extraktion im Hexanbad das schnellste.

Tabelle 17: Überblick über die verwendeten Entbinderungsverfahren. Aufgeführt sind die bei 60 °C benötigten Entbinderungszeiten, um den maximalen Entbinderungsgrad (↯ minimaler Restbindergehalt) zu erreichen. Die Zusammensetzung des Restbinders wurde anhand der Extraktionsergebnisse (Anhang B) abgeschätzt.

| Entbinderungs- verfahren | Entbinde- rungs- dauer [h] | Restbinder- gehalt [% Ausgangs- gehalt] | Zusammensetzung des Restbinders [Gew.-%] | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|---|---------|-------------|
| | | | Wachs | Polymer | Modifikator |
| Hexanbad 60 °C | 1 | 34,4 | - | ? 1 | ? 99 |
| Heptanbad 60 °C | 1,56 | 34,6 | - | ? 1,5 | ? 98,5 |
| Octanbad 60 °C | 2,25 | 34,3 | - | ? 1 | ? 99 |
| kond. Hexandampf 60 °C | 2,25 | 46,3 | ? 2 | ? 24 | ? 74 |
| kond. Heptandampf 60 °C | 9 | 45,3 | ? 0,3 | ? 24,7 | ? 75 |
| kond. Octandampf 60 °C | 16 | 45,4 | ? 0,4 | ? 24,6 | ? 75 |
| überkr. CO ₂ 60 °C | 5,23 | 41,9 | - | ? 19 | ? 81 |

In diesem Abschnitt wurde die Kinetik der Extraktion sowohl im Lösemittelbad als auch im kondensierenden Lösemitteldampf sowie in überkritischem CO₂ untersucht. Der Zustand der Proben nach der jeweiligen Extraktionsbehandlung fand dabei keinerlei Beachtung. Das Ziel der Arbeiten muß aber die Herstellung fehlerfreier Proben sein, die nach dem Teilentbindern thermisch vollentbindert und in derselben Ofenreise gesintert werden können. Das nächste Kapitel widmet sich daher ausschließlich dem Zustand der extrahierten Proben und trifft eine Auswahl bezüglich des geeignetsten Entbinderungsverfahrens.

4.4.3 Herstellung fehlerfreier Proben für das Sintern

Das Entbindern ist der kritischste Verfahrensschritt beim Pulverspritzgießen. Defekte oder Risse im Bauteil, die hier entstehen, können beim anschließenden Sintern nicht mehr ausheilen. Es kommt folglich darauf an, neben einer möglichst kurzen Prozeßdauer auch eine geringe Fehlerquote zu gewährleisten. Das geeignetste Entbinderungsverfahren ist demnach das, bei dem relativ kurze Entbinderungszeiten mit fehlerfreien Bauteilen kombiniert sind.

Der Schädigungsgrad eines Formteiles ist keine objektiv meßbare Größe. Es ist daher eine Klassifizierung nötig, anhand derer die Schädigung der Proben objektiviert werden kann.

Die extrahierten Proben aller Verfahren wurden deshalb nach ihrem Zustand klassifiziert in: intakt, leicht beschädigt, stark beschädigt. Zur Veranschaulichung sind drei Proben, die diesen Kategorien zugeordnet werden können, im Bild 65 dargestellt. Sie wurden zuvor mit einer blauen Farbe getränkt, um die vorhandenen Risse hervorzuheben.

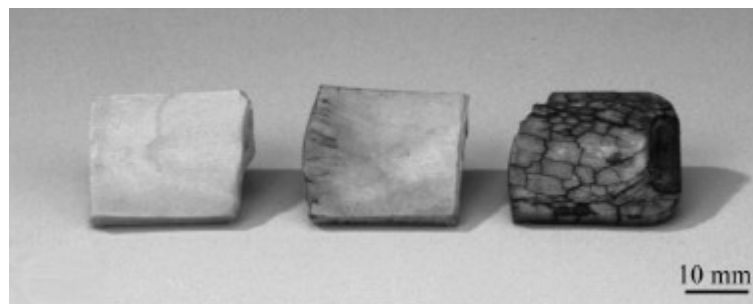


Bild 65: Gefärbte, extrahierte Proben zur Demonstration der auftretenden Fehler und der Einstufung. links: intakte Probe, Mitte: leicht beschädigt, rechts: stark beschädigt

Das Bild 65 zeigt drei extrahierte Proben, die entsprechend ihres Zustandes nach dem Extrahieren in die drei Kategorien eingeordnet wurden. Die linke Probe hat die blaue Farbe, mit der sie getränkt wurde, nicht angenommen. Hier sind keinerlei Risse vorhanden, die Oberfläche ist glatt. Proben dieser Art wurden als „intakt“ eingestuft und in den folgenden Bildern mit großen, gefüllten Symbolen bezeichnet (z.B. \ominus).

Die mittlere Probe im Bild 65 wurde als „leicht beschädigt“ eingestuft. Hier sind an der Oberfläche und im Randbereich Risse zu erkennen, die durch die aufgenommene blaue Farbe verdeutlicht werden. Die leicht beschädigten Proben werden in den folgenden Bildern mit kleinen, gefüllten Symbolen bezeichnet (z.B. \ominus).

Der dritten Kategorie „stark beschädigt“ gehören Proben wie die rechte im Bild 65 an. Die breiten Risse gehen von der Oberfläche bis tief ins Probeninnere hinein. Die aufgenommene blaue Farbe verdeutlicht den Grad der Schädigung. Proben dieser dritten Kategorie sind in den folgenden Bildern durch kleine, leere Symbolen mit einem Balken gekennzeichnet (z.B. \oplus).

Im Bild 66 ist zunächst der Zustand der Proben nach der Badextraktion bei 20 °C in den drei verschiedenen organischen Lösemitteln dargestellt.

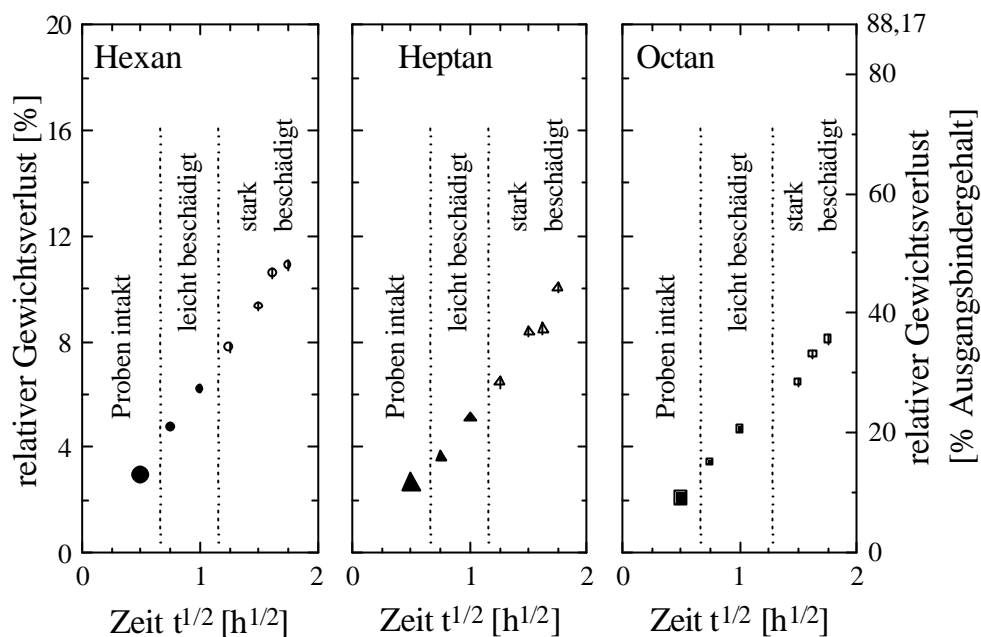


Bild 66: Zustand der bei Raumtemperatur in den drei Lösemitteln extrahierten Proben in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Symbole im Bild 66 zeigen, daß die extrahierten Proben nach 15 min Extraktionsdauer noch intakt sind. Nach dieser kurzen Zeit ist aber der Extraktionsgrad noch sehr gering. Übersteigt die Extraktionsdauer hingegen 1 Stunde, sind die Proben so stark beschädigt, daß eine Weiterbehandlung durch Sintern nicht mehr sinnvoll ist.

Bei 60 °C im Lösemittelbad liegen die Extraktionsraten deutlich höher als bei Raumtemperatur. Welche Auswirkungen das auf den Zustand der Proben hat, zeigt Bild 67.

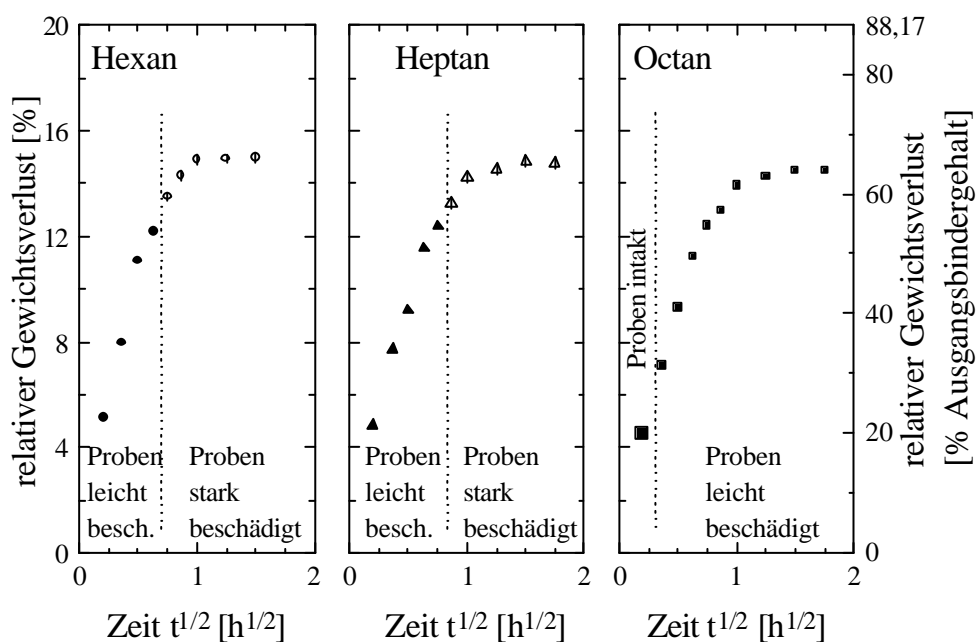


Bild 67: Zustand der bei 60°C in den drei organischen Lösemitteln (Bad) extrahierten Proben in Abhängigkeit von der Zeit.

Während nach der Extraktion bei Raumtemperatur der Zustand der Proben relativ unabhängig vom verwendeten Lösemittel war, zeigen sich bei 60 °C deutliche Auswirkungen. Anhand der Symbole im Bild 67 ist zu erkennen, daß eine intakte Probe lediglich im Octanbad nach einer Extraktionsdauer von 2,4 min erhalten wurde. Es zeichnet sich hier ab, daß das Octan das mildeste der drei organischen Lösemittel ist. Hier sind selbst Proben, die drei Stunden extrahiert wurden und aus denen bis auf den Modifikator nahezu der gesamte Binder entwichen ist, noch als „leicht beschädigt“ einzustufen. Bei der Extraktion in Hexan und Heptan hingegen sind die Proben bereits nach weniger als einer Stunde stark beschädigt.

Die nächsten Extraktionsuntersuchungen erfolgten im kondensierenden Lösemitteldampf. Hier treten die Unterschiede zwischen den drei Lösemitteln noch deutlicher hervor, wie Bild 68 zeigt.

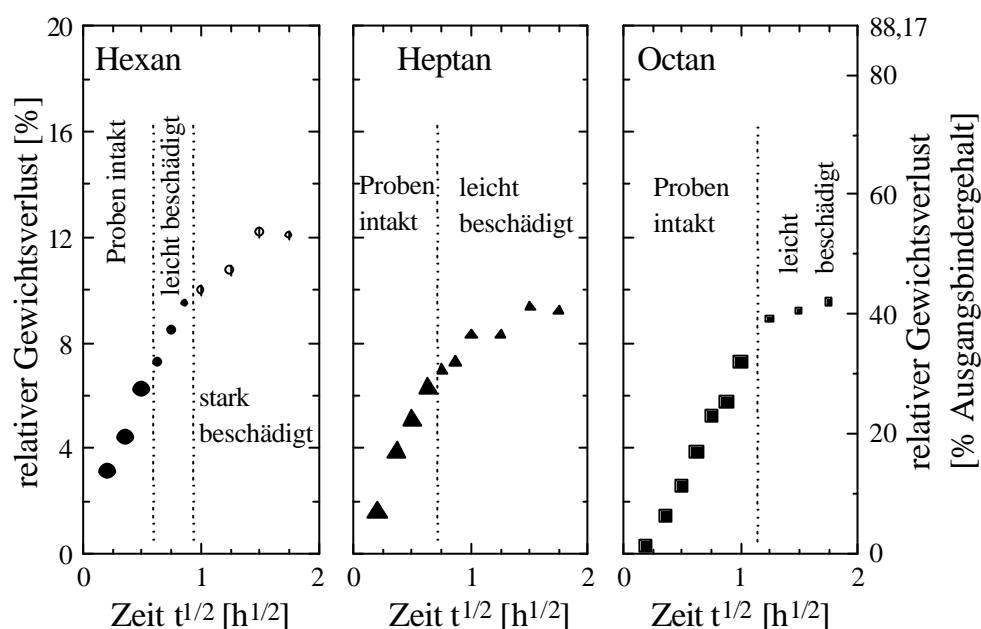


Bild 68: Zustand der bei 60°C in den drei organischen Lösemitteln (kondensierender Dampf) extrahierten Proben in Abhängigkeit von der Zeit

Die im kondensierenden Hexandampf extrahierten Proben sind nur bis zu einer Extraktionsdauer von 15 min als „intakt“ einzustufen, und bereits nach einer Stunde sind sie stark beschädigt. In Heptan- und Octandampf hingegen erreichen die Proben den Zustand „stark beschädigt“ auch nach 3 Stunden nicht. Nach der Extraktion im Octandampf sind sogar Proben, die eine Stunde extrahiert wurden, noch als „intakt“ zu bezeichnen.

Im Abschnitt 2.6.5 wurde festgestellt, daß überkritisches CO₂ aufgrund seiner nicht vorhandenen Oberflächenspannung speziell für die Binderextraktion aus sehr feinporigen Materialien geeignet ist. Nachdem im vorangegangenen Abschnitt ermittelt wurde, daß überkritisches CO₂ ein gutes Lösemittel für den verwendeten paraffinbasierten Binder

ist, soll nun zum Vergleich mit den organischen Lösemitteln im folgenden Bild 69 auch der Zustand der Proben nach der Extraktion in überkritischem CO₂ dargestellt werden.

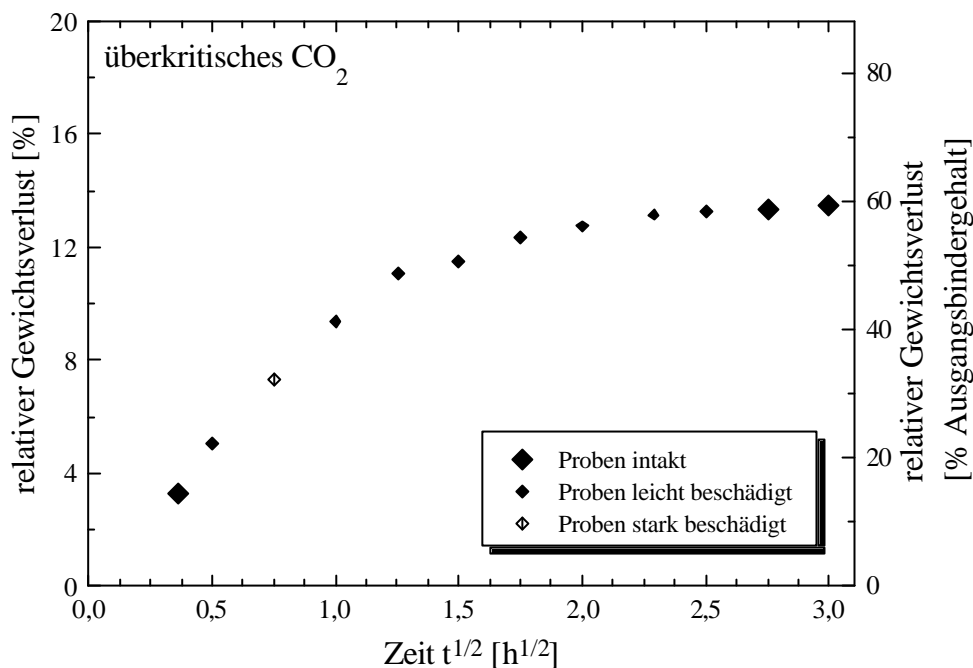


Bild 69: Zustand der bei 60°C in überkritischem CO₂ (190 bar, 2 kg/h) extrahierten Proben in Abhängigkeit von der Zeit.

Eine klare Einteilung in drei Zonen „intakt“, „leicht beschädigt“ usw. ist für die Proben der CO₂-Extraktion nicht möglich, wie im Bild 69 zu erkennen ist.

Nach einer Extraktionsdauer von nur 8 min ist der Zustand der Probe noch gut. Bis zu diesem Zeitpunkt wird nur der direkt an der Probenoberfläche befindliche Binder extrahiert. Wird dann jedoch bei längerer Extraktionsdauer mehr Binder extrahiert, dringen die Extraktionsfronten weiter ins Probeninnere vor und der Zustand der Proben verschlechtert sich deutlich. Der Grund dafür könnte das in die Probe eindringende CO₂ sein, das bereits während des Extraktionsprozesses zum Quellen des Binders führt. Nach Ende der Extraktionszeit beim Druckabbau schädigt das expandierende CO₂ die Proben zusätzlich, weil sein Volumen sich rasch vergrößert, es am Entweichen aber durch die kleinen und teilweise mit Binder gefüllten Poren gehindert wird. Erst nach einer Extraktionsdauer von 7,5 Stunden werden wieder Proben erhalten, die intakt sind. Bei diesen Proben sind über 57 Gew.-% des gesamten Binders der Probe extrahiert. Es sind offene Poren vorhanden, durch die das CO₂ beim Druckabbau schnell entweichen kann, ohne die Probe zu schädigen.

Faßt man die Ergebnisse zum Zustand der Proben nach der Extraktion zusammen, kommen letztendlich nur die Extraktion im kondensierenden Heptan- oder Octandampf oder in überkritischem CO₂ als Verfahren zur weiteren Entbinderung der ?-Al₂O₃-Proben

in Frage. Der Nachteil bei der Extraktion in überkritischem CO₂ ist die lange Extraktionsdauer von 7,5 Stunden, die man benötigt, um intakte Proben zu erhalten. Die Proben enthalten nach dieser langen Zeit allerdings auch nur noch ca. 42 % des Binders.

Beim Heptan besteht ein Nachteil darin, daß nach der längstmöglichen Extraktionsdauer von 24 min nur 27 Gew.-% des Gesamtbinders extrahiert sind. In kondensierendem Octandampf hingegen kann eine ganze Stunde extrahiert werden, und es werden 32 Gew.-% des Gesamtbindergehaltes aus den Proben herausgelöst.

Die Extraktion in kondensierendem Octandampf stellt somit einen Kompromiß aus kurzer Extraktionszeit, intakten Proben und einem hohen Extraktionsgrad dar. Alle weiteren Proben werden deshalb im kondensierenden Octandampf extrahiert, und zwar eine Stunde bei 60 °C.

Um die erreichten Extraktionsdaten mit der Literatur vergleichen zu können, muß eine Extraktionsrate berechnet werden. Betrachtet man dabei nur das Fortschreiten der Extraktionsfronten in das Probeninnere bis zu ihrem Aufeinandertreffen, so läßt sich aus den Daten im Bild 53 für die Extraktion im Hexanbad bei 60 °C eine Extraktionsrate von 5,4 mm/h und für die Extraktion im kondensierenden Hexandampf bei 60 °C immerhin noch eine Extraktionsrate von 2,0 mm/h errechnen. Für die Extraktion im kondensierenden Octandampf erhält man entsprechend eine Extraktionsrate von 0,8 mm/h. Diese Extraktionsraten sind recht hoch und liegen im Falle des Hexans sogar über den Werten, die mit dem katalytischen Entbindern bislang erreicht werden konnten [83, 86].

Die zweite, thermische Stufe zur Entfernung des restlichen Binders ist in die Aufheizphase des Sinterprozesses integriert und benötigt bis 450 °C (1 K/min, siehe Bild 17) eine Zeitspanne von 7 h. Ein vollentbindertes Formteil erhält man demnach nach einer einstündigen Extraktion in kondensierendem Octandampf und einer thermischen Behandlung von 7 Stunden. Die resultierende Gesamtentbinderungsrate von 8 Stunden entspricht einer Entbinderungsrate von 0,156 mm/h.

Die Gesamtentbinderungsrate für vergleichbare, aber rein thermisch entbinderte ZrO₂-Formteile ($d_{50} = 70$ nm) in der Literatur [45] beträgt 198 Stunden bei einer Formteildicke von 6 mm. Daraus ergibt sich eine Entbinderungsrate von nur 0,015 mm/h, die eine ganze Größenordnung unter dem in dieser Arbeit erreichten Wert liegt.

Anhand eines HREM-Bildes war im Abschnitt 4.3 bereits festgestellt worden, daß das Pulver gut dispergiert und frei von Entmischungen im Formteil vorliegt. Eine weitere Möglichkeit, die homogene und feindisperse Verteilung des Pulvers zu überprüfen, bietet die Bestimmung der Porengrößenverteilung am entbinderten Formteil.

Im Abschnitt 2.6.2 wurde anhand der Gleichung (2) der mittlere Porendurchmesser aus dem mittleren Partikeldurchmesser abgeleitet. Für das vorliegende System ergibt sich mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 31,4 nm und einer Porosität ϵ von 0,53 (53 %) ein mittlerer Porendurchmesser von 10,2 nm. Rechnet man statt dessen mit der Primärkristallitgröße von 13 nm, erhält man einen mittleren Porendurchmesser von 4,2 nm. Unter der Voraussetzung, daß das Pulver gut dispergiert vorliegt und die unregelmäßig geformten Agglomerate die Poren verkleinern, müßte der mittlere Porendurchmesser in den Proben zwischen 4,2 nm und 10,2 nm liegen.

Die praktische Überprüfung dieser Vermutung erfolgte an einer Probe, die 1 h bei 60 °C in kondensierendem Octandampf extrahiert wurde. Nach dem Trocknen wurde die Probe nach dem Temperaturprogramm aus Abschnitt 3.6 (Bild 17) bei 750 °C ausgeheizt, um die noch vorhandenen Binderbestandteile rückstandsfrei aus der Probe zu entfernen. Die Porengrößenverteilung wurde mit Hilfe des BET-Verfahrens ermittelt. Sie ist im Bild 70 dargestellt.

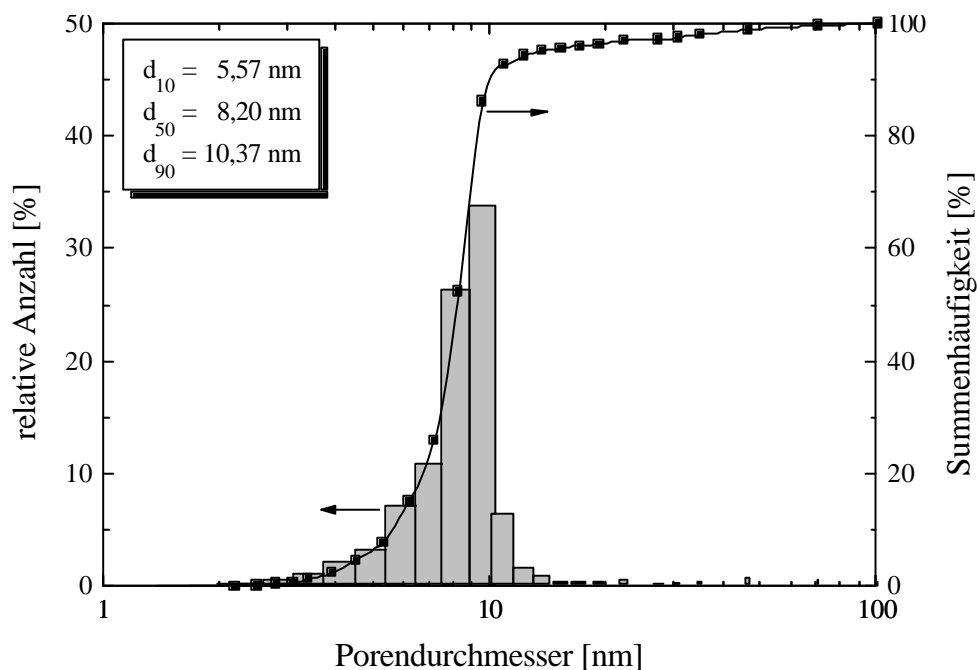


Bild 70: Porengrößenverteilung einer Probe, die bei 60 °C 1 h in Octandampf extrahiert und bei 750 °C ausgeheizt wurde; bestimmt mittels BET

Die Porengrößenverteilung im Bild 70 zeigt einen mittleren Porendurchmesser von 8,2 nm. Dieser Wert liegt, wie oben bereits vermutet, unterhalb der 10,2 nm, die einer Packung sphärischer Partikel mit 31,4 nm Durchmesser entsprechen würden. Die gemessene Porengrößenverteilung ist ein weiteres Indiz dafür, daß das Pulver in den spritzgegossenen Proben gut dispergiert vorliegt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Realisierbarkeit des Spritzgießens für nanoskalige keramische Pulver zu demonstrieren. In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits beschrieben, wie die Oberflächenmodifizierung des Pulvers, die optimale Zusammensetzung des Bindersystems und die Entbinderung der spritzgegossenen Proben realisiert wurden. Als letzter Schritt im Rahmen der Pulverspritzgußtechnologie fehlt nun noch das Sintern der entbinderten Proben.

4.5 Sintern der extrahierten Formteile

Aus dem Kapitel 2.2 ist bekannt, daß es schwierig ist, Übergangstonerden bei moderaten Temperaturen dichtzusintern. Dennoch wurde zunächst einmal versucht, die entbinderten Stäbchen ohne weitere Zwischenbehandlungen zu sintern, um einen Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen zu gewinnen.

Zunächst wurde eine Dilatometerprobe hergestellt, im Octandampf extrahiert und bei 750 °C ausgeheizt, um sie vom Restbinder zu befreien. Im Dilatometer wurde diese Probe anschließend bei 1600 °C in Luft gesintert (Aufheizrate 5 K/min). Während des Aufheizens wurde kontinuierlich die Längenänderung der Probe aufgenommen. Mit Hilfe der folgenden Gleichung (27) läßt sie sich in die lineare Schwindung ϵ umrechnen.

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\% \quad (27)$$

mit ϵ lineare Schwindung
 Δl Längenänderung
 l_0 Anfangslänge

Im Bild 71 ist die lineare Schwindung ϵ über der Temperatur aufgetragen.

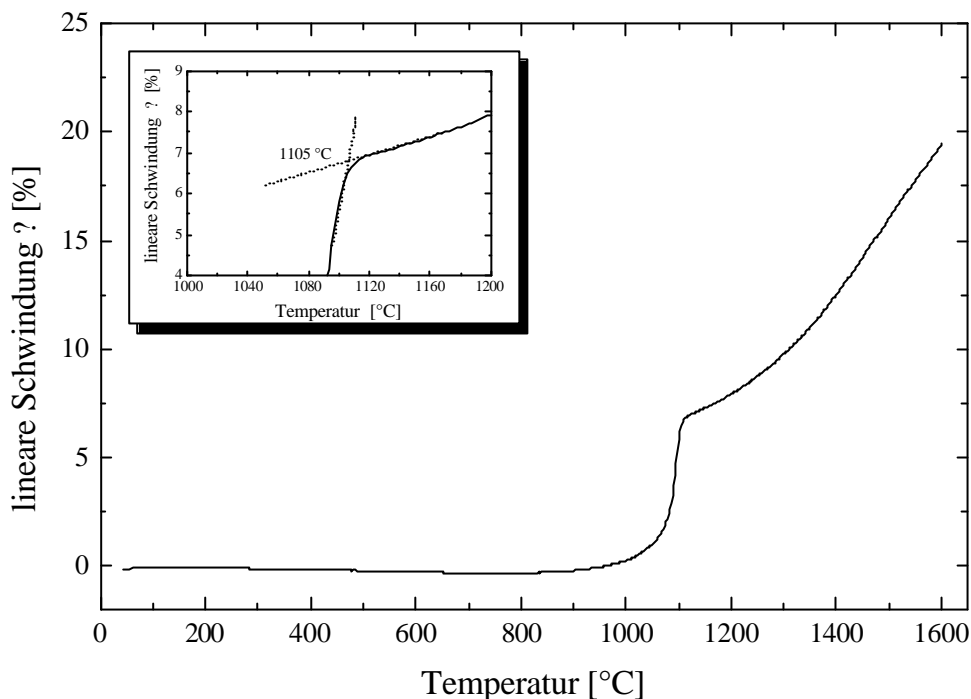


Bild 71: Lineare Schwindung γ einer Dilatometerprobe aus γ - Al_2O_3 , gesintert in Luft, Aufheizrate 5 K/min bis 1600°C. Im kleinen Bild ist der Knick bei 1100 °C vergrößert dargestellt, mittels zweier Tangenten wurde der Umwandlungspunkt angenähert

Anhand der Schwindungskurve im Bild 71 ist zu erkennen, daß die Probe erst bei einer Temperatur von 1000 °C zu schwinden beginnt. Nach einer Phase sehr starker Schwindung folgt jedoch bereits bei etwa 1100 °C ein Abknicken der Kurve. Der weitere Schwindungsverlauf ist von deutlich geringeren Schwindungsraten gekennzeichnet. Dieses Sinterverhalten ist charakteristisch für Übergangstonerden und wurde bereits von WU [31] beobachtet. Der plötzliche Übergang von der Phase starker Schwindung zu einer Phase geringer Sinterraten wird durch die γ - γ' -Umwandlung verursacht [32]. Das Gebiet der Umwandlung ist im Bild 71 in dem kleinen Teilbild noch einmal vergrößert dargestellt. Mit Hilfe zweier Tangenten wurde der vermutliche Umwandlungspunkt angenähert. Er liegt bei 1105 °C.

In der Literatur werden für die Temperatur der γ - γ' -Umwandlung bzw. γ' - γ -Umwandlung Werte zwischen 1160 °C [25] und 1280 °C [26] angegeben. Die im Bild 71 ermittelte Temperatur liegt deutlich unter diesen Literaturwerten. Es mußte daher überprüft werden, ob der Knick in der Schwindungskurve tatsächlich von der γ - γ' -Umwandlung herrührt. Es wurden dazu spritzgegossene und entbinderte Proben bei Temperaturen zwischen 1050 °C und 1150 °C gesintert und in einem Röntgendiffraktometer auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme sind im Bild 72 den theoretischen Reflexlagen für γ - Al_2O_3 und γ' - Al_2O_3 , die in den JCPDS-Karteien (ein Tabellenwerk, in dem die theoretischen

Reflexlagen der verschiedensten Kristallmodifikationen verzeichnet sind) entstammen, gegenübergestellt.

Die Daten aus den verwendeten JCPDS-Karteien sind als Balken in den unteren beiden Teilbildern eingetragen. Die Nummern der verwendeten Karteien, die die Nummer der Ausgabe des Tabellenwerkes und eine laufende Nummer beinhalten, sind in den Teilbildern vermerkt.

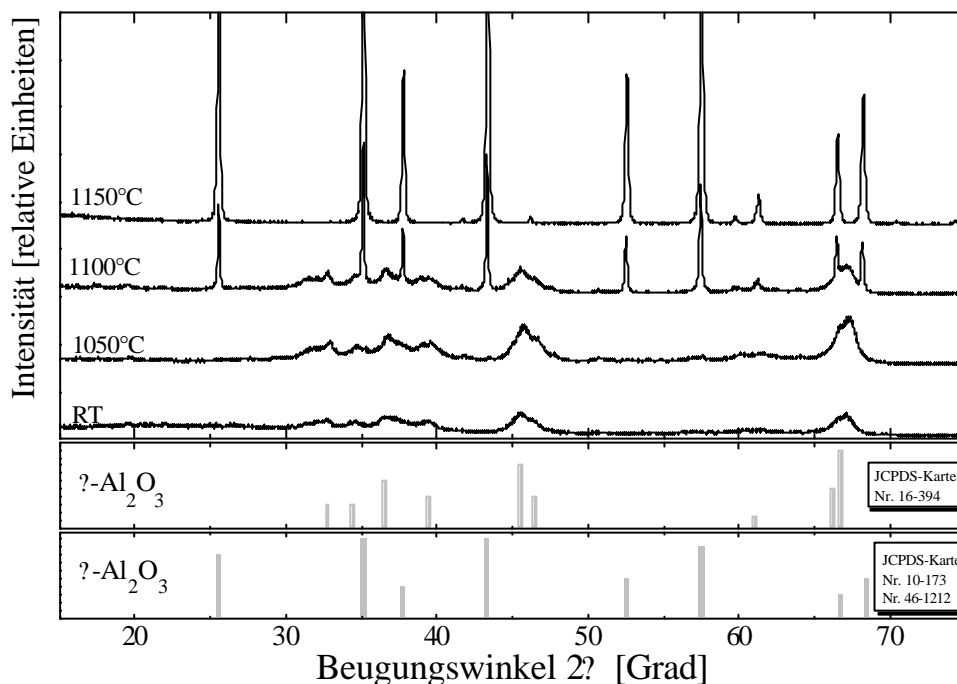


Bild 72: Röntgendiffraktogramm des Degussa Aluminiumoxid C gesintert bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich der Diffraktogramme mit theoretischen Reflex-Linien aus der JCPDS-Kartei Nr. 16-394 für γ -Al₂O₃ und den JCPDS-Karteien Nr. 10-173 und 46-1212 für γ -Al₂O₃.

Im Bild 72 ist als Referenz auch noch einmal das Diffraktogramm des γ -Al₂O₃ aus Bild 20 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß das Diffraktogramm der Probe, die bei 1050 °C gesintert wurde, der Referenz entspricht. Bei 1050 °C liegt folglich in der Probe die γ -Al₂O₃-Struktur noch unverändert vor, die Umwandlung hat noch nicht eingesetzt. Das nächste Diffraktogramm (1100°C) zeigt neben den noch vorhandenen γ -Al₂O₃-Reflexen bereits neue Reflexe, die anhand der unten angegebenen theoretischen Reflexlagen aus den JCPDS-Karteien dem γ -Al₂O₃ zugeordnet werden können. Bei dieser Temperatur läuft die Umwandlung des γ -Al₂O₃ in γ -Al₂O₃ ab.

Bei 1150 °C ist die Umwandlung abgeschlossen, wie das zugehörige Diffraktogramm im Bild 72 zeigt. In diesem Diffraktogramm sind nur noch Reflexe zu erkennen, die der γ -Modifikation zugeordnet werden können.

Damit ist nachgewiesen, daß der Knick in der Schwindungskurve im Bild 71 von der γ - α -Umwandlung herrührt, obwohl der Umwandlungspunkt ($1105\text{ }^\circ\text{C}$) deutlich unter den Literaturwerten liegt, die zwischen $1160\text{ }^\circ\text{C}$ und $1280\text{ }^\circ\text{C}$ schwanken. Der Grund für diese niedrige Lage des Umwandlungspunktes könnten Verunreinigungen (z.B. Eisen) sein, die während des Compoundierens in den Versatz gelangt sind.

Im Abschnitt 2.2 sind mehrere Literaturstellen angeführt, in denen das Sintern von Übergangstonerden beschrieben wird. Keinem der angeführten Autoren gelang es, γ - Al_2O_3 ohne Hilfsmittel wie Dotierungen oder hohen Druck dichtzusintern. Vor diesem Hintergrund sollte das Sinterverhalten des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Degussa Aluminiumoxid C untersucht werden, und zwar zunächst ohne Dotierung und später (Abschnitt 4.6) mit Dotierung.

Dazu wurden Proben extrahiert und getrocknet. Die anschließenden Wärmebehandlungen erfolgten nach dem Temperaturprogramm im Bild 17. Die Proben wurden bei verschiedenen Endtemperaturen gesintert, die Aufheizrate auf diese Temperatur betrug stets 5 K/min . Im Anschluß an das Sintern wurden nach dem Archimedes-Prinzip die Dichten der Proben bestimmt. Sie sind im Bild 73 über den Sintertemperaturen aufgetragen.

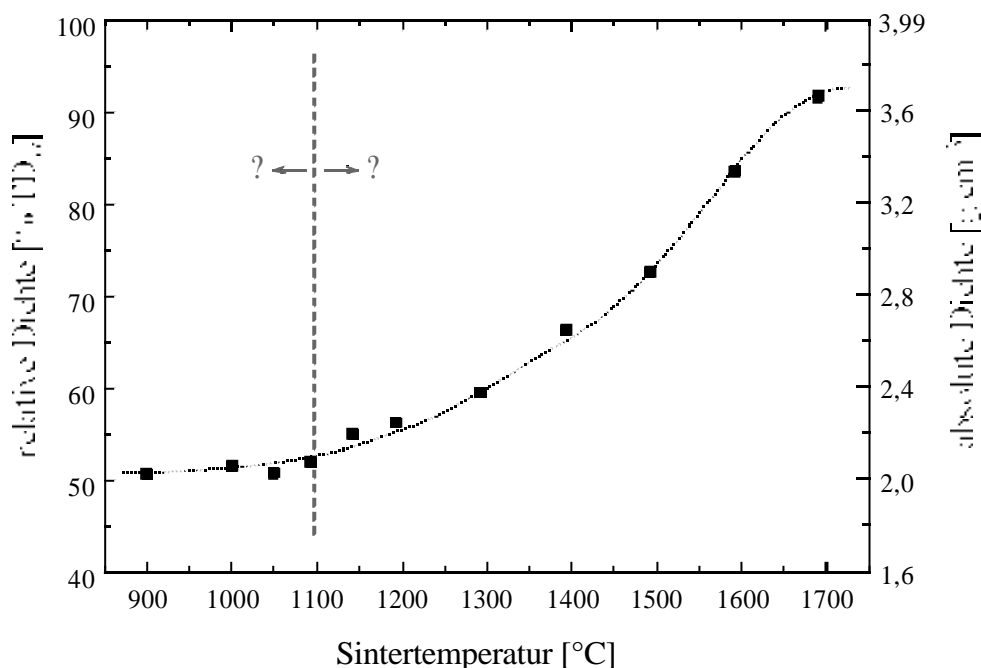


Bild 73: Relative und absolute Dichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Temperaturprofil nach Bild 17.

Die Auftragung der Sinterdichten über der Sintertemperatur zeigt, daß bis zu einer Sintertemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ die Proben nur eine sehr geringe Verdichtung erfahren. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Dichte der gesinterten Proben stetig an. Bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ wurden $83\text{ } \% \text{TD}_\gamma$ und bei $1700\text{ }^\circ\text{C}$ $92\text{ } \% \text{TD}_\gamma$ gemessen. Diese Dichtewerte liegen im Bereich dessen, was FREIM ET AL. [33] an gepreßten γ - Al_2O_3 -Proben

(350 MPa), die sie in einem Mikrowellenofen sinterten, erzielten (87 %TD₇ bzw. 89 %TD₇??

Eine Verdichtung von 47 %TD₇ (Feststoffgehalt des Versatzes) auf 92 %TD₇ hat eine lineare Schwindung von 23 % und einen Volumenschwund von 55 % zur Folge. Welche Größenveränderung das bei einer realen Probe bewirkt, ist anhand der drei Probestäbchen im Bild 74 dargestellt.

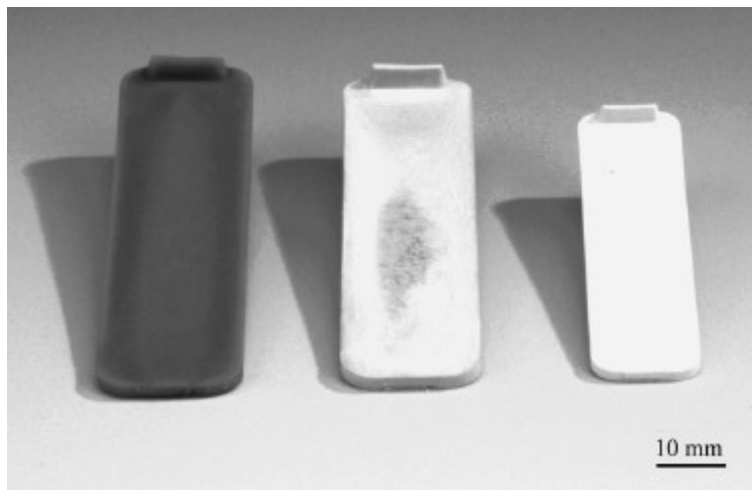


Bild 74: *Spritzgegossener Probestab, extrahierter Probestab (1 h, 60 °C, kond. Octandampf) und gesinterter Probestab (1700 °C)*

Links ist im Bild 74 ein Probestab im „Grünzustand“, also nach dem Spritzgießen zu sehen (Abmessungen 80 x 20 x 2,5 mm). Der Probestab in der Mitte ist in kondensierendem Octandampf extrahiert worden (1 h bei 60 °C). Rechts liegt ein bei 1700 °C gesinterter Stab. Der Größenunterschied ist augenfällig und deutet eine der Schwierigkeiten an, die die Umsetzung der Spritzgußtechnologie auf komplexe Bauteile aus nanoskaligen Pulvern bringt.

Mit Hilfe des als Modellpulver ausgewählten Aluminiumoxid C der Degussa AG konnte folglich gezeigt werden, daß es möglich ist, ein Pulver mit einer Primärkristallgröße von 13 nm und einer spezifischen Oberfläche von 97 m²/g in einen organischen Binder zu compoundieren und diesen Versatz spritzzugießen. Das Pulver ermöglichte es weiterhin, die Realisierbarkeit der Entbinderung von Formteilen aus einem derart feinen Pulver zu demonstrieren. Darüber hinaus gelang es, die entbinderten Proben zu sintern, ein Ergebnis, das weit über den Stand der Technik hinausgeht. Daß hierbei eine Dichte von nur 92 %TD₇ erreicht wurde, war aufgrund der im Kapitel 2.2 beschriebenen Literaturdaten zu erwarten und schränkt die Eignung des Aluminiumoxid C als Modellpulver nicht ein.

Der Inhalt zukünftiger Arbeiten könnte sein, die hier am Beispiel eines Stabes erarbeiteten grundlegenden Kenntnisse auf komplexe Geometrien anzuwenden, z.B. im Bereich des Mikrospritzguß. Da für diese Anwendungen Formteile höherer Dichte

benötigt werden, sollen im kommenden Kapitel zwei Wege beschrieben werden, wie es in künftigen Arbeiten möglich sein könnte, dichte Al_2O_3 -Formteile aus γ - Al_2O_3 herzustellen.

4.6 Möglichkeiten, die Sinterdichte von γ - Al_2O_3 zu erhöhen

Die beobachteten Schwierigkeiten beim Dichtsintern des Degussa Aluminiumoxid C werden durch die Phasenumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ hervorgerufen. Eine Beschleunigung der Phasenumwandlung könnte folglich auch ein besseres Sinterverhalten bewirken. Im Abschnitt 2.2 wurden verschiedene Literaturangaben über die Dotierung des γ - Al_2O_3 , die die Phasenumwandlung beschleunigen soll, genannt. Als wichtigster Dotierstoff dient hierbei γ - Al_2O_3 [z.B. 36]. Darüber hinaus werden auch andere Metalloxide als Mineralisatoren eingesetzt. Hervorzuheben ist das MgO , das zudem auch sinterbeschleunigend und kornwachstumskontrollierend wirkt.

Die Zugabe der Dotierstoffe kann sowohl als festes Metalloxidpulver [37] als auch durch Imprägnieren mit wäßrigen Metallsalzlösungen [26] erfolgen. Beide Wege wurden im Rahmen dieser Arbeit besprochen und sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

4.6.1 Infiltrieren mit Salzlösungen

Als Infiltrationslösungen wurden Chlorid- und Nitratlösungen sowohl des Aluminiums als auch des Magnesiums verwendet. Das Ziel war hierbei, aus den eingebrachten Aluminium-Ionen feinstverteilte γ - Al_2O_3 -Keime zu erzeugen bzw. im Falle des Magnesiums den Einfluß feinstverteilter Keime mit der kornfeinenden Wirkung des MgO zu verknüpfen.

Extrahierte und vollständig ausgeheizte γ - Al_2O_3 -Proben wurden jeweils 5 Stunden in 5 gew.-%-igen wäßrigen Lösungen der Metallsalze getränkt und anschließend 12 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Proben wurden bei 1200 °C und 1600 °C entsprechend dem Temperaturprogramm im Bild 17 gesintert.

Die Dichte der gesinterten Proben wurde nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt. Welchen Einfluß die Imprägnierung auf die Sinterdichten hat, zeigt Bild 75.

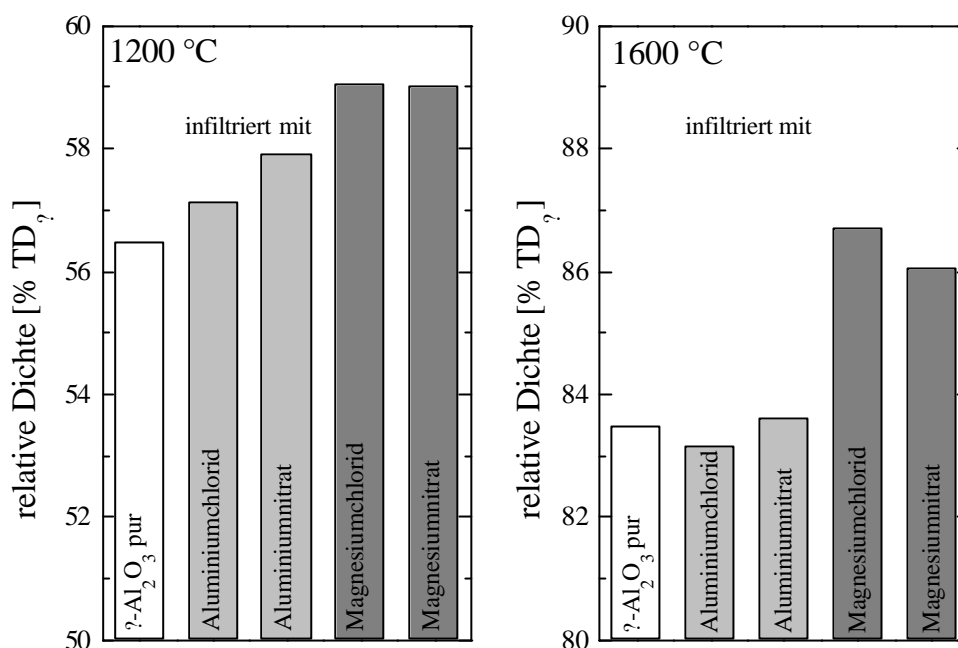


Bild 75: γ -Al₂O₃-Proben, bei 750 °C ausgeheizt und mit Salzlösungen (5 Gew.-%) infiltriert; weißer Balken: nicht infiltrierte Probe als Referenz, links: 1200 °C, rechts: 1600 °C

Neben den Dichtewerten der infiltrierten Proben sind im Bild 75 auch weiß die Dichten der undotierten Proben nach einer Sinterbehandlung bei 1200 °C bzw. 1600 °C dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Dotierung mit den beiden Magnesiumsalzen die Sinterdichte der Proben deutlich stärker beeinflusst als die Dotierung mit Aluminiumsalzen, wobei das MgCl₂ offenbar die stärkste Wirkung erzielt. Es konnte also gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, die Sinterdichte von γ -Al₂O₃-Proben durch Imprägnieren mit Magnesiumsalzlösungen zu erhöhen.

Da die Konzentration der eingebrachten Sinterkeime von großer Bedeutung für die resultierende Dichteerhöhung ist, wurde in einem nächsten Versuch, die Konzentration der Infiltrationslösungen variiert. Der Salzgehalt der Lösungen wurde auf Werte zwischen 2,5 Gew.-% und 10 Gew.-% eingestellt. Direkt vor und nach dem Infiltrieren wurden alle Proben gewogen, um die aufgenommene Magnesium-Menge zu bestimmen.

Die aufgenommene Menge an Magnesium-Ionen in mg bezogen auf das Ausgangsgewicht der Proben (in g) ist im Bild 76 in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Infiltrationslösungen dargestellt.

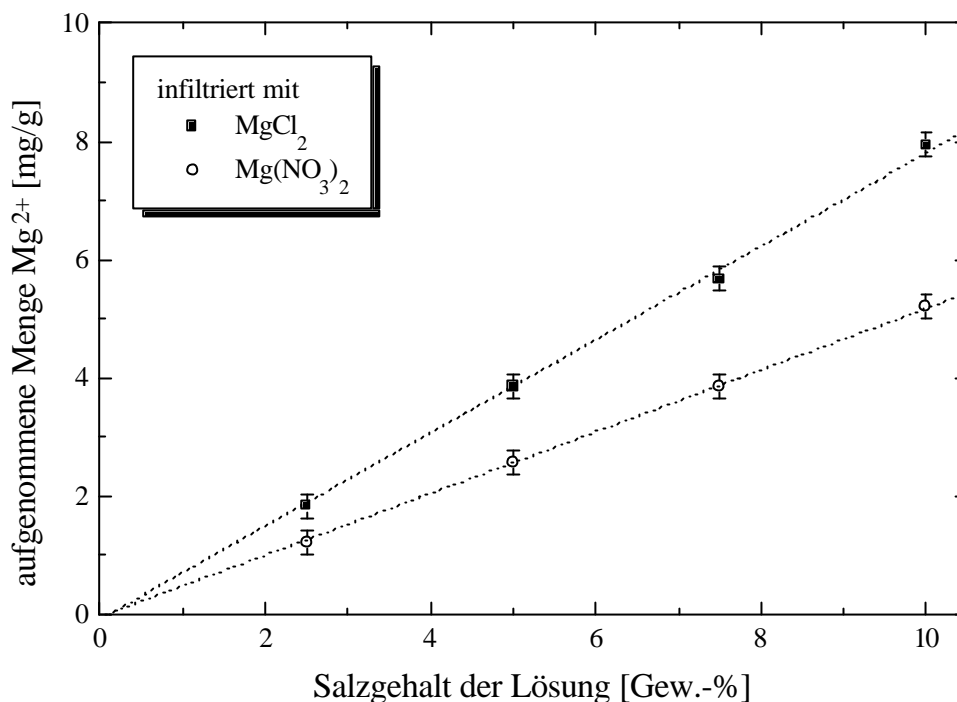


Bild 76: Aufgenommene Menge an Magnesium-Ionen in mg bezogen auf das Ausgangsgewicht der Proben (in g) in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Infiltrationslösungen

Die Auftragung der aufgenommenen Menge an Mg²⁺-Ionen im Bild 76 zeigt für beide Salze eine lineare Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Infiltrationslösung. Der unterschiedliche Anstieg der Geraden resultiert aus den verschiedenen Molekülmassen. Um den wirklichen Einfluß der Mg²⁺-Ionen-Konzentration zu verifizieren, sind im folgenden Bild 77 die relativen Dichten bei 1600 °C über der tatsächlich aufgenommenen Mg²⁺-Menge aufgetragen.

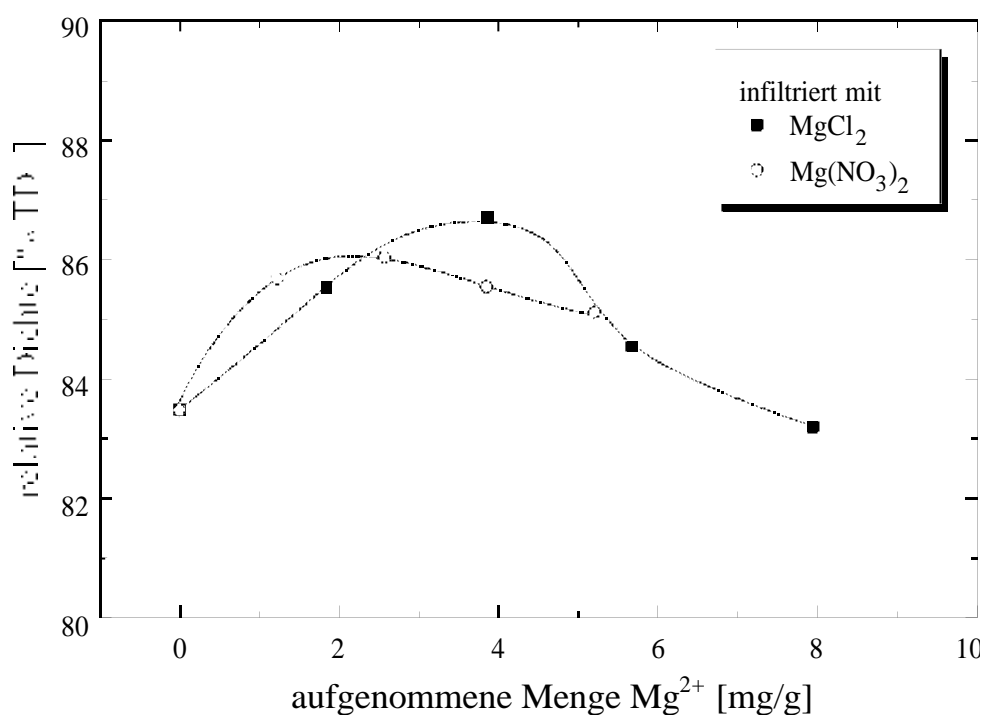


Bild 77: Relative Dichte nach dem Sintern bei 1600 °C in Abhängigkeit von der aufgenommenen Mg^{2+} -Ionen-Menge in mg/g

Aus der Darstellung im Bild 77 ist zu ersehen, daß die optimale Konzentration der Infiltrationslösung in beiden Fällen bei 5 Gew.-% liegt. Im Falle des $MgCl_2$ ergibt sich daraus eine Erhöhung der Sinterdichte um knapp 4 %-Punkte auf 87 %TD₇ bei 1600 °C. Man kann folglich feststellen, daß die Infiltration mit Magnesiumsalzlösungen die Sinterdichte von γ - Al_2O_3 -Proben prinzipiell erhöht. Vergleicht man diese Erhöhung jedoch mit der Zielsetzung, dichte Proben herzustellen, muß das Verfahren als unzureichend eingestuft werden.

Die zweite Möglichkeit, die oben erwähnt wurde, ist die Dotierung mit γ - Al_2O_3 -Partikeln. Mit diesem Verfahren befaßt sich das folgende Kapitel.

4.6.2 Dotieren mit γ - Al_2O_3 -Keimen

Die Zugabe der γ - Al_2O_3 -Partikel kann nicht wie beim Infiltrieren noch nachträglich bei fertig spritzgegossenen und extrahierten Proben erfolgen. Die Partikel müssen direkt beim Compoundieren dem Versatz zugesetzt und homogen eincompoundiert werden. Da der Zusatz geringer Mengen des γ - Al_2O_3 -Pulvers die Rheologie des gesamten Versatzes und das Extraktionsverhalten der Proben nicht beeinflusst, war es möglich, den prinzipiellen Nachweis, daß die Zugabe von γ - Al_2O_3 -Partikeln die Sinterdichte erhöht, an 50 ml-Versätzen erbringen.

Es wurden drei Versätze mit 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% und 2,0 Gew.-% des Dotierpulvers AKP53 ($d_{50} = 0,21 \mu m$) bezogen auf das restliche Pulver hergestellt.

Zunächst wurde analog zu dem undotierten γ - Al_2O_3 -Versatz das Sinterverhalten am Dilatometer untersucht. Die geschliffenen Dilatometerproben wurden extrahiert, bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt und im Dilatometer in Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf $1600\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Aus der kontinuierlich aufgenommenen Längenänderung der Proben wurde nach Gleichung (27) die lineare Schwindung γ berechnet. Sie ist im Bild 78 über der Temperatur aufgetragen.

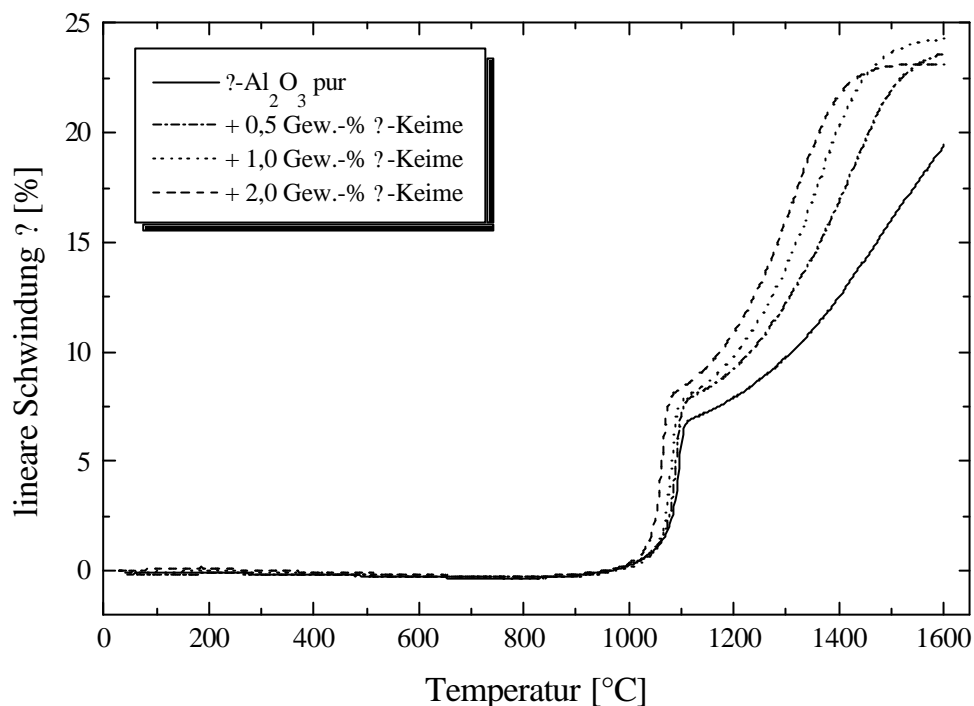


Bild 78: Lineare Schwindung γ , aufgetragen über der Temperatur für reines γ - Al_2O_3 (—) und Proben aus Versätzen mit γ - Al_2O_3 -Keimen

Die Kurven der mit γ - Al_2O_3 -Partikeln dotierten Proben im Bild 78 zeigen ebenso wie die Kurve des undotierten γ - Al_2O_3 bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ keine nennenswerte Schwindung. An dieses Gebiet schließt sich bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ein Bereich sehr starker Schwindung an, der nach einem Knick in einen Bereich sehr viel geringerer Schwindung mündet. Aber während die Kurve des undotierten γ - Al_2O_3 bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ mitten im Anstieg abbricht, scheinen die Kurven der dotierten Versätze einem Grenzwert zuzustreben ($0,5$ und $1,0$ Gew.-%) bzw. ihn bereits erreicht zu haben ($2,0$ Gew.-%).

Am Knickpunkt der Schwindungskurve wurde oben (Bild 71) graphisch der γ -Umwandlungspunkt bestimmt. Auf die gleiche Weise wurden auch an den Schwindungskurven der dotierten Proben die Umwandlungspunkte bestimmt. Sie sind im Bild 79 über dem γ - Al_2O_3 -Gehalt der Proben aufgetragen.

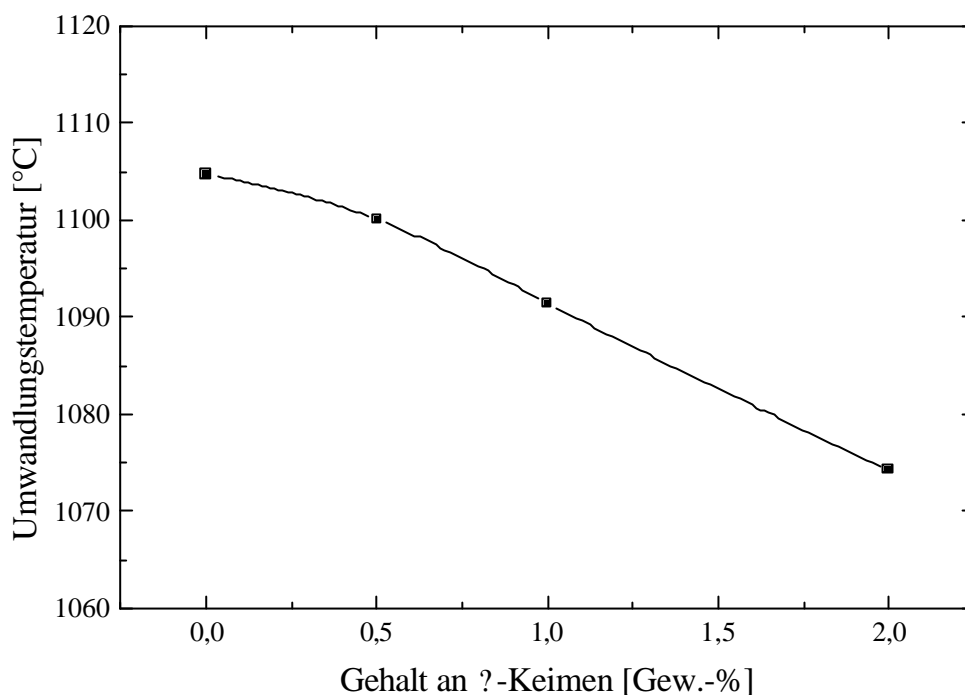


Bild 79: γ - γ -Umwandlungstemperaturen, graphisch ermittelt wie im Bild 71, dargestellt in Abhängigkeit vom Gehalt an γ - Al_2O_3 -Keimen

Die Zugabe von γ - Al_2O_3 -Partikeln in den γ - Al_2O_3 -Versatz bewirkt beim Sintern eine deutliche Absenkung der γ - γ -Umwandlungstemperatur. Von der Umwandlungstemperatur der undotierten Probe (1105 °C), die auch im Bild 79 eingezeichnet ist, wird die Temperatur bei Zugabe von 1,0 Gew.-% γ - Al_2O_3 um 13 K auf 1092 °C gesenkt. Die Zugabe von 2,0 Gew.-% bewirkt sogar eine Absenkung der Umwandlungstemperatur um 31 K auf 1074 °C.

Diese Umwandlungstemperatur stimmt gut mit Literaturwerten überein. KUMAGAI UND MESSING [36] erhielten beim Dotieren mit 1,5 Gew.-% γ - Al_2O_3 ($d_{50} \approx 0,1 \mu\text{m}$) eine γ - γ -Umwandlung bei 1075 °C. Die Temperaturdifferenz zwischen undotiertem (1215 °C) und dotiertem γ - Al_2O_3 betrug 140 K. PROUZET ET AL. [129] konnten durch das Dotieren mit 1,6 Gew.-% γ - Al_2O_3 (Feinanteil eines μm -Pulvers) die γ - γ -Umwandlungstemperatur von 1186 °C auf 1112 °C, also um 74 K absenken. Einen Umwandlungspunkt bei 1085 °C fanden diese Autoren erst bei einem Keimgehalt von 10 Gew.-%.

Während die durch Dotieren erreichten Umwandlungspunkte relativ nah beieinander liegen, gibt es beim Betrag der Absenkung der Umwandlungspunkte große Unterschiede zwischen den zitierten Literaturstellen. Der Grund hierfür liegt in den großen Abweichungen bei den undotierten Pulvern. Während KUMAGAI UND MESSING [36] bei ihrem Böhmitpulver im undotierten Zustand eine Umwandlungstemperatur von 1215 °C fanden, liegt sie bei PROUZET ET AL. [129] bei 1186 °C. Für das γ - Al_2O_3 dieser Arbeit wurde der Umwandlungspunkt des undotierten Pulvers gar bei nur 1105 °C gefunden. Er weicht damit auch stark von dem γ - γ -Umwandlungspunkt ab, der von OZAWA [26] für

ein naßchemisch gewonnenes γ - Al_2O_3 zu 1280 °C bestimmt wurde. Ein Grund für die niedrige Lage des Umwandlungspunktes des γ - Al_2O_3 aus dieser Arbeit könnten Verunreinigungen aus dem Verarbeitungsprozeß sein, die wie Dotierstoffe wirken. Möglich wäre beispielsweise, daß durch Abrieb während des Compoundierens Eisenverunreinigungen in den Versatz gelangt sind. Eisen bewirkt als Fe_2O_3 aufgrund des gleichen Gittertyps eine drastische Absenkung der Umwandlungstemperatur [26, 130].

Die lineare Schwindung der dotierten Proben im Bild 78 ist deutlich höher als die Schwindung der undotierten Probe. Es ist daher zu vermuten, daß die Zugabe von γ - Al_2O_3 -Partikeln zum Compound neben einer Herabsetzung der γ - γ' -Umwandlungstemperatur auch eine Steigerung der Sinterdichte bewirkt. Im Bild 80 sind deshalb die Enddichten der Dilatometerproben über ihrem γ - Al_2O_3 -Gehalt aufgetragen.

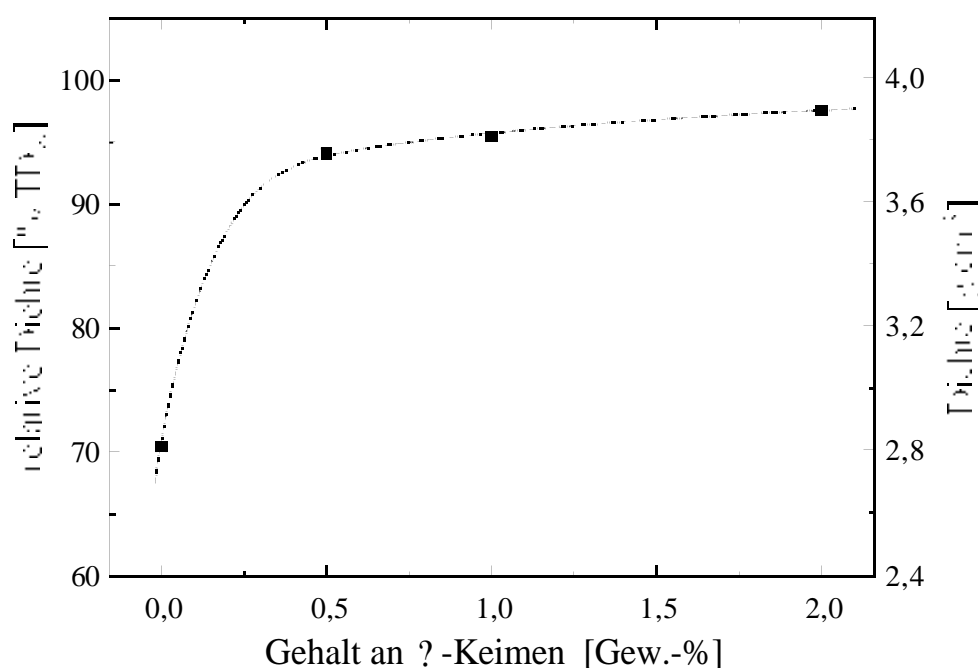


Bild 80: Relative und absolute Dichte der Dilatometerproben in Abhängigkeit vom Gehalt an γ - Al_2O_3 -Keimen, Sintertemperatur 1600 °C

Wie in Bild 80 zu erkennen, bewirkt bereits die Zugabe von 0,5 Gew.-% γ - Al_2O_3 bezogen auf das restliche Pulver eine Erhöhung der Sinterdichte um 25 % auf nahezu 95 %TD₀. Bei einem γ - Al_2O_3 -Gehalt von 2,0 Gew.-% bezogen auf das übrige Pulver wurde sogar eine Dichte von 97 %TD₀ erreicht. Damit wurde gezeigt, daß es möglich ist, spritzgegossene Proben aus γ - Al_2O_3 durch den Zusatz einer geringen Menge γ - Al_2O_3 bei 1600 °C nahezu dicht zu sintern.

Um herauszufinden, ob bereits geringere Temperaturen als 1600 °C ausreichen, solch hohe Dichten zu erzielen, wurden Proben der drei compoundierten Versätze extrahiert und getrocknet. Die anschließenden Wärmebehandlungen erfolgte nach dem Temperaturprogramm im Bild 17. Die Proben wurden bei verschiedenen Endtempera-

turen gesintert, die Aufheizrate auf diese Temperatur betrug stets 5 K/min. Im Anschluß an das Sintern wurden nach dem Archimedes-Prinzip die Dichten der Proben bestimmt. Sie sind im Bild 81 über den Sintertemperaturen aufgetragen. Als Referenz dient hier die Kurve aus Bild 73 (—), die die Werte für das undotierte γ - Al_2O_3 enthält.

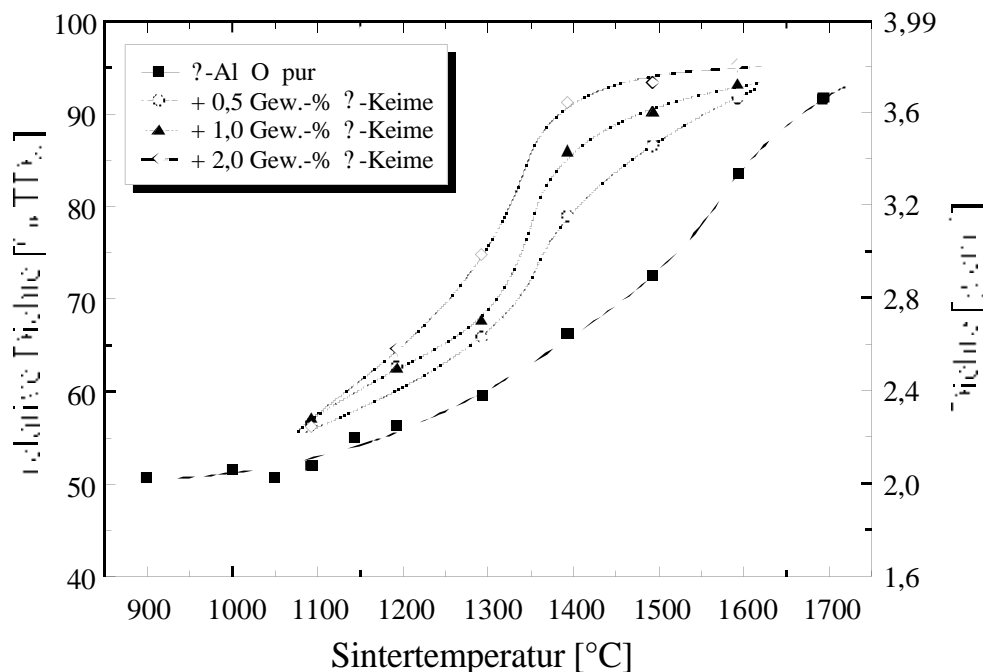


Bild 81: Relative Dichte dotierter und undotierter Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Die gemessenen Dichtewerte im Bild 81 zeigen, daß die Wirkung der Dotierpartikel im Bereich des Umwandlungspunktes bei 1100 °C noch recht gering ist. Erst ab 1200 °C treten größere Dichteunterschiede zwischen der undotierten und den dotierten Proben auf. Im Bereich zwischen 1300 °C und 1400 °C zeigen alle drei dotierten Versätze einen starken Dichteanstieg. Während die undotierte Probe bei 1400 °C eine Dichte von nur 66 %TD_γ aufweist, wurden bei den drei dotierten Proben je nach γ - Al_2O_3 -Gehalt 79, 86 und 91 %TD_γ gemessen. Oberhalb von 1400 °C verringert sich der Unterschied zwischen dem undotierten und den dotierten Versätzen wieder, zum einen, weil die Dichte der dotierte Versätze sich ihrem Maximum nähert, und zum anderen, weil nun auch bei den undotierten Proben eine stärkere Verdichtung eintritt.

Die Temperatur von 1400 °C, bei der die Dichte der Proben mit 2,0 Gew.-% γ - Al_2O_3 -Partikeln ihren Endwert erreicht, erscheint hoch gegenüber den 1200 °C, die KUMAGAI UND MESSING [36] benötigen, um eine Dichte nahe 99 %TD zu erzielen. Bei den von KUMAGAI UND MESSING [36] gesinterten Proben handelt es sich allerdings um Böhmit-basierte Proben, die nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden. Dieses Verfahren erlaubt eine besonders homogene Verteilung der eingebrachten γ - Al_2O_3 -Partikel, die zu einer erhöhten Sinteraktivität und zur Verringerung der Sintertemperatur führt [131].

Ein weiterer Grund für die Temperaturdifferenz könnte in der Anzahl der eincompoundierten γ - Al_2O_3 -Partikel liegen. Bei 2 Gew.-% γ - Al_2O_3 und einer mittleren Partikelgröße von $0,21 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Anzahl von $3,6 \cdot 10^{12}$ Partikeln/ cm^3 γ - Al_2O_3 . Dieser Wert liegt deutlich unter der von KUMAGAI UND MESSING [36] angegebenen optimalen Keimkonzentration von $5 \cdot 10^{13}$ Partikeln/ cm^3 γ - Al_2O_3 . Um mit dem verwendeten Dotierpulver AKP53 diese Keimkonzentration einzustellen, müßten nahezu 28 Gew.-% γ - Al_2O_3 -Partikel in den γ - Al_2O_3 -Versatz compoundingiert werden. Das rheologische Verhalten des Versatzes würde hierdurch stark verändert. Eine andere Möglichkeit, die optimale Keimkonzentration zu erreichen, böte die Verwendung eines feineren Pulvers. Die Verwendung der 100 nm-Fraktion des AKP53 kommt hierfür jedoch nicht in Frage, weil das nach dem Dispergieren und Abzentrifugieren des Feinanteils folgende Trocknen des Pulvers wiederum zu festen Agglomeraten führen würde.

Würde man statt dessen aber das von BURGARD UND MA [24] beschriebene nanoskalige γ - Al_2O_3 einsetzen, wäre ein Gehalt von nur 0,64 Gew.-% γ - Al_2O_3 erforderlich, um die optimale Keimkonzentration von $5 \cdot 10^{13}$ Partikeln/ cm^3 γ - Al_2O_3 und somit auch höhere Sinterdichten bei Temperaturen unterhalb $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, kann man feststellen, daß die Realisierbarkeit des Spritzgießens nanoskaliger keramischer Pulver und das anschließende Entbindern und Sintern der Formteile demonstriert werden konnte. Das Dichtsintern der entbinderten Proben bereitete erwartungsgemäß Probleme, die von der γ - Al_2O_3 -Umwandlung herrühren. Während es durch das Infiltrieren der extrahierten Proben mit Magnesiumsalzlösungen nicht zu signifikanten Dichteerhöhungen kam, konnten Proben mit 2,0 Gew.-% γ - Al_2O_3 -Partikeln bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ bis auf 97 %TD₇ gesintert werden. Eine Verringerung der Sintertemperatur wäre durch den Einsatz eines nanoskaligen γ - Al_2O_3 denkbar. Da ein Anteil von 2 Gew.-% dieser Partikel das rheologische und das Entbinderungsverhalten nicht beeinflußt, bieten sich hier noch vielfältige Entwicklungsmöglichkeiten für die Herstellung komplexer Formteile aus nanoskaligem Al_2O_3 .

5. Zusammenfassung

Das Pulverspritzgießen hat sich in den vergangenen Jahren als keramisches Formgebungsverfahren etabliert. Es eröffnet die Möglichkeit, feine und komplexe Strukturen endkonturnah zu fertigen. Da gerade im Mikrostrukturbereich ein feinkörniges Gefüge zwingend erforderlich ist, wäre die Möglichkeit, nanoskalige keramische Pulver via Spritzgießen zu formen, sehr attraktiv. Doch während es zahlreiche Arbeiten zum Spritzgießen keramischer Pulver im μm - und sub- μm -Bereich gibt, liegen bislang keine Angaben über das Spritzgießen, Entbindern und Sintern von Formteilen aus einem nanoskaligen Pulver vor.

Ziel der Arbeiten war es, anhand eines Modellpulvers, die Realisierbarkeit des Spritzgießens nanoskaliger Pulver zu demonstrieren. Das Modellpulver sollte eine Kristallitgröße von $\approx 20\text{ nm}$, eine spezifische Oberfläche von $\approx 100\text{ m}^2/\text{g}$ und eine von organischen Verunreinigungen freie Partikeloberfläche besitzen und zu einem geringen Preis in großen Mengen verfügbar sein. Mit dem Aluminiumoxid C der Degussa AG wurde ein Pulver gefunden, das all diesen Anforderungen entsprach.

Aufbauend auf der Charakterisierung des verwendeten Pulvers wurde mit dem Stearinsäureamid eine oberflächenmodifizierende Substanz gefunden, die aufgrund ihrer guten Anbindung an der Oberfläche zu einem niedrigviskoserem Versatz führte als die häufig verwendete Stearinsäure. Die an der Pulveroberfläche abgelaufene Modifizierungsreaktion wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Auf der Basis eines niedrigviskosen Paraffinwachses wurde ein Spritzgußbindersystem entwickelt, das ein EVA-Copolymer und einen erstmals im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Polyvinylether als Polymerkomponenten enthält. Das Bindersystem wurde bezüglich seiner Zusammensetzung optimiert, um die Viskosität des resultierenden Spritzgußversatzes zu minimieren. Die daraus spritzgegossenen Probestäbe ($80 \times 20 \times 2,5\text{ mm}$) sind trotz eines Feststoffgehaltes von 47 Vol.-% transluzent, was auf eine gute Homogenität hindeutet.

Im nun folgenden Verfahrensschritt mußte der Binder, der die Formgebung ermöglicht hatte, wieder aus den Formteilen entfernt werden. Es wurden drei Extraktionsverfahren angewendet, die sich in der Art und im Aggregatzustand der verwendeten Lösemittel unterschieden. In flüssigen organischen Lösemitteln (Hexan, Heptan und Octan) wurde zunächst bei Raumtemperatur die grundsätzliche Kinetik des ablaufenden Extraktionsprozesses untersucht. Die Auftragung des relativen Gewichtsverlustes der Proben durch das Extrahieren über Δt ergab hierbei nicht, wie erwartet, eine, sondern zwei Geraden unterschiedlichen Anstieges. Es wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Entstehung dieser zwei Geraden erklärt werden kann.

Extraktionsversuche bei höheren Temperaturen im Lösemittelbad erbrachten deutlich höhere Extraktionsraten. Der Zustand der Proben nach diesen Behandlungen mußte jedoch als „stark beschädigt“ eingestuft werden. Erheblich schonender für die behandelten Proben war die Extraktion im kondensierenden Lösemitteldampf bei 60 °C. Hier zeigten sich große Unterschiede zwischen den drei verwendeten Lösemitteln, wobei der Zustand der im kondensierenden Octandampf behandelten Proben am besten war. Addiert man die Extraktionsdauer im Octandampf (1 h) und die Zeit für das thermische Ausheizen des nicht extrahierbaren Restbinders (7 h), erhält man eine Gesamtprozeßzeit von 8 Stunden. Bezogen auf eine Bauteildicke von 2,5 mm entspricht das einer Extraktionsrate von 0,156 mm/h. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher als die in der Literatur [45] für spritzgegossene ZrO₂-Formteile ($d_{50} = 70$ nm) erreichte Entbinderungsrate von 0,015 mm/h und geht damit weit über den derzeitigen Stand der Technik hinaus.

Parallel zu den Extraktionsuntersuchungen mit organischen Lösemitteln wurden Extraktionsversuche mit überkritischem CO₂ durchgeführt. Überkritisches CO₂ ist aufgrund seiner geringen Polarität ein hervorragendes Lösemittel für unpolare kurzkettige Substanzen, wie z.B. Wachse. Die Untersuchungen zeigten, daß das überkritische CO₂ prinzipiell als Extraktionsmittel für die verwendete Hauptkomponente des Binders geeignet ist. Es zeigte sich jedoch, daß der Druckabbau nach erfolgter Extraktion zur Beschädigung der Bauteile führt, wenn noch nicht der gesamte Binder aus dem Bauteil entfernt ist.

Die entbinderten Proben wurden anschließend gesintert. Dilatometeruntersuchungen, kombiniert mit Röntgendiffraktometrie ergaben, daß der Punkt der γ - α -Umwandlung bei 1105 °C liegt. Der Umwandlungspunkt liegt damit deutlich unter Literaturangaben, die zwischen 1160 °C und 1280 °C schwanken. Der Grund für diese niedrige Lage des Umwandlungspunktes könnten Verunreinigungen (z.B. Eisen) sein, die während des Compoundierens in den Versatz gelangt sind. Die Dichte, die nach dem Sintern bei 1600 °C und 1700 °C erreicht wurden, betragen 83 %TD_γ bzw. 92 %TD_γ. Diese Dichtewerte liegen im Bereich dessen, was FREIMET AL. [33] an gepreßten γ -Al₂O₃-Proben (350 MPa), die sie in einem Mikrowellenofen sinterten, erzielten (87 %TD_γ bzw. 89 %TD_γ). Daß es gelang mit spritzgegossenen und entbinderten γ -Al₂O₃-Proben in diesen Dichtebereich vorzudringen, deutet auf eine gute Dispergierung der Partikel und eine große Homogenität in den Proben hin und zeigt, daß das Spritzgießen auch für nanoskalige Pulver ein interessantes Formgebungsverfahren ist.

Mit Hilfe des als Modellpulver ausgewählten Aluminiumoxid C der Degussa AG konnte folglich gezeigt werden, daß es möglich ist, ein Pulver mit einer Primärkristallitgröße von 13 nm und einer spezifischen Oberfläche von 97 m²/g in einen organischen Binder zu compoundieren und diesen Versatz spritzzugießen. Das Pulver ermöglichte es

weiterhin, die Realisierbarkeit der Entbinderung von Formteilen aus einem derart feinen Pulver zu demonstrieren. Darüber hinaus gelang es, die entbinderten Proben zu sintern, ein Ergebnis, das weit über den Stand der Technik hinausgeht. Daß hierbei eine Dichte von nur 92 %TD₇ erreicht wurde, war aufgrund der im Kapitel 2.2 beschriebenen Literaturdaten zu erwarten und schränkt die Eignung des Aluminiumoxid C als Modellpulver nicht ein.

Zum Abschluß der Arbeit werden zwei Wege beschrieben, mit denen es möglich ist, die Sinterdichte des Aluminiumoxid C zu erhöhen. Während das Infiltrieren mit verschiedenen Magnesium- und Aluminiumsalzlösungen nur zu einer geringen Dichteerhöhung führt, ist es durch die Zugabe von γ -Al₂O₃-Keimen möglich, das Aluminiumoxid C auf 97 %TD₇ zu sintern.

Die Gesamtheit der Ergebnisse zeigt, daß es möglich ist, ein nanoskaliges γ -Al₂O₃ mit einer Kristallitgröße von 13 nm spritzzugießen, die Formteile zu entbindern und anschließend zu Dichten von 97 %TD₇ zu sintern. Durch die Kombination der geringen Partikelgröße mit dem Formgebungsverfahren „Spritzgießen“ ergeben sich völlig neue Perspektiven für die Herstellung komplexer, dünnwandiger Keramikformteile. Entwicklungen bis hin zum keramischen Mikrospritzguß sind aufbauend auf den hier vorgestellten Ergebnissen denkbar.

Zitierte Literatur

- [1] Karch, J.; Birringer, R.; Gleiter, H.: „Ceramics ductile at low temperature“ *Nature* **330**, (1987), 556-558
- [2] Bonevich, J.E.; Marks, L.D.: „The sintering behavior of ultrafine alumina particles“ *J. Mater. Res.* **7**, (1992) 6, 1489-1500
- [3] Gallas, M.R.; Hockey, B.; Pechenik, A.; Piermani, G.J.: „Fabrication of transparent γ -Al₂O₃ from nanosize particles“ *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, (1994) 8, 2107-2112
- [4] Schmidt, H.: „The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders“ *Interceram* **43** (1994) 2, 90-91
- [5] Dudnik, E.V.; Zaitseva, Z.A.; Shevchenko, A.V.; Lopato, L.M.: „Theory and technology of sintering processes, thermal and thermochemical treatment; Sintering of ultradisperse powders based on zirconium dioxide (Review)“ *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **34**, (1995) 5/6, 263-271
- [6] Harrison, D.A.; Stevens, R.; Milne, S.J.: „Synthesis of ultrafine zirconia“ *J. of Materials Science Letters* **6**, (1987) 673-674
- [7] Eastman, J.A.; Liao, Y.X.; Narayanasamy, A.; Siegel, R.W.: „Processing and properties of nanophase oxides“ *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **155**, (1989) 255-266
- [8] Dransfield, G.P.; Fothergill, K.A.; Egerton, T.A.: „The use of plasma synthesis and pigment coating technology to produce an yttria stabilized zirconia having superior properties“ *Euro-Ceramics* **1**, (1989) 1, 1.275- 1.279
- [9] Kagawa, M.; Syono, Y.: „Surface characterization of ultrafine ZrO₂-SiO₂ powders by electrophoretic mobility measurements“ *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, (1986) 3, C50-C51
- [10] Meisel, R.L.; König, T.: „Herstellung und Eigenschaften von superharten Werkstoffen mit keramischen Sinterhilfsmitteln - Teilprojekt H.C. Starck: Entwicklung und Bereitstellung der nanodispersen Pulver“ *Werkstoffwoche '96 Symp. 9 „Neue Werkstoffkonzepte“*, DGM-Informationsgesellschaft Frankfurt 1997, 109-114
- [11] Vaßen, R.; Kaiser, A.; Förster, J.; Buchkemper, H.P.; Stöver, D.: „Densification of ultrafine SiC powders“ *J. of Materials Science* **31**, (1996) 3623-3637
- [12] Chen, J.; Gao, L.; Huang, J.; Yan, D.: „Preparation of nanosized titania powder via the controlled hydrolysis of titanium alkoxide“ *J. of Materials Science* **31** (1996) 3497-3500
- [13] Ettlinger, M.: „Hochdispersive Metalloxide nach dem AEROSIL[®] -Verfahren“ *DeGussa Schriftenreihe Pigmente*, Nr. 56
- [14] Ponthieu, E.; Payen, E.; Grimblot, J.: „Ultrafine alumina powders via a sol-emulsion-gel-method“ *J. of Non-Crystalline Solids* **147&148**, (1992) 598-605

-
- [15] Wang, H.-C.; Lin, K.-L.: „Preparation and characterization of alkoxy-derived metastable cubic ZrO₂ powders“ *Materials Science and Engineering A* **147**, (1991) 249-255
- [16] Durán, P.; Recio, P.; Jurado, J.R.; Pascual, C.; Moure, C.: „Preparation, sintering, and properties of translucent Er₂O₃-doped tetragonal zirconia“ *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, (1989) 11, 2088-2093
- [17] Krause, *persönliche Mitteilung*, CONDEA Chemie, Hamburg Februar 1998
- [18] Tani, E.; Yoshimura, M.; Somiya, S.: „Hydrothermal preparation of ultrafine monoclinic ZrO₂ powder“ *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, (1981) 12, C181
- [19] Ge, R.; Liu, Z.; Chen, H.; Zhang, D.; Zhao, T.: „Dependence of sinterability on state of agglomeration of ultrafine ZrO₂(Y₂O₃) powders“ *Trans. of the Non-Ferrous Metals Soc. of China* **5**, (1995) 3, 37-40
- [20] Shi, J.L.; Li, B.S.; Ruan, M.L.; Yen, T.S.: „Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. I: Preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders“ *J. of the European Ceramic Soc.* **15**, (1995) 959-965
- [21] Schmidt, H.; Naß, R.: The use of colloidal and surface chemistry for processing nanosized ceramic powders“ *Int. Ceram. Monogr.* **1**, (1994) 2, 1065-1078
- [22] Nonninger, R. *persönliche Mitteilung*, INM Saarbrücken Januar 1998
- [23] Klein, G. *persönliche Mitteilung*, INM Saarbrücken Januar 1998
- [24] Burgard, D.; Ma, H.: „Herstellung von n-? -Al₂O₃“ *JTB INM Saarbrücken* (1996) 46-49
- [25] Shelleman, R.A.; Messing, G.L.: „Liquid-phase-assisted transformation of seeded ?-alumina“ *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, (1988) 5, 317-322
- [26] Ozawa, M.; Kato, O.; Suzuki, S.; Hattori, Y.; Yamamura, M.: „Sintering and phase evolution of ?-Al₂O₃ with transition-metals addition at around ? -transition temperature“ *J. of Materials Science Letters* **15**, (1996) 564-567
- [27] Petzold, A.; Ulbricht, J.: „Aluminiumoxid“, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie Leipzig 1990
- [28] Degussa AG DE-PS 870 242 (1941)
- [29] Kolditz, L.: „Anorganische Chemie“, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1980
- [30] Gallas, M.R.; Piermarini, G.J.: „Bulk Modulus and Young’s Modulus of nanocrystalline ?-alumina“ *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, (1994) 11, 2917-2920
- [31] Wu, S.J.; De Jonghe, L.C.: „Sintering of nanophase ?-Al₂O₃ powder“ *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, (1996) 8, 2207-2211
- [32] Mishra, R.S.; Schneider, J.A.; Shackelford, J.F.; Mukherjee, A.K.: „Plasma activated sintering of nanocrystalline ?-Al₂O₃“ *NanoStructured Materials* **5**, (1995) 5, 525-544
- [33] Freim, J.; McKittrick, J.; Katz, J.; Sickafus, K.: „Microwave sintering of nanocrystalline ?-Al₂O₃“ *NanoStructured Materials* **4**, (1994) 4, 371-385

-
- [34] Mishra, R.S.; Lesher, C.E.; Mukherjee, A.K.: „High-pressure Sintering of Nanocrystalline γ -Al₂O₃“ *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, (1996) 11, 2989-2992
- [35] Mishra, R.S.; Mukherjee, A.K.; Yamazaki, K.; Shoda, K.: „Effect of TiO₂ doping on rapid densification of alumina by plasma activated sintering“ *J. Mater. Res.* **11**, (1996) 5, 1144-1148
- [36] Kumagai, M.; Messing, G.L.: „Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by γ -alumina seeding“ *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, (1985) 9, 500-505
- [37] Tsai, D.-S.; Hsieh, C.-C.: „Controlled Gelation and sintering of monolithic gels prepared from γ -alumina fume powder“ *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, (1991) 4, 830-836
- [38] Yohe, W.C.; Ruoff, A.L.: „Ultrafine-grain tantalum carbide by high pressure hot pressing“ *Am. Ceram. Soc. Bull.* **57** (1978) 12, 1123-1125, 1130
- [39] Das, N.; Bandyopadhyay, S.; Chattopadhyay, D.; Maiti, H.S.: „Tape-cast ceramic membranes for microfiltration application“ *J. of Materials Science* **31** (1996) 5221-5225
- [40] Nonninger, R.; Ravagni, A.; Naß, R.: „Herstellung von Sinterkörpern aus nanoskaligem ZrO₂“ *JTB INM Saarbrücken* (1995) 76-78
- [41] Schmidt, H.; Naß, R.; Aslan, M.; Schmitt, K.-P.; Benthien, T.; Albayrak, S.: „Synthesis and processing of nanoscaled ceramics by chemical routes“ *J. de Physique IV, Colloque C7*, suppl. au J. de Physique III, 3 (1993) 11, 1251-1260
- [42] Matthews, M.D.; Pechenik, A.: „Rapid hot-pressing of ultrafine PSZ powders“ *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, (1991) 7, 1547-1553
- [43] Knoll, S.; Drumm, R.; Naß, R.: „Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligen oxidischen Keramikpulvern“ *JTB INM Saarbrücken* (1995) 72-74
- [44] Drumm, R.: „Extrusion von nanoskaligen keramischen Pulvern“ *JTB INM Saarbrücken* (1996) 39-42
- [45] Song, J.H.; Evans, J.R.G.: „The injection moulding of fine and ultra-fine zirconia powders“ *Ceramics International* **21**, (1995) 325-333
- [46] Song, J.H.; Evans, J.R.G.: „Ultrafine ceramic powder injection moulding: The role of dispersants“ *J. of Rheology* **40**, (1996) 1, 131-152
- [47] German, R.M.: „Powder Injection Molding“, Metal Powder Industries Federation, Princeton NJ, 1990
- [48] Buchkremer, H.P.; Stöver, D.: „Pulverspritzguß - grundlegende verfahrenstechnische und werkstoffkundliche Aspekte“ *DGM-Fortbildungsseminar PM*, Sept./Okt. 1993 Karlsruhe
- [49] Schwartzwalder, K.: „Injection molding of ceramic materials“ *Am. Ceram. Soc. Bull.* **28**, (1949) 459-461
- [50] Edirisinghe, M.J.; Evans, J.R.G.: „Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection“ *Int. J. High Technology Ceramics* **2**, (1986) 1-31

-
- [51] Mutsuddy, B.C.: „Influence of powder characteristics on the rheology of ceramic injection molding mixtures“ *Proc. Brit. Ceram. Soc. / Fabrication Sci.* **3** (1983) 117-137
- [52] Moloney, V.M.B.; Parris, D.; Edirisinghe, M.J.: „Rheology of zirconia suspensions in a nonpolar organic medium“ *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 12, 3225-3232
- [53] Barnes, H.A.: „Shear-thickening (‘dilatancy’) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids“ *J. Rheolog.* **33** (1989) 329-366
- [54] Zhang, T.; Evans, J.R.G.: „Predicting the viscosity of ceramic injection moulding suspensions“ *J. of the European Ceram. Soc.* **5** (1989) 165-172
- [55] Weltmann, R.N.; Green, H.: „Rheological Properties of colloidal solutions, pigment suspensions, and oil mixtures“ *J. of Applied Physics* **14** (1943) 11, 569-576
- [56] Mutsuddy, B.C.: „Formulation of injection molding binder system“ *Chem. Eng. Comm.* **74** (1988) 137-153
- [57] Vetter, R.; Sanders, M.J.; Majewska-Glabus, I.; Zhuang, L.Z.; Duszczyk, J.: „Wickdebinding in powder injection molding“ *Int. J. of Powder Metallurgy* **30** (1994) 1, 115-124
- [58] Becker, Chr.: „Der Einfluß bifunktioneller Modell-Oberflächenmodifikatoren auf die rheologischen Eigenschaften von Keramikspritzgußmassen“ *Diplomarbeit Universität Saarbrücken* 1995
- [59] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Ed., CRC Press (BocaRaton AnnArbor London Tokyo), 1993-1994
- [60] Rhee, B.O.; Cao, M.Y.; Zhang, H.R.; Streicher, E.; Chung, C.I.: „Improved wax-based binder formulations for powder injection molding“ *Advances in Powder Metallurgy*, Princeton NJ 1991; Vol. 2: Powder Injection Moulding, 43-58
- [61] Boehm, H.P.: „Chemische Charakterisierung von Festkörperoberflächen“ *cfi/Ber. DKG* **9**, (1994) 5, 13-21
- [62] Boehm, H.P.: „Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen“ *Angewandte Chemie* **78** (1966) 12, 617-628
- [63] Peri, J.B.: „A model for the surface of γ -alumina“ *J. Phys. Chemistry* **69**, (1965) 1, 220-230
- [64] Peri, J.B.: Infrared and Gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina *J. Phys. Chemistry* **69**, (1965) 1, 211-219
- [65] Lenk, R.: „Heißgießen - ein interessantes Formgebungsverfahren“ *cfi/Ber. DKG* **72**, (1995) 10, 636-642
- [66] Güther, M.; Liebich, R.: „Spritzgießen keramischer Werkstoffe“ *Silikattechnik* **40**, (1989) 2, 62-65
- [67] Lenk, R.: „Heißgießen von SiC - Herstellung von drucklos gesinterter Siliziumcarbid-Keramik“ *Spechsaal* **125**, (1992) 6, 365-370

-
- [68] Smolders, A.; Sleurs, J.: „Practical experiences with some principles pertinent to CIM“ *J. of the Europ. Ceram. Soc.* **17**, (1997) 171-175
- [69] Chan, T.-Y.; Lin, S.-T.: „Effects of stearic acid on the injection molding of alumina“ *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, (1995) 10, 2746-2752
- [70] Lin, S.T.; German, R.M.: „Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina“ *J. of Materials Science* **29**, (1994) 5207-5212
- [71] Mutsuddy, B.C.; Ford, R.G.: „Ceramic Injection Molding“, 1st Ed.; Chapman & Hall (London Glasgow Weinheim New York Tokyo Melbourne Madras), 1995
- [72] Cross, S.N.W.; Rochester, C.H.: „Infrared study of the adsorption of linoleic acid on alumina immersed in carbon tetrachloride“ *J. of the Chem. Soc., Faraday Trans.* **74**, (1978) 2141-2145
- [73] Naß, R.: „Charakterisierung keramischer Pulver mittels Drift-Spektroskopie“ *Fortschrittsberichte der DKG, Beihefte cfi* **9**, (1994) 5, 31-37
- [74] Wolfrum, S.M.; Ponjeé, J.J.: „Surface modification of powders with carboxylic acids“ *J. of Materials Science Letters* **8**, (1989) 667-669
- [75] Doroszkowski, A.; Lambourne, R.: „Effect of molecular architecture of long chain fatty acids on the dispersion properties of titanium dioxide in non-aqueous liquids“ *J. of the Chem. Soc., Faraday Disc.* **65**, (1978) 252-263
- [76] Foong, M.L.; Tam, K.C.; Loh, N.H.: „Yield stress behaviour of metal injection moulding suspensions at elevated temperatures“ *J. of Materials Science* **30**, (1995) 3625-3632
- [77] Edirisinghe, M.J.; Evans, J.R.G.: „Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. II. Techniques“ *Int. J. High Technology Ceramics* **2**, (1986) 249-278
- [78] Shaw, H.M.; Edirisinghe, M.J.: „Removal of binder from ceramic bodies fabricated using plastic forming methods“ *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72**, (1993) 9, 94-99
- [79] Nogueira, R.E.F.Q.; Edirisinghe, M.J.; Gawne, D.T.: „Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties“ *J. of Materials Science* **28**, (1993) 4167-4174
- [80] Evans, J.R.G.; Edirisinghe, M.J.: „Interfacial factors affecting the incidence of defects in ceramic mouldings“ *J. of Materials Science* **26**, (1991) 2081-2088
- [81] German, R.M.: „Theory of thermal debinding“ *Int. Journal of Powder Metallurgy* **23**, (1987) 4, 237-245
- [82] Wright, J.K.; Evans, J.R.G.: „Removal of organic vehicle from moulded ceramic bodies by capillary action“ *Ceramics International* **17**, (1991) 79-87
- [83] Ebenhöch, J.; Hesse, W.: „Injection molding of hardmetals using a polyacetal based binder system“ *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Vol. 4 „Metal and Ceramic Injection Molding“, Metal Powder Industries Federation, Princeton 1994, 261-271

-
- [84] TerMaat, J.H.H.; Ebenhöch, J.; Sterzel, H.-J.: „Fast catalytic debinding of injection moulded parts“ *Ceramic Materials and Components for Engines* **4**, (1992) 544-551
- [85] Blömacher, M. Weinand, D.: „Fortschritte in der Binderentwicklung. I. Das Verfahren“ *Keramische Zeitschrift* **44**, (1992) 12, 827-830
- [86] Blömacher, M.; Weinand, D.: „Metamold - BASF's new powder injection moulding system“ *Metal Powder Report* (1992) 5, 43-49
- [87] Tsai, D.-S.; Chen, W.-W.: „Solvent debinding kinetics of alumina green bodies by powder injection molding“ *Ceramics International* **21**, (1995) 257-264
- [88] Kim, S.W.; Lee, H.-W.; Song, H.; Kim, B.H.: „Pore structure evolution during solvent extraction and wicking“ *Ceramics International* **22** (1996) 7-14
- [89] Crank, J.: „The Mathematics of Diffusion“, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford 1975
- [90] Angerman, H.-H.; Van der Biest, O.: „Binder removal in powder injection molding“ *Reviews in Particulate Materials* **3** (1995) 35-70
- [91] Brdicka, R.: „Grundlagen der physikalischen Chemie“, 15. bearb. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1990
- [92] Lin, S.T.; German, R.M.: „Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent“ *Powder Metallurgy International* **21** (1989) 5, 19-24
- [93] Hwang, K.S.; Hsieh, Y.M.: „Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts“ *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27A** (1996) 2, 245-253
- [94] Brydson, J.A.: „Plastic Materials“, 4th Ed., Butterworth Scientific (London Boston Durban Singapore Sydney Toronto Wellington), 1990
- [95] Brandrup, J.; Immergut, E.H.: „Polymer Handbook“, 3rd Ed., John Wiley & Sons (New York Chichester Brisbane Toronto Singapore) 1989, Seiten VII/519-559
- [96] Pilat, S.; Godlewicz, M.: „Method of separation high molecular mixtures“ *US-Patent* 2 188 013 (1940)
- [97] Zosel, K.: „Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen“ *Angew. Chem.* **90** (1978) 748
- [98] Haas, P.: „Optimierung der überkritischen Fluidextraktion (SFE) zur selektiven Abtrennung von Spurenkomponenten aus komplexen Matrices“ *Dissertation* Universität Saarbrücken 1993
- [99] McHugh, M.A.; Krukonis, V.J.: „Supercritical Fluid Extraktion“, Butterworths (Boston London Durban Singapore Sydney Toronto Wellington), 1986
- [100] Stahl, E.; Quirin, K. W.; Gerard, D.: „Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination“, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo), 1987
- [101] Zapp, J.: „Extraktion und Chromatographie unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid“ *Dissertation* Universität Saarbrücken 1991

- [102] Stahl, E. und Schilz, W.: „Extraktion mit überkritischen Gasen in direkter Koppelung mit der Dünnschicht-Chromatographie“ *Chem.-Ing.-Tech.* **48** (1976) 773-778
- [103] Gerthsen, C.; Kneser, H.O.; Vogel, H.: „Physik“, 14. Aufl., Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 1982
- [104] Atkins, P.W.: „Physical Chemistry“, 4. Aufl. Oxford University Press (Oxford, Melbourne, Tokyo), 1990
- [105] Nakajima, N.; Nishikawa, E.; Katou, H.: *Kemikaru enginiyaringu* **31** (1986) 5, 373-377
- [106] Nakajima, N.; Yasuhara, S.; Ishihara, M.: „Method of removing binder material from a shaped ceramic preform by extracting with supercritical fluid“ US-Patent 4 731 208 (1988)
- [107] Nakajima, N.; Yasuhara, S.; Ishihara, M.: „Verfahren zur Entfernung von Bindemittelmateriale aus einem geformten Rohling durch Extrahieren in ein überkritisches fluides Medium“ DE-Patent 35 45 913 A1 (1986)
- [108] Nakajima, N.; Yokawa S.; Sato, R.; Nishikawa, E.; Kato, H.: „Extraction with supercritical fluid“ *Sumitomo Jukikai-Giho* **36** (1988) 106, 55-61
- [109] Nakashima, N.; Nishikawa, E.; Wakao, N.: „Binder removal from a ceramic green body in the environment of supercritical carbon dioxide with/without entrainers“ *Proc. of the 2nd Int. Symp. on Supercritical Fluids*, May 1991, Boston. Butterworth Publishers, Boston 1991
- [110] Takishima, S.; Matsumoto, H.; Nagasaki, H.; Masuoka, H.: „Debinding from alumina green body by combined use of the supercritical fluid extraction technique and activated carbon“ *Kagaku-Kogaku-Ronbun-Shu* **17** (1991) 4, 716-724
- [111] Barton, P.; Shah, S.; Fulkerson, W. C.: „Supercritical fluid extraction of binders in processing of ceramics“ *Am. Chem. Soc., Div. Environm. Chem.* **33** (1993) 371-374
- [112] Chartier, T.; Ferrato, M.; Baumard, J.F.: „Supercritical debinding“ *Ceramic Transactions* **51** (1995) 327-331
- [113] Groß, A.: „Einsatz gepackter Säulen in der überkritischen Chromatographie“ *Dissertation* Universität Saarbrücken 1988
- [114] Schmitt, K.-P.: „Herstellung von nanokristallinen, extrusionsfähigen Böhmitpasten“ *Diplomarbeit* Universität Saarbrücken 1994
- [115] Albayrak, S.: „Kolloidale Verarbeitung und Sintern von nanoskaligem TiN-Pulver“ *Dissertation* Universität Saarbrücken 1997
- [116] Saechtling, H.: „Kunststoff-Taschenbuch“, 24. Ausg., Carl Hanser Verlag (München, Wien) 1989
- [117] Hauptmann, S.; Graefe, J.; Remane, H.: „Lehrbuch der organischen Chemie“, 1. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1976
- [118] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag (Stuttgart New York) 1995

[Fehler! Text markierte nicht definiert.] Brockhaus „ABC Chemie“, 1. Aufl., VEB Brockhausverlag Leipzig 1965

- [120] Nonninger, R.: „Entwicklung eines stabilen Gießschlickers für das Schlickergießen von SiC“, *Dissertation* Universität Saarbrücken 1995
- [121] Beyer, H.; Walter, W.: „Lehrbuch der organischen Chemie“, 22. überarb. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart 1991
- [122] BASF <http://www.basf-ag.basf.de/html/e/products/prod/PO.HTM>, 26.06.1997
- [123] BASF *Technische Information Luwax V Schuppen*, 1992
- [124] Hens, K.F.; Lee, D.; Lin, S.T.; German, R.M.: „Integrity of complex shape products by powder injection molding“ *Powder Metallurgy International* 23 (1991) 1, 15-21
- [125] Atkins, P.W.: „Einführung in die Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft (Weinheim New York Basel Cambridge) 1993
- [126] Hildebrand, J.H.; Scott, R.L.: „Regular Solutions“, Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs NJ, 1962
- [127] Giddings, J.C.; Myers, M.N.; Mc Laren, L.; Keller, R.A.: „High-pressure gas chromatography of nonvolatile species. Compressed gas is used to cause migration of intractable solutes“ *Science* **162** (1968) 67
- [128] Fedors, R.F.: „QA method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids“ *Polymer Engineering and Science* **14** (1974) 2, 147-154
- [129] Prouzet, E.; Fargeot, D.; Baumard, J.F.: „Sintering of boehmite-derived transition alumina seeded with corundum“ *J. Materials Science Letters* **9** (1990) 779-781
- [130] Tartaj, J.; Messing, G.L.: „Anisotropic grain growth in γ -Fe₂O₃-doped alumina“ *J. of the European Ceram. Soc.* **17** (1997) 719-725
- [131] Kilbride, I.P.; Barker, A.J.: „Enhanced densification by seeding of extruded boehmite gels derived by hydrothermal decomposition of basic aluminum acetate“ *British Ceramic Transactions* **93** (1994) 5, 187-191

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

| | |
|--------------|---|
| A | Konstante |
| b | Breite der Probe |
| B | Konstante |
| d | Partikeldurchmesser |
| d_E | Partikeldurchmesser des Einbettpulvers |
| d_p | Porendurchmesser |
| D | Interdiffusionskoeffizient |
| F | maximale Kraft |
| F_i | vom Integrator ausgegebene Peakfläche der Komponente i |
| F_i' | korrigierte Peakfläche der Komponente i |
| h | Probendicke, Dicke des entbinderten Bauteils |
| $?H_v$ | Verdampfungsenthalpie |
| $?H^\circ$ | Standard-Reaktionsenthalpie |
| k | Boltzmannkonstante |
| l_0 | Anfangslänge |
| $?l$ | relative Längenänderung |
| L | halbe Bauteildicke ($L = h/2$) |
| L_s | Stützweite |
| \bar{m} | Entbinderungsrate (in mm/h) |
| $m_{S,0}$ | Gewicht des ungetränkten Substrates? |
| $m_{S,1}$ | Gewicht des getränkten Substrates? |
| $m_{S,2}$ | Gewicht des getränkten Substrates nach dem Extrahieren? |
| m_{Luft} | Gewicht der Probe an Luft |
| m_{Lack} | Gewicht der lackierten Probe an Luft |
| m_{Wasser} | Gewicht der lackierten Probe unter Wasser |
| $?m$ | relativer Gewichtsverlust |
| $?m_b$ | extrahierter Anteil der extrahierbaren Binderkomponente(n) |
| M | molare Masse |
| p_0 | Initialdruck |
| p_c | kritischer Druck |
| p_i | aktueller Druck bei t_i , der Retentionszeit der Komponente i |
| PWV | Paraffin:Wachs-Verhältnis |

| | |
|-----------------|---|
| Q_B | Belegungsquotient |
| r_m | Molekülradius der gelösten Substanz |
| R | Gaskonstante |
| t | Extraktionsdauer |
| t_{ges} | Entbinderungsdauer (in h) |
| T | Temperatur |
| T_C | kritische Temperatur |
| T_E | Erweichungspunkt |
| T_m | Schmelzpunkt |
| T_S | Siedepunkt |
| V_i | molares Volumen |
| η_C | kritische Scherrate |
| η_{CO_2} | Löslichkeitsparameter des überkritischen CO_2 |
| η_i | Löslichkeitsparameter der Substanz i |
| η_{PW} | Löslichkeitsparameter des Paraffinwachs |
| η | lineare Schwindung |
| $\eta\eta$ | Viskosität des Spritzgußversatzes |
| η_0 | Viskosität des reinen Binders |
| η_L | Viskosität des Lösemittels |
| η_r | relative Viskosität $\eta_r = \eta / \eta_0$ |
| η | Porosität |
| η | Dichte |
| η_C | kritische Dichte |
| η_{CO_2} | Dichte des überkritischen CO_2 bei Extraktionsbedingungen |
| η_1 | Dichte des CO_2 am kritischen Druck bei Extraktionstemperatur |
| η_{Lack} | Dichte des Versiegelungslackes |
| η_{Wasser} | Dichte des Wassers |
| η | Feststoffgehalt |
| η_{max} | maximaler Feststoffgehalt |