

Sm 1989/25

## Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis

Band 5

### Qualität in PM und Keramik

Vorträge

anlässlich des Symposiums am 30. November und 1. Dezember 1989 in Hagen

veranstaltet vom

**Gemeinschaftsausschuß für Pulvermetallurgie**

des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (VDh)  
des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI)  
der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (DGM)  
des Fachverbandes Pulvermetallurgie (FPM<sup>2</sup>)  
und der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG)

in Zusammenarbeit mit dem  
Gemeinschaftsausschuß für Hochleistungskeramik

VERLAG SCHMID GMBH  
FREIBURG I. BR.

## Charakterisierung und Aufbereitung von keramischen Pulvern

H. Schmidt, A. Lipp, R. Naß, P. Maße

### 1. Einleitung

Keramische Materialien weisen einige wichtige Grundeigenschaften auf, die sie für industrielle Anwendungen besonders geeignet erscheinen lassen. Dies sind z. B. Festigkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit und Hochtemperaturfestigkeit. Hinzu kommt die (von wenigen Ausnahmen abgesehen) im Vergleich zu Metallen deutlich niedrigere Dichte. Haupt hinderungsgrund für den breiten Einsatz im Maschinen- und Motorenbau ist die geringe Fehlerredundanz der Materialien, die im wesentlichen eine Folge ihrer Sprödigkeit ist. Vorhandene Fehler führen bei Belastungen zu Spannungsspitzen, die durch plastische Verformung nicht abgebaut werden können. Für die tatsächliche Festigkeit des Bauteils sind die Form, die Lage und besonders die Größe der Fehler entscheidend. Ziel jeder Entwicklung ist daher, Prozeß-techniken zu entwickeln, die Zahl und Größe von Fehlern oder deren Wirkung reduzieren. Letzterer Weg hat zur Entwicklung von Dispersionskeramiken oder verstärkten Keramiken geführt. Da besonders die Entwicklungen bei verstärkten Keramiken noch am Anfang stehen, läßt sich noch nicht klar erkennen, inwiefern dieser Weg zum Ziel führt.

Beim ersten Weg, nämlich weitgehend fehlerfreie keramische Bauteile herzustellen, werden derzeit weltweit immense Anstrengungen unternommen. Die Aufgabe ist allerdings komplex, da die Zahl der möglichen Fehlerquellen hoch ist<sup>1</sup>. Letzt-

endlich münden alle Fehlerursachen im fertigen Bauteil in Gefügefehlern, die eine Ursachenerkennung nur in begrenztem Umfang zulassen<sup>2</sup>. Mögliche Fehlerquellen sind:

- Pulverfehler. Dies können z. B. Inhomogenitäten, Verunreinigungen oder Agglomerate sein.
  - Processingsfehler. Als Beispiele können Eintrag von Verunreinigungen durch Mahlen oder Fehler durch die Zugabe von Additiven oder Sinterhilfen (inhomogene Verteilung) genannt werden. Die Folge davon können Abweichungen in prozeßtechnischen Eigenschaften wie Rieselfähigkeit, rheologische Parameter und Dichteschwankungen sein.
  - Formgebungsfehler. Diese hängen vom Formgebungsverfahren ab und können sich z. B. in Dichteschwankungen oder Texturen im Grünling niederschlagen.
  - Handlungsfehler. Sie beruhen meist auf der geringen mechanischen Festigkeit des Grünlings und entstehen bei der Manipulation des Grünlings von der Entnahme aus der Form bis zum Sinterprozeß.
  - Sinterfehler. Sie können durch Anisotropie im Temperaturverlauf während des Sinterprozesses entstehen.
  - Bearbeitungsfehler. Sie entstehen bei der Nachbearbeitung von Bauteilen und führen meist zu sehr kritischen, da oberflächennahen Fehlern.
- Hinzuzufügen ist, daß sich die in vorne liegenden Prozeßschritten gemachten Fehler durch die nachfolgenden Schritte in der Regel nicht mehr beheben lassen. Außerdem stehen derzeit

noch nicht genügend Fehlererkennungsmethoden zur Verfügung, die an (komplexen) Bauteilen im "on line" Betrieb eine sichere Erkennung fehlerhafter Bauteile (z. B. im Grünzustand) ermöglichen würden.

In der vorliegenden Betrachtung wird im wesentlichen auf die in den Anfangsschritten gemachten Fehler näher eingegangen, d. h., Pulver und Pulverprocessing stehen im Mittelpunkt. In bezug auf Pulver kann man dabei von der einfachen Überlegung ausgehen, daß sich die Fehlergröße mit zunehmender Feinheit des Pulvers reduzieren sollte. Demgegenüber steht jedoch die Tatsache, daß sich mit abnehmender Korngröße verstärkt fehlerverursachende Faktoren wie Agglomeration oder zunehmende Inhomogenitäten in der Packungsdichte (z. B. beim Schlickerguß) bemerkbar machen, die die Ausschöpfung des Potentials "feine Pulver" erheblich erschweren. Hinzu kommt, daß mit zunehmender Pulverfeinheit das Verhältnis Oberfläche:Volumen zunimmt und das Verhalten der Oberfläche immer dominierender wird. Solche "hochwertigen" Pulver verhalten sich anders bei Processingschritten, reagieren sensibler auf Herstellungs- und Verarbeitungsparameter, können die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen und leiden oft unter Eigenschaftschwankungen. Die klassischen Charakterisierungsmethoden für Pulver (chemische Analyse, Phasenanalyse, Bestimmung von Siebkurven oder Korngrößenverteilung über kompliziertere Methoden, Bestimmung der spezifischen Oberfläche) reichen in diesen Fällen nicht mehr aus. Daher ist es notwendig, Methoden zu verwenden oder zu entwickeln, die verstärkt auf die Charakterisierung von prozeßrelevanten Parametern ausgerichtet sind, wobei besonders feinere Pulver berücksichtigt werden müssen. Unter prinzipiell ähnlichen Gesichtspunkten müssen die auf den Pulvern aufbauenden Processingschritte analysiert werden.

## 2. Pulvercharakterisierung

Pulverfehler werden, wie schon eingangs erwähnt, zum Teil durch von außen eingebrachte Verunreinigungen verursacht. Zum anderen hängen sie aber ganz wesentlich von intrinsischen Pulvereigenschaften ab. Wichtige Parameter sind:

- Reinheit
- Korngröße und Korngrößenverteilung
- spezifische Oberfläche/Porosität
- Phasenbestand (z. B. bei mehrphasigen Pulvern)
- Kristallinität, Gitterbaufehler
- Eigenspannungen im Korn
- Agglomerate (Anzahl und Größe)
- Zustand der Kornoberfläche (chemischer Zustand wie OH-Gruppenzahl, Oxidation z. B. bei  $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4$ ; adsorbierte Atmosphärien etc.).

Jede dieser Eigenschaften kann für sich allein oder durch Zusammenwirken mit anderen Faktoren als potentielle Fehlerquelle auftreten. Zum Aufbau von Fehlervermeidungsstrategien ist zunächst die zuverlässige Quantifizierung relevanter Parameter erforderlich. Dies sei an einigen Beispielen aufgezeigt.

So sind z. B. zuverlässige Angaben über die spezifische Oberfläche keramischer Pulver nicht verfügbar, da die routinemäßig angewandte BET-Methode für kleine Oberflächen nur wenig geeignet ist und Unterschiede von wenigen  $\text{m}^2/\text{g}$  nur mit hohen Fehlern wiedergibt. Gängige keramische Pulver bewegen sich aber im Bereich weniger  $\text{m}^2/\text{g}$  als spezifischer Oberfläche.

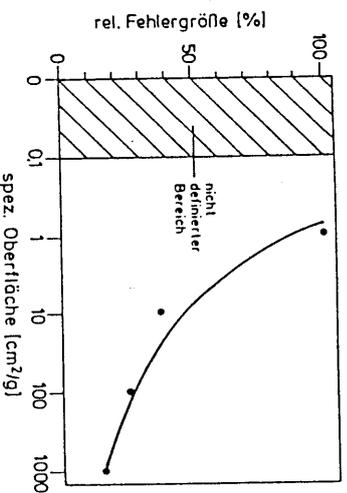


Bild 1. Abschätzung der Fehler bei der Bestimmung der BET-Oberfläche als Funktion der Oberflächengröße

Bild 1 zeigt eine Abschätzung der "BET-Fehler". Man erkennt, daß gerade in Bereichen, die für klassische keramische Pulver relevant sind, die Fehler groß sein können. Dies kann in ungünstigen Fällen zu einer schlechten Abstimmung Oberfläche/organische Additive führen und die Verarbeitungseigenschaften einer Masse erheblich verändern.

Prinzipiell andere Verhältnisse liegen bei der Röntgenbeugung vor, die als Standardverfahren zur Phasenanalyse an grobkristallinen Materialien sehr weit entwickelt ist: Hier liegt die Schwierigkeit bei der Analyse feiner Pulver. Die Phasenzusammensetzung des Rohmaterials hat aber einen direkten Einfluß auf das Verhalten während der Processingschritte und des Sinterprozesses und betrifft damit indirekt die Zuverlässigkeitsverbesserung keramischer Werkstoffe.

Einen anderen wichtigen Bereich stellt der Oberflächenzustand der Pulver und die Wechselwirkung Additive/Pulveroberfläche dar. Ein vertieftes Verständnis dieser Eigenschaften ist dringend erforderlich, da sie den Zustand und die Verarbeitungseigenschaften der Masse bestimmen. Der Oberflächenzustand hängt von mehreren Faktoren ab: Bei oxidischen Pulvern ist die Oberfläche in der Regel mit OH-Gruppen belegt, die wiederum als Adsorptionszentren für Wassermoleküle dienen. Das chemische Potential der OH-Gruppen wird vom Grundmaterial und vom Energiezustand ihrer "Unterlage" bestimmt. Dieser hängt vom strukturellen Aufbau (amorph, kristallin), von der Korngröße und z. B. von der "Qualität" einer kristallinen Phase (Gitterfehler) ab. Das chemische Potential und die Anzahl der OH-Gruppen bestimmen die Wechselwirkung der Oberfläche mit der Umgebung (z. B. Adsorption von H<sub>2</sub>O, Bestandteilen der Atmosphäre, Additiven) und wird um so wichtiger, je "größer" die Oberfläche, d. h. je kleiner das Korn wird. Verbesserte Kenntnisse dieser Parameter sind angesichts ihrer Bedeutung besonders wichtig.

### 3. Neue Gesichtspunkte zur Pulvercharakterisierung

Eine verbesserte Pulvercharakterisierung muß sich an den Parametern orientieren, die für eine Verbesserung der Zuverlässigkeit von Bedeutung sind. Besonderer Wert muß dabei auf solche Verfahren gelegt werden, die sich zu Routinemethoden der Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung weiterentwickeln lassen. Der Charakterisierung der Oberfläche kommt, wie schon oben begründet, eine hohe Bedeutung zu. Dies betrifft sowohl eine exakte Quantifizierung der Größe der Oberfläche als auch die Bestimmung des Oberflächenzustandes. Als Grenzfläche zu dem sie umgebenden Medium unterscheidet sich die Pulveroberfläche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften

deutlich von denen des Bulkmaterials. So weist z. B. die Oberfläche von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaktive Zentren auf, die für die adsorptiven und sauren bzw. basischen Oberflächeneigenschaften verantwortlich sind (Bild 2).

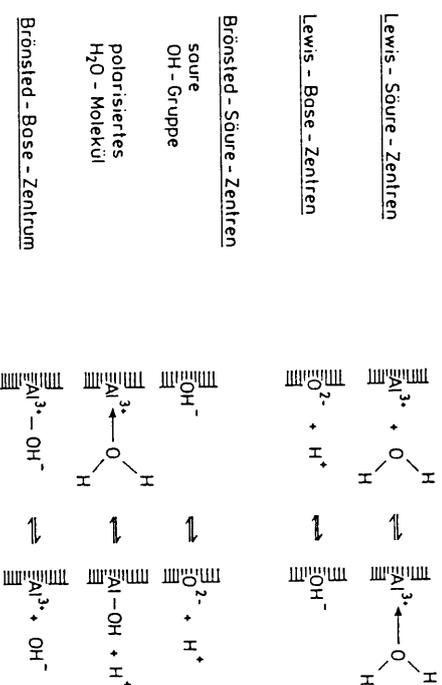


Bild 2. Reaktive Zentren an einer Aluminiumoxidoberfläche

Die in Bild 2 gezeigten sauren und basischen Gruppen sind Angriffspunkt für viele in der Keramik üblichen organischen Additive. Durch direkte Reaktion (Bild 3) oder Physisorption verändern sie die Pulveroberfläche in der Weise, daß z. B. die für eine gute Dispergierung notwendigen hohen Oberflächenladungen (Zetapotential) entstehen oder die Gleitfähigkeit der Pulverkörner gegeneinander deutlich verbessert wird. Es ist leicht einzusehen, daß geringe Änderungen der Oberflächenchemie für die in Bild 3 dargestellte Reaktion einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche mit einer Polyacrylsäure gravierende Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf und damit auf die Qualität der Masse haben. Zur Bestimmung reaktiver Zentren (sauer/basisch) haben

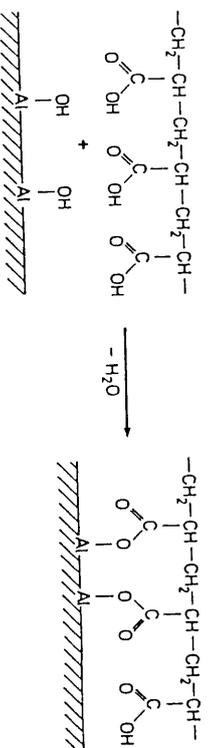


Bild 3. Reaktion einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche mit Polyacrylsäure

sich in der Katalyseforschung seit langem Hammett-Indikatoren bewährt. Ihre Wirkungsweise beruht dabei auf dem Farbumschlag des Indikatoren, wenn er mit einem Zentrum ausreichender Aktivität in Wechselwirkung tritt.

In Tabelle 1 sind einige typische Hammett-Indikatoren aufgeführt, die einen weiten Aciditätsbereich abdecken.

Tabelle 1. Typische Hammett-Indikatoren und ihre Aktivitäten

Indikator	Aktivität
	$\text{pK}_{\text{InH}^+}$
Phenylazonaphthylamin	+ 4,0
Aminozobenzol	+ 2,8
p-Nitroanilin	+ 1,1
o-Nitroanilin	- 0,2
p-Nitrodiphenylamin	- 2,4
p-Nitroazobenzol	- 3,3
2, 4, 6-Trinitroanilin	- 9,3
2, 4-Dinitrotoluol	- 12,8

Ein prinzipiell gleiches Verhalten ist auch für keramische Pulver zu erwarten, jedoch wird der Nachweis aufgrund der geringen spez. Oberfläche erschwert. Diese Schwierigkeit kann durch den Einsatz physikalischer Nachweismethoden behoben werden. Ein geeignetes Verfahren stellt die DRIFT-Spektroskopie dar. Hierbei handelt es sich um eine oberflächensensitive IR-Technik, die bevorzugt zur Charakterisierung von Oberflächen eingesetzt wird. In Verbindung mit geeigneten Indikatormolekülen (Hammett-Indikatoren) lassen sich zum einen Reaktionen nachweisen, und zum anderen können aus der Lage charakteristischer Gruppenfrequenzen eines oder mehrerer Indikatoren Rückschlüsse auf den Oberflächenzustand eines Pulvers gezogen werden. Wie empfindlich diese Technik auf die Oberflächenbelegung eines Pulvers reagiert, ist in Bild 4 für die Reaktion von Essigsäure mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver ( $\approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gezeigt.

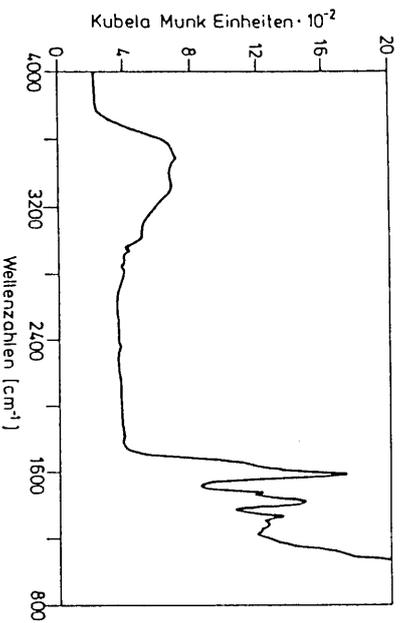


Bild 4. DRIFT-Spektrum eines mit Essigsäure belegten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers

Die Belegung beträgt rund 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, das für die Messung mit KBr im Verhältnis 1:10 verdünnt wurde. Die Absorptionen des oberflächengebundenen Acetats ( $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) sind trotz der hohen Verdünnung sehr gut zu erkennen. Das Potential dieser Methode liegt im direkten und einfachen Nachweis über die Belegung und Reaktion von Pulveroberflächen mit Additiven. Damit wird gezeigt, daß über diese Methode der Nachweis der Wechselwirkung eines Additivs mit der Pulveroberfläche angezeigt werden kann, und es sollte möglich sein, dies in Beziehung zu ihren Prozesseigenschaften zu setzen. Unter Einsatz von Modelladditiven sollten auch Vorausagen über die Wechselwirkung des Pulvers in seiner Umgebung erhalten werden.

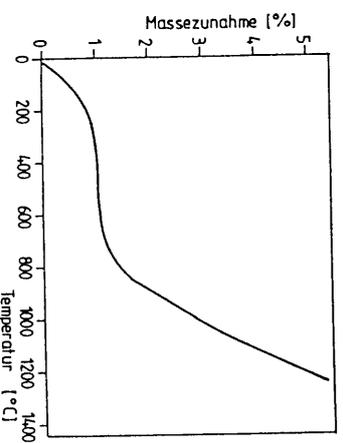


Bild 5. Massenzunahme eines SiC-Pulvers bis  $1200^\circ\text{C}$  an Luft

Die Informationstiefe dieser Methode kann in Verbindung mit massenspektroskopischen Untersuchungen noch deutlich erhöht werden. Aus der Kenntnis der freigesetzten Moleküle oder Molekülfragmente lassen sich als Funktion der Temperatur Desorptionsvorgänge zunächst an unbehandelten Pulvern "bestimmten Oberflächenverunreinigungen" zuordnen und auch quantifizieren. Entsprechende Informationen werden aus einem System Pulver/Additiv erhalten.

Diese Untersuchungen können durch thermoanalytische Analysen wie DTA/TG oder DTA/TG/MS ergänzt werden. Diese Technik wird bisher vorwiegend für das Studium von Pyrolyse und Ausbrennprozessen organischer Additive eingesetzt, deren Kenntnis für die Auslegung von Sinterprogrammen von Bedeutung sind. Daneben kann sie auch zur Verfolgung der Oxidation von Nichtoxidkeramiken wie  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingesetzt werden. Bild 5 zeigt die Massenzunahme eines SiC-Pulvers bei thermischer Behandlung an Luft.

Die Thermoanalyse stellt somit ein Verfahren dar, das Aussagen über die Wechselwirkung Pulver/Atmosphäre bzw. Additive zuläßt. Werden diese Daten in Beziehung gesetzt zu charakteristischen Masseneigenschaften, sollten sich typische Parameter herausarbeiten lassen, die für diese Eigenschaft verantwortlich sind und sich durch eine Routineuntersuchung überprüfen lassen.

Direkte Auskünfte über den Zustand von Oberflächenatomen (Oxide, Carbide, Nitride) und ihrer chemischen Umgebung werden mit der ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) erhalten. Dabei wird die Oberfläche mit Röntgenstrahlen mit möglichst definierter Anregungsenergie bestrahlt und die Energie der aus den inneren Schalen der Atome (K, L) emittierten Elektronen mit einem Elektronenspektrometer analysiert. Dabei gilt

$$E_d = E - E_b$$

E = Energie des einfallenden Röntgenstrahls

$E_b$  = Bindungsenergie des emittierten Elektrons

$E_b$  hängt außer vom Element auch noch von dessen Bindungszustand ab. Die Informationstiefe beträgt ca. 3 nm. Damit ist eine oberflächenspezifische Analyse auf Elemente und deren Bindungszustand (Oxidationsstufe, Bindungspartner) möglich. Die Auswertung der Intensität ermöglicht eine quantitative Analyse der Konzentration. Obwohl sich hiermit wichtige Eigenschaften wie Zetapotential oder Wechselwirkungen mit Additiven wesentlich besser verstehen lassen, wird diese Methode aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes der Grundlagenforschung vorbehalten bleiben.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung Pulver/Additiv bzw. Pulver/Atmosphäre stellt die Headspace-Gaschromatographie dar. Sie kann zur gaschromatographischen Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Analyse des Gasraums über flüssigen oder festen Proben eingesetzt werden. Da zwischen Gasraum und Probe ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, kann über die Substanzverteilung im Gasraum auf die Verteilung in der Probe geschlossen werden. Dabei wird die Probe (z. B. das Pulver) in ein vorgegebenes Volumen eingeschlossen und auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Nach der Gleichgewichtsumstellung wird der Gasraum auf flüchtige Komponenten analysiert. Die Methode eignet sich prinzipiell für Untersuchungen an unbehandelten Pulvern wie auch für Untersuchungen an Pulver/Additiv-Gemischen, die zudem auch leicht quantifiziert werden können. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß an  $Al_2O_3$ -Pulvern ( $2 - 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) adsorbiertes Wasser bis 0,3 Gew.-% und Butanol bis 0,5 Gew.-% ohne Optimierung der Geräteparameter sicher nachgewiesen werden können.

Die BET-Methode kann in ihrer Aussagefähigkeit deutlich verbessert werden, wenn das Totvolumen verkleinert wird. So wurde von Frisch<sup>3</sup> gezeigt, daß eine Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 10 gegenüber konventionellen Geräten möglich ist, daß man z. B. die von Zahl Haftstellen in Kornschüttungen messen kann und sogar die Aussicht zur Bestimmung fraktaler Dimensionen der Kornoberfläche besteht.

Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen an feinen kristallinen Pulvern wird häufig eine Verbreiterung der Beugungsreflexe beobachtet. Diese Verbreiterung gegenüber der normalen, durch die apparative Auflösung bedingten Linienbreite wird zum einen durch Beugungsschärfen bei Kristallitgrößen  $< 0,5 \text{ }\mu\text{m}$  verursacht und kann zum ändern durch Gitterverzerrungen sowohl im

Kristallinere (Versetzungen, Fehlstellen) als auch an der Oberfläche hervorgerufen werden. Die Beiträge zur gemessenen Linienbreite durch die Teilchengröße bzw. die Gitterverzerrungen werden beschrieben durch:

Teilchengröße

$$b_T = \frac{k \cdot \lambda}{\Delta \cdot \cos \Theta}$$

Gitterverzerrungen

$$b_G = 4 \tan \Theta \cdot \frac{\Delta a}{a}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Winkelabhängigkeit der Beiträge  $b_T$  und  $b_G$  zur Linienverbreiterung lassen sich die Effekte mathematisch separieren. Die Auswertung der Linienverbreiterung in Röntgenbeugungsaufnahmen von kristallinen Pulvern liefert damit gleichzeitig Aussagen über die mittlere Kristallitgröße (0,5 - 0,001  $\mu\text{m}$ ) und die mittlere Gitterverzerrung. Da die Röntgendiffraktometrie ein Standardverfahren zur Pulvercharakterisierung ist, können die Fragen der Kristallitgröße und Gitterbaufehler bei Verfügbarkeit entsprechender automatisierter Auswerteverfahren routinemäßig durchgeführt werden.

Die vorgestellten Methoden gehen bewußt über die gängige Routine hinaus. Zusammen mit den bereits bewährten Methoden (BET, Phasenanalyse, Korngröße und -verteilung u. a.) sollten sie in der Lage sein, Pulver wesentlich besser und zuverlässiger zu charakterisieren.

Ein Parameter, der in dieser Betrachtung fehlt, ist die Kornform. Sie spielt besonders für das rheologische Verhalten von Pulvern und für die Packungsdichte eine Rolle. Quantitative Methoden zur raschen bzw. kontinuierlichen Bestimmung von Kornformparametern fehlen noch. Die (noch immer wirksamen) Methoden über die automatische Bildauswertung sind noch nicht soweit ausgereift, daß sie für die betriebliche Praxis von Bedeutung sind.

#### 4. Processingthematik

In der Literatur und im Sprachgebrauch heißt es immer wieder "das Pulver XYZ wird für ein bestimmtes Teil benutzt". Aber wird denn tatsächlich das Pulver in dieser Form eingesetzt wie es oftmals in Datenblättern oder Publikationen charakterisiert wird? Vom Heißpressen und heißisostatischen Pressen her ist bekannt<sup>4, 5</sup>, daß z. B.  $B_4C$  oder SiC in ihrem als Pulver ursprünglichen Zustand in die Heißpreßmatrize oder die Glashülle eingebracht werden. Diese Verfahren liefern jedoch nur relativ einfache Bauteilgeometrien. Die wirtschaftliche Herstellung von Bauteilen aus nichtoxidkeramischen Werkstoffen ist entscheidend an "near net shape" Formgebungsverfahren gekoppelt, so daß dadurch der teure Schritt der Bearbeitung wegfällt oder nur in geringem Ausmaß ansteht. Damit kommen Verfahren über Drucklossintern zum Einsatz, die noch einen erheblichen Aufwand an Aufbereitungsschritten mit den "Roh"-pulvern erfordern. Zu diesen Formgebungsverfahren gehören das

- Gesenkpressen
- Isostatisches Pressen
- Spritzgießen

- Extrudieren
- Schlickergießen und
- Foliengießen.

Damit diese Verfahren erfolgreich eingesetzt werden können, müssen die Ausgangspulver dotiert werden, darüber hinaus mit den notwendigen, auf das Formgebungsverfahren abgestimmten Zusätzen versehen sein und in einer technologisch verarbeitbaren Form vorliegen. Diese Bedingungen müssen durch teilweise sehr aufwendige Aufbereitungsschritte erreicht werden. Das Dotieren geschieht in der Regel durch intensives Mischen oder Mahlen der Komponenten mit Hochleistungsrührern bzw. mit den verschiedensten Ausführungen von Rührwerkskugelmühlen<sup>6</sup>, gefolgt von einer Trocknung und Entagglomeration. So wird SiC-Pulver<sup>7</sup> mit Al-Pulver und einem Phenolformaldehydharz als Kohlenstoffspender im organischen Lösungsmittel homogenst dispergiert. Im Falle des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind in einer Fülle von Patenten weitestgehend alle Metalloxide - wobei  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  technisch relevant sind - als Dotierungsmittel erwähnt, die in der Regel durch dem SiC ähnliche Mischverfahren vermischt werden. Der durch dem SiC ähnliche Mischverfahren kommt eine entscheidende Bedeutung bei: So wird für SiC ein Sintermechanismus diskutiert, nach dem im Anfangsstadium durch Kohlenstoff die Oxidhülle der SiC-Partikel bei noch offener Porosität reduziert werden. Gelingt es nicht, durch ein optimales Processing eine homogene Verteilung einzustellen, so bleibt an Stellen zu hoher örtlicher Kohlenstoffkonzentration ein Kohlenstoffrückstand dementsprechend bei Kohlenstoffdefizit eine schlechter verdichtete Zone. Als Resultat wird nicht nur eine schlechtere Bauteildichte erhalten, es kann durch unterschiedliche Schwindungen zu inneren Spannungen im Bauteil und zu einer unzureichenden Maßhaltigkeit kommen. Es stellt kein analytisches Problem dar, die Zugabehöhe der Dotierungsmittel an einer Stichprobe zu kontrollieren, wohl aber ihre Verteilung. Eine Über-

prüfung z. B. durch eine Bewertung des Gefüges verlangt aber den kompletten Durchlauf einer Probemenge durch die Verfahrenslinie. Die Beurteilung der Homogenität am dotierten Pulver im mikroskopischen Bereich ist zwar machbar<sup>8</sup>, erlaubt aber aufgrund der tatsächlich bewerteten, geringen Menge eine kaum aussagekräftige Übertragung auf eine Produktionscharge. Die reproduzierbare Prozeßführung eines sich als bewährt erwiesenen Verfahrens ist ein hoher Garant für die Qualität des erhaltenen Produkts.

Eine sehr gute Homogenität läßt sich durch Einbringen der nötigen Komponenten wie z. B. Kohlenstoff-Lieferanten über echte Lösungen erreichen. Beim Trocknen kann es unter Umständen zu einer Migration mit den Lösungsmittelresten kommen, wodurch die bekannte Krustenbildung auf dem Trockengut herrührt und ein Konzentrationsgradient mit teilweise katastrophalen Folgen für das Produkt entsteht. Hier kann nur die richtige Verfahrensführung (z. B. Trocknung unter Bewegung oder eines besser geeigneten Verfahrens, z. B. durch Gefriertrocknung<sup>9</sup>) eine akzeptable Qualität bewirken.

Die in-situ erfolgende Herstellung von Vorstufen verlegt die Homogenität in den Bereich der Molekülgrößen, wie es bei Sol-Gel-Prozessen oder der Co-Fällung schon geschieht; hier befindet sich aber die Übertragung in technisch relevante Größen teilweise erst am Anfang. Bei über Gasphasenprozesse hergestellten Pulvern wird durch Zudosierung einer das Dotierungsmittel enthaltenden Komponente eine gleichzeitige Synthese erreicht. Ein Beispiel ist Bordotiertes SiC<sup>10</sup>.

Als weitere Anforderungen waren auf das Formgebungsverfahren abgestimmte Zusätze und eine technologisch verarbeitbare Form genannt worden. In Tabelle 2 sind für das jeweilige Formgebungsverfahren typische Zusätze genannt, wobei hier nur ein

Tabelle 2. Zusätze für Formgebungsverfahren mit typischer Zugabehöhe

Gesenkpressen	Isostatpressen	Spritzgießen	Extrudieren	Foliengießen	Schlickergießen
Bindemittel	Bindemittel	Bindemittel	Bindemittel	Bindemittel	Lösungsmittel
Gleitmittel		Gleitmittel	Gleitmittel	Lösungsmittel	Antischaummittel
		Netzmittel	Konservierungsmittel	Netzmittel	Verflüssiger
		Plastifizierer		Plastifizierer	Konservierungsmittel
				Verflüssiger	(Bindemittel)
bis 5 %	bis 2 %	um 20 %	um 15 %	bis 40 %	bis 1 % ohne Lösungsmittel

114

allgemein gehaltener Überblick gegeben werden kann. Für detailliertere Angaben sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen.

Für diese Zusätze gilt ebenfalls die Forderung nach homogener Verteilung mit den bereits vorhandenen Komponenten. Am Beispiel des Spritzgießens und Gesenkpressens wird detaillierter auf das Processing und Prozeßfehler eingegangen.

Das Gesenkpressen als wirtschaftliches Formgebungsverfahren erfordert granulierende "Pulver" mit einer guten Rieselfähigkeit bei einer ausreichenden mechanischen Stabilität, die sich unter vollständiger Zerstörung verpressen lassen. Ohne nachträgliche Granulierung sind die im allgemeinen submikronen Pulver nicht mehr frei fließend und nicht mehr zur Verarbeitung auf automatischen Pressen geeignet. Die Forderung nach rationell verarbeitbaren Pulvern, d. h. eine zwingend notwendige Granulation, ist konträr zu einem agglomeratfreien Gefüge im Sinterkörper und lassen dem Granulierverfahren eine hohe Bedeutung zukommen. Unter diesen wie z. B. Wirbelschichtgranulation, Aufbaugranulation ist besonders das Sprühtrocknen zur Herstellung der geforderten preßfähigen Pulver geeignet<sup>11</sup>. Dabei können in der Regel die Homogenisierung mit Sinteradditiven und das Einbringen von Bindemitteln, Gleitmitteln in einem Arbeitsschritt erfolgen und die anfallende Suspension nicht nur Wasser, sondern auch organische Lösungsmittel versprüht werden. Das Sprühtrocknen selbst ist ein sehr gut bekanntes Verfahren<sup>12</sup>. In Bild 5 wird ein sprühtrocknetes, preßfähiges SiC-Sinterpulver gezeigt.

115

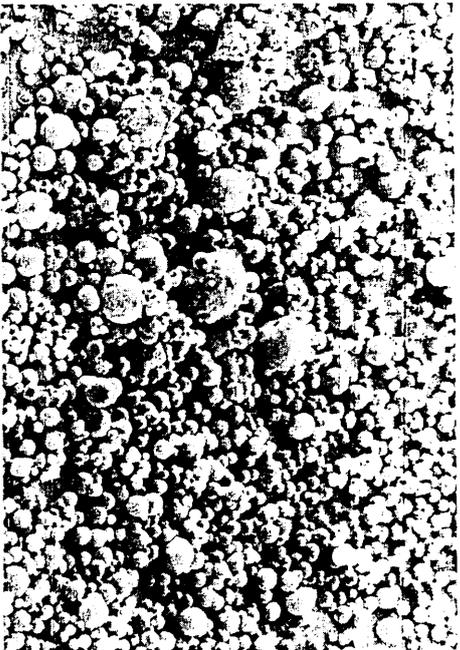


Bild 5. Typisches SiC-Sprühgranulat

Die sehr kurze Verweilzeit während des Trocknungsvorgangs von wenigen Sekunden unterbindet eine Migration von Komponenten und einen thermischen Abbau von Rezepturbestandteilen. Das erhaltene Granulat ist sorgfältig zu bewerten, da seine makroskopischen Eigenschaften die Eignung für den nächsten Prozeßschritt - das Pressen - bedingt. Als solche sind die Schüttdichte, die Rieselfähigkeit, und Granulatfestigkeit und das Preßverhalten zu bewerten. Schüttdichteschwankungen im anfänglichen Granulat führen zu unregelmäßiger Befüllung des Gesenks mit Abweichungen von der gewünschten Geometrie und Grunddichte. Diese können herrühren aus einer geänderten Granulatgrößenverteilung als Folge variierender Tropfengröße bereits beim Verdüsen der Suspension oder aber einem unterschiedlichen Feststoffgehalt des Sprühschließers. Durch eine Homogenisierung lassen sich schwankende Werte zwar nivellieren und größere gleichmäßige Chargen bereitstellen, das Entscheidende wäre je-

doch eine on-line-Messung der Partikelgröße nach dem Verdüsen des Schließers und einer Steuerung der Sprühturparameter in Richtung eines gleichmäßigen Produkts.

Ein wesentlicher Nachteil von Meßverfahren (wie u. a. die Bestimmung der Granulatfestigkeit oder auch das Erarbeiten von Preßkurven) stellt die zeitliche Differenz von Produktionszeitpunkt zum Meßzeitpunkt dar. Wenn diese Produktcharakterisierung vorliegt, ist in der Regel bereits der Verfahrensschritt abgeschlossen, und es ist viel zu spät, noch Korrekturen vorzunehmen. Es ist deshalb wesentlich, in einem Entwicklungsstadium alle Regelgrößen mit ihrem Einfluß auf das Produkt zu erfassen, zu bewerten und dann den Prozeß in Richtung reproduzierbares Produkt ablaufen zu lassen.

Die erforderlichen "Pulvereigenschaften" exakter "Granulatoreigenschaften" richten sich im Detail nach dem zu fertigenden Teil und der zur Verfügung stehenden "Hard-Ware", so daß keine generellen, spezifikationsähnlichen Festlegungen getroffen werden können. Die Bewertung von preßfähigen Pulvern wird noch auf lange Zeit durch die Praxis und anhand des erhaltenen Produkts erfolgen, wobei in folgendem Beispiel (Bild 6, oben) ein zu hartes SiC-Sprühgranulat noch deutlich seine Granulatmorphologie erkennen läßt, im Gegensatz zu einem agglomeratfreien Gefüge (Bild 6, unten).

Neben Fehlern, die durch eine falsche Prozeßführung und ungeeigneten Hilfsmitteln entstehen, sind einmalig auftretende, z. B. Verunreinigungen aus der Umgebung erheblich kritischer, da ihre Erfassung in der Regel erst am Endprodukt erfolgt und nicht schon an Stichproben. Eine 100-%-Kontrolle auf Fremdkörper, Heterogenitäten, die durchaus aus dem gleichen Werkstoff sind, aber in anderer Partikelgröße vorliegen können,

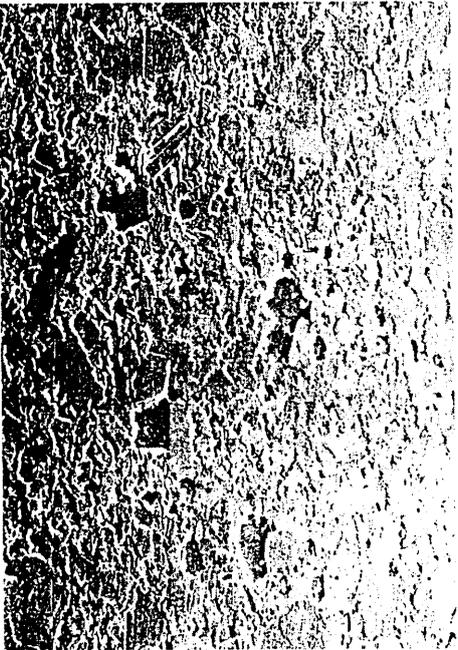
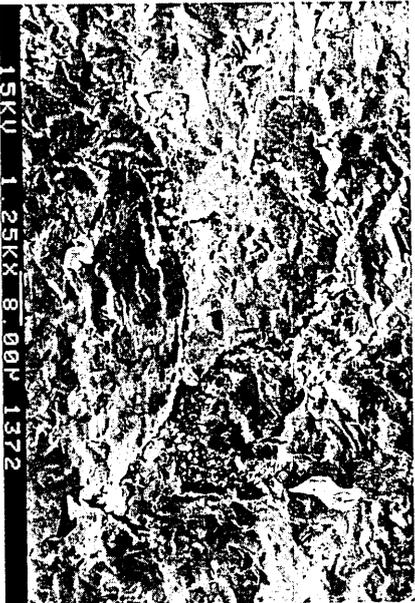


Bild 6. SiC-Sinterkörper mit erkennbaren Granulatgrenzen (oben) bzw. mit typischem Gefüge (unten)

ist nicht als realistisch einzustufen. Der einzige gangbare Weg besteht in einer Vermeidung von Fehlern durch möglichst kontinuierliches Arbeiten in z. B. Reinräumen oder geschlossenen Systemen bei großer Sauberkeit. Daß dies machbar ist, hat die Elektronikindustrie zur Genüge gezeigt.

Ein anderes Formgebungsverfahren mit hohem Potential ist das Spritzgießen. Hier wird das Feststoffgemisch, d. h. Hauptbestandteil und Sinteradditiv, in einer Dispersion mit organischen Additiven bei deren Schmelze bzw. im niederviskosen Zustand verarbeitet. Das Bild 7 zeigt ein Fließdiagramm der Spritzgußverfahrenslinie. Neben der vom Trockenpressen her bekannten Homogenisierung des Keramikpulvers und dem Dotierungsmittel muß eine Mischung mit einer erheblichen Menge an organischen Komponenten erfolgen, deren Höhe in der Literatur mit Werten um 20 % Mischungsanteil entsprechend ca. 50 Vol.-% angegeben ist. Angaben zur exakten Bezeichnung von Komponenten, ihrer Zugabemenge, den Zeitpunkt der Zugabe und den Homogenisierungsbedingungen sind aus Gründen des Know-How-Schutzes verständlicherweise nicht genügend zu erhalten. Das nach dem Kneten als übliches Homogenisierungsverfahren erhaltene Granulat wird vor allem von seiner Rheologie her bewertet und Rezepturen in Richtung konstanten Fließverhaltens und Feststoffgehalt eingestellt. Von einer "Pulvercharakterisierung" kann nicht mehr gesprochen werden, da es als Pulver nicht mehr vorliegt, sondern ein ausgesprochen komplexes Gemisch mit hohen Anforderungen bezüglich der Homogenität der Komponenten, ihres Schmelzverhaltens, der Rheologie, des Ausheizverhaltens usw. vorgefunden wird.

In Tabelle 3 sind eine Reihe von Komponenten für Spritzgußmassen aufgeführt. Deren Bewertung aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften läßt eine beliebige Verträglichkeit untereinander nicht erwarten, geschweige denn mit den eingesetzten

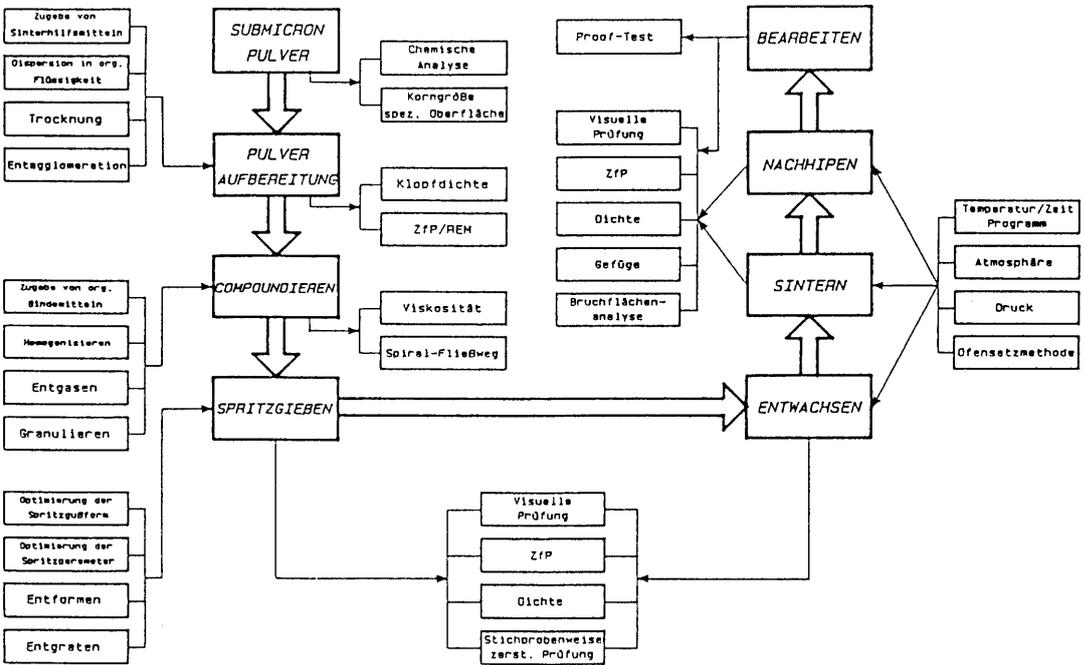


Bild 7. Verfahrenslinie Spritzguß für keramische Bauteile

keramischen Pulvern. Auf die Notwendigkeit der verbesserten Pulvercharakterisierung wurde in den vorangegangenen Kapiteln schon ausführlich eingegangen. Besonders in bezug auf die Spritzgußproblematik existieren eklatante Defizite. Die Schließung der Lücken ist notwendig, um auf einer wissenschaftlicheren Basis Compoundierungskomponenten

Tabelle 3. Typische Spritzgußkomponenten

Bindemittel	Polyvinylalkohole, Cellulose, Polyether, Glukosen, Polyethylenglykole
Thermoplaste	Paraffine, Polypropylene, Polystyrole
Weichmacher	Fettsäureester, Dibutylphthalat
Gleitmittel	Stearate, Öle, Stearinsäure
Kopplungsmittel	Titansäureester

auswählen zu können. Man findet im Zusammenhang mit dem Schlickergießen Arbeiten<sup>13</sup>, die die Kolloidchemie von Nichtoxidkeramiken behandeln, deren Übertragung auf nichtwäßrige Systeme – die beim Spritzgießen vorliegen – allerdings schwierig ist.

Fehler, die zum Versagen eines Bauteils führen, können von Ur-sachen z. B. in falsch gewählten Spritzgußparametern, schlechtem Werkzeugdesign und am Ankleben der Masse am Werkzeug her-rühren. Ebenso kritisch sind Heterogenitäten am Compound ein-zuschätzen, die z. B. aus Luft einschließen, aus Feststoff-agglomeraten und aus einer ungleichmäßigen Verteilung der or-

ganischen Komponenten stammen. Das Erkennen solcher Fehler ist in Grenzen durch Röntgendurchstrahlung schon nach dem Spritzgießen möglich. Des weiteren zeigt die Rheologie der Spritzgußmasse Aufbereitungsfehler an. Der eigentliche Prozeß muß dann so sicher ausgearbeitet sein und reproduzierbar durchgeführt werden, daß Fehler gar nicht mehr auftreten dürfen.

Ein Formgebungsverfahren, das erst am Anfang seiner Entwicklung steht, ist die elektrophoretische Abscheidung aus nichtwäßrigen Suspensionen.

Die Abscheidung aus wäßrigen Suspensionen ist seit langem bekannt. Störend wirken sich hier Elektrolysevorgänge an der Elektrode aus.

Inzwischen liegen abgesicherte Ergebnisse vor, die zeigen, daß mit der Elektrophorese Grunddichten um 60 % der theoretischen Dichte und bis um den Faktor drei erhöhte Festigkeiten gegenüber Trocknungspreßverfahren erzielt werden können. Wichtig für den Prozeß ist die Zugabe eines Additivs, mit dem Oberflächenladungen auf den Partikeloberflächen erzeugt werden. Für  $Al_2O_3$  hat sich dafür z. B. Polyacrylsäure bewährt. Vergleiche von REM-Aufnahmen von Grüngefügen mit andern Formgebungsverfahren zeigten, daß offensichtlich ein Ordnungsprozeß stattfindet, der zu einer sehr gleichmäßigen Porenverteilung führt (Bild 8) <sup>14</sup>. Damit reduziert sich die über Poren eingebrachte Fehlergröße mit allen ihren Konsequenzen. Bild 8 zeigt weiterhin, daß mit dieser Methode auch Pulver zwischen 100 und 150 nm verarbeitet werden können. Die Abscheideraten liegen bei 20  $Kg/m^2h$ . Die Abscheidung verläuft bei konstanter Schlickerkonzentration linear mit der Zeit. Eine Beschränkung in der Dicke besteht nicht. Untersuchungen bei komplexen Geometrien liegen noch nicht vor.

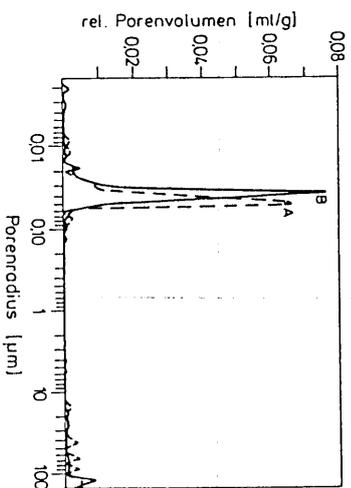


Bild 8. Porenradialverteilung für elektrophoretisch abge-schiedene  $Al_2O_3$ -Grünkörper

Korngrößen: A:  $d_{50} \leq 500$  nm  
B:  $d_{50} \leq 200$  nm

##### 5. Zusammenfassung

Die angestellten Überlegungen zeigen, daß für die Verbesserung der Gesamtsituation bei der Herstellung von Bauteilen für die Hochleistungskeramik eine verbesserte Pulvercharakterisierung erforderlich wird. Dies muß unter besonderer Berücksichtigung zunehmender Pulverfeinheiten erfolgen. Wichtig dabei ist besonders die quantitative Erfassung derjenigen Parameter, die für die Weiterverarbeitung mit Additiven. Letztere sind sowohl z. B. die Wechselwirkung mit Additiven. Letztere sind sowohl für Trocken- als auch Naßaufbereitungsverfahren gleichermaßen von Bedeutung, und hier kommt es vor allem auf die Herausarbeitung quantitativer Zusammenhänge zwischen Pulvereigenschaften und den daraus resultierenden Verarbeitungseigenschaften an.

Für die Charakterisierung existieren neben den bereits bewährten Methoden eine Vielzahl neuerer Verfahren, die jedoch noch kaum breite Anwendung in der Keramik gefunden haben. Aufgabe ist es, diese Methoden auf ihre Aussagefähigkeit in bezug auf die Fehlererkennungs- und Qualitätssicherungsproblematik hin zu überprüfen und für die Praxis anwendbare Verfahren zu entwickeln.

#### 6. Danksagung

Die Autoren möchten sich bei den Mitgliedern des Arbeitskreises "Ausgangspulver und Eigenschaften der daraus hergestellten keramischen Werkstoffe" des DKG/DGM-Gemeinschaftsausschusses "Hochleistungskeramik" recht herzlich für die anregenden Diskussionen und die für Verfügung gestellten Daten bedanken.

#### Literatur

- [ 1 ] R. W. Rice: Failure initiation in ceramics: Challenges to NDE and processing. *Materials Science Forum* 34 - 36 (1988) S. 1057
- [ 2 ] R. W. Rice: Ceramic fracture features, observation, mechanisms, and uses. *Fractography of Ceramic and Metal Failures*, Hrsg.: J. J. Mechalsky, Jr., S. R. Powell, Jr. American Society for Testing and Materials (1984) S. 5
- [ 3 ] B. Frisch u. W. R. Thiele: *pmi* 18 (1986) S. 17
- [ 4 ] K. Hunold: Hot isostatic pressing of high-temperature ceramics. *Intereram.* 2 (1985) S. 38.

[ 5 ] K. Hunold, H. Knoch u. A. Lipp: Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Sic-Formkörpern. *Sprechsaal* 116, 3, (1983) S. 158.

[ 6 ] W. G. Schmidt: Feinstahlung von Keramikpulver für den Sinterprozeß. *Technische Keramik*, Vulkan-Verlag Essen, 1988, 34.

[ 7 ] K. A. Schwetz u. A. Lipp: The effect of boron and aluminum sintering additives on the properties of dense sintered alpha silicon carbide. *Science of Ceramics* 10, Hrsg.: H. Hausner, Verlag DKG, 1980, S. 149 - 158.

[ 8 ] L. L. Hench u. R. W. Gould: *Characterization of Ceramics*. Marcel Dekker New York, 1971.

[ 9 ] F. Dogan u. H. Hausner: The role of freeze-drying in ceramic powder processing. *Ceramic Powder Science*, Hrsg.: G. Messing, E. Fuller, H. Hausner. The American Ceramic Society, 1988, S. 127.

[ 10 ] J. Hojo, M. Nakamine u. A. Kato: Synthesis and sintering of boron doped Sic powders by plasma arc method. *Ceramic powder Science*, Hrsg.: G. Messing, E. Fuller, H. Hausner. The American Ceramic Society, 1988, S. 285.

[ 11 ] P. Matje, K. P. Martin u. K. A. Schwetz: Beitrag zur Konditionierung von Sic-Sinterpulver. *Keram. Z.*, 4, (1989) 189.

[ 12 ] D. Kumar, R. Ladisch, E. Lutz u. N. Claussen: Pulveraufbereitung mit dem Sprühtrockner. *cfi/Ber. DKG* 65 (1988) 5, S. 141.

- [13] P. K. Whitman u. D. L. Feke: Comparison of the surface charge behaviour of commercial  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC powders. J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) S. 1086.

- [14] R. Naß u. H. Schmidt: Vortrag auf der Jahrestagung der DKG 9.-11.10.89, Koblenz

## Qualitätskriterien für Massenschlupfer

H.-J. Dorweiler, G. Findelsen

### 1. Zusammenfassung

Massenschlupfer in ihrer Rolle als Vormaterial für die Herstellung von Sinterformteilen werden in einen Gesamtzusammenhang gestellt. Anhand der einzelnen Stufen der Herstellung von Sinterformteilen werden Qualitätskriterien abgeleitet, die einmal Bezug zum Herstellungsprozeß und zum anderen zu den Eigenschaften des Endproduktes haben; weiterhin wird eine Gewichtung der einzelnen Kriterien nach ihrer Bedeutung für den Verbraucher und Endabnehmer vorgenommen. Hoch zu gewichtende Kriterien sind die Teilchengrößenverteilung, die im Zusammenhang mit Entschungserscheinungen der Pulver steht, die Füllichte, die einen unmittelbaren Einfluß auf die Gewichtsstreuung in der Teilfertigung ausübt und die Preßbarkeit, die mittelbar die Festigkeitseigenschaften des Formteiles bestimmt.

Wenn von Qualität die Rede ist, muß von Toleranzen und Streuungsmaßen gleicherweise gesprochen werden. Die hier vorgestellten Qualitätskriterien werden mit den in der Praxis auftretenden Streuungen vorgestellt und einige Zusammenhänge beleuchtet, die zwar bekannt sind, im Bewußtsein der damit Befabten aber nicht immer im Vordergrund stehen.

Die wesentliche Aussage ist, daß Qualitätsbewußtsein in der Formteilherstellung immer vorhanden war, daß es in letzter Zeit durch Impulse von Endverbraucher jedoch eine