

Laborprotokoll

der LVA

Chemische Technologie Anorganischer Stoffe (161.006)

zum Thema:

## *Keramik*

Betreuender Assistent

Univ. Ass. DI Thomas Konegger

Datum: 09.11.2009

Verfasser: SVATUNEK Dennis, 0725292

Gruppenpartner: Felix BIEGGER

Hermine SCHMIDTBAUER

Christian WEISSENSTEINER

# Theorie

Laut der Deutschen Keramischen Gesellschaft ist eine Keramik wie folgt definiert:

**„Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30% kristallin.“**

Üblicherweise werden Keramiken aus Pulvern hergestellt welche zuerst in eine Grünform gepresst werden die der Produktform möglichst ähnlich sein soll, anschließend kann dieser Grünling noch relativ leicht bearbeitet werden. Danach folgt ein Sinterschritt welcher unter Sinteratmosphäre oder unter Luft stattfinden kann, auch Sintern unter verschiedenen Drücken ist möglich. Anschließend kann die fertige Keramik noch Nachbearbeitet werden, allerdings ist diese Bearbeitung komplizierter und schwieriger weshalb darauf geachtet wird, dass dieser Schritt möglichst durch präzises Arbeiten in den vorangegangenen Schritten reduziert wird.

Im Folgenden soll die Herstellung einer Feile aus sogenanntem Sinterrubin, wie sie z.B. von der Firma „FRIATEC“ [1][2] produziert wird, dargestellt werden.

Rubin ist die Bezeichnung für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) mit roter Farbe, welche durch Chromverunreinigungen erzeugt wird. „Sinterrubin“ ist die Bezeichnung für synthetisch, durch einen Sintervorgang hergestellten, Rubin. Dieser wird aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Zugabe von Chromoxiden hergestellt wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischkristalle entstehen. Die groben Körner die nach der Herstellung anfallen müssen zuerst zu einem Pulver vermahlen werden. Das Mahlen dient einerseits der Verkleinerung sowie der Vereinheitlichung der Körngröße, kann aber auch zur Zerstörung oder Bildung von Agglomeraten führen. Die Bildung von Agglomeraten, das sogenannte Granulieren, ist dann erwünscht, wenn das Pulver so fein ist, dass es nicht mehr rieselfähig ist. Die Rieselfähigkeit wird aber in automatisierten Prozessen benötigt. Die Hauptmotivation für das Mahlen ist allerdings die Verkleinerung der Korngrößen und die damit einhergehende Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, welche die Sintereigenschaft verbessert. Das Mahlen erfolgt z.B. in einer Kugelmühle, dies ist ein Zylindrischer Behälter in den das Mahlgut, Mahlkörper sowie eine Flüssigkeit eingefüllt werden und der dann auf einem Walztisch in Rotation versetzt wird. Als Material des Behälters sowie der Mahlkörper wird üblicherweise dasselbe wie das Mahlgut verwendet um Verunreinigungen durch Abrieb zu verhindern. Als Flüssigkeit wird z.B. Aceton aber auch Wasser eingesetzt, es dient als Kühlmittel, kann aber auch zusätzlich als Lösungsmittel für Presshilfsmittel wie Wachse dienen. Optimalerweise wird der Zylinder so schnell gedreht, dass die Mahlkörper an der Gefäßwand hochgezogen werden und dann von oben auf das Mahlgut herabfallen. Diese Rotationsgeschwindigkeit beträgt etwa  $0,6 - 0,8 \omega_c$ , wobei  $\omega_c$  die sogenannte kritische Drehzahl ist, das ist jene Drehzahl bei der die Mahlkörper aufgrund von Zentrifugalkräften an der Wand des Mahlgefäßes verweilen.

Die Mahldauer beim Mahlen mit einer Kugelmühle ist relativ lang (Stunden bis Tage) da der Energieeintrag relativ gering ist.

Nach dem Mahlen werden die Mahlkörper abgesiebt und das Lösungsmittel entfernt. Wurde vor dem Mahlen Wachs zugegeben verteilt sich dieses beim Abdampfen des Lösungsmittel nun gleichmäßig im Pulver. Die Zugabe eines solchen Wachses als Presshilfsmittel erfolgt um die Stabilität der Grünlinge zu verbessern und die Formgebung zu vereinfachen. Das getrocknete Pulver kann nun verwendet werden.

Im nächsten Schritt wird das Pulver in eine Grünform gepresst. Bei einer einfachen Form wie dem Quader einer Feile kann dies über axiales Trockenpressen erfolgen. Dazu wird das Pulver in eine Matrize gefüllt und mit einem Presstempel von oben her verdichtet. Dies führt allerdings zu einem Dichtegradienten im Pressling, da der Druck, aufgrund von Reibung der Teilchen untereinander und an der Matrizenwand, Oben größer ist als Unten. Daher ist es besser den Druck von beiden Seiten aufzubringen, etwa durch eine festsitzende Matrize aber beweglichen Ober- sowie Unterstempel.

Der Grünling kann nun aus der Form genommen werden und gesintert werden. Reines Aluminiumoxid wird bei etwa 1500°C gesintert. Allerdings muss vorhandenes Presshilfsmittel vorsichtig bei niedrigeren Temperaturen, etwa 500°C, entfernt werden. Beim Sintern schrumpft der das Werkstück um etwa 20%, dies muss bei der Herstellung des Grünlings berücksichtigt werden. Beim Sintern von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spricht man von Sinterung ohne Flüssigphase, das vorhandene Material ist also während des ganzen Vorganges fest, durch Erhöhung der Temperatur wird aber die Mobilität der Atome angehoben, dadurch kommt es an Berührungspunkten der Einzelnen Körner zur Bildung einer Verbindung der sogenannten Hälse. Diese Hälse wachsen während des Vorgangs immer mehr, sodass die Teilchen zusammenwachsen. Dadurch entsteht eine Volumenkontraktion. Die treibende Kraft für dieses Phänomen ist die Oberflächenspannung, also das Bestreben eines Teilchens nach möglichst wenig Oberfläche.

Im Anschluss an das Sintern kann das Werkstück noch nachbearbeitet werden, allerdings ist dies aufwendig und schwierig, da die Keramik sehr hart und spröde ist. Im Fall der Feile wird die Oberfläche noch bearbeitet. Durch Schleifen mit Diamanten kann eine sehr glatte Oberfläche erzeugt werden, die Feile ist also für feines feilen geeignet. Eine mittlere Griffigkeit hat die unbehandelte Feile und eine grobe Sorte erhält man durch Aufrauen mit SiC.

# Praktischer Teil

## Pulveraufbereitung

Zur Übung sollten etwa 100g eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers in einer Kugelmühle zermahlen werden. Als Material des Mahlgefäßes wurde PU gewählt, da dies bei den von uns gewählten Mahlbedingungen relativ abriebfest ist. Als Lösungsmittel wurde Aceton gewählt, als Mahlkörper wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln benützt. Die Mahldauer betrug etwa 30 min im Bereich der optimalen Drehzahl von 0,6 – 0,8  $\omega_c$ .

Anschließend wurde die Suspension über ein grobes Sieb filtriert um die Mahlkörper abzutrennen, in einen Rotavaporkolben überführt und das Aceton am Rotavapor abgezogen. Zur Verhinderung von Agglomeratbildung wurden zusätzlich größere Kugeln in den Rotavaporkolben gegeben. Die größeren Kugeln wurden wieder entfernt und das Pulver im Trockenschrank getrocknet.

## Herstellen der Grünlinge

Die Herstellung der Grünlinge erfolgte über kaltisostatisches Pressen. Dazu wurden kleine Zylindrische Silikonkautschukformen mit Pulver, bestehend aus halbstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  mit 3 Mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sowie 3% Presshilfsmittel (Wachs), gefüllt und mit einem Silikonkautschukstöpsel verschlossen. Diese Formen wurden anschließend in Latexhandschuhfinger gegeben und diese verknotet, sodass beim Pressen kein Wasser in die Form eindringen konnte. Das Pressen erfolgte in einem mit Wasser gefüllten Zylinder welcher mittels eines Stempels verschlossen wurde. Durch „Pumpen“ an einem Hebel konnte der Druck des Stempels auf das Wasser erhöht werden. Dabei wurde eine Presskraft von etwa 400kN eingestellt, dies entspricht bei einem Durchmesser von 40mm die der Stempel besaß etwa einem Druck von 318 MPa. Dieser Druck wurde 1 min gehalten und danach wurde der Druck langsam reduziert. Anschließend wurde die Form aus der Presse geholt und der Grünling aus der Form geholt.

## Bestimmung der Gründichte

Es wurde die Dichte des Grünlings einerseits durch Abwiegen und Abmessen der geometrischen Maße bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1 Bestimmung der Gründichte

Gemittelte Höhe	Gemittelter Durchmesser	Masse	Gründichte
5,12mm	8,37mm	0,8744 g	3,108 g/cm <sup>3</sup>

# Herstellung und Charakterisierung der gesinterten Keramiken

Die Grünlinge wurden unter Luft bei 1450°C für 1h gesintert, es wurde mit 5°K/min aufgeheizt wobei bei 500°C für 30min die Temperatur gehalten wurde um das Presshilfsmittel zu entfernen. Nach dem Sintern wurde gewartet bis die Proben Raumtemperatur erreicht hatten.

## Bestimmung der Sinterdichte

Anschließend wurde die Dichte wieder Volumetrisch aber auch durch die Archimedesmethode bestimmt. Dazu wurde die Keramik imprägniert und dann ihr Gewicht an Luft sowie in Wasser bestimmt. Mit der Gleichung 1 konnte die Dichte berechnet werden.

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Luft}}{m_{Luft} - m_{Wasser}} \cdot \rho_{Wasser}$$

Gleichung 1

$\rho_{Probe}$ ...Sinterdichte der Probe in g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{Wasser}$ ...Dichte von Wasser bei 26 °C in g/cm<sup>3</sup>

$m_{Luft}$ ...Masse der imprägnierten Probe an der Luft in g

$m_{Wasser}$ ...Masse der Probe im Wasserbad in g

Die Ergebnisse beider Methoden sind in Tabelle 2 und 3 angeführt.

Tabelle 2 Sinterdichte Volumetrisch

Gemittelte Höhe	Gemittelter Durchmesser	Masse	Sinterdichte
4,33 mm	6,95 mm	0,8387 g	5,106 g/cm <sup>3</sup>

Tabelle 3 Sinterdichte nach Archimedes

$m_{Luft}$	$m_{Wasser}$	$\rho_{Wasser}$	Sinterdichte
0,8387 g	0,6897 g	0,997071 g/cm <sup>3</sup>	5,614 g/cm <sup>3</sup>

Der Unterschied der Dichten kommt daher, dass der Zylinder kein perfekter Zylinder war und daher die Volumetrische Bestimmung der Dichte sehr ungenau wurde. Die Dichtebestimmung nach Archimedes ist in diesem Fall als genauer anzusehen, Fehler

können hier nur durch schlechtes Imprägnieren und daraus folgendem Wassereintritt in die Poren entstehen.

Anschließend wurde an zwei anderen größeren Werkstücken welche analog zu den Zylindern hergestellt wurden, mit der Ausnahme, dass keine Form beim Pressen verwendet wurde sondern das Pulver direkt in einen verschlossenen Latexhandschuhfinger gegeben wurde und so gepresst wurde, eine Dichtebestimmung mittels Heliumpyknometrie durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird die Probe in eine Kammer mit definiertem Volumen eingebracht und ein bestimmter Druck an einer Heliumatmosphäre angelegt. Das Heliumgas kann in alle offenen Poren eindringen. Nach Einstellung eines Gleichgewichtes wird das Volumen der Kammer um eine definierte luftleere Kammer erweitert. Aufgrund dessen sinkt nun der Druck in der ursprünglichen Kammer. Weiß man die exakten Volumina der beiden Kammern sowie den gemessenen Druck vor und nach der Erweiterung der Volumina kann man nach Gleichung 2 das Volumen des Körpers berechnen. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 ersichtlich.

$$V_{Probe} = V_c - V_a * \frac{p_a}{p_c - p_a}$$

**Gleichung 2**

$V_{Probe}$ ...Volumen der Probe

$V_c$ ... Volumen der Probenkammer

$V_a$  ...Volumen der zusätzlichen Kammer

$p_a$ ... Druck mit zusätzlichem Volumen

$p_c$ ...Druck ohne zusätzlichem Volumen

**Tabelle 4 Dichtebestimmung mittels He-Pyknometrie**

Messung	pC	pA	Vprobe	Dichte
	psi	psi	cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>
Probe1-1	17,6901	10,5298	2,281	5,576
Probe1-2	17,6909	10,5302	2,281	5,576
Probe1-3	17,7001	10,5357	2,281	5,576
Probe2-1	17,6873	10,6320	1,818	5,570
Probe2-2	17,6969	10,6372	1,820	5,562
Probe2-3	17,6963	10,6369	1,820	5,563
Probe2-4	17,6895	10,6333	1,818	5,570
Probe2-5	17,6927	10,6344	1,822	5,559
			<b>Mittelwert</b>	<b>5,569</b>

Zum Vergleich wurde die Dichte dieser zwei Proben auch mittels Archimedesmethode bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 5 zu sehen.

**Tabelle 5 Dichtebestimmung der Heliumpyknometerproben nach Archimedes**

Probe	m <sub>Luft</sub>	m <sub>Wasser</sub>	$\rho_{\text{Wasser}}$	Sinterdichte
1	12,7182 g	10,4456 g	0,997071 g/cm <sup>3</sup>	5,596 g/cm <sup>3</sup>
2	10,1250 g	8,3151 g	0,997071 g/cm <sup>3</sup>	5,578 g/cm <sup>3</sup>

### Berechnung der Dichten und Porositäten

Nun stehen folgende Werte zur Verfügung

- Theoretische Dichte: Literaturwert; in unserem Fall  $\rho_{\text{th}} = 6,05 \text{ g/cm}^3$
- Rohdichte ( $\rho_{\text{roh}}$ ): Bestimmung über Archimedesmethode
- Scheinbare Feststoffdichte(<sub>sch</sub>): Bestimmung über Heliumpyknometrie

Aus den nun gemessenen Werten lassen sich folgende Werte ermitteln:

### Relative Dichte:

Die relative Dichte gibt das Verhältnis der Rohdichte zur theoretischen Dichte an. Zur Bestimmung der Rohdichte wurden der Mittelwert aus den Werte aus den Archimedesdichtebestimmungen der Zylindrischen Proben sowie der Proben die für die Heliumpyknometrie verwendet wurden, bestimmt. Er beträgt  $\rho_{\text{roh}} = 5,596 \text{ g/cm}^3$

$$\rho_{\text{rel}} = \rho_{\text{roh}} / \rho_{\text{th}}$$

$$\rho_{\text{rel}} = 92,5\%$$

### Gesamtporosität:

Die Gesamtporosität gibt den Anteil an Porosität im Werkstoff an und wird wie folgt berechnet.

$$\Phi = 1 - \rho_{\text{rel}}$$

$$\Phi = 7,5\%$$

### Geschlossene Porosität:

Die geschlossene Porosität gibt den Anteil an geschlossener Porosität im Werkstoff an und wird wie folgt berechnet.

$$\Phi_{\text{gp}} = 1 - \rho_{\text{sch}} / \rho_{\text{th}}$$

$$\Phi = 7,9\%$$

### **Interpretation**

Die Hergestellte Keramik hat eine relative Dichte von 92,5% was bedeutet, dass die Porosität des Werkstoffes 7,5% des Volumens ausmacht. Die Berechnung der Geschlossenen Porosität ergibt allerdings einen höheren Wert als die Gesamtporosität. Dies ist jedoch nicht möglich, da sich die Gesamtporosität aus offener sowie geschlossener Porosität zusammensetzt. Es ist naheliegend, dass nur ein geringer Anteil bzw. gar keine offene Porosität vorliegt und der Unterschied von 0,4% der  $\Phi_{\text{gp}}$  zur  $\Phi$  nur durch Messungenauigkeiten entsteht.



## Biegefestigkeitsversuch

Anschließend wurde mit 3 Proben aus vollstabilisiertem Zirkonoxid (8 M% Yr) welches heißgesintert wurde eine Biegefestigkeitsprüfung vollführt. Dazu wurden die Proben in Form eines Quaders mit mindestens 25mm Länge und 2mm Höhe sowie 2,5mm Breite (Abweichung weniger als 0,2 mm) gebracht. Um repräsentative Werte zu erhalten wurde die Unterseite, also die Zugseite, geschliffen und poliert um etwaige Risse zu entfernen, da Keramik eine geringe Zähigkeit besitzt, und so der kleinste Riss bei Belastung sofort zu einem Bruch führt. Weiters wurden die Kanten aus selbigem Grund angefast, d.h. im 45° Winkel abgetragen. Anschließend konnte die Biegefestigkeitsprüfung in Form einer Vierpunktbiegung durchgeführt werden. Dazu wurde die Probe auf 2 Rollen gelegt welche 20 mm voneinander entfernt waren. Dann wurde von oben über weitere zwei Rollen ein Druck angelegt. Diese Rollen waren 10mm voneinander entfernt und jeweils 5mm von den Auflagerrollen. Während der Messung wurde ein Zeit/Kraft Diagramm aufgezeichnet (Exemplarisch in Abb.1)

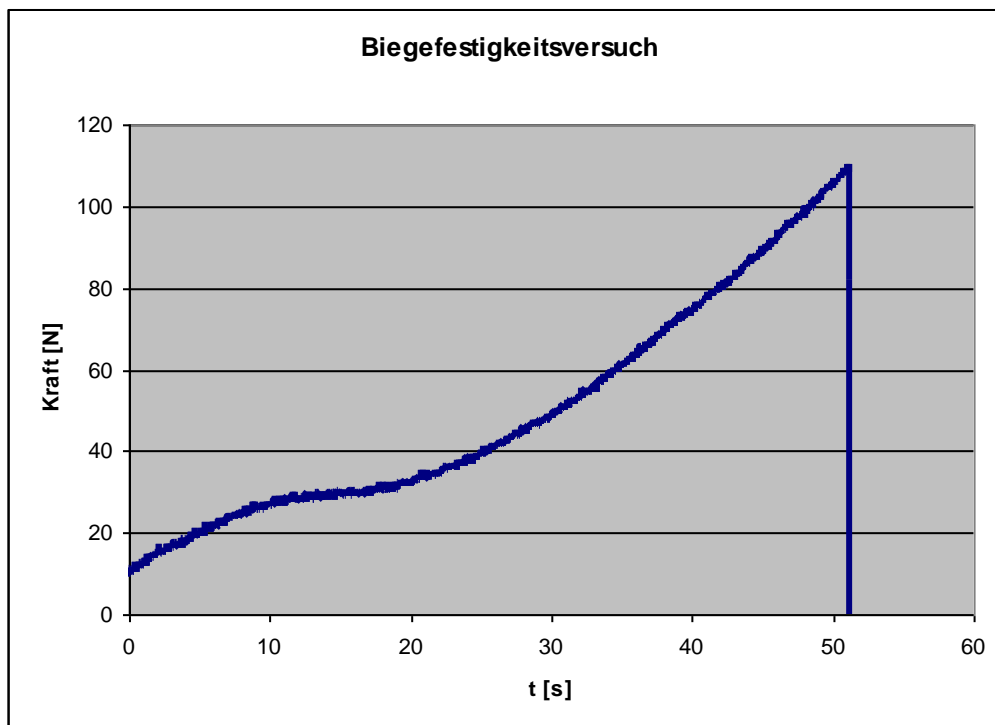


Abb. 1 Biegefestigkeitsversuch

Für quadratische und rechteckige Prüfkörper lässt sich die Biegefestigkeit wie folgt ermitteln:

$$\sigma_{bB} = \frac{3 \cdot F \cdot l_1}{b \cdot h^2}$$

$\sigma_{bB}$ ...Biegefestigkeit in Pa

F...Bruchkraft in N

$l_1$ ...Abstand zwischen Auflagern und Drucklagern in m

b...Breite des Prüfkörpers in m

h...Höhe des Prüfkörpers in m

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zu sehen.

**Tabelle 6 Ergebnisse der Biegefestigkeitsversuche**

<b>Probe</b>	<b>Kraft [N]</b>	<b>Höhe der Probe [m]</b>	<b>Breite der probe [m]</b>	<b><math>\sigma_{bB}</math> in MPa</b>
1	81,9	0,00200	0,00245	125,357
2	100,3	0,00203	0,00243	150,243
3	110	0,00207	0,00242	159,121
			<b>Mittelwert</b>	<b>144,907</b>

## Quellenangabe

[1]

[http://www.glynwed.ch/content/Germany/friatec\\_neu/Technische\\_Keramik/Downloads/O/70/de\\_Feinschleifwerkzeuge.pdf](http://www.glynwed.ch/content/Germany/friatec_neu/Technische_Keramik/Downloads/O/70/de_Feinschleifwerkzeuge.pdf)

[2]

[http://www.glynwed.ch/content/Germany/friatec\\_neu/Technische\\_Keramik](http://www.glynwed.ch/content/Germany/friatec_neu/Technische_Keramik)