

Hansjörg Ander

Entwicklung polymerer Bindersysteme
zur Grünbearbeitung schlickergegossener
keramischer Halbzeuge



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Bayreuth, Univ., 2003

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2004

ISBN 3-8316-0324-3

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

INHALT

1. EINLEITUNG.....	1
2. STAND DER TECHNIK	4
2.1. Organische Hilfsstoffe.....	5
2.1.1. Binder	5
2.1.2. Dispergatoren.....	8
2.1.3. Plastifizierer	10
2.1.4. Verflüssiger	11
2.1.5. Dispergiermedien	11
2.2. Keramische Formkörper.....	13
2.2.1. Grünkörper	13
2.2.2. Grünbearbeitung	15
2.2.3. Binderausbrand und Weißkörper.....	17
2.2.4. Sinterkörper	18
3. PROBLEMSTELLUNG UND LÖSUNGSANSATZ.....	19
3.1. Kolloidchemische Grundlagen	20
3.2. Lösungsansatz.....	23
3.2.1. Zwei-Komponentensysteme	25
3.2.2. Ein-Komponentensysteme	28

3.3. Polyurethane 30

3.3.1. Isocyanate 30

3.3.2. Alkohole 33

3.3.3. Herstellung und Eigenschaften der Polyurethane 39

3.3.4. Polyurethan-Dispersionen 40

3.3.5. Polyurethan-Ionomere 45

3.3.6. Thermische Zersetzung von Polyurethanen 45

3.3.7. Charakterisierung von Polyurethanen und deren Edukte 46

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE 49

4.1. Charakterisierung der Pulveroberfläche mittels FT-IR-Spektroskopie 50

4.1.1. Untersuchungen mittels diffuser Reflexion (DRIFT) 50

4.1.2. Untersuchungen mittels Verreibungstechnik 56

4.1.3. Untersuchungen mittels photoakustischer Detektion 59

4.1.4. Fazit der FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen 64

4.2. Auswahlkriterien für die eingesetzten Binder 65

4.3. Standardisierung der Schlickerherstellung und -verarbeitung 67

4.4. Kommerziell erhältliche verkappte Isocyanatdispersionen 69

4.4.1. Herstellung von Formkörpern unter Verwendung kommerziell erhältlicher Binder 71

4.4.2. Mechanische Bearbeitung von Grünkörpern mit kommerziell erhältlichen Bindern 74

4.4.3. Thermische Verdichtung der Formkörper 76

4.4.4. Systematische Variation der Vernetzer bei gleicher Isocyanat-Komponente . 77

4.4.5. Untersuchung des Einflusses des Dispergators	79
4.4.6. Drehbearbeitung von Grünkörpern mit kommerziell verfügbaren Bindern.....	80
4.4.7. Abhängigkeit der Bearbeitungseigenschaften von der Binderkonzentration...	82
4.4.8. Variation von Vernetzern bei konstantem verkapptem Isocyanat.....	83

4.5. Herstellung von Polyurethandispersionen mit verkappten Isocyanatgruppen86

4.6. Eigenentwicklung von PU-Dispersionen auf Polylactonbasis..91

4.6.1. Ermittlung der Edukte	91
4.6.2. Synthese und Charakterisierung der Polylactone.....	95
4.6.3. Herstellung der Polyurethandispersionen auf Polylactonbasis	103
4.6.4. Charakterisierung der Polyurethandispersionen.....	107

4.7. Verwendung der Polyurethane auf Polylactonbasis als Binder für Aluminiumoxidpulver..... 112

4.7.1. Charakterisierung der Gießmassen mit Polyurethanbindern	113
4.7.2. Bestimmung der Grünfestigkeit der polyurethanhaltigen Grünkörper mittels 4-Punkt-Biegetest	117

4.8. Mechanische Bearbeitung von Grünkörpern mit Polyurethanbindern auf Polylactonbasis 121

4.8.1. Schnelltests zur Grünbearbeitung	121
4.8.2. Binderauswahl zur Optimierung der Grünbearbeitung.....	122
4.8.3. Optimierung des Binders P25 zur industriellen Grünbearbeitung.....	124
4.8.4. Untersuchung des Einflusses der Werkzeuge auf die Grünbearbeitung unter Verwendung des optimierten Binders P42	125
4.8.5. Untersuchung des Einflusses von Drehzahl und Vorschub bei der Drehbearbeitung von Grünkörpern mit dem optimierten Binder P42.....	129

4.8.6. Untersuchungen zum Fräsen und Bohren von Grünkörpern mit dem optimierten Binder P42	132
4.8.7. Optimierung des Spanverhaltens und Minimierung der Staubbelastung	135
4.8.8. Übertragung der Ergebnisse der Grünbearbeitung auf andere Rohstoffe	136
5. ZUSAMMENFASSUNG / CONCLUSION.....	139
5.1. Zusammenfassung und Ausblick.....	139
5.2. Conclusion and Outlook.....	143
6. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	147
7. ANHANG.....	175
8. LITERATUR.....	177

1. Einleitung

Im Bereich des Anlagen- und Maschinenbaus spielen Konstruktionswerkstoffe eine wichtige Rolle zur Optimierung der Leistung von hochtechnisierten Anlagen. Eine der wichtigsten Klassen stellen hierbei die pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoffe dar. Bei dieser Gruppe der Materialien, wobei im Folgenden nur die nichtmetallischen keramischen Werkstoffe diskutiert werden, ist stets die Pulververarbeitung der Beginn des Herstellungsprozesses. Bereits hierbei wird entscheidender Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Formkörpers genommen. Des Weiteren erfolgt bei der Pulverherstellung die Anpassung des Eigenschaftsspektrums der Pulver an die späteren Verarbeitungsprozesse. Grundsätzlich lassen sich die Herstellungsverfahren von Pulvern in chemische und mechanische Verfahren unterteilen. Bei den mechanischen Verfahren geht man von Rohstoffen aus, die in grobkörniger Form vorliegen und die durch mechanische Mahl- und Dispergierv Verfahren zerkleinert werden. Dabei richtet sich die Art der Aufbereitung nach der gewünschten Partikelgrößenverteilung im Pulver. Die Anforderungen an die Partikelgrößenverteilung ist wiederum abhängig vom Formgebungsverfahren, dem das Pulver im weiteren Prozess unterworfen werden soll. Durch den Einsatz von mechanischen Verfahren erhält man Pulver, bei denen die Untergrenze der Partikelgröße im Allgemeinen bei ca. $0,1-0,2 \mu\text{m}$ liegt [1]. Die mechanischen Verfahren finden meist im Bereich der Silikatkeramik Verwendung, da in der Regel natürliche Rohstoffe verarbeitet werden. Bei den chemischen Verfahren geht man von Edukten aus, die durch chemische oder elektrochemische Verfahren zu Pulvern umgesetzt werden. So stellt beispielsweise die Herstellung von Siliciumnitrid nach dem Diimidprozess einen typischen Fall für ein chemisches Verfahren dar. Hierbei wird ausgehend von Tetrachlorsilan und Ammoniak über die Zwischenstufe des Siliciumdiimids Siliciumnitrid erhalten [2]. Die über chemische Verfahren hergestellten Pulver sind in der Regel chemisch reiner als die durch mechanische Verfahren hergestellten Rohstoffe. Sie finden meist im Bereich der technischen Hochleistungskeramik Verwendung. Mit diesen Verfahren können Pulver mit Partikelgrößen bis in den nm- Bereich hergestellt werden.

Keramische Bauteile, die über die Pulvertechnik erzeugt werden, sind durch unterschiedliche Formgebungsverfahren herstellbar. Die wichtigsten Verfahren sind Extrudieren, Spritzgießen, Pressen und Schlickerguss. Im Folgenden werden die Verfahren Gieß- und Presstechnik diskutiert, da diese für die durchgeführten Arbeiten von Relevanz sind. Die Unterschiede der beiden Verfahren sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Bei den Pressverfahren werden die Pulver unter Verwendung von Presshilfsmitteln in einer Matrize durch uniaxiale oder isostatische Druckbeaufschlagung verdichtet. Das

uniaxiale Pressen zeichnet sich durch hohe Taktraten in der Fertigung aus und wird vor allem zur Herstellung von Großserien angewandt.

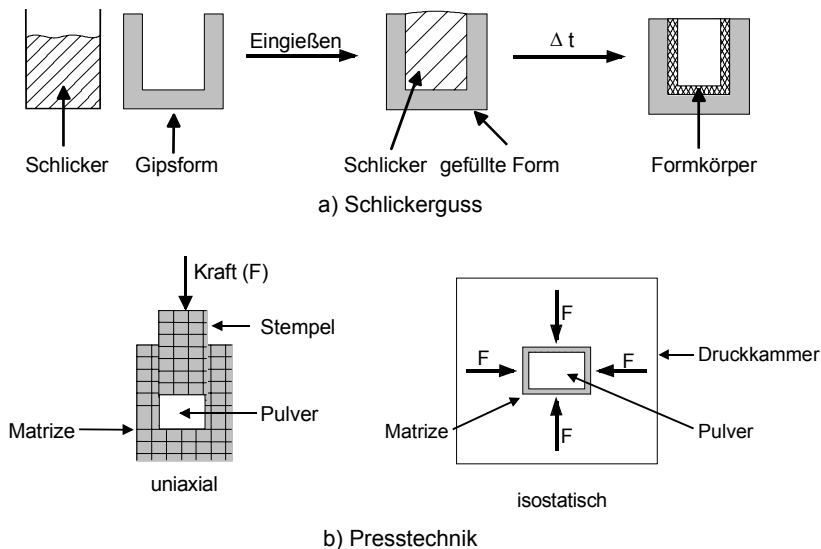


Abb. 1: Wichtige Formgebungsverfahren für keramische Pulver

Bei den Gießverfahren stellt man eine homogene Suspension der Pulver in einem Dispergiermedium her. Diese Suspension wird anschließend einem Gießprozess unterworfen und man erhält die Formkörper. Nach diesem Verfahren sind sowohl Hohl- als auch Vollkörper herstellbar. Die Formgebung kann entweder in saugenden (Gips) oder in nichtsaugenden Medien (Kunststoff) erfolgen. Typische Beispiele für Gießverfahren sind Schlickerguss und Foliengießen.

Die Gießverfahren zeichnen sich gegenüber den Pressverfahren durch die Möglichkeit aus, Formkörper in höherer Komplexität herzustellen. Sie finden ihre technologische Anwendung sowohl in Klein- als auch in Großserien [3].

Bei der Herstellung der Pulversuspensionen (Gießschlicker) kommen sehr unterschiedliche organische Prozesshilfsmittel zum Einsatz. Dies sind unter anderem Dispergatoren und Verflüssiger, die eine Einarbeitung der Pulver ins Dispergiermedium ermöglichen, sowie Bindemittel, die zur Stabilisierung der ungesinterten Formkörper (Grünkörper) dienen. Die organischen Prozessadditive stellen oftmals komplexe Mischungen verschiedenster Substanzen dar, deren

Verarbeitung bisher nur empirisch ohne Kenntnisse von Wirkanteilen und Adsorptionsbedingungen erfolgt ist. Zusätzlich ist es unumgänglich, die organischen Additive hinsichtlich ihres Zersetzungsverhaltens im thermischen Prozess zu betrachten. Dies stellt einen wichtigen Aspekt in der Produktionskette keramischer Bauteile dar. Eine unzureichende Zersetzung führt zu einer verminderten Qualität der Sinterkörper, eine spontane Zersetzung der organischen Additive zu einer Zerstörung der Bauteile während der thermischen Vorbehandlung. Es ist in der Regel nicht möglich, auf Fehler bei der Produktion gezielt zu reagieren. Nur durch systematische Variation einzelner Strukturparameter kann es gelingen, die Wirkungsweise der organischen Additive aufzuklären und damit den Formgebungsprozess reproduzierbar durchzuführen. Mit dieser Thematik befasst sich die vorliegende Arbeit.