

## FORSCHUNGSBEITRAG ZUR NANOTECHNOLOGIE

---



*Von 1999 bis 2005 studierte Andreas Burghardt Werkstoffwissenschaft an der TU Berlin mit Studienaufenthalten in den USA und Neuseeland. Danach folgte seine Industriepromotion bei der Robert Bosch GmbH als Doktorand des Karlsruher Instituts für Technologie zum Thema „Herstellung und Eigenschaften von Keramik aus nano-ZrO<sub>2</sub>“. Seit 2008 ist Burghardt als Forschungsingenieur im Bereich Sinter- und Funktionswerkstoffe in der Zentralen Forschung und Voraussenwicklung der Robert Bosch GmbH tätig. Arbeitsschwerpunkt ist die Weiterentwicklung des Metallpulverspritzgießens, wobei die physikalisch-chemischen Grundlagen der einzelnen Prozessschritte wie interpartikuläre Wechselwirkungen in der Dispersion, rheologisches Verhalten und die Verdichtung beim Sintern eine wichtige Rolle spielen. Daneben beschäftigt er sich mit der Erschließung neuer hochfester oder sehr leichter Werkstoffe für das Metallpulverspritzgießen. Seit jüngster Zeit nehmen auch die pulverbasierten 3D-Druckverfahren einen immer größeren Raum ein.*

# DR. ANDREAS BURGHARDT

## PULVERTECHNOLOGISCHE FORMGEBUNGSVERFAHREN – VOM PULVERKORN ZUM BAUTEIL

### Einleitung

Wird in der öffentlichen Berichterstattung mitgeteilt, dass ein neuer Werkstoff mit besonderen Eigenschaften entwickelt wurde, bleibt oft unklar, wie dieser Werkstoff in Form gebracht werden kann, um seine vorteilhaften Eigenschaften in einem Bauteil auszunutzen. Dabei beeinflusst das Formgebungsverfahren maßgeblich die Bauteileigenschaften, aber auch die Kosten, zu denen das Bauteil hergestellt werden kann. Neben herkömmlichen Formgebungsverfahren wie Gießen, Schmieden oder Fräsen existieren noch weniger bekannte, pulvertechnologische Formgebungsverfahren, mit denen sowohl metallische als auch keramische Bauteile in komplexen Formen kostengünstig in großen Stückzahlen hergestellt werden können. Der vorliegende Artikel gibt einen kurzen Überblick über die verschiedenen pulvertechnologischen Formgebungsverfahren, vertieft die Rolle der interpartikulären van-der-Waals-Wechselwirkung und zeigt abschließend Möglichkeiten auf, diese zu überwinden, um hohe Feststoffgehalte selbst bei Verwendung von nanoskaligen Partikeln zu erreichen.

### Die Prozesskette

Pulvertechnologische Formgebungsverfahren schließen neben dem konventionellen Pulverpressen alle Verfahren ein, bei denen

eine Dispersion, d.h. ein flüssiges Medium mit fein verteilten Pulverpartikeln, den Ausgangspunkt für die Formgebung bildet. Beim Schlickergießen (Abbildung 1a) wird eine Dispersion mit einer Viskosität vergleichbar mit der von flüssiger Schlagsahne ( $< 2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) in eine poröse Form gegossen, in der sie vom Rand nach innen trocknet. Mit diesem Verfahren lassen sich große, komplexe, innen hohle Teile herstellen, wie z.B. Sanitärkeramik oder Porzellanbüsten.

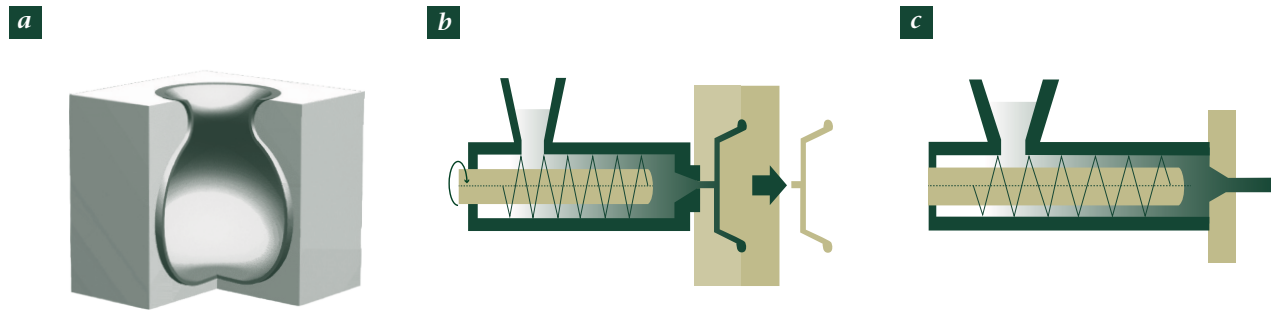
Kleine, komplexe Bauteile werden in großer Stückzahl durch Spritzgießen (Abbildung 1b) hergestellt, bei dem die Dispersion bei Raumtemperatur als Festkörper vorliegt, bei Verarbeitungstemperatur aber eine mit Honig vergleichbare Viskosität aufweist

---

### Kurzzusammenfassung:

*Mit pulvertechnologischen Formgebungsverfahren lassen sich komplexe Bauteile aus Metall oder Keramik herstellen. Für diese Verfahren sind Dispersionen mit bis zu 70 Vol.-% Feststoffgehalt nötig, was nur durch die Überwindung der anziehenden van-der-Waals-Kräfte mit Hilfe von Dispergatoren zu erreichen ist. Bei der Verwendung von Nano-Pulvern ist die Anziehung so stark, dass herkömmliche Dispergatoren nicht mehr wirken. Ein hochviskoser Thermoplast als Medium verhindert die Agglomeration der Nano-Partikel zwar wirksam, allerdings adsorbieren die Polymermoleküle vollständig auf den Nano-Partikeln, sodass die Dispersion ihre Plastizität verliert. Durch einen neuen Ansatz kann die Adhäsionsenergie der Polymermoleküle so weit verringert werden, dass auch Dispersionen mit Nano-Pulvern verarbeitbar bleiben.*

---



**Abbildung 1:**  
Schematische Darstellung der verschiedenen pulvertechnologischen Formgebungsverfahren a) Schlickergießen, b) Spritzgießen und c) Extrusion

**Quelle:**

a) [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Slip\\_casting\\_principle.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Slip_casting_principle.png)  
 b) [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection\\_moulding\\_process.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection_moulding_process.png);  
 c) [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Extrusion\\_process\\_1.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Extrusion_process_1.png)

(~1000 Pa·s). Für die Herstellung von Rohren, Bändern oder Wabenkörpern wird schließlich die Extrusion (Abbildung 1c) eingesetzt, bei der die Dispersion bei Verarbeitungstemperatur eine sehr hohe Viskosität besitzt (~10<sup>6</sup> Pa·s).

Die Dispersion wird zunächst – abhängig von der Viskosität – in einem Mischer oder Knetler aufbereitet, um die Partikel gleichmäßig im Medium zu verteilen. Nach der Verarbeitung der Dispersion über Schlickergießen, Spritzgießen oder Extrusion werden das Medium und alle weiteren organischen Zusätze in einem chemischen oder thermischen Entbinderungsprozess entfernt. Am Ende der Prozesskette steht ein Sinterschritt, in dem das hochporöse Bauteil bei hohen Temperaturen durch Diffusionsprozesse unter Minimierung der inneren Oberfläche dicht sintert. Während des Sinterns schrumpft das

Bauteil um den Volumengehalt, der bei der Formgebung vom Medium ausgefüllt wurde. Bei Beherrschung des Prozesses ist dieser Sinterschrumpf auch in einer Massenproduktion sehr gut reproduzierbar.

**Die Überwindung der van-der-Waals-Kräfte als Schlüssel für ein fehlerfreies Produkt**

Das Ziel der pulvertechnologischen Formgebungsverfahren ist ein vollständig dichtes und maßhaltiges Bauteil ohne innere Defekte (z. B. Lunker, Risse), das bei möglichst niedrigen Temperaturen gesintert wird. Einen großen Einfluss auf die Sintertemperatur und vor allem auf die Fehlerfreiheit des Bauteils hat eine gute Aufbereitung der Dispersion. Hierfür wird die homogene Verteilung der Pulverpartikel im Medium bei gleichzei-

tig möglichst hohem Feststoffgehalt von bis zu 70 Vol.-% angestrebt. Einer guten Dispergierung der Partikel steht die interpartikuläre van-der-Waals-Wechselwirkung entgegen, die immer anziehend ist, wenn sich Partikel desselben Materials in einem Medium einander annähern oder wenn zwei unterschiedliche Materialien in Vakuum oder Luft miteinander wechselwirken. Die sehr kurzreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung führt zu einer Agglomeration der Partikel und begrenzt so den maximal erreichbaren Feststoffgehalt der Dispersion. Die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung nutzt die Natur beim Gecko, der an einer spiegelglatten Wand senkrecht nach oben laufen kann – er wird nur durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den nanometergroßen Strukturen der feinen Härchen auf der Unterseite seiner Füße und der Oberfläche gehalten.

Die van-der-Waals-Wechselwirkung hat ihren Ursprung hauptsächlich in oszillierenden Elektronenbewegungen, die in den benachbarten Atomen oder Molekülen Dipole induzieren, die für zwei gleiche Materialien immer anziehend wirken.

Die Höhe der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Körpern lässt sich mit der Hamaker-Konstanten beschreiben, die mit der Lifshitz-Theorie über den messbaren wellenlängenabhängigen Brechungsindex des Materials berechnet werden kann. Als

Faustregel gilt: je höher der Brechungsindex, desto größer die van-der-Waals-Wechselwirkung und damit die Hamaker-Konstante. Wie die Gravitation ist die van-der-Waals-Wechselwirkung immer wirksam, sie lässt sich nicht abschalten. Es kann ihr nur eine abstoßende Wechselwirkung überlagert werden, um die Agglomeration der Partikel in einer Dispersion zu verhindern.

Ein Ansatz ist die elektrostatische Stabilisierung der Partikel. So kann beim Schlickerguss durch Zugabe einer Säure oder Base zu einer wässrigen Dispersion eine elektrostatische Aufladung der Partikeloberflächen erreicht werden. Diese Ladungen ziehen Gegenionen aus dem Medium an, die teilweise fest auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden und teilweise das Partikel diffus und beweglich in Form einer Ionenwolke umgeben. Nähert sich der Ionenwolke ein zweites Partikel, das ebenfalls eine Ionenwolke besitzt, kommt es zu einer abstoßenden Kraft. Überlagert man die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung  $W_{\text{vdW}}$  der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung  $W_{\text{el}}$ , kommt es zu einer Energiebarriere in einer gewissen Distanz zum Partikel (Abbildung 2a). Ist die Energiebarriere ausreichend hoch, kann sie von den Partikeln nicht überwunden werden,

---

*” Von Mikro bis Makro – beim klassischen Pulverpressen wie bei den modernen 3D-Druckverfahren werden die Bauteileigenschaften durch die Partikelwechselwirkungen, die Gefügeeinstellung beim Sintern und das Bauteildesign bestimmt. “*

*Dr. Andreas Burghardt*

---

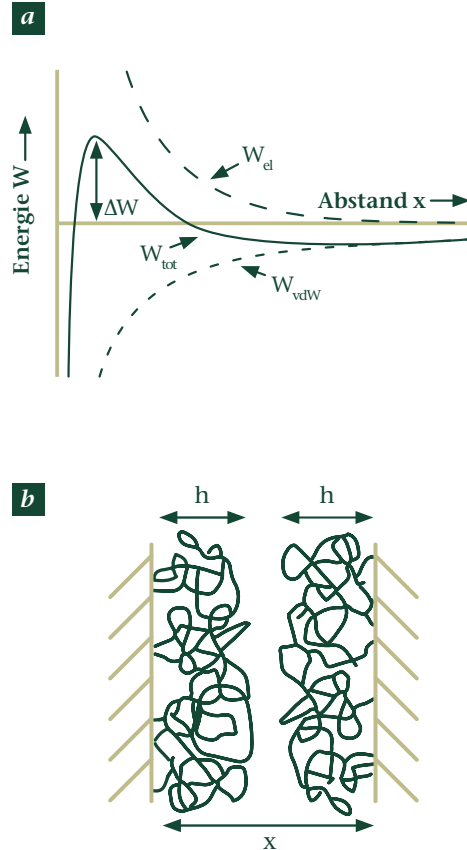
**Abbildung 2:**

a) Die abstoßende elektrostatische Wechselwirkung  $W_{el}$  und die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung  $W_{vdW}$  als Funktion des Partikelabstands, deren Summe  $W_{tot}$  eine Energiebarriere  $\Delta W$  aufweist.

b) Schematische Darstellung von sterisch stabilisierten Partikeln mit adsorbiertem Dispergator der Höhe  $h$ .

**Quelle:**

A. Burghardt, „Herstellung und Eigenschaften von Keramik aus nano-ZrO<sub>2</sub> unter besonderer Berücksichtigung der Wirkungsweise eines Dispergators“, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2009



die Partikel können sich also nicht mehr in Agglomeraten zusammenlagern. Höhe und Lage der Energiebarriere werden durch die Partikelgröße, die Ladungsdichte sowie die

Ionenkonzentration und die Permittivität des Mediums bestimmt.

Neben der elektrostatischen Stabilisierung kann die sterische Stabilisierung genutzt werden, um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern. Hierzu werden langkettige Moleküle als Dispergator auf der Partikeloberfläche adsorptiv angelagert. Diese Moleküle ragen von der Partikeloberfläche in das Medium hinein und wirken so als Abstandhalter. Nähern sich zwei Partikel einander an, beginnen sich die adsorbierten Moleküle zu überlappen und schließlich zu komprimieren, was ebenfalls zu einer abstoßenden Kraft führt (Abbildung 2b).

**Das Design der Dispersion**

Die Herausforderung der pulvertechnologischen Formgebungsverfahren liegt nun darin, Partikelgröße, Medium, Füllgrad, Art und Konzentration von Dispergatoren sowie Aufbereitungsparameter so zu wählen, dass die Partikel mit einem hohen Feststoffgehalt homogen und gut dispergiert im Medium vorliegen und gleichzeitig die rheologischen Zielwerte für das jeweilige Formgebungsverfahren erfüllt werden. Zudem muss die Dispersion während des gesamten Formgebungsprozesses stabil sein, d.h. sie darf sich nicht entmischen, weder durch Scherphänomene bei der Formfüllung noch durch Sedimentation.

Das Design einer Dispersion soll an einem einfachen Beispiel des Schlickergießens eines keramischen Teils aus Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) veranschaulicht werden. Wird bei einer mittleren Partikelgröße von  $1\ \mu\text{m}$  ein Füllgrad von 50 Vol.-% angestrebt, beträgt der mittlere Abstand zwischen den Partikeln bei homogener Verteilung etwa 330 nm. Bei Wasser als Medium beträgt die Hamaker-Konstante  $8,8 \cdot 10^{-20}\ \text{J}$  [1], woraus sich für kugelige Partikel die Anziehungskraft durch van-der-Waals-Wechselwirkung zu 0,2 pN abschätzen lässt. Diese Kraft erscheint zunächst sehr klein. Macht man sich jedoch bewusst, dass ein Kubikzentimeter der Dispersion etwa  $10^{11}$  Partikel enthält, so ist die integrale anziehende Wechselwirkung zwischen den Partikeln erheblich. (Auch der Gecko erlangt die Fähigkeit, an der Wand haften zu können, erst durch die milliardenfache Wiederholung der nanometergroßen Strukturen an seinen Füßen.) Für eine wässrige Dispersion kann durch Zugabe einer Säure leicht eine ausreichend hohe Energiebarriere aufgebaut werden, die nahe genug an der Partikeloberfläche liegt, sodass sich die Partikel bis auf die geometrisch geforderten 330 nm annähern können, ohne zu agglomerieren.

### Dispersionen mit nanoskaligen Partikeln

Ungleich schwieriger ist die Situation, wenn beispielsweise eine wässrige Dispersion mit

50 Vol.-% nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln mit 20 nm Partikelgröße (entspricht einer spezifischen Oberfläche von etwa  $300\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ ) hergestellt werden soll. Dispersionen mit nanoskaligen Keramikpartikeln werden verwendet, um die Temperatur beim abschließenden Sinterprozess abzusenken, um z. B. bei keramischen Gassensoren ein gemeinsames Sintern mit Metallkomponenten zu ermöglichen.

Ein Kubikzentimeter einer Dispersion mit nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$  enthält etwa  $10^{16}$  Partikel, die einen Abstand von 5 nm voneinander haben und sich mit einer Kraft von  $\sim 10\ \text{pN}$  anziehen. Unter diesen Bedingungen ist es nicht möglich, die Partikel elektrostatisch in Wasser zu stabilisieren. Die Energiebarriere ist zum einen nicht groß genug. Zum anderen liegt sie zu weit von den Partikeln entfernt, sodass diese sich einander nicht auf den erforderlichen Abstand von 5 nm annähern können, ohne zu agglomerieren.

Betrachtet man anstelle von dünnflüssigen Dispersionen für das Schlickergießen zähplastische Dispersionen auf Basis thermoplastischer Polymere für die Extrusion, sind solche hohe Feststoffgehalte eher möglich. Hier stellt die hohe Viskosität des Mediums bereits ein Hindernis für die Agglomeration

---

*„Das Spannende an pulvertechnologischen Formgebungsverfahren ist die Interdisziplinarität zwischen Chemie, Physik, Verfahrenstechnik und Maschinenbau.“*

---

*Dr. Andreas Burghardt*

der Partikel dar. Außerdem fungieren die adsorbierten Polymermoleküle gleichzeitig als sterische Dispergatoren.

Allerdings tritt bei Dispersionen mit nanoskaligen Partikeln nun ein neues Phänomen in Erscheinung. Die Partikel adsorbieren aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche so viele Polymermoleküle, dass bei hohen Feststoffgehalten keine ausreichende Menge an Polymermolekülen für die plastische Verformung zur Verfügung steht.

Die Stärke der Adsorption wird maßgeblich von der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Polymermolekül und Partikeloberfläche bestimmt und lässt sich mit der Lifshitz-Theorie berechnen. Wird als Medium Polyvinylbutyral (PVB) mit einer Molmasse von 35.000g/Mol verwendet, so beträgt die Adhäsionsenergie etwa 110 mJ/m<sup>2</sup>.

Über Adsorptionsexperimente kann gezeigt werden, dass die vollständige Adsorption auf

nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> mit 20 nm Partikelgröße bereits bei einem Feststoffgehalt von etwa 40 Vol.-% eingetreten ist. Damit die Dispersion auch noch bei einem Feststoffgehalt von 50 Vol.-% plastisch verformbar bleibt, muss die Beweglichkeit der Polymermoleküle erhöht werden.

Dies kann erreicht werden, indem die Keramikpartikel vor der Aufbereitung mit einer niedermolekularen Substanz wie einer Carbonsäure beschichtet werden. Die Carbonsäureschicht haftet im Laufe der weiteren Aufbereitung fest auf der Oberfläche der nanoskaligen Partikel. Die Beweglichkeit der Polymermoleküle steigt dann an, wenn die Adhäsionsenergie der Polymermoleküle auf dieser Carbonsäure geringer ist als auf den Partikeln. Bei der richtigen Wahl der Carbonsäure kann die Adhäsionsenergie im obigen Beispiel von 110 auf 70 mJ/m<sup>2</sup> gesenkt werden, sodass die Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Vol.-% nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> extrudierbar wird.

## Literaturverzeichnis

[1] Bergström, A. Meurk, H. Arwin, and D.J. Rowcliffe, „Estimation of Hamaker constants of ceramic materials from optical data using Lifshitz theory“, J. Am. Ceram. Soc., 79 [2], 339–48 (2006).