

**Al- und Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen für Metall-Keramik-
Reaktionssynthesen: Wirkungsweise nicht wässriger organischer
Lösungsmittel im Nassmahlprozess**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaft
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

vorgelegt

am 06.09.2012

von Dipl.-Ing. (FH) Nadja Holstein

Geb. am 09.04.1984 in Nastätten

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Joachim Scholz

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Telle, RWTH Aachen

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2012

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 2009 bis 2012 während meiner Zeit als Doktorandin am Fachbereich 3 der Universität Koblenz-Landau in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Joachim Scholz. Ihm danke ich herzlich für die Betreuung und Prüfung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rainer Telle (RWTH Aachen) danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Ausschlaggebend für die Entwicklung der Themenstellung und die Umsetzung war meine Tätigkeit als Projektingenieurin an der Hochschule Koblenz in der Arbeitsgruppe Strukturkeramik von Herrn Prof. Dr.-Ing. Jochen Kriegesmann im Zeitraum von 2007 bis 2012. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jochen Kriegesmann danke ich für den Anstoß zum Promotionsvorhaben und die stets hilfsbereite Betreuung bei der Durchführung, sowie für seine Bereitschaft zu bereichernden wissenschaftlichen Diskussionen in angenehmer Atmosphäre.

Die Entwicklung der Werkstoffe und Verfahren erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Keramische Hochleistungswerkstoffe der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH). Herrn Dr.-Ing. Rolf Janßen, welcher das Promotionsthema durch eine umfangreiche Projektakquise und zahlreiche ergiebige Diskussionen maßgeblich förderte, sei an dieser Stelle besonders gedankt. Auch für die Möglichkeit der Nutzung der technologischen Infrastruktur an der TUHH möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Michael R. Kunze (Universität Koblenz-Landau), der mich maßgeblich bei der praktischen Durchführung von analytischen Arbeiten im Labor unterstützt hat.

Frau Prof. Dr. techn. Antje Liersch (Hochschule Koblenz) und Frau Dr.-Ing. Katharina Wiegandt (TUHH) möchte ich für die zahlreichen Anregungen und die kritische Durchsicht dieser Arbeit danken.

Dankend hervorheben möchte ich außerdem die ehemaligen Diplomanden Michael Kramer und Florian Holleyn (beide Hochschule Koblenz), die durch ihr Engagement einen wertvollen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit geleistet haben.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für den Rückhalt und die Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	iv
ABSTRACT	vi
NOMENKLATUR	viii
1. Einleitung	1
1.1 Technische Einordnung und Zielsetzung	1
1.2 Wissenschaftliche Motivation	3
2. Theoretische und methodische Grundlagen	4
2.1 Werkstoffe	4
2.1.1 Reaktiv gesinterter Cr-Al ₂ O ₃ -Verbundwerkstoff	5
2.1.2 Reaktionsgebundenes Al ₂ O ₃	6
2.2 Pulvermahlung	9
2.2.1 Mahlaggregat	10
2.2.2 Mechanismen im Mahlprozess	13
2.2.3 Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen für Reaktionssynthesen	18
2.3 Partikuläre Systeme	23
2.3.1 Wechselwirkungen in Suspensionen	24
2.3.2 Bewertung von Suspensionen	30
2.3.3 Bewertung von Partikelkollektiven	32
3. Herangehensweise	36
4. Materialien und Methoden	40
4.1 Ausgangsmaterialien	40
4.1.1 Pulverrohstoffe	40
4.1.2 Mahlflüssigkeiten	41
4.2 Aufbereitung	45
4.2.1 Pulverzusammensetzung	45
4.2.2 Mahlen	45
4.2.3 Trocknen und Sieben	47
4.3 Pressformgebung	47
4.4 Thermische Behandlung	48
4.4.1 Reaktives Sintern: Cr-Al ₂ O ₃	48

4.4.2	Reaktionsbinden und Sintern: Al_2O_3	50
4.5	Charakterisierung der Mahlsuspensionen	52
4.5.1	Fließverhalten	52
4.5.2	Sedimentationsverhalten	52
4.5.3	Wassergehalt	53
4.5.4	Zetapotential	55
4.6	Charakterisierung der Pulver	56
4.6.1	Partikelgrößenverteilung	56
4.6.2	Spezifische Oberfläche	56
4.6.3	Rein- und Schüttdichte	57
4.6.4	Pulvermorphologie	58
4.6.5	Partikelaspektverhältnis	60
4.6.6	Oxidationsverhalten	62
4.6.7	Phasenanalyse	62
4.6.8	Oberflächenchemie der Partikel	63
4.7	Charakterisierung der Formkörper	67
4.7.1	Grün- und Sinterdichte	67
4.7.2	Biegefestigkeit der Sinterkörper	68
4.7.3	Gefügeanalyse der Sinterkörper	69
5.	Ergebnisse	71
5.1	Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf das Mahlergebnis	71
5.1.1	Partikelgrößenverteilung	71
5.1.2	Partikelform	76
5.1.3	Agglomeratstruktur	81
5.2	Untersuchung der Mechanismen im Mahlprozess	86
5.2.1	Mahlverlauf	86
5.2.2	Metallpulvermahlung	93
5.2.3	Reaktionen der Pulver mit Lösungsmitteln	97
5.2.4	Stabilität der Mahlsuspensionen	102
5.2.5	Wassergehalt nicht wässriger Lösungsmittel	106
5.3	Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese	110
5.3.1	Reaktives Sintern: $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$	110
5.3.2	Reaktionsbinden und Sintern: Al_2O_3	116

6. Diskussion	125
6.1 Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf das Mahlergebnis	125
6.2 Mechanismen im Mahlprozess	127
6.3 Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese	134
6.3.1 Reaktives Sintern: Cr-Al ₂ O ₃	134
6.3.2 Reaktionsbinden und Sintern: Al ₂ O ₃	136
7. Schlussfolgerung und Ausblick	140
8. Zusammenfassung	142
9. Literatur- und Quellenverzeichnis	147

KURZFASSUNG

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten auf Metall-Keramik-Pulvermischungen im Nassmahlprozess untersucht. Es wurden Al- und Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen ausgewählt, um den Einfluss der Mahlflüssigkeiten auf die Mahlung von Metall-Keramik-Pulvermischungen mit einer duktilen (Aluminium) und einer spröden (Chrom) Metallkomponente zu untersuchen. Die Pulvermischungen weisen einen Metallgehalt von 45 respektive 30 Vol.-% auf. Solche Precursor-Pulvermischungen bilden die Grundlage für die Herstellung von Hochleistungswerkstoffen über Reaktionssynthesen. Das Verfahren des reaktiven Sinterns (s-MAC) erlaubt eine Verdichtung der Bauteile in einem drucklosen Sinterprozess wodurch Kosten eingespart und funktionale Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe hergestellt werden können. Das Reaktionsbindeverfahren bietet die Möglichkeit Oxidkeramiken (RBAO) mit reduzierter Schwindung herzustellen und ist durch die sich *in situ* bildende Mikrostruktur optimal geeignet als Matrix für Faserverbundwerkstoffe.

Um den Einfluss von nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten auf den Nassmahlprozess von Metall-Keramik-Pulvermischungen zu untersuchen wurden insgesamt elf organische Lösungsmittel ausgewählt, die sich hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen und ihrer Polarität in polar-protische (Alkohole), polar-aprotische (Ester/Ketone) und unpolare (Alkane) Lösungsmittel unterteilen lassen. Die gemahlene Pulvermischungen wurden hinsichtlich ihrer Partikelgröße und –größenverteilung, Morphologie und Aspektverhältnis untersucht. Um die relevanten Mechanismen und Einflussfaktoren im Mischmahlprozess von Metall-Keramik-Pulvermischungen zu evaluieren, wurden repräsentative Lösungsmittel zur weiterführenden Charakterisierung ausgewählt. Dazu wurden Wassergehalt der Mahlsuspensionen, sowie Phasenzusammensetzung und Oberflächenchemie der Pulvermischungen analysiert. Um die Auswirkungen der verwendeten Mahlflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese zu untersuchen wurden Presskörper einer thermischen Behandlung unterzogen. An den gesinterten Probekörpern der beiden Werkstoffe wurden die Dichten und Vierpunkt-Biegefestigkeiten bestimmt sowie Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

Die Mahlergebnisse konnten hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform den drei Lösungsmittelgruppen zugeordnet werden. Während polar-protische Lösungsmittel zu breiten, bimodalen Partikelgrößenverteilungen und plättchenförmigen Partikeln führten, wiesen Pulvermischungen, die in polar-aprotischen Lösungsmitteln gemahlen wurden eine breite zunehmend monomodale Partikelgrößenverteilung mit rundlicheren Partikeln auf. In unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Pulvermischungen zeichneten sich durch enge, monomodale Größenverteilungen und sphärische Partikel aus. Anhand der Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass die Mechanismen im Mahlprozess durch die Agglomerationseffekte der metallischen Partikel dominiert

werden. Dieser Effekt wird zusätzlich durch Grenzflächenwasser beeinflusst, welches durch die Partikel oder die Umgebung in das System eingebracht wird. Die Wirkung von geringen Mengen Wasser an der Partikelgrenzfläche wird von der Polarität und der Fähigkeit des Lösungsmittels Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden beeinflusst. Bei der Vermahlung der Metall-Keramik-Pulvermischungen mit duktilem Aluminium war der Einfluss der Mahlflüssigkeiten auf die Form der Metallpartikel stärker ausgeprägt als bei der Vermahlung von Chrom-haltigen Pulvermischungen. Die unterschiedlichen Partikelformen der gemahlten Pulvermischungen wirken sich auf die Rieselfähigkeit und somit auf das Verdichtungsverhalten bei der Pressformgebung aus. An den gesinterten Probekörpern der Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoffe konnte beobachtet werden, dass sich die Agglomeratgrößenverteilung und Form der Metallpartikel der Pulvermischungen in der Verteilung der Metallphase im gesinterten Probekörper widerspiegelt. Die Sinterdichten und Biegefestigkeiten der Cr-Al₂O₃-Proben wurden durch die Verwendung verschiedener Mahlflüssigkeiten nur geringfügig beeinflusst. Die Mahlflüssigkeiten zeigten dahingegen starke Auswirkungen auf das Konsolidierungsverhalten der Al-Al₂O₃-Precursormischungen im Reaktionsbindeprozess. Es wurden signifikante Unterschiede hinsichtlich der Sinterdichten und Biegefestigkeiten bei den reaktionsgebundenen Al₂O₃-Proben festgestellt.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich Polarität und Protizität der als Mahlflüssigkeiten verwendeten Lösungsmittel stark auf die Agglomeratstruktur und die Form der Metallpartikel auswirken. Die erzielten Ergebnisse zeigen die für den Mischmahlprozess von Metall-Keramik-Pulvermischungen relevanten Mechanismen auf und bieten eine Grundlage zur gezielten Auswahl geeigneter nicht wässriger Mahlflüssigkeiten für die mechanische Pulververbundherstellung im Nassmahlprozess.

ABSTRACT

The content of this thesis is focused on the influence of non-aqueous grinding liquids on metal-ceramic powder mixtures within the wet milling process. Therefore, Al- and Cr-Al₂O₃ precursor powder mixtures were selected in order to investigate the influence of the grinding liquids on the grinding of metal-ceramic powder mixtures with a more ductile (aluminum) and brittle (chrome) metal component. The powder mixtures have a metal content of 40 or 35 vol.%, respectively. These precursor powders create the basis for the manufacture of high performance materials via reaction synthesis. The process of reactive sintering (s-MAC) permits a consolidation of the components in a pressureless sintering process. Thus costs can be reduced and functional metal-ceramic composites can be produced. The reaction bonding process provides the possibility of manufacturing oxide ceramics (RBAO) with reduced shrinkage. Through the *in situ* created fine microstructure it is ideally suited as a matrix for fiber-composite material.

In order to investigate the influence of non-aqueous grinding liquids on the wet milling process of metal-ceramic powder mixtures, eleven organic solvents were selected, which can be subdivided with regard to their functional groups and their polarity into polar protic (alcohols), polar aprotic (ester/ketones) and nonpolar (alkanes) solvents. The attrition milled powder mixtures were analyzed regarding their particle size and size distribution, morphology and aspect ratio. Representative solvents were selected to evaluate the relevant mechanisms and influencing factors within the milling process of metal ceramic powder mixtures. Hence, the water content of the milling suspensions, the phase composition and the surface chemistry of the powder mixtures were analyzed. To investigate the effects of grinding liquids on the material synthesis, compacts were subjected to thermal treatment. At the sintered specimens of both materials, the density and four point bending strength of the respective material were determined and, furthermore, structural tests were conducted.

The grinding results could be assigned in terms of particle size distribution and particle shape to the three solvent groups. While polar protic solvents led to broad, bimodal particle size distributions and laminar particles, powder mixtures ground in polar aprotic solvents showed a broad and increasingly monomodal particle size distribution with rounded particles. Powder mixtures milled in nonpolar solvents were characterized by narrowly distributed, monomodal spherical particles. It could be concluded that the mechanisms acting in the milling process of the investigated metal-ceramic powder mixtures are dominated by agglomeration effects of the metallic particles. This tendency to agglomeration is affected by the presence of surface water entered into the system through both the particles themselves and the environmental conditions. The effect of interfacial water on the particles is strongly governed by the polarity of the solvent and its ability of creating hydrogen bonds. The influence of grinding liquids on the shape of metal particles during the grinding experiments is more

pronounced for aluminum containing powder mixtures than for chromium containing ones. The respective particle shapes of the ground powder mixtures affect the flowability and hence the densification behavior at the press molding. The Cr-Al₂O₃ composites show that particle size distribution and shape of the metal particles of the powder mixtures are reflected in the distribution of the metal phase in the sintered specimens. The sintered density and bending strength of the Cr-Al₂O₃ samples were only slightly influenced by the use of various grinding liquids. However, the grinding liquids have a strong impact on the consolidation behavior of the Al-Al₂O₃ precursor powders within the reaction bonding process. Hence, significant differences were found with respect to both the sintered density and flexural strength of the reaction bonded Al₂O₃ samples.

Within the scope of the investigations, it could be demonstrated that the polarity and proticity of the solvents used as grinding liquids have a strong effect on both the agglomerate structure and the shape of the metal particles. The obtained results point to the mechanisms which are relevant for the mechanical alloying and milling process of metal-ceramic powder mixtures and provide a basis for a targeted selection of suitable non-aqueous grinding liquids for the mechanical manufacturing of powder composites in the wet milling process.

NOMENKLATUR

Abkürzungen	
%TD	Prozent der theoretischen Dichte
3AMC	Aluminiumoxid-Metall-Verbundwerkstoff mit ausgeprägten Aluminid-Phasen; engl.: <u>A</u> l <u>u</u> mina- <u>A</u> l <u>u</u> minium- <u>A</u> lloyed <u>M</u> etal <u>C</u> omposites
AiF	Allianz Industrie Forschung
CMC	Keramik-Matrix-Verbundwerkstoff; engl.: <u>C</u> eramic <u>M</u> atrix <u>C</u> omposite
dest.	destilliert
DIMOX	gerichtete Schmelzoxidation; engl.: <u>d</u> irect <u>m</u> etal <u>o</u> xidation
DIN	durch das Deutsche Institut für Normung e. V. festgelegte Norm
DRIFT	Diffuse Reflexionsspektroskopie
DTA	Differenzthermoanalyse
engl.	englisch
Fa.	Firma
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HT	Haltezeit
IR	Infrarot
kfz	kubisch flächenzentriert
KGV	Korngrößenverteilung
krz	kubisch raumzentriert
MA	Mechanisches Legieren; engl.: <u>M</u> echanical <u>A</u> lloying
min	Minute
min.	mindestens
MMC	Metall-Matrix-Verbundwerkstoff; engl.: <u>M</u> etal <u>M</u> atrix <u>C</u> omposite
ODS	oxiddispersionsverstärkt; engl.: <u>O</u> xide <u>D</u> ispersion <u>S</u> trengthened
OH	Hydroxid-Gruppe
RBAO	Reaktionsgebundenes Aluminiumoxid; engl.: <u>R</u> eaction <u>B</u> onded <u>A</u> luminum <u>O</u> xide
RBSC	Reaktionsgebundenes Siliziumkarbid; engl.: <u>R</u> eaction <u>B</u> onded <u>S</u> ilicon <u>C</u> arbide
RBSN	Reaktionsgebundenes Siliziumnitrid; engl.: <u>R</u> eaction <u>B</u> onded <u>S</u> ilicon <u>N</u> itride
RE	Rückstreuelektronendetektor im Rasterelektronenmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronendetektor im Rasterelektronenmikroskop

s-MAC	gesinterter Metall-Aluminiumoxid-Verbundwerkstoff; engl: <u>s</u> intered <u>M</u> etal- <u>A</u> lumina- <u>C</u> omposite
Spez. OF	Spezifische Oberfläche
STA	Simultanthermoanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
verd.	verdünnt
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie; engl.: <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction

Symbole

r_{c1}	Kritischer Partikelradius der Al-Partikel, bis r_{c1} können Partikel unterhalb der Schmelztemperatur oxidieren
r_{c2}	Kritischer Partikelradius der Al-Partikel, bis r_{c2} können Partikel oberhalb der Schmelztemperatur oxidieren
T_m	Schmelztemperatur
r	Radius
σ_B	Bruchspannung in MPa
ϵ_B	Bruchdehnung in %
ϵ	relative Permittivität (auch: Permittivitätszahl oder Dielektrizitätszahl)
γ	Oberflächenenergie in $J \cdot m^{-2}$
τ	Schubspannung in Pa
d_{10}	10 Vol.-% der Partikel sind kleiner als der angegebene Durchmesser
d_{50}	50 Vol.-% der Partikel sind kleiner als der angegebene Durchmesser
d_{90}	90 Vol.-% der Partikel sind kleiner als der angegebene Durchmesser
x_{Fe}	Feret-Durchmesser: Senkrechte Projektion des Teilchenbildes in Messrichtung auf eine Gerade
x_{Ma}	Martin-Durchmesser: Länge der Strecke, die die Projektionsfläche parallel zur Messrichtung halbiert
x_{cmax}	Längste Sehne durch die Teilchenprojektion parallel zur Messrichtung
m	Masse in kg
ρ	Dichte in $g \cdot cm^{-3}$

1. Einleitung

Metall *oder* Keramik?! - Die Wahl eines Werkstoffes hängt insbesondere von den Einsatzgebieten und den daraus resultierenden Anforderungen ab. Technische Keramiken überragen die Eigenschaften von Bauteilen aus Metallen zum Beispiel hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit und der hohen Festigkeit bei hohen Temperaturen. Allerdings ist die Konstruktion mit keramischen Werkstoffen aufgrund ihrer Sprödigkeit meist nur schwer oder auch gar nicht zu realisieren. Um das mechanische Verhalten von Keramiken für konstruktive und strukturelle Anwendungen zu optimieren, wird durch die Entwicklung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen vor allem eine Reduzierung der Sprödigkeit angestrebt. Ziel ist es, die Hochtemperatureigenschaften von Keramiken mit der Zähigkeit der Metalle zu kombinieren [1]. Dazu gibt es eine Reihe von vielschichtigen Ansätzen, die sich im Wesentlichen in ihren Grundzügen durch das Einlagerungsprinzip (Partikel oder Fasern) und durch den Matrixwerkstoff (Metall oder Keramik) unterscheiden. Es können zwei Gruppen von Verbundwerkstoffen unterschieden werden: Metall-Matrix-Verbunde (engl.: Metal-Matrix-Composites, kurz: MMCs) und Keramik-Matrix-Verbunde (engl.: Ceramic-Matrix-Composites, kurz: CMCs). Systeme, bei denen Werkstoffe mit keramischer Matrix durch gezielte Umsetzung metallischer oder metallhaltiger Pulvermischungen synthetisiert werden, nehmen innerhalb der letzten Gruppe eine Sonderstellung ein [2–4]. Ausschlaggebend für diese reaktiven Werkstoffsyntheseprozesse sind die Ausgangspulvermischungen - die Metall-Keramik-Precursoren. Eine vollständige und gleichmäßige Umsetzung während der Reaktionssynthese ist die Grundlage für die Ausbildung eines defektarmen Werkstoffgefüges. Als Basis dafür dient eine homogene, feinkörnige und sinteraktive Mischung aus Metall- und Keramikpulvern.

1.1 Technische Einordnung und Zielsetzung

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Untersuchung der Prinzipien der Metall-Keramik-Mischmahlung im Nassmahlprozess, insbesondere unter dem Einfluss von verschiedenen nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten. Darüber hinaus sollen die Auswirkungen der unterschiedlichen Mahlflüssigkeiten auf die Qualität der erzeugten Pulvermischungen und auf die Reaktionssynthese zur Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen und reaktionsgebundener Aluminiumoxidkeramiken experimentell ermittelt werden.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit resultierte aus zwei Industriekooperationsprojekten, deren Ziel es war, neuartige Hochleistungswerkstoffe mit einer keramischen Matrix zu entwickeln. Ein Projekt beschäftigte sich mit der Weiterentwicklung einer reaktionsgebundenen Aluminiumoxidkeramik (AlF-

Förderkennzeichen: KF 0438801SU6). Das Verfahren zum Reaktionsbinden von Aluminiumoxidkeramik (engl.: reaction bonded aluminum oxide, kurz: RBAO) wurde Anfang der 1990er Jahre an der TU Hamburg-Harburg entwickelt [5]. Dieses Konzept wurde im Projekt aufgegriffen, um keramische Bauteile mit reduzierter Schwindung durch thermoplastische Formgebung (Spritzgießen) herzustellen. Gegenstand des zweiten Projektes war die Entwicklung eines Metall-Keramik-Verbundwerkstoffes. Dabei wurde ein reaktiv gesinterter Metall-Aluminiumoxid-Matrix-Verbundwerkstoff (engl.: sintered Metal Alumina Composite, kurz: s-MAC) für tribologische Anwendungen entwickelt (AiF-Förderkennzeichen: KF 2166701KI9). Durch das Einbringen von metallischen Komponenten in eine keramische Matrix wurden zwei Ansätze verfolgt: Zum Einen kann eine fein dispergierte Metallphase die Bruchzähigkeit erhöhen und somit die mechanischen Eigenschaften steigern. Zum Anderen kann über die Vernetzung der Metallphase in der keramischen Matrix eine Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes erzeugt werden, die es ermöglicht, elektrische Eigenschaften einzustellen. Der Projektpartner TU Hamburg-Harburg, Arbeitsgruppe Hochleistungskeramik, entwickelte dazu ein innovatives Anwendungskonzept: Abbildung 1 zeigt ein Rollenlager mit sensorischen Eigenschaften. Die Dicke der isolierenden Oxidschicht ist das Maß für den kritischen Verschleiß. Ist diese abgetragen, kann durch Anlegen einer Prüfspannung ein elektrischer Strom detektiert werden. Auf diese Weise kann der Zeitpunkt für den Austausch des Verschleißteils bestimmt werden, bevor es zum Versagen des Bauteils kommt.

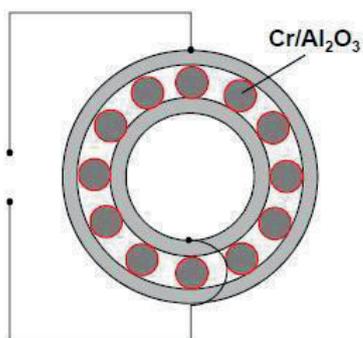


Abbildung 1: Skizze eines Rollenlagers mit sensorischen Funktionen als Anwendungsbeispiel für Metall-Keramik-Verbundsysteme mit definiert einstellbaren elektrischen Leitfähigkeiten: Das Anlegen einer Prüfspannung erlaubt das Detektieren eines kritischen Verschleißzustandes [6]

Die Herstellung der beiden Werkstoffsysteme RBAO und s-MAC basiert auf der vollständigen oder teilweisen reaktiven Umsetzung der Metallphase. Dabei steht im RBAO-System eine Feststoff/Gasphasen-Reaktion im Vordergrund: Das metallische Aluminium reagiert während der thermischen Behandlung vollständig zum entsprechenden Metalloxid. Dagegen bildet bei der Erzeugung reaktiv gesinterter Metall-Keramik-Verbunde (s-MAC) eine Festphasen-Reaktion des geringen Aluminiumanteils eine stabile Interphase zwischen Metall und keramischer Matrix aus.

Zentraler Prozessschritt zur Erzeugung solcher Werkstoffsysteme ist die Herstellung feinkörniger, homogener und reaktiver Metall-Keramik-Pulvermischungen. Die Rohstoffpulver werden in einem Nassmahlprozess zu den speziellen Precursor-Pulvermischungen aufbereitet. Um eine übermäßige Reaktion der Metallpulver in Form von Oxid- und Hydroxidbildung während dem Mahlprozess zu vermeiden, erfolgt die Mahlung in wasserarmen, organischen Lösungsmitteln. Häufig wird Ethanol, Aceton oder Cyclohexan bei der Herstellung der Metall-Keramik-Pulvermischungen verwendet [7–10]. Die für den Metall-Keramik-Mischmahlprozess relevanten Mechanismen wurden bislang nur in wenigen Arbeiten untersucht und sind nur unzureichend erfasst. Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen Beitrag zum Verständnis der im Mahlprozess relevanten Mechanismen zu leisten und somit das Grundlagenwissen für die Aufbereitung qualifizierter Pulvermischungen als Basis für die Reaktions-synthese von Hochleistungswerkstoffen zu erweitern.

1.2 Wissenschaftliche Motivation

Die technologisch einfachste Methode, homogene Metall-Keramik-Pulvermischungen herzustellen, ist das mechanische Mischen. Ein Ziel dabei ist es, eine Entmischung, die aufgrund der unterschiedlichen Formen und Dichten der Partikel in der pulvertechnologischen Verarbeitung auftritt, zu verhindern. Verbunde aus duktilen und spröden Partikeln werden für verschiedene Anwendungen mittels eines mechanischen Prozesses hergestellt. Dabei stehen überwiegend Metallmatrix-Systeme im Vordergrund, bei denen geringe Anteile von keramischen Materialien eingebracht werden, um eine Verbesserung der Festigkeit, der thermischen Beständigkeit und des Verschleißverhaltens zu erzielen. Bei der Vermahlung von Metall-Keramik-Mischungen mit hohen Metallanteilen wird häufig die Bezeichnung des mechanischen Legierens (engl.: mechanical alloying, kurz: MA) verwendet - damit werden verschiedene Anwendungsziele verfolgt [11–13]. Der MA-Prozess wurde ursprünglich für die Herstellung von Pulvermischungen für oxiddispersionsverstärkte (engl.: oxide-dispersion strengthened, kurz: ODS) Superlegierungen auf Nickel- und Eisenbasis für den Einsatz in Luft- und Raumfahrt entwickelt [14]. Auch in der Hartmetallherstellung spielt das mechanische Dispergieren sowohl im Trocken- als auch im Nassmahlprozess eine zentrale Rolle [15, 16]. Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit den Mechanismen im Mischmahlprozess zur Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix. Der mechanische Zerkleinerungs- und Dispergierprozess einer Partikelmischung mit höheren spröden Anteilen ist bislang kaum verstanden. Daher muss dieser Prozess näher untersucht werden, um die technologisch einfache Möglichkeit der mechanischen Pulververbundherstellung auch für Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix oder höheren keramischen Anteilen nutzen zu können. Da die Feinstzerkleinerung von Pulvern für technische Keramiken überwiegend im Nassmahlprozess durchgeführt wird, soll hier der Einfluss des flüssigen Mahlmediums untersucht werden. Diese Aufgabenstellung wurde gewählt, da die Technologiegebiete technisch-ökonomisch relevant und deren Grundlagen von wissenschaftlichem Interesse sind.

2. Theoretische und methodische Grundlagen

2.1 Werkstoffe

Kombinationen aus metallischen und keramischen Komponenten finden in zahlreichen Werkstoffsystemen Anwendung. Neben Verfahren wie Schmelzinfiltration, Oberflächenmodifizierung von Substraten oder der klassischen Fügetechnik gewinnen Reaktionssyntheseverfahren zunehmend an Bedeutung. Über Reaktionssynthesen hergestellte Werkstoffe können eine breite Palette an Vorteilen aufweisen: günstige Rohstoffe, niedrige Prozesstemperaturen, verbesserte Eigenschaften sowie hohe Reinheit. Während des Werkstoffsyntheseprozesses kommt es zu Reaktionen zwischen den Aggregatzuständen fest/gasförmig, fest/flüssig oder flüssig/gasförmig [17, 18].

Die Gruppe der reaktiv gesinterten Metall-Aluminiumoxid-Matrix-Verbunde zeichnet sich durch eine kostengünstige Herstellung aus, da eine Verdichtung des Bauteils in einem drucklosen Sinterprozess ermöglicht wird [2]. Ein reaktiv gesintertes Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoff ist laut Scheppokat et al. [19] aufgrund des geringen Reibverschleißes gut geeignet für tribologische Anwendungen.

Reaktionsgebundene Keramiken sind überwiegend nicht oxidisch, wie im Fall von reaktionsgebundenem Siliziumnitrid (RBSN) oder reaktionsgebundenem Siliziumkarbid (RBSC). Zur Herstellung von Oxidkeramiken über den Reaktionsbindeprozess steht die gerichtete Oxidation von Metallen im Fokus vieler Untersuchungen. Eine Route ist dabei die Oxidation der Schmelze (engl.: direct metal oxidation process), der sogenannte DIMOX-Prozess der Firma Lanxide. Bei einer pulvertechnologischen Herstellungsrouten behindert die stabile native Oxidschicht der Metallpartikel eine weitere Oxidation, daher ist ein Feinmahlprozess erforderlich, um die Oxidhäute aufzubrechen und ausreichend reaktive Oberflächen zu schaffen [18]. Das reaktionsgebundene Aluminiumoxid eignet sich besonders gut als Matrixwerkstoff für Verbundsysteme, vorzugsweise Faserverbundwerkstoffe, da die Reaktionstemperaturen mit 400 bis 1000 °C relativ niedrig liegen und somit die Stabilität der Verstärkungskomponenten nicht gefährdet wird. Um ein feines und dichtes Gefüge im anschließenden Sinterprozess zu erzielen, wird ZrO₂ als Kornwachstumshemmer zugesetzt [20]. Reines RBAO, das ausschließlich über Aluminium und Aluminiumoxid erzeugt wurde, hat als Werkstoff keine industrielle Bedeutung erlangt – es stellt aber die Grundlage für modifizierte RBAO-Varianten dar. Aus diesem Grund wurde es hier ausgewählt, um an diesem vereinfachten Pulversystem den Einfluss materialspezifischer Parameter der Pulvermahlung auf den Reaktionssynthese-Prozess charakterisieren zu können.

2.1.1 Reaktiv gesinterter Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoff

Metallische Komponenten können zur Erhöhung der Bruchzähigkeit von Keramik-Werkstoffen beitragen. Durch diese wird jedoch die Sinteraktivität erheblich herabgesetzt - eine hohe Restporosität nach druckloser Konsolidierung ist die Folge. Die erforderliche zusätzliche Nachverdichtung durch heißisostatisches Pressen erhöht die Herstellungskosten und begrenzt die Bauteilgröße. Eine Alternative ist das reaktive Sintern mit Aluminiumzusatz. Hierbei können Verbundwerkstoffe aus Aluminiumoxid und refraktären Metallen wie Chrom, Eisen oder Molybdän fast vollständig verdichtet werden [9, 21–26]. Während des reaktiven Sinterns reagiert Aluminium mit den oxidischen Oberflächen der Metallpartikel zu Aluminiumoxid. Im Falle des Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoffs reduziert das zugesetzte Aluminium - durch eine aluminothermische Reaktion - Chrom(III)-oxid zu Chrom:



Das Prinzip der reaktiven Synthese ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Sinterpotential der Metall-Keramik-Grenzfläche wird durch die aluminothermische Reaktion stark erhöht, was die Voraussetzungen für eine hohe Grenzflächenfestigkeit ist. So liegen nach dem Sintern miteinander verwachsene Bereiche aus Aluminiumoxid und Metallen vor. Auf diesem Wege können durch die Variation des Metallgehalts sowohl Werkstoffe mit hoher als auch mit niedriger elektrischer Leitfähigkeit erzeugt werden. Ebenso ist es möglich, eine Kombination aus beiden in einem Bauteil zu vereinen, sodass dieses aus leitfähigen und isolierenden Bereichen besteht [27]. Die 3AMC (engl.: Alumina-Aluminum-Alloyed metal composites)-Materialien unterliegen hinsichtlich der Aufbereitung ähnlichen Parametern und Anforderungen wie das RBAO-Verfahren. Die Unterschiede liegen in der Zugabe weiterer metallischer Ausgangsmaterialien und der Reaktion in einer nichtoxidierenden Atmosphäre [9, 23, 28]. Die 3A- und 3AMC- Materialien werden anhand der jeweiligen Reaktionsmechanismen unterschieden. Bei 3A bilden sich während des Sinterns Aluminidphasen im Gefüge aus, bei 3AMC liegen die eingebrachten Materialien prinzipiell in ihrem Ausgangszustand vor. Während im Temperaturbereich von 550 bis 660 °C Festphasenreaktionen stattfinden, setzt bei höheren Temperaturen Flüssigphasensintern ein. Letzteres begünstigt eine vollständige Reaktion des Körpers und führt zu einem Gefüge aus Aluminiumoxid und Chrom-Aluminid (3A).

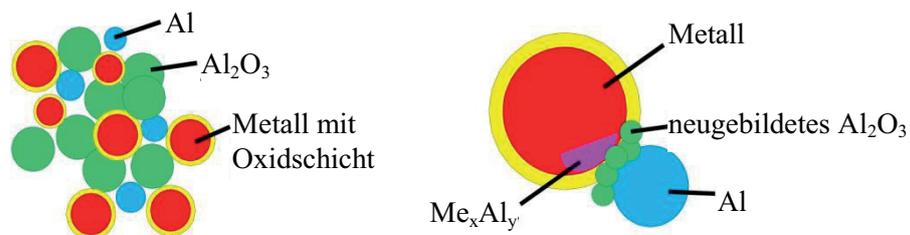


Abbildung 2: Schematische Darstellung des reaktiven Sinterns von Metall-Keramik-Verbunden [6]

Bei dem in dieser Arbeit behandelten s-MAC ist die Festphasenreaktion bei einer Temperatur von etwa 1200 °C vorherrschend, was zu einem Gefüge aus Al_2O_3 und Cr führt. Das Aluminiumoxid kann in zwei Generationen unterschieden werden: das *ex situ* eingebrachte Al_2O_3 , welches die Matrix darstellt und das *in situ* gebildete Al_2O_3 . Letzteres entsteht durch die Reaktion des Aluminiums mit der Cr_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche der Chrompartikel. Die zweite Generation Al_2O_3 liegt als feine Partikel (0,3 bis 1 μm) vor, die rund um die Chromteilchen angeordnet sind und dem so ummantelten Chrom als Verknüpfungspunkte mit dem Rest des Gefüges dienen [23].

2.1.2 Reaktionsgebundenes Al_2O_3

Aufgrund der hohen Festigkeit der Endprodukte und der guten Bearbeitbarkeit im Grünzustand bietet sich das RBAO-Verfahren besonders für die Herstellung komplex gestalteter Strukturbauteile an. Durch die *in situ* ausgebildete Mikrostruktur eignet sich reaktionsgebundenes Aluminiumoxid auch hervorragend als Matrixwerkstoff für Metall-Keramik-Verbunde. Fasern oder metallische Ligamente¹ können in die keramische Matrix eingebracht werden und durch das Reaktionsbinden wird eine defektarme Anbindung des Matrixmaterials erzielt [7, 17, 20, 29]. Die materialwissenschaftliche Bedeutung des RBAO-Prozesses ist durch die Vielfalt möglicher Reaktionsprodukte begründet. Durch Variation der Zusammensetzung, der Additive, der Gründichte und des Temperaturzyklus können die Mikrostruktur (das Gefüge) und die mechanischen Eigenschaften gezielt angepasst werden. Prinzipiell werden alle Werkstoffvariationen, in deren Herstellung es zu einem gezielten Reaktionsbinden von Aluminiumoxid durch eine Gasphasenreaktion kommt, als RBAO-Werkstoffe bezeichnet. Darunter wird auch das über den RBAO-Prozess hergestellte Mullit gezählt. In dieser Arbeit bezieht sich im Folgenden die Kurzbezeichnung RBAO auf das hier behandelte reine Al_2O_3 -System bzw. die dazugehörige Precursor-Pulvermischung aus Al und Al_2O_3 .

Die Herstellung von Aluminiumoxid über das Oxidationsverfahren wurde 1989 von Claussen, Le und Wu entwickelt [5]. Das Reaktionsbinden von Aluminiumoxid (RBAO) basiert auf der gezielten Oxidation von Aluminiumpartikeln, um so feinkörnige Al_2O_3 -Teilchen von hoher Reinheit und Homogenität *in situ* zu erzeugen. Um den Reaktionsablauf kontrollieren zu können, werden inerte Komponenten hinzugefügt, was die Masse und damit die thermische Trägheit vergrößert. Für eine erhöhte Reaktivität bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ist eine geringe Korngröße der Al-Partikel erforderlich. Die Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen können Metallgehalte zwischen 35 und 50 Vol.-% aufweisen, dabei gelten 45 Vol.-% als optimal für den Reaktionsbindeprozess [30]. Das

¹ Metallligamente: strangartige, nadel- oder plättchenförmige metallische Einlagerungen zur Erhöhung der Risszähigkeit

Prinzip des Reaktionsbindeprozesses ist in Abbildung 3 dargestellt. Während der Oxidation der Al-Partikel im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C kommt es zu einem Volumenzuwachs von 28 % und einer linearen Ausdehnung von 2 % - es kommt zu einer ersten Konsolidierung des Formkörpers. Dadurch wird die Volumenänderung zwischen Grünkörper und Sinterkörper (Schwindung) gegenüber der herkömmlichen Keramikfertigung reduziert, sodass eine endkonturnahe Herstellung möglich wird. Dabei entsteht eine Keramik mit feinkörnigem Aluminiumoxid, beinahe glasphasenfreien Korngrenzen und hoher Festigkeit (> 300 MPa).

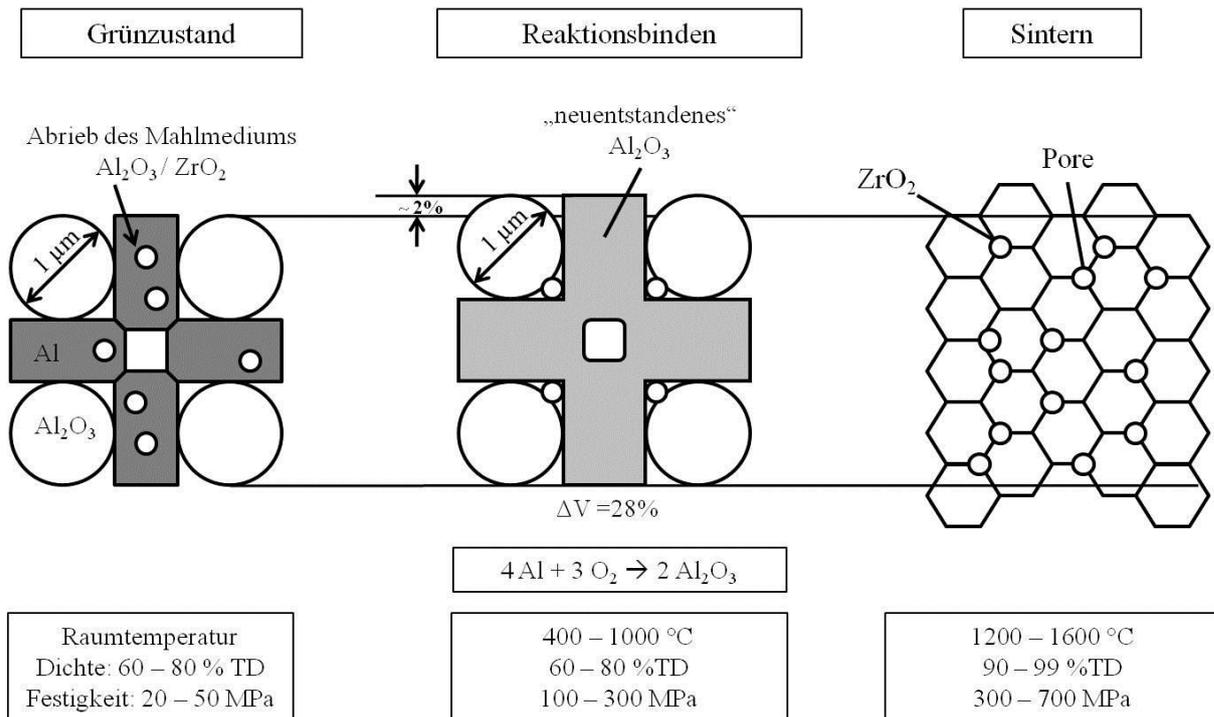


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Reaktionsbindeprozesses von Al_2O_3 (RBAO-Prinzip) nach Holz [7]

Wichtige Parameter, die den Reaktionsbindungsprozess von Al_2O_3 beeinflussen, sind der Al-Gehalt, die Partikelgröße und die Gründichte. Ist der Grünkörper zu dicht, wird die notwendige Sauerstoffdiffusion behindert und der Metallanteil kann nicht vollständig oxidieren. Dies geht auch mit dem Al-Anteil im Versatz einher: Ist der Al-Anteil gegenüber dem Al_2O_3 -Anteil zu hoch, wird das Bauteil bei der Pressformgebung aufgrund der hohen Duktilität zu sehr verdichtet, was eine vollständige Oxidation verhindert [31]. Die Oxidation kann in zwei Stufen unterteilt werden: die Festkörperoxidation feiner Partikel unterhalb und die Oxidation der Schmelzphase oberhalb der Schmelztemperatur. Das von Holz [7] entwickelte Modell zur Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens vom Partikelradius ist in Abbildung 4 dargestellt.

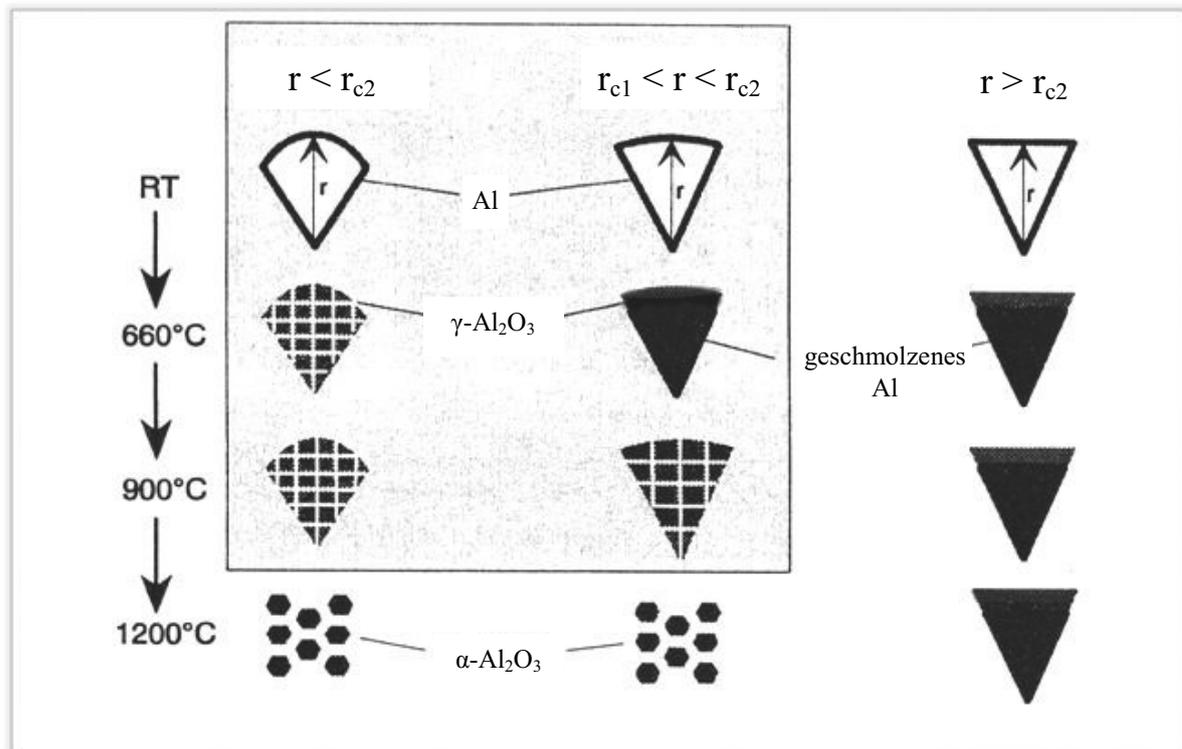


Abbildung 4: Oxidationsmechanismus im Reaktionsbindeprozess von Aluminiumoxid [7]

Um die für eine vollständige Oxidation notwendige Partikelgröße bezeichnen zu können, wird der kritische Partikelradius r_{c1} eingeführt. Ab diesem Krümmungsradius führen die entstehenden Zugspannungen zum Aufreißen der Oxidhaut. Teilchen mit $r < r_{c1}$ oxidieren unterhalb der Schmelztemperatur T_m von 660 °C vollständig. Partikel mit $r > r_{c1}$ oxidieren bis T_m nur oberflächlich, erst die Volumenzunahme des Kerns beim Übergang in die Schmelzphase führt zu weiteren Zugspannungen, die durch Beschädigung der Oxidhaut eine fortschreitende Oxidation ermöglichen. Die zweite kritische Partikelgröße r_{c2} beschreibt den Krümmungsradius, bei dem keine vollständige Oxidation eintritt. Selbst nach dem RBAO-Prozess liegen diese Körner nur oberflächlich oxidiert vor. Diese metallischen Rückstände im gesinterten Bauteil stellen Defekte dar und können zur Reduzierung der mechanischen Eigenschaften führen.

2.2 Pulvermahlung

Der Mahlprozess ist eine weit verbreitete Methode zur Aufbereitung von pulverförmigen Materialien. Dabei spielt neben der mechanischen Zerkleinerung auch die Dispergierung von Agglomeraten eine Rolle. Zur Erzeugung feinkörniger Pulver werden je nach Anforderung an das Endprodukt verschiedene Mahlaggregate eingesetzt, wobei prozesstechnisch zwischen Selbstzerkleinerung, z.B. in einer Strahlmühle, und Fremdzerkleinerung, z.B. in einer Kugelmühle, unterschieden wird. Unter einer Fremdzerkleinerung werden alle Mahlprozesse eingeordnet, bei denen die mechanische Energie über Mahlkörper auf das Mahlgut übertragen wird. Wird zur Beschleunigung der Mahlkörper ein Rührwerk eingesetzt, werden diese Aggregate als Rührwerkskugelmühlen bezeichnet [18]. Letztere Zerkleinerungsmethode ist gegenüber der Selbstzerkleinerung wesentlich energieeffizienter und wird daher bevorzugt für die Herstellung von Pulvern für die Sintertechnik verwendet [32].

Ein Mahlprozess, bei dem mindestens eine Komponente metallisch ist, wird häufig als *Mechanisches Legieren (MA)* bezeichnet [13, 14, 33, 34]. Die Bezeichnung rührt von der Metallpulveraufbereitung her, wodurch eine Legierung zweier oder mehrerer Metallphasen erzeugt wird. Metalllegierungen können über die Schmelzphase oder durch eine Homogenisierung in einem Mahlprozess hergestellt werden. Bei letzterem spricht man von einer *Knetlegierung*. Die pulvertechnologische Herstellung ist entscheidend, wenn ein *Schmelzmetallurgisches Legieren* aufgrund verschiedener Schmelztemperaturen nicht in Frage kommt.

Bei einem Mahlprozess können verschiedene Aspekte zum Tragen kommen [33, 35]:

- Reduzierung der Korngröße (Zerkleinerung oder Mahlung)
- Aufbrechen von Agglomeraten (Dispergieren)
- Agglomeration
- Kornvergrößerung
- Formänderung (engl.: flaking)
- Erhöhung der Oberflächenaktivität
- Festphasen-Legieren (mechanisches Legieren)
- Festphasen-Mischen (unvollständiges Legieren)
- Modifizierung, Aufbereitung oder Anpassung eines Materials (Dichte, Fließverhalten, Verdichtung durch Kaltverformung)
- Mischen oder Legieren von zwei oder mehreren Materialien

Die Entwicklung und die Auslegung des Prozesses basiert überwiegend auf empirischen Daten. Grund dafür sind die speziellen Anforderungen an die Mahlprodukte für unterschiedliche Anwendungen:

Technische Keramik, Pulvermetallurgie, Hartmetalle, Lacke. Während die Bruchvorgänge bei der Einzelkornzerkleinerung möglichst homogener Partikel durch theoretische Gesetze gut beschrieben werden können, sind die Gesetzmäßigkeiten bei einer Kollektivzerkleinerung sehr komplex und besonders materialspezifisch [36] – vor allem bei duktilen Komponenten [33]. Die spezifischen Auswirkungen, die der Mahlprozess auf die Charakteristika eines Pulvers hat, hängen von dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften, der umgebenden Atmosphäre (Vakuum, Schutzgas, Mahlflüssigkeit) und von den gerätespezifischen Mahlparametern ab. Eine Übersicht der technologisch relevanten Parameter im Mahlprozess ist in Abbildung 5 gegeben.

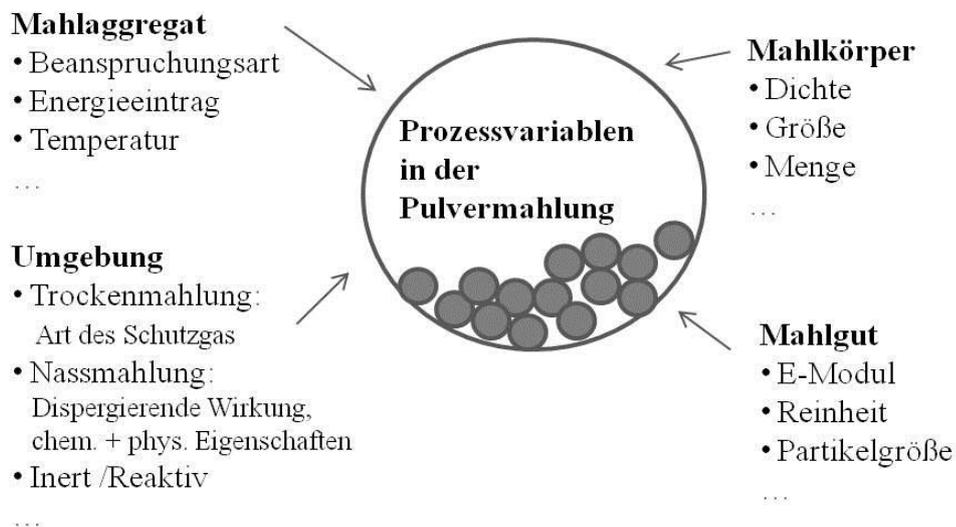


Abbildung 5: Prozessparameter im Mahlprozess

Im Folgenden setzt sich Kapitel 2.2.1 mit den gerätespezifischen Aspekten des verwendeten Mahlaggregats auseinander, während in Kapitel 2.2.2 die materialspezifischen Mechanismen der Zerkleinerung sowie mechano- und tribochemische Aspekte betrachtet werden. In Kapitel 2.2.3 ist der aktuelle Stand des Wissens zur Mahlung von Metall-Keramik-Pulvermischungen dargestellt.

2.2.1 Mahlaggregat

Für die Zerkleinerung spröder Materialien reichen meist Schwerkraft-Rotationsmühlen (Kugelmühlen) aus. Ist aber eine hohe Zerkleinerungsrate oder die Dispergierung von duktileren Materialien gefordert, stößt die klassische Kugelmühle an ihre Grenzen, da der Energieeintrag durch ihre kritische Drehzahl begrenzt ist. Im Gegensatz dazu lässt sich bei einer Rührwerkskugelmühle die eingetragene Energie mit der Rotationsgeschwindigkeit des Rührwerks proportional steigern [32, 35, 36]. Die Rührwerkskugelmühle hat sich daher als ein hilfreiches und effizientes Aggregat zum Mahlen und Mischen bewährt [7, 13, 18, 34, 37]. Es existieren zwei Varianten, die sich in ihrer Bauart unterscheiden: die horizontale und die vertikale Rührwerkskugelmühle. Die vertikale Rührwerkskugelmühle (im

Folgenden auch Attritor genannt), wie sie für die Versuchsdurchführung genutzt wurde, wird an dieser Stelle näher betrachtet. Das Mahlgut und die Mahlkugeln werden in einem zylindrischen Behälter über einen rotierenden Arm, der mit Stiften oder Exzentrerscheiben bestückt ist, in Bewegung versetzt. Durch die Rotationsbewegung im Drehzahlbereich von 100 bis 1000 min^{-1} entsteht durch die Lochexzentrerscheiben ein Auftrieb, der die Umwälzung des Mahlguts bewirkt. Die eingebrachte hohe kinetische Energie verhindert ein Ablagern grober Partikel in Bereichen mit geringen Relativbewegungen, wie am Boden und an der Wandung. Zur Vermeidung solcher Totzonen muss darauf geachtet werden, dass der Durchmesser des eingesetzten Rührwerks der Mahlbehältergröße angepasst und in optimalem Abstand zum Boden positioniert ist. Da die Reibung im Mahlprozess zu einer großen Wärmeentwicklung führt, ist eine Kühlung erforderlich. Abbildung 6 zeigt den zweischaligen Aufbau des Attritors, wodurch die Abführung der Wärme durch einen Kühlwasserstrom ermöglicht wird [18, 35].

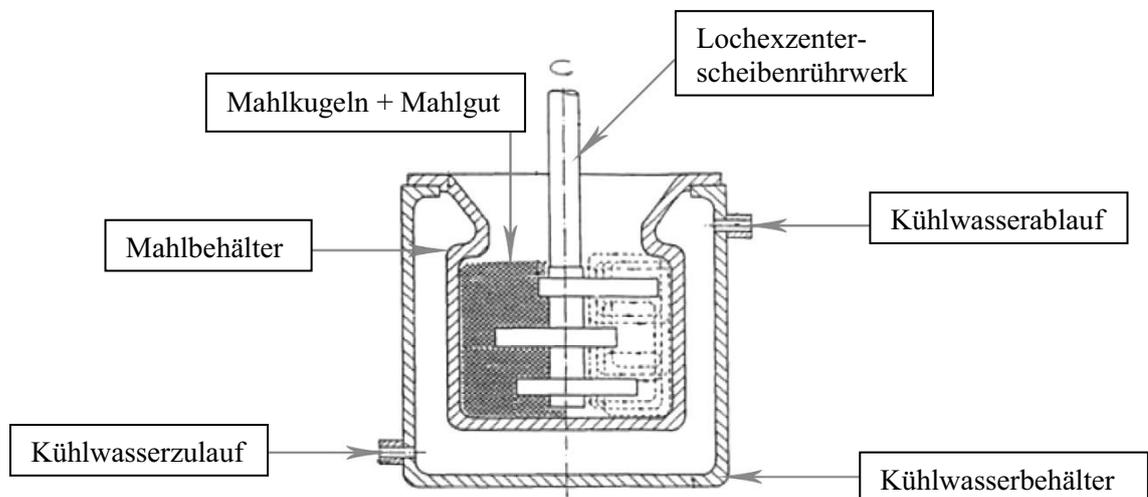


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Aufbaus einer vertikalen Rührwerkskugelmühle [18]

Dieses Aggregat kann sowohl zur Nass- als auch zur Trockenmahlung eingesetzt werden. Zur Vermahlung von Metallpulvern wird es meist für die Trockenmahlung verwendet, oft auch als geschlossenes System unter einer Schutzgasatmosphäre [14, 34]. Auch die Nassmahlung kann in einem gasdicht verschlossenem Attritor erfolgen, um eine Oxidation mit dem Sauerstoff aus der Atmosphäre zu verhindern oder ein Abdampfen der Lösungsmittel zu vermeiden [38]. Obwohl ein Fluid das Potential aufweist die Stoßkraft beim Aufprall der Mahlkugeln zu dämpfen [39, 40], kann eine Nassmahlung effizienter sein, da chemische Dispersionskräfte die Dispergierung der Partikel unterstützen [35, 36], siehe auch Kapitel 2.2.2. Für die Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen wird aufgrund der teils pyrophoren Eigenschaften der Metallpulver von einem Trockenmahlprozess abgesehen. Weiter findet die Vermahlung in einem offenen System statt. Die aus der Hartmetallherstellung bekannte kritische Anreicherung mit Sauerstoff und Kohlenstoff während des Nassmahlprozesses, ist hier sogar dienlich, um nach dem Mahlprozess an Luft handhabbare Pulvermischungen zu erhalten.

Während der Attritor-Mahlung werden die Partikel durch Druck- und Scherbeanspruchung zerkleinert. Die Bewegung des Rührwerks erzeugt Aufprallkräfte, die zur Kollision der Mahlkugeln untereinander führen. Zudem werden Rotations- und Taumelkräfte auf die Mahlkörper ausgeübt. Während dieser zufälligen Drehbewegungen der Mahlkörper kommt es zu erheblichen Scherkräften, die sich auf die Partikel auswirken. Die Beschleunigung der Mahlkugeln nimmt von der Welle zum äußeren Rand der Rührscheiben hin stark zu, wo sie dann abrupt abnimmt. Dies führt einerseits zu einer Zone, in der vermehrt Scherwirkungen auf das Mahlgut wirken, andererseits wird durch die geringere Bewegung am Rand der Verschleiß des Mahlbehälters begrenzt [35].

Nach Kwade ist die Zerkleinerungswirkung in Rührwerkskugelmöhlen von der spezifischen Energie E_m , der Beanspruchungszahl BZ und der Beanspruchungsenergie BE abhängig [41]. Dabei wird die Beanspruchungsenergie BE als die spezifische Energie verstanden, die bei einem Beanspruchungsvorgang auf eine bestimmte Partikelmasse übertragen wird. Demnach ist die dem Zerkleinerungsprozess insgesamt zugeführte spezifische Energie E_m das Produkt aus der Anzahl der Beanspruchungen BZ und der Beanspruchungsenergie BE . Sind zwei der drei Parameter konstant, hat dies das gleiche Zerkleinerungsergebnis zur Folge, wie Formel (2.2) veranschaulicht.

$$E_m = BE \cdot BZ \quad (2.2)$$

E_m	Spezifische Energie
BE	Beanspruchungsenergie
BZ	Beanspruchungszahl

Dieser Zusammenhang ist für Zerkleinerungsprozesse bis zu einer Produktpartikelgröße von etwa $1 \mu\text{m}$ gültig [42]. Prozesstechnisch werden Beanspruchungsenergie BE und Beanspruchungszahl BZ zum Einen durch die über das Rührwerk eingetragene mechanische Energie und zum Anderen durch die Größe und Dichte der Mahlkörper beeinflusst. Bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit der Rührwelle können Mahlkörper mit höherer Masse oder höherer Dichte bei gleicher Größe einen größeren Betrag an kinetischer Energie auf das Mahlgut übertragen. Wird ein gleichbleibendes Raumvolumen mit kleineren Mahlkugeln gefüllt, erhöht sich die Anzahl der Kontaktstellen, also die Beanspruchungszahl, während die Beanspruchungsenergie wiederum abnimmt. Aus diesem Grund wird in der Pulvermetallurgie zur Beschreibung eines Mahlprozesses häufig das Gewichtsverhältnis von Mahlkugeln zu Pulver angegeben (engl.: ball-to-powder weight ratio) [14, 32]. Bei Nassmahlprozessen wird zur Beschreibung der Partikeldichte vorzugsweise der Feststoffgehalt der Mahlsuspension angegeben. Bei einem höheren Feststoffgehalt wird zwar die Beanspruchungszahl erhöht, die Beanspruchungsenergie jedoch erniedrigt. Abgesehen vom Mahlkörper-zu-Pulver-Verhältnis kann die Beanspruchungsenergie über die Umdrehungszahl gesteuert werden. Für die Attritor-Mahlung lässt sich

demnach die für ein bestimmtes Mahlergebnis erforderliche Zeit nach Formel (2.3) in Relation mit der Mahlkörpergröße und der Umdrehungszahl setzen [33].

$$t = \frac{k \cdot d}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

t	Erforderliche Mahldauer zur Erzielung einer bestimmten Partikelgröße
k	Prozessspezifische Konstante (Suspension, Mahlmedium, Mühlentyp)
d	Durchmesser der Mahlkugeln
n	Umdrehungszahl der Rührwelle in min^{-1}

2.2.2 Mechanismen im Mahlprozess

Eine Zerkleinerung wird durch das Wirken der im Mahlaggregat erzeugten mechanischen Bewegungsenergie auf das Mahlgut herbeigeführt. Dabei wird die Bewegungsenergie in mechanische Spannungen umgesetzt, die auf die Kristallite der Mahlgutteilchen einwirken. Ob der Festkörper durch die aufgebrachtten Spannungen ein sprödes oder duktiles Bruchverhalten aufweist, wird durch seine physikalischen Eigenschaften bestimmt [32]. Zur Erklärung von sprödem und duktilem Stoffverhalten sei an dieser Stelle auf Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abbildung 7 verwiesen. Der Elastizitätsmodul (E-Modul) beschreibt dabei die Proportionalität zwischen Spannung (σ_B) und Dehnung (ϵ_B) eines Materials. Tritt ein Bruch bei hohen Spannungen ein, ohne dass es zur Verformung des Stoffes kommt, spricht man von einem spröden Verhalten - das Material hat einen hohen E-Modul. Kommt es hingegen schon bei einer geringen Spannung zur bleibenden Verformung des Stoffes, so handelt es sich um ein plastisches Verhalten - dies entspricht einem niedrigen E-Modul. Betrachtet man dabei die volumenbezogene Brucharbeit, wird deutlich, dass diese trotz der höheren Bruchspannung für spröde Materialien gering und für plastische trotz niedriger Bruchspannung groß ist. Durch diese Modellbetrachtungen wird klar, dass spröde Stoffe energie günstiger zu zerkleinern sind als plastische [43].

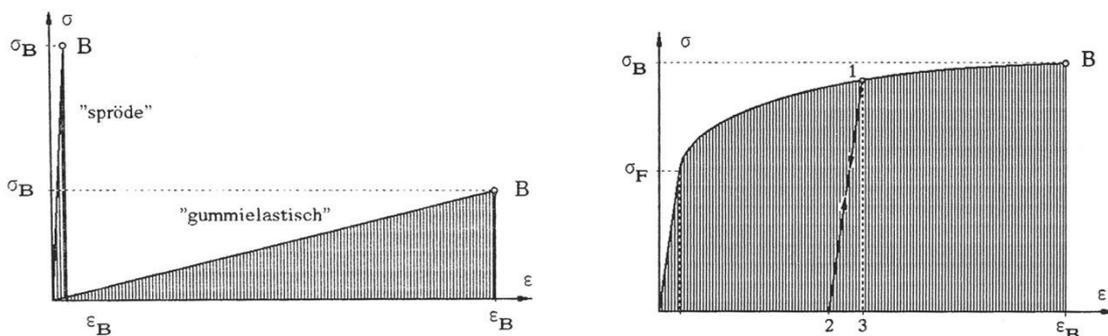


Abbildung 7: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Diagramme; linear-elastisches Materialverhalten (links), elastisch-plastisches Materialverhalten (rechts) [43]

Nur etwa 5 % der Energie, die dem Mahlaggregat zugeführt wird, trägt zur Erhöhung der inneren Energie, z.B. durch eine Steigerung der Versetzungsdichte, und somit zur Zerkleinerung des Mahlguts bei [33, 44]. Bei der Vermahlung von duktilen Materialien wird ein Großteil der eingebrachten Energie für die Deformation der Partikel aufgebraucht. Dabei wird die für die Kaltumformung aufgewendete mechanische Energie in Wärme umgewandelt. In der Gesamtbilanz beträgt die Effizienz eines Mahlprozesses, bei dem plastische Deformationsprozesse zum Tragen kommen, nur 20 bis 50 % im Vergleich zur Mahlung von spröden Materialien [45].

Die Spannung, die im Mahlprozess auf kristalline Feststoffe einwirkt, ist nicht gleichmäßig im Festkörper verteilt, sondern konzentriert sich an Gitterdefekten, wie Poren oder Mikrorissen – es kommt zur Ausbildung von Spannungsintensitäten. Breitet sich ein Riss von submikroskopischen zu mikroskopischen und schließlich makroskopischen Dimensionen aus, kommt es zum Bruch [36, 46–48]. Wenn keine bereits vorhandenen Inhomogenitäten vorliegen, können submikroskopische Risskeime auch durch lokale Gleitvorgänge entstehen, die zu einem Aufstau von Versetzungen führen [36, 48]. Die Art der Rissausbreitung entscheidet über das makroskopische Bruchverhalten. Bei einer instabilen Rissausbreitung wird die zuvor im Festkörper gespeicherte, elastische Formänderungsenergie unter hoher Geschwindigkeit ($> 1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) in Energie zur Bildung von Bruchflächen umgewandelt. Dieser Bruch verläuft ohne eine vorherige makroskopische Veränderung der Form und wird als Spröbruch bezeichnet. Ein Zähbruch entsteht durch eine stabile Rissausbreitung während einer ständigen Energiezufuhr von außen [36]. Damit es zur Ausbreitung eines Risses kommt, muss die in den Körper eingebrachte Verzerrungsenergie mindestens so groß sein wie die aufzubringende Energie zur Schaffung neuer Oberflächen. Nach Griffith [46] ergibt sich die Spannung, unter der sich ein Riss der Länge $2c$ ausbreitet, zu:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot c}} \quad (2.4)$$

σ	Bruchspannung
E	Elastizitätsmodul
γ	Oberflächenenergie des Festkörpers
c	Rissgröße

Dieser Ansatz gilt nur für absolut spröde Stoffe. Wenn es während des Bruchs zu einer plastischen Verformung kommt, wie es bei Metallen der Fall ist, muss die für die Verformung erforderliche Energie zusätzlich aufgebracht werden. Wird anstelle von γ die Größe γ' eingesetzt, worin die Energie der plastischen Verformung berücksichtigt ist, erhöht sich der Energiebetrag auf etwa das 1,5fache [48].

Ein duktiler Bruch (Zähbruch) ist immer mit einer plastischen Verformung verbunden. Im Gegensatz zum Sprödbbruch kündigt sich dieser demnach frühzeitig an. Im Verlauf einer Zugbeanspruchung kommt es bei duktilen Materialien zu einer lokalen Querschnittsverminderung. Diese Erscheinung wird als Einschnürung bezeichnet und ist charakteristisch für diesen Bruch. Im Bereich der Einschnürung bilden sich bei weiterer Belastung zahlreiche Poren aus, die wachsen und sich schließlich zu einem Riss zusammenschließen. Es existieren mehrere Vorstellungen über die Vorgänge, die zur Bildung von Poren führen. Für Metalle wird die Porenbildung durch Verformung an kleinen heterogenen Einschlüssen, wie z.B. Oxide, angenommen. Die Poren können aber auch - ähnlich wie beim Sprödbbruch - durch einen Aufstau von Versetzungen gebildet werden. Durch eine Kaltverformung, wie sie im Mahlprozess auftritt, wird die Versetzungsdichte wesentlich erhöht [48]. Ein Mechanismus, der die Möglichkeit der Vervielfachung der Versetzungen während der Kaltverformung beschreibt, wird als Frank-Read-Quelle bezeichnet und ist in Abbildung 8 am Beispiel einer Stufenversetzung zu sehen. Die Versetzungslinie (a) mit dem Burgers-Vektor b wird an den beiden Punkten A und B festgehalten, z.B. durch Verunreinigungen oder an Schnittpunkten mit anderen Versetzungen. Wirkt nun eine Schubspannung τ im Zuge einer plastischen Verformung auf die Versetzungslinie, wird sich diese ausbauchen, wie in (b) dargestellt. Je höher die Schubspannung, desto stärker die Wölbung. Überschreitet die Spannung einen Grenzwert, wird die Versetzungsschleife instabil und weitet sich wie in (c) und (d) abgebildet aus, bis sie sich schließlich zu einem Versetzungsring wie in (e) zusammenschließt. Dieser Prozess wiederholt sich solange, bis der Widerstand durch die entstandenen und aufgestauten Versetzungsringe gegenüber der Schubspannung zu groß wird – es ist keine plastische Verformung mehr möglich, eine weitere Belastung führt zum Bruch [48].

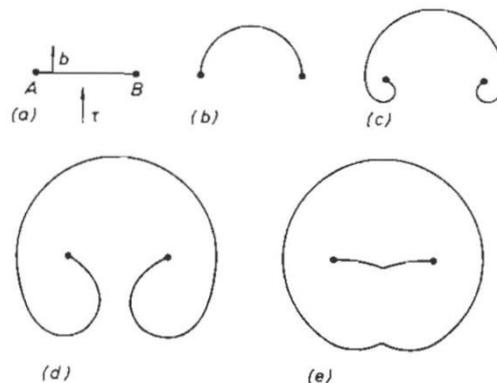


Abbildung 8: Stadien einer Frank-Read-Quelle; Darstellung nach Böhm [48]

Die im Mahlprozess ablaufenden Deformations- und Umlagerungsprozesse duktiler Teilchenkollektive haben Rodriguez et al. [13] am Beispiel der Vermahlung von Aluminiumpulver untersucht. Abbildung 9 zeigt die Stufeneinteilung mit der Rodriguez et al. die Umformung und Aggregatbildung beschreibt. Der Ausgangszustand wird als Stufe 0 bezeichnet. Die Metallpulver liegen als unregelmä-

ßig zerklüftete Partikel vor. In Stufe 1 tritt zunächst eine Deformierung ohne Volumenänderung ein, woraus plättchenförmige Partikel (engl.: flakes) resultieren. Mehrere solcher Flakes richten sich aus und haften über ihre Flächen aneinander. Es tritt eine Kompaktierung ein, bei der jedes dieser plättchenförmigen Partikel nur noch rund 15 % seines Ursprungsvolumens aufweist und eine Kaltverschweißung der Partikel zur Vergrößerung der Korngrößenverteilung (KGV) führt – dies wird als Stufe 2 definiert. Solche aus einzelnen Flakes gebildeten Stapel werden durch die mechanische Belastung im Mahlprozess weiter ausgewalzt, wodurch es zum Zerschneiden von dünnen Extremitäten und zur Anlagerung weiterer Bruchstücke kommt. Durch diese Wechselwirkung zwischen Zerschneiden und Kompaktieren entwickelt sich eine sphärische Gestalt, die Duktilität nimmt mit zunehmender Verformung immer weiter ab. Die Erscheinung solcher kleineren, eher runden Partikel zeichnet Stufe 3 aus, im Vergleich zu Stufe 2 tritt eine Verringerung der Grobfraction ein. Stufe 4 wird von Rodriguez als Beharrungszustand bezeichnet: Die maximale Verdichtung ist erzielt, die einzelnen Schichten sind mittels Lichtmikroskopie nicht mehr voneinander zu unterscheiden [13, 34].

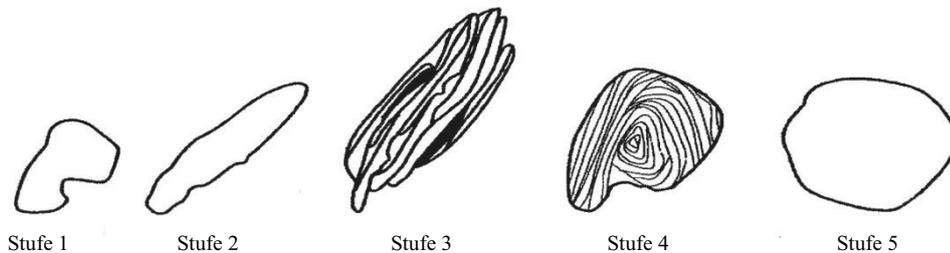


Abbildung 9: Plastische Umformung und Aggregatbildung von Al-Pulver im Mahlprozess; Stufeneinteilung nach Rodriguez et al. [13]

Je nach Anwendungsziel wird dieser Umformungs- und Aggregatbildungsprozess nicht vollständig durchlaufen. Der Prozess kann zum Einen durch die Dauer der Mahlung gesteuert werden. Diese ist relativ kurz, wenn die Metallpartikel nur plättchenförmig ausgewalzt werden sollen (engl.: flaking), wie es zur Herstellung von Metall-Effektlacken der Fall ist. Ist eine starke Zerkleinerung gewünscht, kann die eintretende Aggregatbildung hinderlich für die Mahlwirkung sein. Dazu werden organische Hilfsmittel eingesetzt, welche im Pulvermetallurgie-Sektor als Prozesshilfsmittel (engl.: Process control Agents, kurz: PCAs) bezeichnet werden. Organische Additive können dabei den Zerkleinerungsprozess im Wesentlichen auf zwei Arten unterstützen: Zum Einen kann die Adsorption materialspezifischer Substanzen zur Reduzierung der Grenzflächenenergie beitragen, was die Rissausbreitung fördert und somit den Bruchvorgang unterstützt. Dieses Wirkprinzip wird als Rehbinder-Effekt bezeichnet [45, 49]. Auch weniger grenzflächenaktive Zusätze können die Zerkleinerungsrate fördern, wenn die Adsorptionsschicht dispergierend wirkt und dadurch ein Kaltverschweißen der Metallpartikel untereinander vermieden wird [38, 50].

Bei der Zerkleinerung keramischer Partikel ist eine adsorptionsbedingte Festigkeitsverminderung im Sinne des Rehbindereffekts nicht ausschlaggebend. Die hohe Rissausbreitungsgeschwindigkeit beim Sprödruch übersteigt die Spreitgeschwindigkeit² des flüssigen Mediums [36, 49]. Unterschiedliche Stabilitätsbedingungen der Mahlsuspension wirken sich ausschließlich auf den Agglomerationsgrad der Primärpartikel und somit auf das rheologische Verhalten aus, die Zerkleinerung selbst wird jedoch nicht beeinflusst, wie Mende et al. mit TEM-Aufnahmen belegen konnten [42].

Metallpulver werden meist in einem Trockenmahlprozess verarbeitet. Daher werden organische Prozesshilfsmittel wie Additive oder Lösungsmittel oft nur in niedrigen Konzentrationen eingesetzt [14, 34]. Arias [38, 50] untersuchte, wie sich die chemischen Eigenschaften unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Mahlung von Metallen im Nassmahlprozess auswirken. Obwohl Kohlenwasserstoffe unter atmosphärischen Bedingungen gegenüber Metallen sehr träge sind, konnten während des Mahlprozesses in einer Kugelmühle Reaktionen mit Chrom beobachtet werden. Als Grund für diese Reaktivität führt Arias an, dass die während des Mahlprozesses geschaffenen reaktiven Metallzentren dem direkten Angriff durch die Mahlflüssigkeiten ausgesetzt sind. Die hohe Verformungsenergie, die während der Kaltverformung auf die Pulverpartikel einwirkt, begünstigt eine chemische Reaktion, da sie den Austausch der freien Energie fördert. Weiter wird die Reaktion durch hohe lokale Hitzeeinwirkungen begünstigt, die während des Aufprallmoments der Mahlkörper auf die Partikel entstehen. Zu mechanisch initiierten chemischen Reaktionen wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen [44, 51]. Laut der Hot-Spot Theorie von Bowden et al. [52, 53] können während eines Reibungsvorgangs zwischen Partikeln auf einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ Temperaturen von mehr als 1000 K für die Dauer von etwa 10^{-4} - 10^{-3} Sekunden auftreten. Im Magma-Plasma Modell nehmen Thiessen et al. [54] sogar lokale Temperaturen von mehr als 10 000 K an. Die Tatsache, dass Molekülfragmente wie Methan, Wasserstoff und sogar kolloidaler Kohlenstoff als Reaktionsprodukte detektiert wurden, lassen darauf schließen, dass pyrolytische Reaktionen oder Krackreaktionen während des Mahlprozesses auftreten. Bei der Vermahlung in Aceton reagiert dieses teilweise zu Diacetonalkohol. Weiter bilden sich durch Substitutionsreaktionen Chrom- und Nickel-Acetate aus. Bei der Mahlung in Alkohol (Ethanol und Methanol) wird die Bildung organometallischer Verbindungen - wie Alkoholate oder Alkoxide - vermutet, wohingegen bei der Mahlung von Chrom in Butanal große Anteile an Aldehyden und Wasser als Reaktionsprodukte bestimmt werden. Zudem wurde die Bildung von freien Radikalen in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet (auch in *n*-Heptan), die entweder miteinander oder mit neutralen Molekülen reagieren. Aufgrund dieser Beobachtungen schlussfolgert Arias, dass eine hochenergetische Mahlung – unabhängig vom Mahlmedium – immer zu verunreinigtem Pulver führt. Das Mahlmedium kann dabei so gewählt werden, dass die Art der Kontamination tolerierbar oder für den Folgeprozess wenig

² Spreitung: Ausbreitung und flächige Verteilung von Flüssigkeiten auf Oberflächen

schädlich ist. Hinsichtlich dessen stellt Arias als Faustregel auf: je größer die Oberfläche, desto stärker die Kontamination. In *n*-Heptan wurde dennoch die geringste Kontamination der Pulver beobachtet [50]. Es wurden ferner Reaktionen von organischen Mahlflüssigkeiten mit Al₂O₃ und anderen Metalloxiden festgestellt [55]. Da diese Adsorptionsprozesse bei der Sprödzerkleinerung keine Rolle spielen, sind sie eher für Folgeprozesse und Anwendungen relevant, wie z.B. für Katalysatoren [56] oder für die Herstellung von Verbundmaterialien aus anorganischen Oberflächen und organischen Polymeren [57].

2.2.3 Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen für Reaktionssynthesen

Allgemein kann ein Mischmahlprozess von Metall und Keramik als ein Festphasenmischen oder ein unvollständiges mechanisches Legieren (bei dem die Partikel nicht kaltverschweißen) bezeichnet werden. Für reaktive oder teilreaktive Werkstoffsyntheseprozesse - wie s-MAC oder RBAO - ist die Qualität der Ausgangspulvermischungen ausschlaggebend. In den letzten Jahren wurde daher der Aufbereitung entsprechender Pulvermischungen im Nassmahlprozess in einigen Arbeiten besondere Aufmerksamkeit geschenkt [7, 8, 10, 28].

Röger [8] beschreibt den Mechanismus der mechanischen Umformung der Partikel im Metall-Keramik-Mischmahlprozess durch Abbildung 10. Während die mechanische Beanspruchung eine Verformung der plastischen Metallpartikel zu Plättchen bewirkt, zerbrechen die spröden Partikel in kleinere Bruchstücke. Im Laufe des Mahlprozesses werden die spröden Partikel mechanisch in die duktilen Partikel eingearbeitet, es kommt zu einem Teilchenverbund. Dieser Mechanismus gleicht in den Grundzügen dem der plastischen Umformung bei der Vermahlung von reinem Aluminiumpulver, wie er in Abbildung 9 durch Rodriguez et al. [13] beschrieben wird. Im Mahlprozess zur Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen können die eingesetzten Oxidphasen zusätzlich zur Versprödung beitragen, in dem die feinkörnigen Oxide in die Metallpartikel eingehämmert werden. Es werden Defekte verursacht, an denen sich Versetzungen aufstauen, wodurch die plastische Verformbarkeit gehemmt wird. Im Sinne des Frank-Read-Mechanismus kommt es zu einer Versprödung duktiler Partikel.

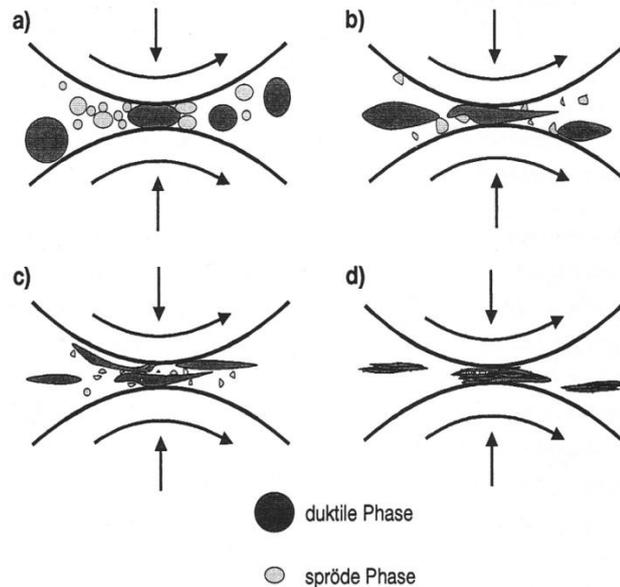


Abbildung 10: Mechanismus des Legierungsprozesses einer metallischen und einer keramischen Phase nach Röger [8]

Bei diesem komplexen Mahlvorgang wurden von Holz [7] und Röger [8] die Auswirkungen der Mahlparameter auf die Pulverqualität und somit auf den nachfolgenden Reaktionsprozess betrachtet. Vorrangig wurde dabei von Holz die Änderung der spezifischen Oberfläche, der Partikelgröße und die Phasenentwicklung während des Mahlprozesses untersucht. Es konnte gezeigt werden [7], dass während des Mahlprozesses eine intensive Reaktion der Al-Oberfläche stattfindet, wodurch sich Phasen aus amorphem Al_2O_3 und Böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) ausbilden. Dabei entsteht amorphes Al_2O_3 vorrangig mit Sauerstoff, der aus der umgebenden Atmosphäre oder im Lösungsmittel (hier Aceton und Ethanol) gelöst vorliegt. Hydroxide werden in Gegenwart von Wasser gebildet, welches ebenfalls im Lösungsmittel gelöst oder als Feuchtigkeit der Umgebungsluft vorliegen kann. Diese Reaktion wird von Holz mit der Partikelumformung und -zerkleinerung in Zusammenhang gebracht: Je größer die Oberfläche ist, desto höher ist der Anteil an oxidiertem Aluminium. Die Partikelumformung wird modellhaft als Reduzierung der Länge (Partikelzerkleinerung) und Änderung des Aspektverhältnisses (Auswalzen) beschrieben. Ein kritischer Partikelradius ist ausschlaggebend für eine homogene Ausbildung des Sintergefüges nach dem Reaktionsprozess [30]. Für die erfolgreiche Reaktionssynthese macht Holz bei gleichbleibendem Energieeintrag vorrangig die Mahldauer und die damit zusammenhängende homogene Struktur der Pulvermischung verantwortlich. Jedoch wird auch darauf hingewiesen, dass eine übermäßige Hydroxidbildung während des Mahlprozesses, aufgrund der Zersetzung der Hydroxide im späteren Reaktionsprozess zu einem geringeren Reaktionsgrad führt. Holz erwähnt aber auch, dass eine höhere Voroxidation zu feineren Partikel führt und infolgedessen der RBAO-Mechanismus durch ausgeprägte Oxidschichten unterstützt wird [30].

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die verwendeten Mahlflüssigkeiten bei der Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen für Reaktionssynthesen dargestellt. Claussen et al. [5] bereiteten für die Herstellung von reaktionsgebundenem Al_2O_3 erstmals 1989 Al- Al_2O_3 -haltige Pulvermischungen im Nassmahlprozess auf. Dabei wurde auch die Verwendungsmöglichkeit von destilliertem Wasser als Mahlflüssigkeit untersucht. Allerdings führte dies während des Mahlprozesses zu einer großen Reaktion mit der metallischen Pulverkomponente, was die Reaktionssynthese beeinträchtigte. Er zog daher die Verwendung von Aceton oder Isopropanol vor. Da Aceton gegenüber Isopropanol eine geringere Wasserlöslichkeit zeigte, wurde dies in den darauf folgenden Arbeiten bevorzugt für die Herstellung entsprechender Pulvermischungen eingesetzt.

Röger [8] betrachtet den Wassergehalt in Ethanol und stellt fest, dass dieser während der Mahlung und auch während der Lagerung der Mahlsuspension sinkt. Dies wird mit der Oxidationsreaktion der Al-Partikel begründet und spiegelt sich in thermogravimetrischen Untersuchungen wider. So steigt der unterhalb der Schmelztemperatur oxidierende Aluminiumanteil an, während der Anteil der zweiten Oxidationsstufe sinkt. Dies bestätigt die Aussage von Holz [7], dass eine Voroxidation zu feineren Partikeln führt und dies durch stärker ausgebildete Oxidschichten den Reaktionsprozess fördert. Röger [8] untersucht die Reaktionen zwischen Mahlflüssigkeiten und den Precursormischungen genauer und definiert die beiden Hauptreaktionen:

1. Oxidation mit gelöstem Sauerstoff
2. Hydrolyse mit in der Mahlflüssigkeit enthaltenem Wasser

Beide Reaktionen bewirken eine Abnahme des Metallgehaltes, parallel dazu kann eine Abnahme des Wassergehaltes der Mahlsuspensionen beobachtet werden. Hinsichtlich der genannten Reaktionen differenziert Röger [8] nicht weiter zwischen den verwendeten Lösungsmitteln Ethanol und Aceton. Die Arbeit von Schicker et al. [9] bezieht sich auf die Untersuchung bei der Mahlung von Fe/Al/ Al_2O_3 -Pulvermischungen in Aceton. Es wird nach Abgleich mit den Untersuchungen zur Ausbildung von Oxidoberflächen auf Aluminium von Hart et al. [61] beobachtet, dass sich in Aceton vergleichbare Oberflächenschichten wie in Wasser oder Luft ausbilden. Es wird zudem erwähnt, dass eine Hydrolyse während der Mahlung durch die angebondenen OH-Gruppen eine weitere Physisorption von Wasser bewirkt. In diesem Zusammenhang wird am Beispiel von Eisen auf die Möglichkeit der Ausbildung von Gel-Strukturen in der Mahlsuspension hingewiesen [9].

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Mahlflüssigkeiten zur Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen für Reaktionssynthesen [5, 7–10, 28, 29, 58–60]

	Pulver-system	Verwendete Mahlflüssigkeiten					
		Aceton	Iso-propanol	H ₂ O (dest.)	Mineral spirits (2% Stearins.)	Ethanol	Cyclo-hexan
Claussen et al. 1989	Al-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	x	x	x			
Wu et al. 1991		x					
Wu et al. 1993		x					
Holz 1994		x					
Watson et al. 1998		x			x	x	
Röger 1998						x	
Essl et al. 1999		x				x	x
Schicker 1999		Fe-Al-Al ₂ O ₃	x				
Suvaci 2000	Al-Al ₂ O ₃		x				

Aus sicherheitstechnischen Gründen suchten Watson et al. 1998 [10] eine Alternative für Aceton und stellten eine vergleichende Untersuchung von Mineral Spirit und Ethanol an. Sie stellten erstmals einen Zusammenhang zwischen der Polarität der Lösungsmittel und deren Mahlwirkung fest. In Mineral Spirits wurde die beste Mahlwirkung erzielt, was über die *Milling-Rate-Konstante* beschrieben wurde, die in Abhängigkeit von der Aufgabe- und der Endkorngröße nach dem Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung errechnet wurde. Weiter wird festgestellt, dass durch die Mahlung in Mineral Spirits zwar zu Beginn eine stärkere Zerkleinerungsrate erzielt wird, dann jedoch Agglomerationen einen starken Anstieg der Viskosität bewirken. Durch die erhöhte Viskosität verlangsamt sich die Kollisionskraft der Mahlperlen, die Zerkleinerungsrate nimmt ab. Daher empfehlen Watson et al. die Mahlsuspension durch die Zugabe von Stearinsäure zu stabilisieren und so einem Viskositätsanstieg der Suspension während der Mahlung vorzubeugen - auch wenn durch die Zugabe von Stearinsäure die

Mahleffizienz leicht verringert wird. Eine Erklärung für die reduzierte Mahlwirkung durch den Einsatz von Stearinsäure wird nicht gegeben. Alternativ wird angeregt, durch einen geringeren Feststoffgehalt eine zu starke Agglomeration während der Mahlung zu vermeiden. Ebenso kann die unterschiedliche Mahlwirkung nicht eindeutig begründet werden. Es wurde keine Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf die *as-fired*-Festigkeit oder die Mikrostruktur festgestellt, wohl aber auf das Reaktionsverhalten und die Schwindung [10]. Eine weitere Versuchsreihe zur Betrachtung der Mahlwirkung in verschiedenen Lösungsmitteln wurde 1999 von Essl et al. [28] unter Verwendung von Aceton, Ethanol und Cyclohexan durchgeführt. Im Gegensatz zu vorangegangenen Arbeiten wird hier der Zusammenhang zwischen Polarität des Lösungsmittels und der Partikelform der gemahlten Pulvermischungen diskutiert.

2.3 Partikuläre Systeme

Die makroskopischen Eigenschaften partikulärer Systeme werden durch die mikroskopischen Wechselwirkungen ihrer dispersen Bestandteile untereinander und mit dem sie umgebenden Dispersionsmedium bestimmt. Werden Feststoffpartikel in einer flüssigen Phase dispergiert, wird dies als Suspension oder auch als Sol bezeichnet. Die grundlegenden Aspekte des Dispergierens von Pulvern in Flüssigkeiten wurden von Parfitt [62] zusammengetragen. Dabei wird der Dispergierprozess in mehreren Stufen dargestellt:

- (a) Einbringen des Pulvers in die Flüssigkeit
- (b) Benetzung der Partikel
- (c) Aufbrechen von Partikelclustern (Agglomeraten)
- (d) Stabilisierung der Partikel gegenüber einer Reagglomeration, auch Flockulation genannt

Die Dispergierbarkeit eines Systems wird durch die massebezogene Energiemenge definiert, die aufgebracht werden muss, um die ersten drei Stufen zu bewältigen. Für diese Energie stehen zwei Quellen zur Verfügung: zum Einen die mechanische Energie, die durch den Mahlprozess zugeführt wird und zum Anderen die chemische Energie, die durch Grenzflächeneffekte bestimmt wird und von den Eigenschaften der Materialien abhängt. Durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Stoffen kann der chemische Energieeintrag dazu genutzt werden, den Bedarf an mechanischer Energie zu reduzieren, um einen effizienten Dispergierprozess zu erzielen [36, 63, 64]. Bevor die einzelnen Prozessparameter optimal aufeinander abgestimmt werden können, muss zunächst der Einfluss der verschiedenen Flüssigkeiten auf das Agglomerationsverhalten im Mahlprozess beurteilt werden, worauf das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gerichtet ist.

Die Benetzung der Partikel und das Aufbrechen der Agglomerate hängen maßgeblich von der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Feststoff ab, worauf die molekulare Struktur des Fluids und die Oberflächenstruktur des Feststoffs einwirken. Die Oberfläche von oxidischen Pulvern ist bei Raumtemperatur immer hydratisiert [65]. Dies gilt auch für metallische Partikel, die stets mit einer nativen Oxidschicht bedeckt sind [57, 61]. Bolger hat dazu ein Strukturmodell vorgeschlagen, welches die Anordnung der Hydroxidgruppen auf der Oberflächenoxidschicht nach Abbildung 11 beschreibt [66]. Die Beschaffenheit und Konzentration der OH-Gruppen auf der Metalloxydoberfläche hängt vom Kristallgitter-Typ und von den Kationen des Oxids ab.

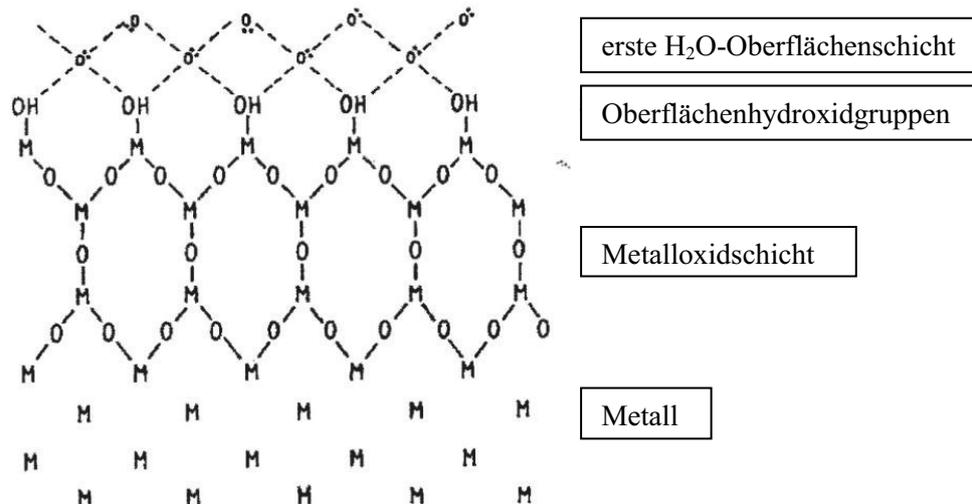


Abbildung 11: Strukturmodell einer Metalloxidschicht nach Bolger [66]

Betrachtet man die mit polarisierten Hydroxid-Gruppen belegte Oberfläche der zu dispergierenden Partikel, ist leicht nachzuvollziehen, dass die Wechselwirkung zwischen Partikel und umgebendem Medium auf den polaren Eigenschaften der Stoffe basiert. Ausschlaggebend ist hier unter anderem die Wasserstoffbrückenbindung. Dabei spielen nicht nur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Fluid und Feststoff eine Rolle, sondern auch die Bindungen, die die Lösungsmittelmoleküle untereinander aufbauen [64, 67]. Boyd und Harkins dokumentierten bereits 1942, dass die Wechselwirkung einer Flüssigkeit mit einer polaren Festkörperoberfläche mit der Polarität der Flüssigkeit abnimmt - wie auch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Flüssigkeits-Molekülen [68]. Im folgenden Abschnitt sollen die Theorien der unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte in dispersen Systemen näher betrachtet werden.

2.3.1 Wechselwirkungen in Suspensionen

Die Wasserstoffbrückenbindung beruht auf der Anziehung zwischen permanenten Dipolen, im Besonderen zwischen Molekülen mit stark polarisierbaren Wasserstoff-Atomen. Aufgrund ihrer Stärke nimmt die Wasserstoffbrückenbindung gegenüber den Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Sonderstellung ein. Während Wasserstoffbrücken nur in polaren Medien in Erscheinung treten, existieren Van-der-Waals-Wechselwirkungen auch in Systemen mit fluktuierenden Dipolen. Obwohl diese zwischenmolekularen Kräfte - auch Nebervalenzbindungen genannt - im Vergleich zu Hauptvalenzbindungen recht schwach sind, wirken sie sich stark auf das Verhalten der Feststoffpartikel in flüssigen Medien aus. Befinden sich zwei Partikel von ähnlicher Beschaffenheit in einem flüssigen Medium, so agieren die zwischenmolekularen Kräfte immer anziehend. Näher betrachtet können sich Van-der-Waals-Kräfte aus unterschiedlichen Wechselwirkungsprinzipien zusammensetzen [69, 70]:

- Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen (Dipol-Dipol),
- Debye-Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Dipol-induzierter Dipol)
- London'sche Dispersionswechselwirkung (London-Kräfte) zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (induzierter Dipol-induzierter Dipol)

Liegen in einem System keine permanenten Dipole vor, so entfallen die Wechselwirkungen nach Keesom und Debye, die auftretenden Van-der-Waals-Kräfte basieren also ausschließlich auf der London'schen Wechselwirkung. Daher werden die London-Kräfte oft lediglich als Van-der-Waals-Kräfte oder auch als Dispersionskräfte bezeichnet. In der mikroskopischen Theorie beschreibt Hamaker 1937 die Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln durch das Aufsummieren der molekularen, London'schen Kräfte in Abhängigkeit der Partikelform. Danach wachsen die anziehenden Kräfte zwischen zwei Partikeln mit der Kontaktfläche. Gemäß Hamaker kann das Van-der-Waals-Potential V_A zwischen zwei Partikeln mit geringem Abstand folgendermaßen dargestellt werden [71]:

$$V_A = - \frac{(A \cdot r_s)}{(12 \cdot D^2)} \quad (2.5)$$

V_A	Potential der Anziehungskraft (Van-der-Waals-Potential)
A	Hamaker-Konstante
r_s	Partikelradius (basierend auf sphärischer Form)
D	Distanz zwischen zwei Partikeln

Die Hamaker-Konstante A ergibt sich aus Polarisierbarkeit, Zusammensetzung und Struktur der Partikel bzw. des Lösungsmittels. Für die Anziehung zwischen zwei Partikeln 1 in einem Medium 2 ergibt sich die systemcharakteristische Konstante $A_{1(2)}$ wie folgt [72]:

$$A_{1(2)} \sim (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2 \quad (2.6)$$

$A_{1(2)}$	Systemcharakteristische Hamaker-Konstante
A_1	Hamaker-Konstante der Partikel
A_2	Hamaker-Konstante des umgebenden Mediums

$A_{1(2)}$ ist umso größer, je unterschiedlicher die Polaritäten der Flüssigkeit und der Partikel sind. Da metalloxidische Partikel polare Oberflächen besitzen, ist die systemcharakteristische Hamaker-Konstante für solche Feststoffe in unpolaren Medien höher als in polaren Medien. Demnach ist die Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Partikeln größer. Ein geladenes Partikel wird also auch von einem neutralen Material angezogen, wenn dieses eine höhere Dielektrizitätszahl aufweist als das umgebende Medium. Bei gegebener Hamaker-Konstante steigt die Van-der-Waals-Anziehung V_A mit der Partikelgröße [62, 63, 73, 74]. Bewegen sich die Partikel durch thermische Strömungen aufeinander zu

(Brown'sche Molekularbewegung), berühren sich die Partikel. Sofern keine abstoßenden Kräfte vorliegen, kommt es zur Agglomeration.

Abstoßende Kräfte basieren im Wesentlichen auf sterischen oder auf elektrostatischen Prinzipien. Im polaren Medium Wasser entstehen elektrostatische Ladungen durch Dissoziation ionisierbarer Bestandteile der Flüssigkeit oder der Solvation der Ionen in der Flüssigkeit. Als Solvation wird die energetische und räumliche Wechselwirkung bezeichnet, bei der das gelöste Teilchen von einer Hülle mehr oder weniger fest gebundener Solvensmoleküle umgeben ist. Dieser Effekt ist bei Ionen besonders stark ausgeprägt [75, 76]. Nur Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl können starke elektrostatische Anziehungen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen so vermindern, dass getrennte Ionen entstehen (Dissoziation). Im Allgemeinen gibt es in Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl $< 10 - 15$ praktisch keine freien Ionen [75, 77]. Je nach Oberflächenbeschaffenheit der Partikel werden die solvatisierten Anionen oder Kationen adsorbiert – sie bilden die sogenannten Gegenionen. Diese verbleiben aus energetischen Gründen in Lösung und bilden eine diffuse Schicht entgegengesetzter Ladung. Die geladene Partikeloberfläche und die diffuse Schicht entgegengesetzter Ladung bilden zusammen eine elektrische Doppelschicht aus. Dies führt zur Ausbildung eines elektrischen Potentials, dessen Stärke exponentiell mit der Entfernung zum Partikel abnimmt. Auf diese Weise herrschen Coloumb'sche Kräfte zwischen den Partikeln, die eine Abstoßung bewirken können. Die wohl bekannteste Theorie zur Wechselwirkung zwischen London-Van-der-Waals-Anziehung und Coloumb'schen Kräften in polaren Systemen (Prinzip der elektrostatischen Stabilisierung) stammt von Derjaguin und Landau [78] und wurde von Vervey und Overbeek [79] weiterentwickelt - die DLVO-Theorie. Danach ist die Kraft zwischen zwei sphärischen Partikeln durch die Summe der Coloumb'schen Kraft und der Van-der-Waals-Wechselwirkung definiert. Für zwei sphärische Partikel ist das Potential der Abstoßungskraft nach der Derjaguin-Gleichung gegeben durch [62]:

$$V_R = \frac{1}{2} \varepsilon \cdot r_s \cdot \psi_0^2 \cdot \ln [1 + \exp(-\kappa \cdot D)] \quad (2.7)$$

V_R	Potential der repulsiven Kraft
r_s	Partikelradius (basierend auf sphärischer Form)
ε	Dielektrizitätszahl
κ	Debye-Konstante (Reziproke der elektrischen Doppelschicht-Dicke)
ψ_0	Elektrisches Potential der Partikeloberfläche
D	Distanz zwischen zwei Partikeln

Abstoßende Kräfte können auch strukturbedingt entstehen. So führen auf der Partikeloberfläche adsorbierte Moleküle – mit einer ausreichenden Reichweite und Schichtdicke – zu einer sterischen Barriere zwischen den Partikeln, die eine Annäherung verhindert. Grundvoraussetzung für eine wirksame sterische Abstoßung ist eine starke Anbindung der Moleküle auf der Partikeloberfläche und ein ausrei-

chend langer Molekülrest, der sich weit in das umgebende Medium erstreckt und eine Annäherung der Partikel auf 10 bis 20 nm begrenzt [73].

In einer stabilen Suspension ist die Abstoßungskraft V_R , die durch die Doppelschicht (siehe Gleichung (2.7)) oder durch sterische Barrieren erzeugt wird, größer als der Betrag der Van-der-Waals-Anziehungskräfte V_A (siehe Gleichung (2.5)). Die potentielle Energie eines kolloidalen Systems ergibt sich aus der Potentialüberlagerung der Wechselwirkungen, wie sie exemplarisch in Abbildung 12 gezeigt ist. Die Potentiale der Anziehung V_A und der Abstoßungskräfte (in diesem Beispiel sterisch) V_S überlagern sich zum Gesamtpotential V_T . Bei einem ausreichend großen Potential V_T liegen die Partikel deflockuliert vor. Die Oberflächenpotentiale nehmen exponentiell mit der Entfernung der Teilchen ab. Wenn keine andere Kraft existiert, hindert die Energiebarriere, die aus der Abstoßungskraft resultiert, die Agglomeration der Partikel. Kollidieren die Partikel aber mit einer kinetischen Energie, die ausreichend groß ist, um die Energiebarriere zu überwinden (Stoß- und Scherkräfte im Mahlprozess), so bewirken die anziehenden Kräfte ein starkes Aneinanderhaften der Partikel [69].

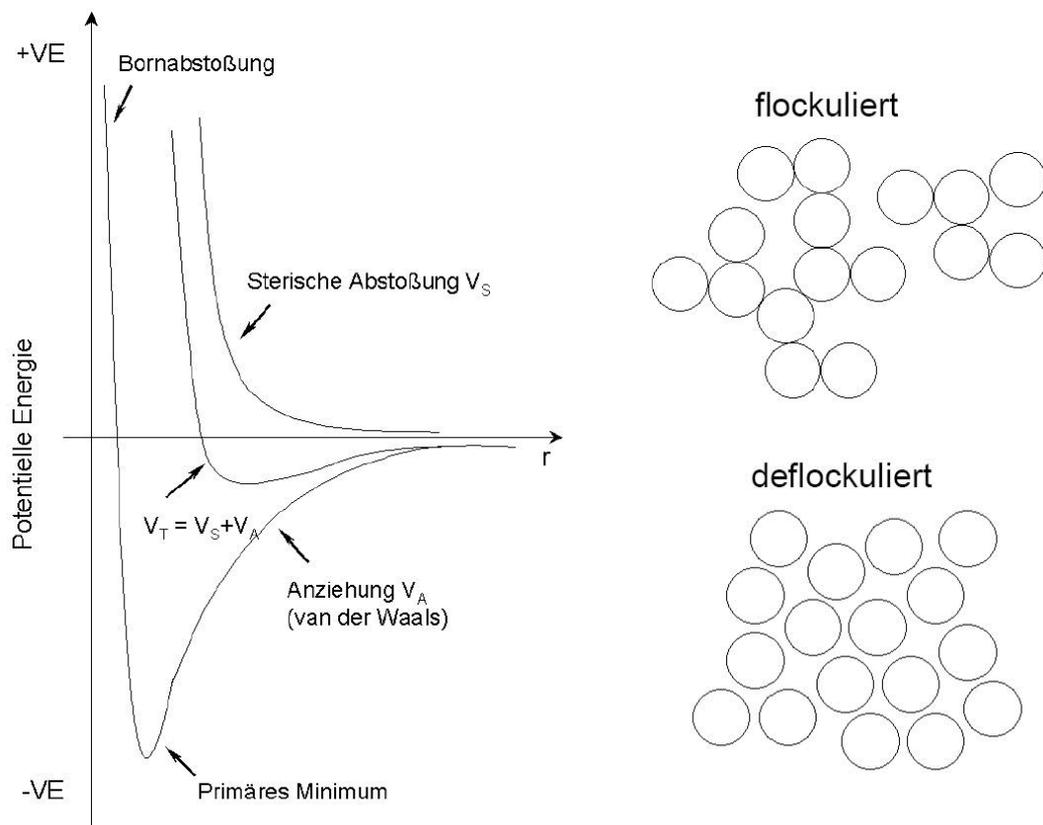


Abbildung 12: Potentialüberlagerung der Wechselwirkung in unpolaren Flüssigkeiten (nach Cheng [74] und (rechts oben: flockulierter Zustand, rechts unten: deflockulierter Zustand (Dispersion)) [80])

In wässrigen Systemen kann durch Erhöhung der Ionenkonzentration das Potential der Doppelschicht und somit V_R erhöht werden. Das messbare Oberflächenpotential, das durch Ausbildung einer diffusen Schicht zu Stande kommt, wird als Zetapotential ζ oder Oberflächenpotential ψ_0 bezeichnet. Da der Dissoziationsmechanismus von Wasser in H^+ und OH^- -Ionen gut verstanden ist, wird ζ in wässrigen Systemen in Abhängigkeit des pH -Werts dargestellt. Diese Betrachtung ist in nicht wässrigen Systemen nur bedingt möglich, da zum Einen überhaupt nur polare Moleküle zu einer ionischen Dissoziation in der Lage sind und zum Anderen deren Dissoziationsmechanismen nur unzureichend bekannt sind. Dies erschwert auch die messtechnische Erfassung eines pH -Wertes [81]. Generell gilt bei einem Zetapotential zwischen +30 und -30 mV die ionische Abstoßungskraft als so gering, dass wenn die Partikel durch thermische Strömungen (Brown'sche Molekularbewegung) zueinander getrieben werden, eine Anhaftung und somit eine Agglomeration wahrscheinlich wird [69, 82].

In Medien mit einer mittleren Dielektrizitätszahl (wie Alkohole, Ketone etc.) kann dennoch eine elektrostatische Stabilisierung ähnlich wie in wässrigen Systemen stattfinden, jedoch sind die Ionenkonzentrationen um einige Größenordnungen niedriger [62]. Hinzu kommt, dass die Coloumb'sche Anziehungskraft, die die Ansammlung von Ionen an der Teilchenoberfläche bewirkt und somit zur Bildung einer diffusen Doppelschicht führt, in Medien mit geringeren Dielektrizitätszahlen aufgrund des schwachen elektrischen Feldes wesentlich reduziert ist. Nach Gleichung (2.7) hängt das elektrostatische Potential - neben dem Partikelradius - von dem Produkt aus Dielektrizitätszahl und dem Quadrat des Oberflächenpotentials ab. Demnach muss beispielsweise in einem Keton mit einer Dielektrizitätszahl ϵ von 20 ein doppelt so hohes Oberflächenpotential aufgebracht werden als in Wasser ($\epsilon = 80$), um die gleiche Abstoßungskraft zu erhalten. Obwohl die Wirksamkeit elektrostatischer Abstoßungskräfte in nicht wässrigen Medien sehr gering ist, sind sie dennoch vorhanden, wie in jüngster Zeit durch direkte Messungen nachgewiesen werden konnte [83–85], wobei die Anordnung der Ionen vermutlich weniger vom Dissoziationsvermögen des Mediums abhängt als vielmehr von sauren und basischen Grenzflächeneffekten [73]. Dabei neigen besonders Oberflächen-Hydroxidgruppen zu ausgeprägten Donor-Akzeptor Eigenschaften, die die Grenzflächenreaktionen bestimmen [86].

Geringe Anteile von Wasser haben einen grundlegenden Einfluss auf das Dispergierverhalten von hydrophilen Partikeln in nicht wässrigen Medien [63, 64, 83, 87, 88]. Parfitt und Peacock [63] beobachteten einen Einfluss von Wasser auf die Oberflächenladung von Partikeln. Parish et al. [64] konnte im Rahmen von Sedimentationsversuchen feststellen, dass Wasser einen größeren Einfluss auf die Dispergierbarkeit von polaren Pulvern in Kohlenwasserstoffen hat, als es in Ketonen oder Estern der Fall ist. Beim Dispergieren in Alkoholen schien der Effekt am geringsten zu sein. Diese Tatsache wird mit der Neigung der Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung gebracht.

Neben den molekularen und elektrochemischen Einflüssen, weisen andere auf einen ausgeprägten physikalischen Effekt hin, den Wasser in unpolaren Lösungsmitteln mit sich bringt - den Kapillareffekt [83, 87, 88]. Dahingehend muss innerhalb der nicht wässrigen Lösungsmittel zwischen polaren und unpolaren differenziert werden, infolgedessen hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser. Es wird unterschieden zwischen dispersen Systemen, in denen die Partikel in einer kontinuierlichen flüssigen Phase vorliegen, und partikulären Systemen, in denen es zur Ausbildung diskreter Flüssigkeitsbrücken kommt. Letztere werden ausnahmslos durch Kapillarkräfte bestimmt [89]. Meist beziehen sich die Betrachtungen der Kapillarkräfte aufgrund der verfahrenstechnischen Bedeutung auf Pulverhaufwerke mit Restfeuchte, also auf Haftkräfte in gasförmiger Umgebung [69, 90, 91]. Die Existenz von Kapillarkräften zwischen Partikeln in flüssiger Umgebung konnte in mehreren Arbeiten nachgewiesen werden [83, 87, 88]. Zum Vergleich ist eine Übersicht der Wirkung verschiedener Bindungsmechanismen auf die Agglomeratfestigkeit in Abhängigkeit der Partikelgröße in Abbildung 13 dargestellt.

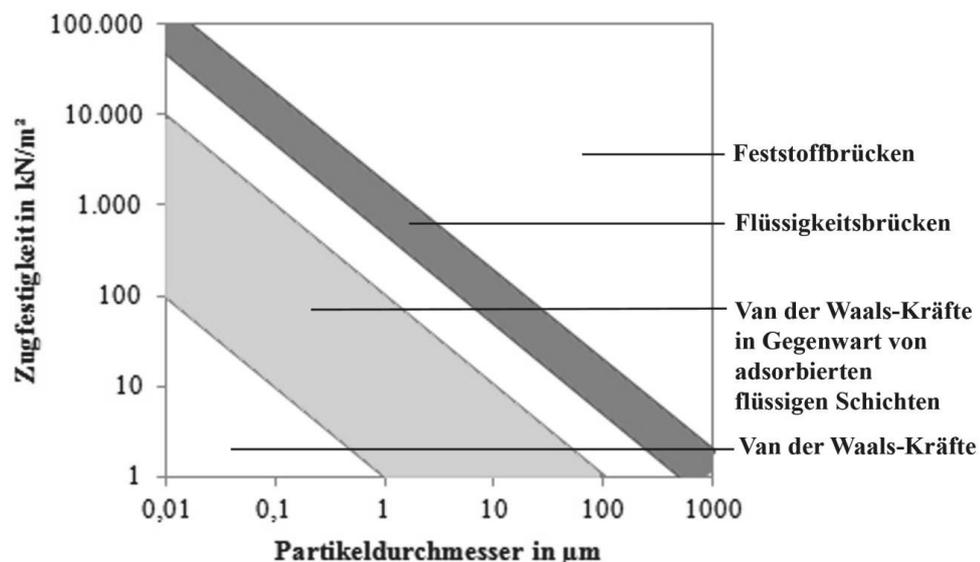


Abbildung 13: Theoretische Zugfestigkeiten von Agglomeraten mit unterschiedlichen Bindungsmechanismen nach Rumpf [92]

Feststoffbrücken stellen die stärkste Verbindung zwischen zwei oder mehreren Partikel dar, Van-der-Waals-Kräfte die schwächste. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden durch adsorbierte flüssige Schichten (wie z.B. Solvathüllen³) begünstigt, es kommt zu höheren Agglomeratfestigkeiten.

³ Solvathüllen: Lösungsmittel-Moleküle, die sich in relativer Ordnung um Ionen oder heterogeladene Stoffe gruppieren. Im Falle von Wasser wird unterschieden zwischen primärer Hydratation (starre Schicht) und sekundärer Hydratation (Schicht mit höherer Beweglichkeit) [76]

Treten jedoch Flüssigkeitsbrücken auf, übersteigen diese die Haftkräfte, die aus Van-der-Waals-Wechselwirkungen resultieren und bewirken bis zu zehnfach höhere Festigkeiten im Teilchenverbund [92].

2.3.2 Bewertung von Suspensionen

Zur Beurteilung des Dispersionsgrades und des Zustands der Suspension geben das Sedimentationsverhalten und das rheologische Verhalten Aufschluss. Die Viskosität oder der Fließwiderstand einer Suspension hängt von der Feststoffkonzentration, der Partikelgröße und den interpartikulären Wechselwirkungen der darin enthaltenen Partikel ab. Die dynamische Viskosität beschreibt das Verhältnis von Scherspannung zu Schergeschwindigkeit nach Formel (2.8). Die Schergeschwindigkeit oder auch Scherrate gibt dabei an, wie schnell die Partikel aneinander geschert werden, während die Scherspannung den entgegengesetzten Widerstand anzeigt.

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (2.8)$$

η	Dynamische Viskosität
τ	Scherspannung
D	Schergeschwindigkeit

In einer idealen Newton'schen Flüssigkeit ist die Scherspannung proportional zur Scherrate, ein Fließen setzt selbst bei kleinsten Scherbelastungen ein. Bei einem plastischen Verhalten ist ein bestimmtes Minimum an Scherbeanspruchung zur Überwindung der Fließgrenze erforderlich. Dieses Verhalten wurde von Bingham durch den Widerstand einer flockulierten Suspension begründet, bei der zunächst eine ausreichende Kraft aufgebracht werden muss, um die interpartikulären Bindungen aufzubrechen. Mit steigender Scherrate wird schließlich ein Gleichgewicht zwischen Aufbrechen der Cluster und Flockulation erreicht, sodass die Scherbeanspruchung proportional mit der Scherrate ansteigt. Dieses Verhalten wird auch als Bingham'sches Fließen bezeichnet und ist typisch für in Flüssigkeiten dispergierte Feststoffe wie in Farben, Lacken, Drucktinten und keramischen Suspensionen. Strukturviskose Suspensionen weisen häufig ein zeitabhängiges Verhalten der Viskosität auf, es kommt zu einer Hysterese der Fließkurve. Dieser Effekt wird je nach Verlauf der Hysterese als Thixotropie oder Rheopectie bezeichnet. Pseudoplastisches Fließen tritt auch bei geringer Scherrate ohne Fließgrenze auf, jedoch verringert sich die Viskosität mit steigender Scherrate. Dieses Verhalten ist durch das Vorhandensein einer deformierbaren Struktur wie z.B. bei Polymeren zu erklären. Beim dilatanten Fließen steigt die Viskosität mit der Scherrate an. Dies tritt bei gut dispergierten (deflockulierten) Systemen mit hohem Feststoffgehalt auf. Bei einer Suspension mit hoher Packungsdichte führt die Scherkraft zur Inhomogenität der Partikelstruktur: Wird durch die Scherbelastung die Packungsstruktur aufgeweitet,

genügt die Menge der Flüssigkeit nicht, um die Partikelzwischenräume auszufüllen. Durch den fehlenden Schmiereffekt kommt es zum erhöhten Fließwiderstand [62].

Ausgehend von einer monomodalen Partikelgrößenverteilung führen kleinere Partikel bei gleichem Feststoffgehalt zu einem höheren Fließwiderstand, da eine größere Oberfläche zur erhöhten Wechselwirkung und Reibung im System führt. Analog dazu steigt die Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt der Suspension. Der Einfluss des Feststoffgehalts hängt weiter von der maximal möglichen Packungsdichte ab, so wird die Viskosität beispielsweise bei einer bimodalen Partikelgrößenverteilung erniedrigt, da die maximal mögliche Packungsdichte ansteigt. Diese Abhängigkeit wird durch die Krieger-Dougherty-Gleichung wie folgt beschrieben [62]:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_f} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (2.9)$$

η_r	Relative dynamische Viskosität
η_s	Viskosität der Suspension
η_f	Viskosität des Fluids
$[\eta]$	Intrinsische Viskosität
ϕ	Packungsdichte
ϕ_m	Maximale Packungsdichte

Die theoretischen Modelle basieren auf Kugeln mit glatten Oberflächen. Reale Partikel können aber auch stark zerklüftet vorliegen, stäbchen- oder plättchenförmig sein, daher ist ebenfalls der Einfluss der Kornform und Oberflächenbeschaffenheit bei der Bewertung zu berücksichtigen. Generell können raue oder kantige Partikel zu mehr Wechselwirkungen und mechanischer Reibung und somit zu einer höheren Viskosität führen. Stäbchen- oder plättchenförmige Partikel sind allerdings auch in der Lage, sich in der Strömung auszurichten und bewirken so eine Viskositätsabnahme bei steigender Scherrate.

Während bei rheologischen Messungen die zu betrachtende Suspension Scherbelastungen ausgesetzt wird, kann bei Sedimentationsversuchen (Standversuchen) das Verhalten der Partikel im ruhenden System beurteilt werden. Sedimentationsversuche können sehr einfach und kostengünstig durchgeführt werden und liefern eine unmittelbare Information über die Stabilitätsverhältnisse der Suspension. Dabei werden die Sedimentationsrate (Absetzgeschwindigkeit) und das Volumen des Sediments betrachtet. Es gilt dabei: Je langsamer die Partikel sedimentieren und je kleiner das Sedimentvolumen, desto besser waren die Partikel dispergiert [62, 63].

Tabelle 2: Beurteilung des Sedimentationsverhaltens [62]

Zustand der Suspension	Sedimentations-Geschwindigkeit	Sedimentations-Volumen	Beschaffenheit des Sediments
gut dispergiert	langsam	gering	fest
flockuliert	schnell	groß	locker

In Versuchsreihen zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens verschiedener Pigmente konnte eine Abhängigkeit hinsichtlich der Dielektrizitätszahl beobachtet werden. Dabei führten Suspensionsflüssigkeiten mit hohen Dielektrizitätszahlen zu einem geringen Sedimentvolumen [62]. Generell ist aber auch gerade bei der Sedimentationsgeschwindigkeit die Partikelbeschaffenheit zu berücksichtigen. Plättchenartige Partikel unterliegen anderen Strömungswiderständen als Kugeln. Nach dem Stokes'schen Fallgesetz ist die Masse beziehungsweise die Dichte der Partikel ausschlaggebend für die Sinkgeschwindigkeit [93].

2.3.3 Bewertung von Partikelkollektiven

Die Pulvermischungen, die nach einem Aufbereitungsprozess als Haufwerk vorliegen, setzen sich aus einer Vielzahl festdisperser Teilchen zusammen, die sich hinsichtlich ihrer Größe und Form unterscheiden. Prinzipiell wirken die gleichen Anziehungskräfte unter den Partikeln wie in Kapitel 2.3.1 dargestellt. Den kapillaren Haftkräften kommt hier ebenfalls eine große Bedeutung zu, sofern eine Restfeuchte im Pulverhaufwerk vorhanden ist. Aufgrund der vorliegenden anziehenden Kräfte im Haufwerk ist davon auszugehen, dass die Teilchen nicht als Primärpartikel vorliegen sondern überwiegend als Aggregate bzw. Agglomerate in einem granulomerischen Zustand. Die Begriffe Aggregat und Agglomerat sind in der Pulvertechnologie weit verbreitet, um einen Zusammenschluss von Partikeln in trockener oder in flüssiger Umgebung zu charakterisieren. Da es keine einheitliche Begriffsdefinition gibt, werden die Begriffe oft für unterschiedliche Konstellationen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Definition nach Gerstner (1966) [94] angewandt, da diese im Fachgebiet der Werkstofftechnik und Materialwissenschaften im deutschsprachigen Raum häufig angewendet wird.

- Ein *Primärpartikel* kann mono- oder polykristallin sein.
- Ein *Agglomerat* ist ein loser Zusammenschluss von Primärpartikeln oder Aggregaten oder eine Mischung aus beiden, sie sind über Ecken und Kanten miteinander verbunden. Die Oberfläche eines Agglomerats ist gleich der Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel.
- Ein *Aggregat* besteht aus Primärpartikeln, die über ihre Flächen durch Feststoffbrücken fest miteinander verbunden sind. Die Oberfläche eines Aggregats ist kleiner als die Summe der

Oberflächen der Primärpartikel, oder: die innere Oberfläche eines Aggregats ist entweder komplett geschlossen oder nur teilweise offen.

Die volumenspezifische Oberfläche von Partikeln errechnet sich aus dem Quotienten von Kugeloberfläche und Kugelvolumen und verhält sich nach folgender Gleichung umgekehrt proportional zur Partikelgröße [93]:

$$S_V = \frac{\pi \cdot d^2}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3} = \frac{6}{d} \quad (2.10)$$

S_V Volumenspezifische Oberfläche
 d Partikeldurchmesser (basierend auf sphärischer Form)

Zur Berechnung der massenspezifischen Oberfläche wird die Partikeldichte miteinbezogen [93]:

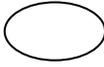
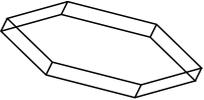
$$S_m = \frac{S_V}{\rho_S} = \frac{6}{\rho_S \cdot d} \quad (2.11)$$

S_m Massenspezifische Oberfläche
 S_V Volumenspezifische Oberfläche
 ρ_S Partikeldichte
 d Partikeldurchmesser (basierend auf sphärischer Form)

Rechnerisch lässt sich die spezifische Oberfläche nur bei geometrisch regelmäßigen Körpern, wie Kugeln oder bei Abweichung von der Kugelform mit bekanntem Formfaktor bestimmen. Messtechnisch kann sie durch Gasadsorptionsverfahren bestimmt werden (siehe Kapitel 4.6.3). Dabei wird sowohl die innere als auch die äußere Oberfläche erfasst. Das Messergebnis ist die massenspezifische Oberfläche der Einheit $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Zur Kornformbewertung werden zweidimensionale geometrische Aspektverhältnisse aus statistischen Längen ermittelt. Aus Länge (z.B. x_{Fe}) und Dicke (z.B. x_{Ma} oder x_{Cmax}) einer äquiaxialen Form - wie einer Kugel - ergibt sich ein Aspektverhältnis von 1. In Tabelle 3 ist eine Übersicht der Aspektverhältnisse verschiedener Partikel gegeben: je ungleichmäßiger die Form, desto größer das Verhältnis.

Tabelle 3: Beispiele von Aspektverhältnissen bei verschiedenen Partikelformen [93]

Kornform	Beschreibung	Aspektverhältnis
	Kugel	1,0
	Tropfen, Blase, rundes Korn	1,0 – 1,2
	eckiges Korn	1,3 – 1,5
	nadelförmig	1,5 – 2,2
	plättchenförmig	2,5 – 4,0

Die messtechnische Erfassung erfolgt dabei durch das Linienschnittverfahren an mikroskopischen Aufnahmen wie in Kapitel 4.6.5 beschrieben. Die bestimmten Längen beziehen sich auf eine ebene Teilchenprojektion, wie sie exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt ist, wobei die Lage des Partikels zur Messrichtung zufällig ist. Die daraus resultierenden statistischen Längen können sich wie folgt unterscheiden [90]:

x_{Fe} *Feret-Durchmesser:*

Senkrechte Projektion des Teilchenbildes in Meßrichtung auf eine Gerade

x_{Ma} *Martin-Durchmesser:*

Länge der Strecke, die die Projektionsfläche parallel zur Messrichtung halbiert

x_{Cmax} *Längste Sehne durch die Teilchenprojektion parallel zur Meßrichtung*

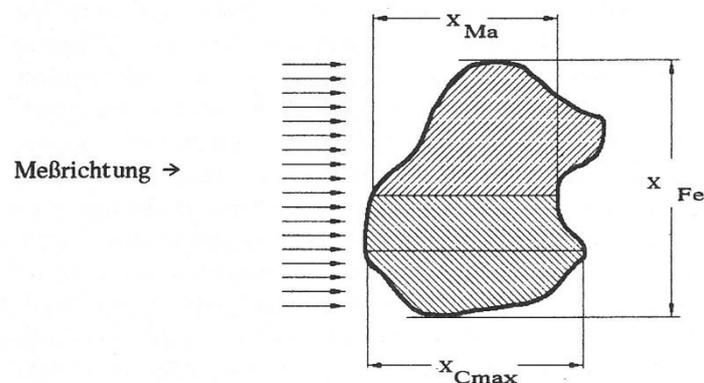


Abbildung 14: Statistische Längen an der Einzelteilchen-Projektion [90]

Auch bei Teilchen gleicher Größe und Form kommt es zu einer statistischen Abweichung zwischen einem größten und einem kleinsten Wert, je nach der zufälligen Lage des Teilchens zur Projekts- und Messrichtung. Demnach hat die ermittelte Länge eine Verteilung und einen Mittelwert. Neben den durchschnittlichen Partikelgrößen, wie sie anhand von bildauswertenden Methoden beschrieben werden können, ist die Partikelgrößenverteilung ausschlaggebend für die Beschreibung eines Partikelkollektivs. Sie kann durch das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung bestimmt werden (Durchführung siehe Kapitel 4.6.1) und gibt die statistische Verteilung (Häufigkeit) der Partikelgrößen an.

3. Herangehensweise

Chrom und Aluminium neigen zur Reaktion mit Wasser, besonders wenn aktive Oberflächen freigelegt werden, wie es im Mahlprozess der Fall ist. Da eine übermäßige Reaktion der Metallphase mit Wasser die Reaktionssynthese negativ beeinflusst, werden nicht wässrige Mahlflüssigkeiten verwendet. Für diese Arbeit wurden anhand chemischer und physikalischer Eigenschaften nicht wässrige organische Lösungsmittel ausgewählt, die während des Mahlprozesses als Mahlflüssigkeit eingesetzt wurden. Sie wurden sowohl im Al-Al₂O₃-System als auch im Cr-Al₂O₃-System verwendet. Dadurch kann die Dispersionswirkung der Mahlflüssigkeiten im Metall-Keramik-Mischmahlprozess an einem Pulversystem mit einer duktilen und an einem mit einer spröderen Metallkomponente betrachtet werden [95].

Um gegenüber vorheriger Untersuchungen (siehe Tabelle 1) eine höhere Wirksamkeit der Aussage über den Einfluss der Mahlflüssigkeiten auf die Mahlwirkung zu erhalten, wurden jeweils mehrere Lösungsmittel aus verschiedenen Lösungsmittelgruppen ausgewählt. Nach chemischer Zugehörigkeit lassen sich diese Lösungsmittel in die drei Gruppen polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar einteilen. Hieraus wurden aus der Familie der organischen Lösungsmittel die Alkane, Alkohole und Ester gewählt sowie das Keton Aceton. Um etwaige Einwirkungen der Molekülstruktur beurteilen zu können, wurde innerhalb der Gruppen neben einem linearen Aufbau zusätzlich jeweils verzweigte Strukturen ausgewählt. Einschränkungen erfolgten aus gesundheitlichen und arbeitssicherheitsrelevanten Aspekten, so wurden keine extrem gesundheitsschädlichen, toxischen oder cancerogenen Stoffe verwendet. Ebenso musste die technische Verarbeitbarkeit gewahrt werden, wobei Viskosität und Dampfdruck die Hauptkriterien darstellten. Zur Übersicht sind in Tabelle 4 zunächst die Strukturformeln und die räumliche Struktur der ausgewählten Lösungsmittel dargestellt.

In Tabelle 5 ist die konzeptionelle Herangehensweise dargestellt. Bei den Mahlversuchen wurden die technischen Parameter Mahldauer, Umdrehungszahl sowie das Gewichtsverhältnis von Mahlkörpern zu Pulver und der volumenbezogene Feststoffgehalt der Mahlsuspension konstant gehalten. Lediglich die Mahlflüssigkeit wurde variiert. Im ersten Versuchsschritt wurden die ausgewählten Lösungsmittel für beide Pulversysteme verwendet. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und zur näheren Charakterisierung wurden anhand der Beobachtungen repräsentative Lösungsmittel für weitere Mahlversuche ausgewählt. Um die Auswirkungen der Mahlflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese beurteilen zu können, wurden alle Proben eines Werkstoffsystems jeweils dem gleichen Wärmebehandlungszyklus unterzogen.

Tabelle 4: Molekülstrukturen der verwendeten Mahlflüssigkeiten

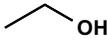
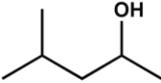
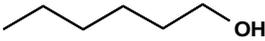
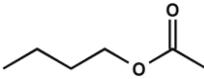
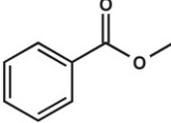
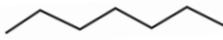
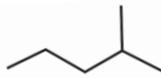
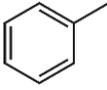
	Lösungsmittel	Strukturformel	Struktur
Alkohole	Ethanol		kurzkettig, linear
	4-Methyl-2-pentanol		verzweigt
	1-Hexanol		linear
Ester und Ketone	Butylethanoat		linear
	Methylbenzoat		zyklisch, verzweigt
	Aceton		kurzkettig, verzweigt
Alkane	<i>n</i> -Heptan		linear
	2-Methylpentan		verzweigt
	Cyclohexan		zyklisch
	Methylcyclohexan		zyklisch, verzweigt
	Petroleumbenzin	Gemisch	Gemisch verschiedener Alkane, aromatenarm

Tabelle 5: Übersicht zum Konzept der Versuchsdurchführung

Prozessschritt	Konstanten	Variablen	Probenmaterial	Charakterisierung aller Proben	Charakterisierung ausgewählter Proben
Mahlen	<ul style="list-style-type: none"> - Drehzahl (U/min) - Prozesstemperatur - Versatz - Pulver-Kugel-Verhältnis - Volumenbez. Feststoffgehalt 	Mahlflüssigkeiten	Mahlsuspension	<ul style="list-style-type: none"> - Rheologie - Sedimentationsversuche 	<ul style="list-style-type: none"> - Wassergehalt - Mahlverlauf (KGV)
Trocknen	<ul style="list-style-type: none"> - Bei RT - unter Abluft 	--	Pulver	<ul style="list-style-type: none"> - Schüttdichte - KGV - Spez. OF - Mikroskopie - Aspektverhältnis 	<ul style="list-style-type: none"> - REM - OH-Gruppen - XRD - DRIFT (Al₂O₃) - Zeta-potential Al₂O₃/Al/Cr
Pressen	<ul style="list-style-type: none"> - Pressverfahren - Pressdruck 	--	Grünkörper	<ul style="list-style-type: none"> - Dichte 	--
Sintern	<ul style="list-style-type: none"> - Thermische Wärmebehandlung 	--	Sinterkörper	<ul style="list-style-type: none"> - Dichte - Festigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Keramographie

Weiter soll an dieser Stelle auf die *Besonderheiten der Charakterisierung von nicht wässrigen Systemen* eingegangen werden. Die wohlbekannten Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten von Feststoffen in Wasser erklären, basieren im Wesentlichen auf der Ionenkonzentration, der Eigendissoziation der Wassermoleküle und der daraus resultierenden Grenzflächenladung, die die Partikel in Wasser ausbilden, meist durch das Zeta-Potential ausgedrückt. Das Verhältnis der Eigendissoziation wird durch den pH-Wert dargestellt, der durch den negativen dekadischen Logarithmus der H₃O⁺-Ionen-Konzentration beschrieben wird. Diese für Wasser gut definierten Kennwerte sind nur schwer auf nicht wässrige Lösungsmittel übertragbar. In neuester Zeit werden Untersuchungen angestellt, diese Kennwerte auch für nicht wässrige Systeme messtechnisch zu erfassen. So schlagen Sound und Becker [81] die Einführung spezieller pH-Skalen für die nicht wässrigen, aber wasserähnlichen Lösungsmittel vor, die ebenfalls einer Eigendissoziation unterliegen. Auf diese Weise ist der pH-Wert solcher Lösungsmittel zwar

messtechnisch erfassbar, jedoch muss für eine korrekte Messung für jedes Lösungsmittel eine eigene pH -Skala erstellt werden. Zudem ist eine Umrechnung auf die eigentliche Messgröße mV , wie sie von pH -Elektroden geliefert wird, in einen pH -Wert nicht möglich, da keine Bezugspufferlösungen für die jeweiligen Lösungsmittel existieren. Würde eine Kalibration mit üblichen wässrigen Pufferlösungen erfolgen und die Messung im nicht wässrigen Lösungsmittel durchgeführt werden, wäre die Aussagekraft der Messwerte aufgrund der fehlerhaften Bezugswerte nichtig. Der Hauptgrund für die Nichtübertragbarkeit, bzw. Nichtvergleichbarkeit mit wässrigen Systemen, liegt darin, dass die Aktivität der Wasserstoffionen in nicht wässrigen Lösungsmitteln nicht bekannt ist [81]. Unpolare aprotische Lösungsmittel, wie z.B. Cyclohexan oder n -Heptan, weisen keine Eigendissoziation auf, daher ist hier eine Erstellung einer pH -Skala nicht möglich. Da in diesen Lösungsmitteln aufgrund der geringen Dielektrizitätszahl keine Ladungen stabilisiert werden können, liegt auch keine Leitfähigkeit vor. Unpolare Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl ~ 0 sind somit als Isolatoren anzusehen. Aus diesem Grund ist zudem die Erfassung eines Grenzflächenpotentials im Sinne des Zeta-Potentials kaum möglich. Bei nicht wässrigen Systemen, wie z.B. Alkoholen oder anderen Lösungsmitteln mit einer höheren Dielektrizitätszahl, ist die Bestimmung eines Grenzflächenpotentials durchaus möglich. Allerdings sollte gerade bei niedrigen Dielektrizitätszahlen dies messtechnisch berücksichtigt werden, so ist von einer Bestimmung des Zeta-Potentials über elektrokinetische Messprinzipien abzusehen, da nur eine geringe elektrophoretische Mobilität vorliegt [93, 95].

Da die korrekte messtechnische Erfassung der Partikelladungen in nicht wässrigen – insbesondere in unpolaren Systemen – eine gesonderte Forschungsarbeit ausfüllen könnte, wurden die Oberflächenladungen und die Auswirkung von Wasser auf diese im Rahmen einer Modellversuchsreihe betrachtet. Dazu wurde die elektroakustische Messtechnik des kolloidalen Vibrationsstroms herangezogen, da dieses Messprinzip nicht auf der elektrophoretischen Mobilität basiert, wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben. Da zudem die Messung von Mehrkomponenten-Systemen, auch bei elektrokinetischen Systemen, nur schwer zugänglich ist, wurden die Rohstoffe einzeln betrachtet. Diese Versuchsanordnung lässt daher eine prinzipielle Beurteilung der Wirkung von Wasser in polaren, nicht wässrigen Systemen zu – unter Berücksichtigung der größtmöglichen Aussagekraft.

4. Materialien und Methoden

4.1 Ausgangsmaterialien

4.1.1 Pulverrohstoffe

Die Auswahl der Pulverrohstoffe Aluminium und Aluminiumoxid basiert auf den Anforderungen, die von Holz [7] und Röger [8] für die Ausgangsmaterialien zur Herstellung von reaktionsgebundenem Aluminiumoxid erarbeitet wurden. In dieser Arbeit wurden qualitativ vergleichbare Rohstoffe eingesetzt. Zum Werkstoffsystem Cr-Al₂O₃ liegen bisher nur wenige Entwicklungsarbeiten vor, hier wurde das Chrompulver von Alfa Aesar mit einer Körnung von < 45 µm ausgewählt. Als Aluminiumoxidpulver wird CT3000SG von Almatiss eingesetzt, welches sich in einer Vielzahl von Entwicklungsarbeiten zur Herstellung entsprechender Metall-Keramik-Pulvermischungen bewährt hat [7, 8, 96, 97]. Ausgewählte Produktdaten sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Kenndaten der Pulverrohstoffe laut Datenblatt des Herstellers [98–100]; Angaben zu d₁₀, d₅₀, d₉₀ sowie spezifische Oberfläche basieren auf eigenen Messergebnissen

	Aluminiumoxid	Aluminium	Chrom
Handelsname	CT 3000 SG	Aluminiumgriess	Chromium powder -325 mesh
Lieferant	Almatiss	Grimm Metallpulver	Alfa Aesar
Reinheit in %	99,8	99,7	99,9
Theoretische Dichte in g·cm⁻³	3,99	2,70	7,14
d₁₀ in µm	0,2	12,9	1,7
d₅₀ in µm	0,8	31,6	13,3
d₉₀ in µm	2,5	63,4	34,1
Spez. Oberfläche in m²·g⁻¹	7,58	0,29	1,04

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der mittels Inertgasverdüsung erzeugten Metallpulver im Anlieferungszustand sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 zu betrachten. Dabei weisen beide Pulver eine sphärische, irreguläre Gestalt auf. Die Chrompartikel weisen gegenüber den Aluminiumpartikeln eine raue Oberfläche auf.

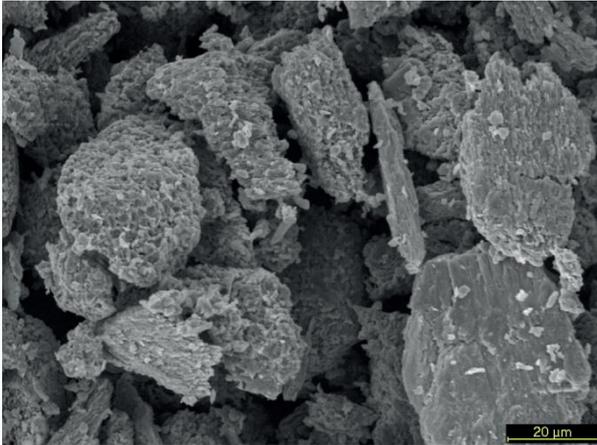


Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Cr-Pulvers im Anlieferungszustand

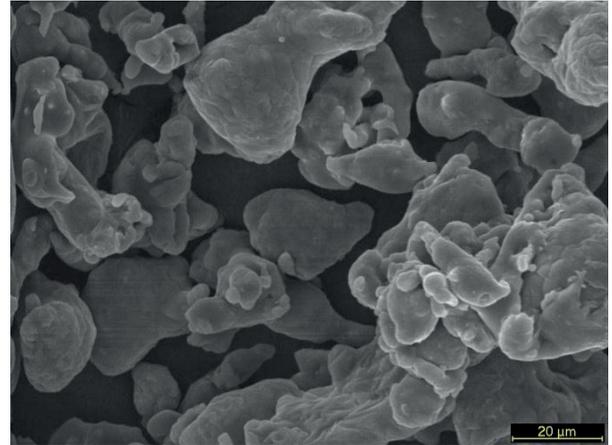


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Al-Pulvers im Anlieferungszustand

4.1.2 Mahlflüssigkeiten

Eine Übersicht der aus den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommenen Kenndaten zu den verwendeten Lösungsmitteln ist in den Tabelle 7 bis Tabelle 9 gegeben. Hierbei handelt es sich um Lösungsmittel, die der Reinheitsklasse „zur Synthese“ entsprechen. Dabei sind Dichte, Dampfdruck und dynamischer Viskosität bei 20 °C angegeben.

In Tabelle 7 sind die Kenndaten der verwendeten Alkohole aufgeführt. Da im Sicherheitsdatenblatt keine Dichte zu 4-Methyl-2-pentanol angegeben wurde, wurde sie aus der Literatur entnommen [101]. Betrachtet man die einzelnen Werte, kann diese chemische Gruppe wiederum unterteilt werden: einerseits das Ethanol mit kompakter Molekülstruktur, einem hohen Dampfdruck und vollständiger Mischbarkeit mit Wasser; andererseits die beiden langkettigen Alkohole (4-Methyl-2-pentanol und 1-Hexanol) mit einem niedrigen Dampfdruck und einer geringeren Mischbarkeit mit Wasser. Die Mischbarkeit mit Wasser wird durch die Polarität bestimmt. Zur Einordnung der Polarität der Lösungsmittel sind in Tabellen 7 bis 9 die jeweiligen Dielektrizitätszahlen angegeben.

Tabelle 7: Kenndaten der verwendeten Alkohole nach Herstellerangaben [102–104]; die Angaben zur relativen Permittivität wurden der Literatur entnommen [101]

	Ethanol	4-Methyl-2-pentanol	1-Hexanol
Handelsname	Ethanol	4-Methyl-2-pentanol	1-Hexanol
Lieferant	Carl Roth	Sigma-Aldrich	Carl Roth
Reinheit in Vol.-%	≥ 99,8	≥ 99	≥ 98
Summenformel	C ₂ H ₆ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₁₄ O
Molmasse in g·mol⁻¹	46,07	102,17	102,17
Schmelztemp. in °C	-114,5	-90,0	-52,0
Siedetemp. in °C	75 - 78	132	157
Dichte in g·cm⁻³ (bei 20 °C)	0,79	0,81	0,82
Dampfdruck in hPa (bei 20 °C)	59,0	4,9	1,0
Löslichkeit in Wasser in g·l⁻¹ (bei 20 °C)	vollständig mischbar	k.A.	6
Dynamische Vis- kosität in mPa·s (bei 20 °C)	1,19	k.A.	4,3
Relative Permittivität ε (bei 20 °C)	25,3	10,9	13,03

Auch die in Tabelle 8 aufgeführten Lösungsmittel müssen differenziert betrachtet werden. Die beiden Ester - Butylethanoat und Methylbenzoat - haben einen niedrigen Dampfdruck, wobei Methylbenzoat mit 0,36 hPa den niedrigsten Dampfdruck der ausgewählten Lösungsmittel aufweist. In ihrer Wasserlöslichkeit unterscheiden sich die beiden Ester erheblich. Butylethanoat zeigt mit 7 g·l⁻¹ eine wesentlich höhere Löslichkeit in Wasser als Methylbenzoat mit knapp 0,2 g·l⁻¹. Dies ist durch die Molekülstrukturen zu begründen, da Methylbenzoat aufgrund der aromatischen Struktur kaum Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Das dritte Mitglied der Gruppe ist das Keton Aceton. Es zeichnet sich durch den höchsten Dampfdruck aller verwendeten Lösungsmittel aus und ist vollständig mit Wasser mischbar.

Tabelle 8: Kenndaten der verwendeten Ester und des Ketons nach Herstellerangaben [105–107]; die Angaben zur relativen Permittivität wurden der Literatur entnommen [101]

	Butylethanoat	Methylbenzoat	Aceton
Handelsname	Essigsäure-n-butylester	Benzoesäure-methylester	Aceton
Lieferant	Carl Roth	Carl Roth	Carl Roth
Reinheit in Vol.-%	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,5
Summenformel	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₈ H ₈ O ₂	C ₃ H ₆ O
Molmasse in g·mol⁻¹	116,16	136,15	58,08
Schmelztemp. in °C	-76	-12	-94,7
Siedetemp. in °C	124 - 128	199	55,8 – 56,6
Dichte in g·cm⁻³ (bei 20 °C)	0,88	1,09	0,79
Dampfdruck in hPa (bei 20 °C)	13	0,4	233
Löslichkeit in Wasser in g·l⁻¹ (bei 20 °C)	7	0,16	vollständig mischbar
Dynamische Viskosität in mPa·s (bei 20 °C)	0,7	k.A.	0,32
Relative Permittivität ε (bei 20 °C)	5,07	6,64 (bei 30 °C)	21,01

Die in Tabelle 9 aufgeführten Alkane zeichnen sich durch einen hohen Dampfdruck und eine geringe Löslichkeit in Wasser aus, was durch ihren unpolaren Charakter begründet ist. Die Eigenschaften des Petroleumbenzins sind schwierig zu bewerten, da es sich hierbei um ein Gemisch aus verschiedenen Alkanen handelt. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, genaue Werte zur Molmasse oder zur Dichte anzugeben.

Tabelle 9: Kenndaten der verwendeten Alkane nach Herstellerangaben [108–112]; die Angaben zur relativen Permittivität wurden der Literatur entnommen [101]

	<i>n</i> -Heptan	2-Methyl- pentan	Cyclohexan	Methyl- cyclohexan	Petroleumbenzin
Handelsname	<i>n</i> -Heptan	Isohexan	Cyclohexan	Methyl- cyclohexan	Petroleumbenzin „Baker“
Lieferant	Carl Roth	Carl Roth	Carl Roth	Th.Geyer	Th.Geyer
Reinheit in Vol.-%	≥ 99	≥ 98	≥ 99,5	<i>zur Synthese</i>	<i>reinst</i>
Summenformel	C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	C ₇ H ₁₄	Gemisch
Molmasse in g·mol⁻¹	100,20	86,18	84,16	98,19	k.A.
Schmelztemp. in °C	-90,5	-95,0	6,0	-126,0	-73,0
Siedetemp. in °C	98 - 99	53 - 63	81	100,9	20 - 75
Dichte in g·cm⁻³ (bei 20 °C)	0,71	0,66	0,78	0,77	k.A.
Dampfdruck in hPa (bei 20 °C)	48	160 - 190	103	48	40
Löslichkeit in Wasser in g·l⁻¹ (bei 20 °C)	0,05	0,02	0,05	0,014	unlöslich
Dynamische Viskosität in mPa·s (bei 20 °C)	0,40	0,31	0,98	0,73	k.A.
Relative Permittivität ε (bei 20 °C)	1,92	1,89	2,02	2,02	k.A.

4.2 Aufbereitung

4.2.1 Pulverzusammensetzung

Die Zusammensetzungen der Ausgangspulvermischungen für die beiden Reaktionsverfahren sind in Tabelle 10 dargestellt. Alle Mahlversuche wurden mit den hier aufgeführten Pulverzusammensetzungen (Versätzen) durchgeführt.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Al-Al₂O₃- und Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen

	Aluminium	Chrom	CT 3000 SG
RBAO-Versatz Anteile in Gew.-%	35,90	--	64,10
s-MAC-Versatz Anteile in Gew.-%	0,89	44,31	54,80

Die vollständige Bezeichnung für den s-MAC-Versatz müsste Cr-Al-Al₂O₃-Pulvermischung lauten. Da der Al-Gehalt für Pulvermischungen, die sich nach dem in Tabelle 10 dargestellten s-MAC-Versatz zusammensetzen verhältnismäßig gering ist, wird in dieser Arbeit die kürzere und prägnantere Bezeichnung Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen verwendet.

4.2.2 Mahlen

Die Pulveraufbereitung im Labormaßstab erfolgte im Nassmahlprozess mittels vertikaler Rührwerkskugelmühle (Typ PE075, Netzsch Feinmahltechnik GmbH). Die Mahlversuche wurden an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz durchgeführt [97].

Der 500 mL fassende Mahltopf und die Lochscheiben der Rührwelle waren aus Aluminiumoxid (Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb) und die Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm aus Yttrium-stabilisiertem ZrO₂ (TOSOH Corporation, Japan) gefertigt. Mahlkugeln, Mahltopf und Rührwelle wurden vor und nach jeder Mahlung gewogen, um den Verschleiß zu detektieren. Die Menge der Mahlperlen betrug rund 1500 g. Sobald der Abrieb der Mahlperlen 5 g überstieg ($m_{\text{perlen}} \leq 1495 \text{ g}$), wurden diese wieder auf 1500 g aufgefüllt. Somit lag das Kugel-zu-Pulver-Verhältnis immer im Bereich von 14,95:1 bis 15,00:1. Dadurch wurde für die Al-Al₂O₃-Suspensionen ein Feststoffgehalt von 11 Vol.-% und für die Cr-Al₂O₃-Suspensionen ein Feststoffgehalt von 7 bis 8 Vol.-% eingestellt. Dies führte zu einem Feststoffgehalt der Mahlsuspension von 35 Gew.-% beim Referenzversatz in Ethanol. Der Unterschied in den anderen Lösungsmitteln ist durch deren unterschiedliche Dichte zu begründen.

Zur Befüllung des Mahltopfs wurde zunächst die Hälfte der Mahlperlen hinein gegeben. Anschließend wurden das Pulver und etwas Lösungsmittel eingefüllt, bevor der Rest der Mahlperlen zugegeben wurde. Der Mahltopf wurde nun inklusive Rührwerk in die Mühle eingespannt und mit einem O-Ring abgedichtet, um eine Kontamination der Mahlsuspension mit Kühlwasser zu vermeiden. Nachdem das Kühlwasser angeschaltet wurde, wurde die Rührwelle auf eine Umdrehung von $700 \pm 2 \text{ min}^{-1}$ eingestellt und die restliche Menge des Lösungsmittels zugegeben. Die Mahldauer betrug 7 h. Nach Beendigung der Mahlung wurde die Suspension mithilfe einer Einwegpipette entnommen und zur rheologischen Messung herangezogen. Das verwendete Mahlaggregat ist in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. Die Kühlwassertemperatur betrug durchschnittlich $16,0 \pm 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Suspensions-temperatur lag im Durchschnitt bei $17,5 \pm 1,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

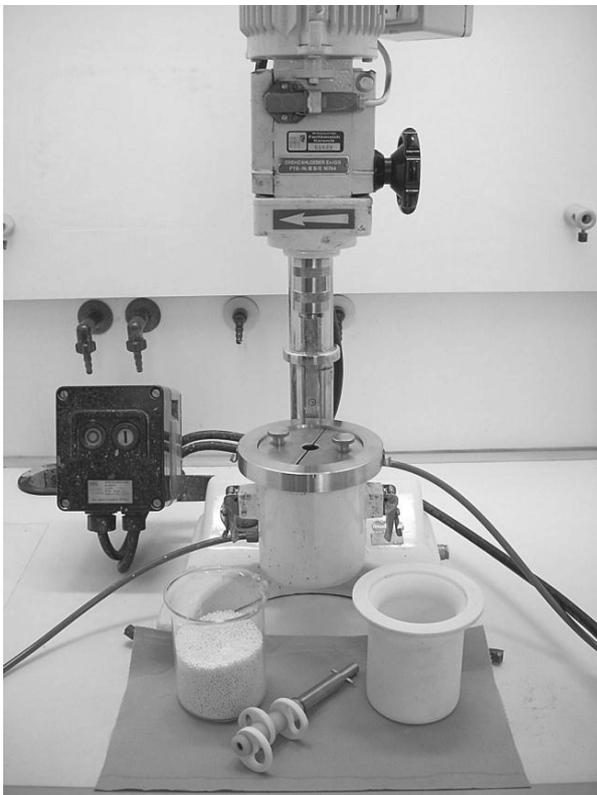


Abbildung 17: Labor-Rührwerkskugelmühle PE075 der Fa. Netzsch, im Vordergrund ZrO_2 -Mahlperlen im Becherglas, Rührwelle mit Al_2O_3 -Mahlscheiben, Al_2O_3 -Mahlbehälter



Abbildung 18: Detailansicht der betriebsbereiten Mühle mit eingesetzter Rührwelle und eingespanntem Mahlbehälter gefüllt mit Mahlperlen

Zur Charakterisierung des Mahlfortschritts wurde stündlich eine Probenmenge von etwa 2 mL Mahlsuspension entnommen. Nach der Trocknung wurden von diesen Pulverproben Anschliffe hergestellt, wodurch die Betrachtung der Partikel- und Agglomeratform im Verlauf des Mahlprozesses ermöglicht wurde. Um die Entwicklung der spezifischen Oberfläche, Korngröße und Rheologie über den Mahlprozess zu charakterisieren, wurde der Prozess nach bestimmten Etappen abgebrochen (Abbruchversuche), damit eine ausreichende Probenmenge zur Verfügung stand.

4.2.3 Trocknen und Sieben

Nach Abschluss des Mahlprozesses wurde das Material mittels Sieb von den Mahlkugeln getrennt, an Mahlperlen anhaftendes Material wurde mit dem für die Mahlung verwendeten Lösungsmittel abgespült. Die Suspension wurde in eine Edelstahlwanne überführt und für ca. 48 Stunden bei RT getrocknet. Die getrocknete Pulvermischung wurde mit Hilfe eines Siebrüttlers (VS 1000, Retsch GmbH, Deutschland) im Impuls-Modus und einer Vibrationsfrequenz von 60 Hz über einem 125 µm Sieb abgesiebt. Drei Al₂O₃-Kugeln (Ø 1 cm) dienten als Siebhilfe, um zu vermeiden, dass das feine Pulver die Maschen des Siebs zusetzt. Im Anschluss daran wurde die hergestellte Pulvercharge in einem 250 mL Kunststoffbehälter luftdicht verschlossen gelagert. Die Lagerung der Pulver erfolgte in einem Sicherheitsschrank der Klasse F90.

4.3 Pressformgebung

Je Pulvercharge wurden 10 Presskörper hergestellt. Mit Ausnahme der in Ethanol und Methylbenzoat gemahlten Cr-Al₂O₃-Pulver, hier wurden aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit jeweils nur fünf Formkörper angefertigt. Die Pulvermenge pro Presskörper betrug für die Proben des Al-Al₂O₃-Systems 2,2 g und für die des Cr-Al₂O₃-Systems 2,8 g. Die stäbchenförmigen Proben wurden mit einer hydraulischen Handpresse (Typ: PW40, Paul-Otto Weber GmbH, Deutschland) hergestellt. Hierfür wurde eine polierte Edelstahlform (5 x 5 x 50 mm) mit schwebender Matrize im quasi-uniaxiales Pressverfahren verwendet. Die Pulver wurden bei halbem Pressdruck vorverdichtet und nach einem Entlüftungshub mit 50 MPa verdichtet. In Abbildung 19 ist die Kompaktierung der Metall-Keramik-Pulvermischung während des Pressvorgangs nach Röger [8] dargestellt. Anschließend folgte eine Nachverdichtung bei 160 MPa in einer isostatischen Kaltpresse (Burton Corblin, Autoclave Engineers Inc., USA). Nach dem kaltisostatischen Pressvorgang hatten die Probekörper die Maße von etwa 47,5 x 4,8 x 4,8 mm.

Da die gepressten Pulver aus einer keramischen und einer metallischen Komponente bestehen, kann die Formgebung in drei Stadien eingeteilt werden [8, 32]:

1. Umordnung und Aufbrechen der Pulveragglomerate
2. Plastische Verformung der metallischen Phase
3. Aufbrechen von harten Clustern

Abbildung 19 zeigt das Kompaktierungsverhalten einer Pulvermischung aus spröden und duktilen Phasen im Pressvorgang. Während der Stufen a) und b) ordnen sich die Partikel und Agglomerate entsprechend der Pressrichtung um, Freiräume werden ausgefüllt. Durch weitere Druckbeaufschla-

gung kommt es zur plastischen Verformung der duktilen Anteile, die allmählich die spröden Partikel umschließen wie Stufe c) zeigt. Die plastische Verformung schreitet fort und härtere Aggregate brechen auf, bis ein hochverdichteter Formkörper vorliegt.

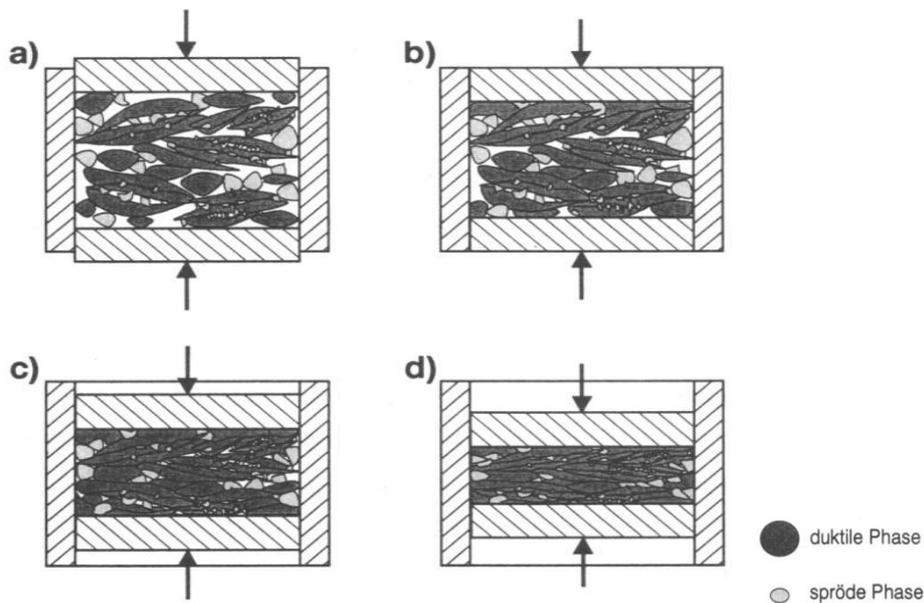


Abbildung 19: Schema der Kompaktierungsphasen aus einer Mischung aus keramischen und metallischen Komponenten während des Pressvorgangs [8]

4.4 Thermische Behandlung

In einer Vorversuchsreihe wurden die Prozessparameter zum Reaktionsbinden und Sintern in den Hochtemperaturöfen der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der Hochschule Koblenz im Rahmen der Diplomarbeit von Kramer [96] optimiert. Basis dafür stellte die Arbeit von Röger [8] zum Reaktionsbinden und Sintern von RBAO-Keramiken und die Arbeiten von Garcia [21] und Leverkusöhne [113] zum Sintern von Cr-Al₂O₃-Keramiken dar. Ziel dieser Arbeit war es, eventuelle Unterschiede durch den Pulverherstellungsprozess zu betrachten, daher wurden die Reaktionsbinde- und Sinterparameter für die Probenreihen der beiden Werkstoffe konstant gehalten, um Einflüsse durch die verschiedenen Pulverqualitäten beurteilen zu können.

4.4.1 Reaktives Sintern: Cr-Al₂O₃

Die Prüfkörper des Cr-Al₂O₃-Systems wurden in einem Schutzgasofen (FSW 100/150-2500-LA, FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland) drucklos unter Stickstoffatmosphäre (Vordruck 1,1 bar; Stickstoff 4.6 von Linde Gas, Linde AG, Deutschland) in einem Glaskohlenstoff-(Sigradur-)Tiegel gesintert. Die Schutzgas-Atmosphäre soll ein Oxidieren des metallischen Chroms verhindern. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 20 dargestellt. Die zur Programmierung des Ofens verwendeten Temperatursegmente sind in Tabelle 11 aufgeführt.

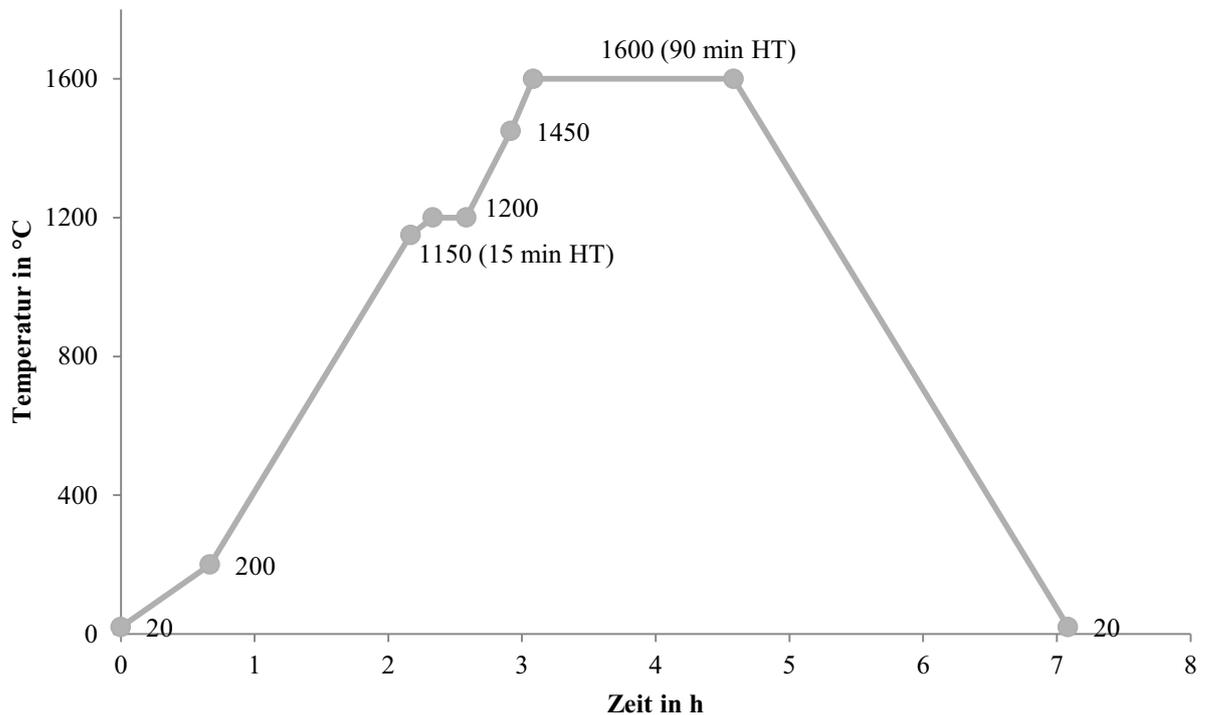


Abbildung 20: Thermische Behandlung der Prüfkörper des Cr-Al₂O₃-Systems; Sintern in einem Prozess in Stickstoff-Atmosphäre im Schutzgasofen der Fa. FCT bei einer Sintertemperatur von 1600 °C und einer Haltezeit (HT) von 90 min

Tabelle 11: Programm zur Steuerung des Sinterprozesses der Cr-Al₂O₃-Prüfkörper

Segment-Nr.	Segmentdauer in min	Temperatur in °C	Aufheizrate in K·min ⁻¹
1	0	20	0
2	40	200	4,5
3	90	1150	10,5
4	10	1200	5
5	15	1200	0
6	20	1450	12,5
7	10	1600	10
8	90	1600	0
9	150	20	-10

Vorversuche haben gezeigt, dass es bei Temperaturen über 1600 °C zur Bildung einer chromhaltigen Dampfphase kommen kann. Die Sinterkurve wurde dahingehend optimiert. Um eine möglicherweise dennoch auftretende Cr-Dampfphase aufzunehmen, wurde ein Pulverbett aus Al₂O₃ verwendet. So reagiert das Chrom mit dem Al₂O₃ zu Chrom(III)-oxid (Cr₂O₃) und legt sich nicht auf Proben oder Tiegelwandung in Form eines Kondensats ab. Das Al₂O₃ wurde dazu bei 150 °C getrocknet und bis zur Verwendung im Exsikkator unter Vakuum gelagert. Die Prüfkörper des Cr-Al₂O₃-Systems wurden zudem auf einer Schicht ZrO₂-Mahlperlen gebrannt (Abbildung 21), um einen Verzug durch ein Ans-

intern am Tiegelboden zu verhindern. Da sie zweilagig gebrannt wurden (Abbildung 22), wurde ebenfalls Al_2O_3 als Trennmittel auf die Zwischenschicht gestreut. Nachdem der Tiegel bestückt war, wurde er mit einem lose aufliegenden Deckel abgedeckt.

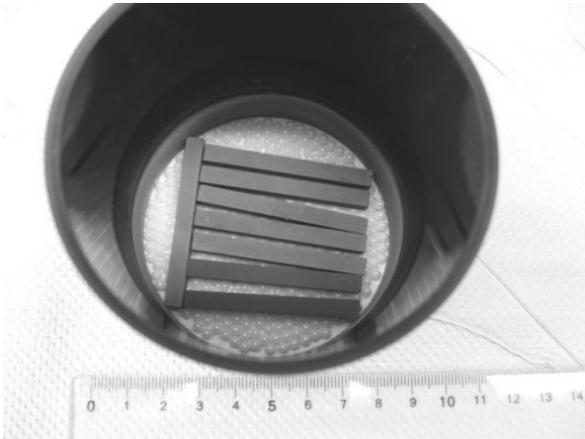


Abbildung 21: Ungebrannte $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ Prüfkörper auf einer Schicht aus Al_2O_3 -Pulver und ZrO_2 -Mahlperlen

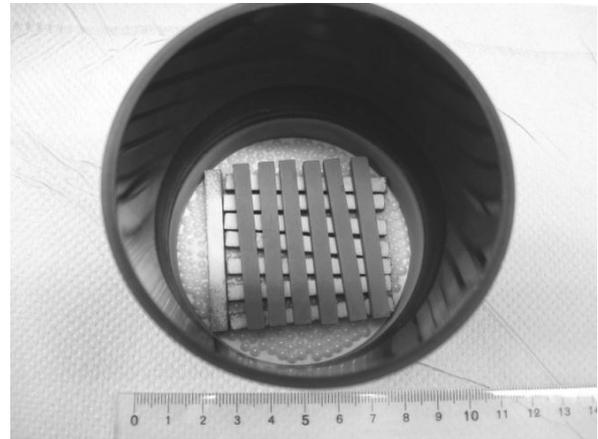


Abbildung 22: Ungebrannte $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ Prüfkörper im zweilagigen Aufbau mit aufgestreutem Al_2O_3 als Trennschicht

4.4.2 Reaktionsbinden und Sintern: Al_2O_3

Die Prüfkörper des $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ -Systems wurden in einem Hochtemperaturofen (HT 08/17, Nabertherm GmbH, Deutschland) unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre reaktionsgebunden und gesintert. Der Temperaturverlauf, wie in Abbildung 23 dargestellt, weist einen relativ geringen Temperaturanstieg über einen langen Zeitraum auf, um ein vollständiges Oxidieren der Aluminiumphase zu Al_2O_3 zu garantieren. Die Programmierung der Temperatursegmente nach Tabelle 12 erfolgte in Anlehnung an Röger [8] sowie unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.1.1 dargestellten für den Reaktionsbindeprozess spezifischen Phasenumwandlungen.

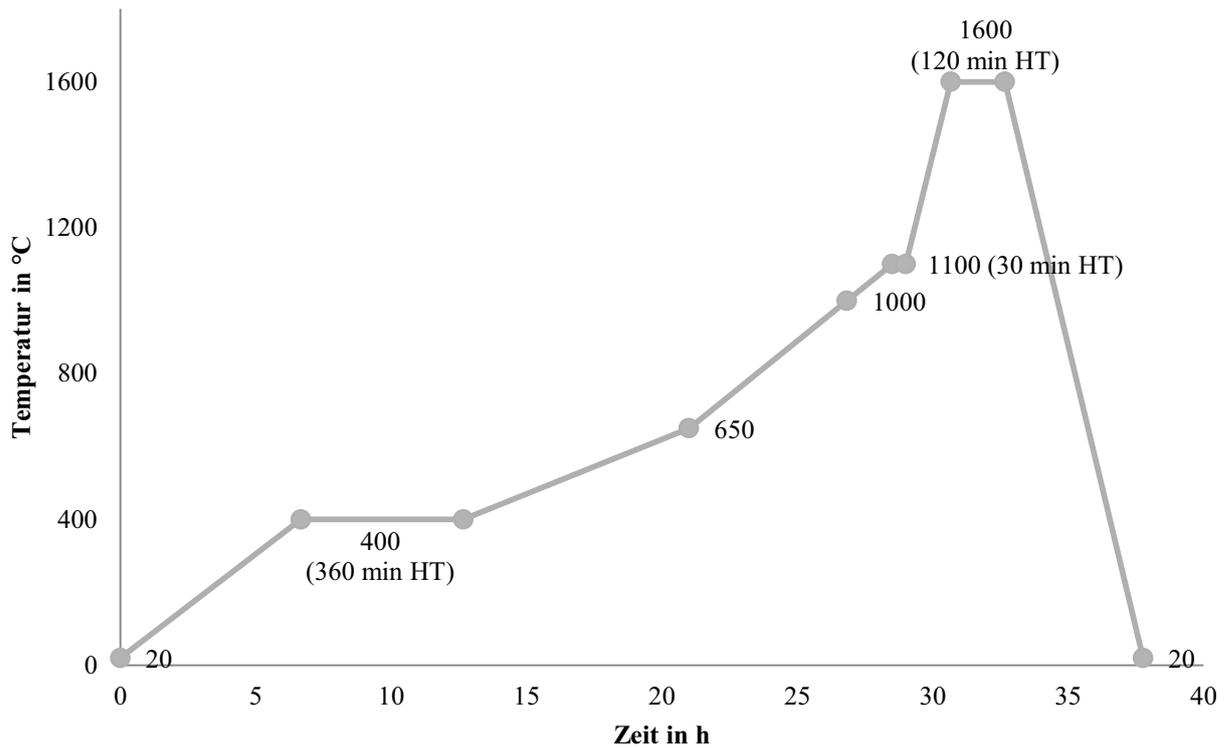


Abbildung 23: Thermische Behandlung der Prüfkörper des Al-Al₂O₃-Systems; Reaktionsbinden bis 1100 °C und Sintern bei 1600 °C mit 120 min Haltezeit (HT) in einem Prozess in oxidierender Atmosphäre im HT-Ofen der Fa. Nabertherm

Tabelle 12: Programm zur Steuerung des Temperaturverlaufs der Al-Al₂O₃-Prüfkörper

Segment-Nr.	Segmentdauer in min	Temperatur in °C	Aufheizrate in K·min ⁻¹
1	0	20	0
2	400	400	1
3	360	400	0
4	500	650	0,5
5	350	1000	1
6	100	1100	1
7	30	1100	0
8	100	1600	5
9	120	1600	0
10	305	20	-5

4.5 Charakterisierung der Mahlsuspensionen

4.5.1 Fließverhalten

Zur Bewertung des Fließverhaltens der Mahlsuspension wurden Fließkurven mit einem Rotationsviskosimeter angefertigt. Die Messung wurde mit einem Rheometer (Rhéomat RM300, Lamy Rheology, Frankreich) an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz durchgeführt. Dazu wurde das koaxiale Zylinder-System MK-DIN 145 von Lamy Rheology, Frankreich (Abbildung 24) nach dem Searle-Prinzip verwendet. Grundlage des Rotationsviskosimeters ist die Spaltströmung zwischen zwei coaxialen, sich gegeneinander gleichförmig drehenden Zylindern, worüber die Scherspannung in der Suspension detektiert werden kann.



Abbildung 24: Koaxiales Zylinder-System (nach MK-DIN 145 von Lamy Rheology, Frankreich)

Zur Messung wurde die Mahlsuspension direkt aus dem Mahltopf entnommen. Während der Messung hatte die Suspension eine Temperatur von $17,5 \pm 1,2$ °C. Nach einer Vorscherzeit von 30 s bei einer Scherrate von 50 s^{-1} wurde die Scherrate innerhalb von 300 s linear von 50 auf 500 s^{-1} erhöht und anschließend über den gleichen Zeitraum wieder auf 50 s^{-1} verringert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte nach dem Fließkurvenmodell nach Ostwald, es gilt für idealviskoses, scherverdünnendes und scherverdickendes Fließverhalten [114].

4.5.2 Sedimentationsverhalten

Zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens wurden nach jeder Mahlung drei Standzylinder mit je 5 mL Mahlsuspension befüllt und jeweils nach 24 und 48 Stunden das Sedimentvolumen abgelesen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 25 dargestellt. Um einen aussagekräftigen Wert zu erhalten, wurde

der Mittelwert aus diesen drei Werten gebildet. Die Betrachtung des Sedimentationsverhaltens ermöglicht die Beurteilung der Suspensionsstabilität. Enthält die Suspension stark ausgewalzte, plättchenförmige Partikel, können diese die Bildung eines dichtgepackten Sediments behindern. In diesem Fall spricht ein großes Sedimentationsvolumen nicht zwingend für eine geringe Suspensionsstabilität. Ein Vergleich mit den Rheologie-Ergebnissen ist kritisch zu betrachten, da es sich bei den rheologischen Untersuchungen um ein dynamisches System handelt, während das Sedimentationsverhalten im ruhenden Zustand ermittelt wird.

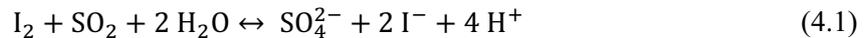


Abbildung 25: Standzylinder zur Bestimmung von Sedimentationsverhalten und Sedimentvolumen, am Beispiel einer Mahlung in Butylethanoat im Cr-Al₂O₃-System [97]

4.5.3 Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehalts der Mahlflüssigkeiten wurde mithilfe des Karl-Fischer-Titrators Aqua 40.00 der Elektrochemie Halle GmbH am Institut für Hochleistungskeramik der TU Hamburg-Harburg durchgeführt. Dazu wurde das Ausheizmodul für Feststoffe und pastöse Proben genutzt. Die Proben wurden in eine Ausheizkammer gegeben, der enthaltene Wasseranteil in die Gasphase überführt und über das Gasumlaufsystem mit dem Karl-Fischer-Reagenz zur Reaktion gebracht. Abbildung 26 beschreibt das Messprinzip wie folgt: Die in einen speziellen Container dosierte Probe wird durch eine Schleuse in die Ausheizkammer gegeben, wo sie durch den Magnetverschluss für die Dauer der Messung gehalten wird. Das dabei freiwerdende, in der Probe enthaltene Gas wird über ein Leitungssystem in die Karl-Fischer-Lösung (KF-Lösung) überführt, in der das in der Gasphase enthaltene Wasser kondensiert. Für eine gleichmäßige Verteilung in der KF-Lösung ist die Messzelle mit einem Magnetrührer ausgestattet. Es handelt sich hierbei um ein coulometrisches Titrationsverfahren. Über die Generatorelektroden (in Abbildung 26 dargestellt als Kathode und Anode) wird Iod erzeugt. Iod

und SO_2 , welches im Karl-Fischer-Reagenz enthaltenen ist, reagieren erst in Gegenwart von Wasser zu I^- und SO_4^{2-} nach Gleichung (4.2). Diese Reaktion wird als *Bunsen-Reaktion* bezeichnet.



Die Endpunktindikation erfolgt voltametrisch, dazu wird über einen Wechselstrom eine konstante Spannungsdifferenz an den Indikationselektroden erzeugt. Diese Spannungsdifferenz wird durch kleinste Mengen Iodidionen signifikant herabgesetzt, sodass der Titrationsendpunkt und somit die Wassermenge exakt bestimmt werden kann.

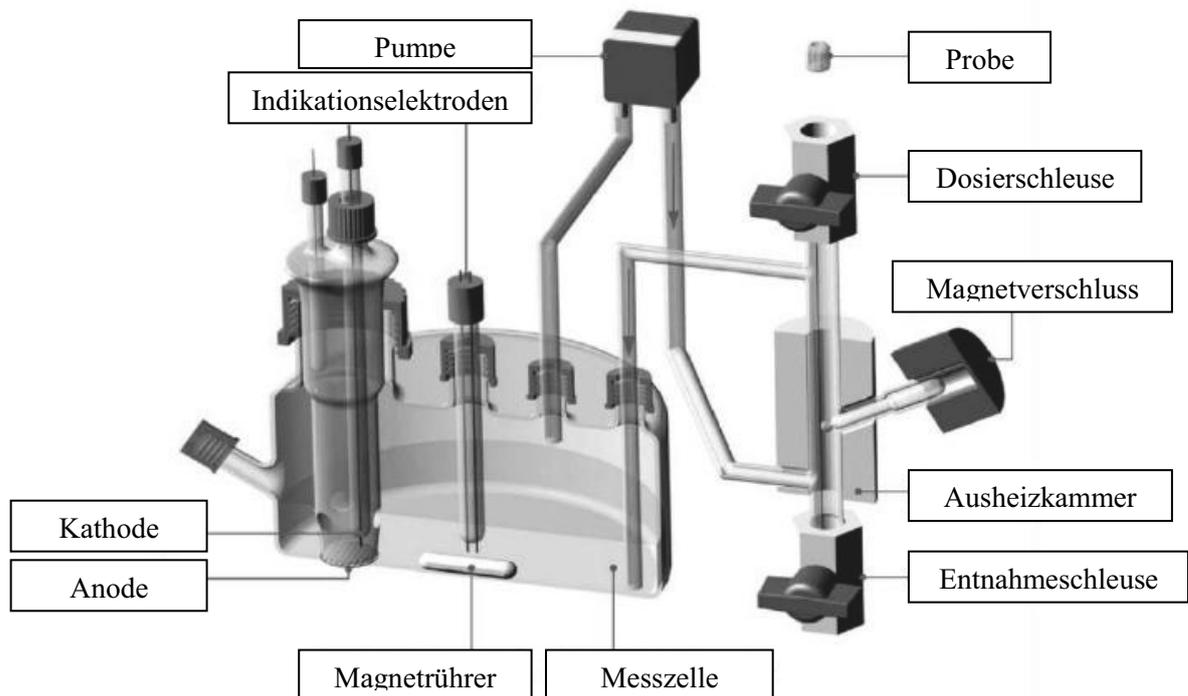


Abbildung 26: Karl-Fischer-Titrator Aqua 40.0 - Prinzip des Gasumlaufs bei der Wasserbestimmung von pastösen Proben [115]

Zur einfacheren Dosierung der Mahlflüssigkeiten wurden die Probencontainer mit KF-Watte bestückt. Die mit Watte gefüllten Container wurden für 24 Stunden bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und anschließend bis zur Einwaage der Probe im Exsikkator gelagert. Als KF-Reagenz wurde Hydranal-Water Standard 1.00 von Riedel-de Häen verwendet. Um die Entwicklung des Wassergehalts im Laufe des Mahlprozesses zu bestimmen, wurde mittels einer Einweg-Pipette stündlich eine Probe von etwa 4 mL Mahlsuspension entnommen und bis zur Messung in einem dicht verschlossenen Rollrand-Gläschen aufbewahrt. Die Mahlsuspension wurde mit einer Pipette in den mit KF-Watte bestückten Probencontainer geträufelt und die Einwaage dabei auf $0,1\text{ mg}$ genau bestimmt. Die Probenmenge lag im Bereich von 400 bis 600 mg . Der befüllte Probencontainer wurde in die auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperierte Ausheizkammer gegeben.

4.5.4 Zetapotential

Zur Bestimmung des Zetapotentials wurde das Messprinzip des kolloidalen Vibrationsstroms gewählt. Für die Messung wurde das Ultraschallspektrometer DT1200 der Fa. Quantachrome verwendet. Das Gerät wurde am Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe - Glas/Keramik - GmbH in Höhr-Grenzhausen genutzt. Die Messungen wurden eigenhändig durchgeführt.

Zur modellhaften Untersuchung der Oberflächenladung der Rohstoffe in Ethanol wurde eine Feststoffkonzentration von 10 Vol.-% gewählt, ähnlich der Konzentration der Mahlsuspensionen. Die Proben wurden nach Ansatz für zwölf Stunden auf einem Schütteltisch gelagert und unmittelbar vor der Messung für zwei Minuten im Kühlbad unter Rühren (Magnetrührer) mit einem Ultraschallstab (Leistung 60 %) dispergiert. Die so vorbereitete Probe wurde ins Messgefäß gegeben und in einem dem Gerätesystem zugehörigen Temperierbehälter bis zum Start der Messung unter Rühren (Magnetrührer) temperiert. Alle Messungen wurden bei einer Probentemperatur von $21 \pm 0,5$ °C durchgeführt, um einen Störeinfluss durch Temperaturschwankungen auszuschließen.

Die Bestimmung des Zetapotentials der Pulver in Ethanol erfolgte als Einpunkt-Messung. Die Probe wurde im Initialzustand gemessen, ohne Zutitrierung von Säure bzw. Base, da eine Titration über den pH-Bereich in alkoholischen Systemen nicht ohne weiteres durchführbar ist [81]. Zur aussagekräftigen Charakterisierung wurden je Probe zwei Dispersionsansätze angefertigt. Jeder Ansatz wurde durch 10 Messpunkte über einen Zeitraum von 20 min bestimmt. Als Ergebnis der Messung wurde der Mittelwert aus den insgesamt 20 Messpunkten der beiden Probenansätze angegeben.

4.6 Charakterisierung der Pulver

4.6.1 Partikelgrößenverteilung

Die Korngröße der Pulvermischungen wurde an der Technischen Universität Hamburg-Harburg am Arbeitsbereich für Keramische Hochleistungswerkstoffe mittels Lasergranulometrie bestimmt. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts durchgeführt. Dazu wurde der Mastersizer 2000 E von Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, verwendet. Die Auswertung erfolgte nach dem Fraunhofer Beugungsmodell. Die getrockneten Pulverproben wurden zur Messung in Ethanol redispersiert, dazu wurden die Proben für eine Dauer von 30 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Es wurden sowohl d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte der Partikelgrößen als auch Partikelgrößenverteilungskurven angegeben.

Bei diesem Messprinzip werden entsprechend Abbildung 27 Pulverpartikel vom Laserstrahl erfasst. Dabei liefert jedes Partikel abhängig von seiner Größe eine charakteristische Streulichtverteilung. Die Überlagerung vieler unterschiedlich großer Partikel bildet ein charakteristisches Beugungsmuster, woraus sich durch komplexe mathematische Näherungsverfahren die zugrundeliegende Partikelgrößenverteilung zurückrechnen lässt. Die mathematische Übertragungsmethode setzt bestimmte Annahmen über die Partikelverteilung voraus, sodass die tatsächliche Verteilung geglättet wiedergegeben wird und Ausreißer nicht erfasst werden können [93]. Es ist zudem anzumerken, dass bei plättchenförmigen Partikeln das Messergebnis nicht der wirklichen Größe entspricht, sondern derjenigen, welche sich bei einer Kugel ergeben würde (Äquivalentpartikelgröße).

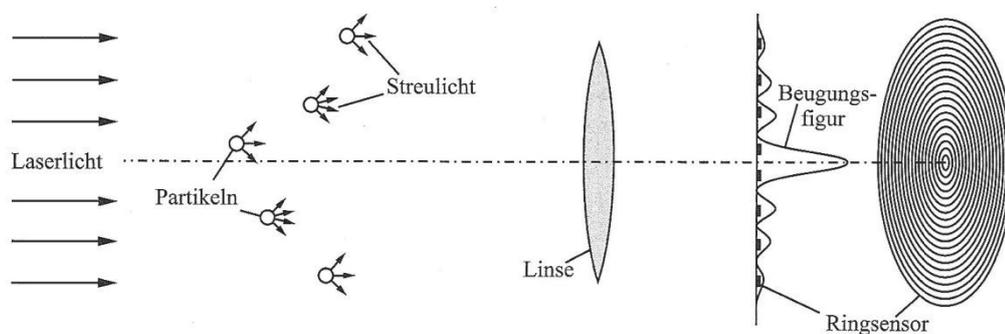


Abbildung 27: Prinzip des Laserbeugungsspektrometers [93]

4.6.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wurde mittels der Stickstoffadsorptionsmethode nach der 3-Punkt-Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) [116] ermittelt. Das zu bestimmende Partikelkollektiv wird durch flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von -196 °C herunter gekühlt, wodurch es zur Kondensation des Messgases (Stickstoff 5.0, Linde AG) kommt. An allen zugänglichen inneren und äußeren Oberflächen adsorbiert ein Teil des Messgases. Durch das adsorbierte Gas kommt es zur Vo-

lumenverminderung, die über die Druckänderung bestimmt werden kann. Aus der gemessenen Druckänderung kann mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung (siehe Gleichung (4.5)) und der Avogadro-Konstante ($N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) die Menge der adsorbierten Gasmoleküle berechnet werden. Geht man von einer monomolekularen Adsorptionsschicht und einer regelmäßigen Bedeckung der Oberfläche aus, lässt sich aus dem Flächenbedarf des adsorbierten Moleküls die belegte Oberfläche errechnen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden die eingewogene Masse und die durch das Gaspyknometer bestimmte Dichte verwendet. Der Messfehler des Physiosorptionssmessgerät (Sorptomatic 1990, CE Instruments, Groß Britannien) beträgt $\pm 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, bei einer Messfläche von 50 m^2 . Um den Fehler möglichst gering zu halten, wurde zunächst die für das Pulversystem sinnvolle Probenmenge evaluiert. Die benötigte Einwaage für die Messung ergab sich mit einer Menge von 5 bis 6 g für Al-Al₂O₃-Pulver und 3 bis 4 g für Pulver des Cr-Al₂O₃-Systems. Die zu messende Probe wurde unter Vakuum mit einer Aufheizrate von $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis auf eine Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, die Haltezeit betrug zwei Stunden. Durch Wiegen der Messbüretten vor und nach dem Ausheizen wurde der Ausheizverlust ermittelt. Die Ergebnisse wurden durch den Blindwert der jeweiligen Büretten korrigiert.

4.6.3 Rein- und Schüttdichte

An den trockenen Pulvermischungen kann die Reindichte (ρ_{RD}) und die Schüttdichte (ρ_{SD}) bestimmt werden. Die Reindichte aller Pulvermischungen wurde anhand der Messung mit einem Gaspyknometer (multivolume Pycnometer 1305, MICROMERITICS, USA) bestimmt. Als Messgas wurde Stickstoff 5.0 von Linde AG verwendet. Dabei wurden die vorher kalibrierten, herausnehmbaren Kammern im Inneren des Messgerätes mit den Pulverproben bestückt. Über die Masse des eingefüllten Pulvers und dem Volumen, welches vom Messgas verdrängt wird, kann auf die Reindichte geschlossen werden. Die Messung jedes Pulvers wurde dreimal wiederholt, um einen Mittelwert zu bilden. Der gerätespezifische Messfehler kann mit 0,2 % angenommen werden.

Die Ermittlung der Schüttdichte (ρ_{SD}) wird in Anlehnung an DIN EN 725-9 vorgenommen. Das Verfahren wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Kramer [96] angepasst. Dabei erfolgt die Aufgabe durch einen Glastrichter mit einem Auslassdurchmesser von 9,5 mm in einer Höhe von 50 mm in das 25 mL fassende Glasschälchen. Die Messeinrichtung ist in Abbildung 28 dargestellt.

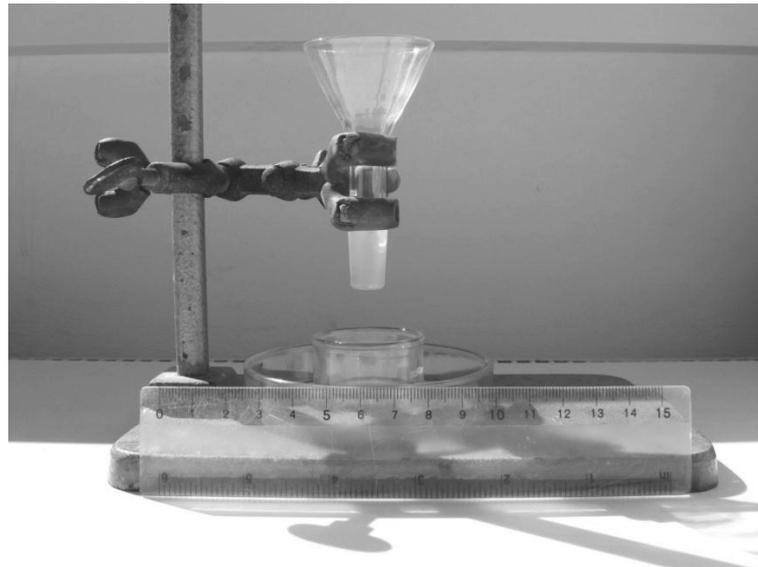


Abbildung 28: Messeinrichtung zur Bestimmung der Schüttdichte (ρ_{SD}) [96]

Nachdem das Glasschälchen vollständig gefüllt ist, wird der Überstand ohne Druck glatt abgestrichen und der Inhalt abgewogen (m). Die Schüttdichte ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\rho_{SD} = \frac{m}{V_Z} \quad (4.2)$$

ρ_{SD}	Schüttdichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
m	Masse des Probenmaterials in g
V_Z	Volumen der Pulverschüttung in cm^3

4.6.4 Pulvermorphologie

Zur Betrachtung der Partikel- und Agglomeratform wurden Pulveranschliffe angefertigt. Dazu wird eine Spatelspitze der Pulvermischung in zylindrische Einbetthilfen (\varnothing 25 mm) gegeben und mit einer Zweikomponenten-Epoxidharzmischung (Kalteinbettmittel EpoThin, Buehler GmbH, Deutschland) unter Vakuum infiltriert. Nach einem Tag Aushärten im Trockenschrank bei 30 °C wird die eingebettete Probe mit einer Poliermaschine (Phoenix 4000, Buehler GmbH, Deutschland) bei entgegengesetzt laufenden Polierteller bei 150 min^{-1} mittels SiC P1200 Schleifpapier plangeschliffen, anschließend mit Diamantsuspensionen poliert und mittels oxidischer Poliersuspension feinstpoliert. Dabei wurden die in Tabelle 13 aufgeführten Bearbeitungsschritte durchlaufen. Die hier aufgeführten Präparationsschritte wurden auf diese Proben angepasst und optimiert.

Tabelle 13: Bearbeitungsstufen im Präparationsprozess zur Herstellung von Pulveranschliffen

	Schleifen	Feinschleifen	Polieren	Polieren	Feinstpolieren
Unterlage	SiC-Schleifpapier	Textiltuch TexMet C	Textiltuch Trident	Textiltuch Trident	Texmet 1500
Korn	SiC	Diamant	Diamant	Diamant	Oxid
Korngröße	P1200, 15 μm	6 μm	3 μm	1 μm	0,05 μm
Schmiermittel	Wasser	MetaDi-Fluid	MetaDi-Fluid	MetaDi-Fluid	Poliersuspension
Drehzahl in min^{-1}	150	150	150	150	150
Druck in N	2	20-25	20-25	20-25	2
Zeit in min	1-2	8-10	8-10	8-10	1-2

Nach jedem Polierschritt wird der Fortschritt mittels Lichtmikroskop (Axioplan, Carls Zeiss AG, Deutschland) kontrolliert. Das Ziel ist es, die eingebetteten Pulverpartikel so anzuschleifen, dass der Aufbau sowohl von Agglomeraten als auch einzelner Partikel lichtmikroskopisch betrachtet werden kann. Es werden Proben aus unterschiedlichen Mahlstadien präpariert. So können die morphologischen Stufen während des mechanischen Legierens dargestellt und Änderungen im Agglomerat- oder Zerkleinerungsverhalten untersucht werden.

Zur Beurteilung der Oberflächentopographie der Pulver des Al-Al₂O₃- und des Cr-Al₂O₃-Systems wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) angefertigt. Die Aufnahmen entstanden an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz an einem JEOL JSM-T330A Rasterelektronenmikroskop. Die Kathodenspannung betrug 20 kV. Die Proben wurden mit Kohlenstoff besputtert. Von den Pulvern beider Systeme wurden Bilder durch Verwendung von Sekundärelektronen (SE) aufgenommen. Bei den Pulvern des Cr-Al₂O₃-Systems wurden zusätzlich durch Rückstreuielektronen erzeugte Bilder (RE) betrachtet. Hierdurch konnte der Kontrast zwischen keramischer und metallischer Phase klarer dargestellt werden, was Rückschlüsse auf die Agglomeratzusammensetzung erlaubt. Aufgrund der niedrigen Ordnungszahl des Aluminiums führte dies bei den Pulvermischungen des Al-Al₂O₃-Systems zu weniger aussagekräftigen Bildern. Daher beschränkt sich die Betrachtung der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen auf REM-Aufnahmen im SE-Modus.

Am Institut für Hochleistungskeramik der TU Hamburg-Harburg wurden ausgewählte Pulverproben mit einer 40 000fachen Vergrößerung am Rasterelektronenmikroskop des Typs Leo 1530 der Fa. Zeiss betrachtet. Die Aufnahmen wurden im SE-Modus mit einer Kathodenspannung von 10 kV, an nicht besputterten Proben angefertigt.

4.6.5 Partikelaspektverhältnis

Das hier dargestellte Verfahren zur Ermittlung des Aspektverhältnisses wurde an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz im Rahmen der Diplomarbeit von Holleyn [97] entwickelt. Dazu wurde die Software "Lince" der TU Darmstadt [117] verwendet. Die numerischen Angaben zur Beschreibung der Partikelform basieren auf den in [97] ermittelten Daten.

Für die Ermittlung der einzelnen Längen und Breiten des jeweiligen Pulvers wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulveranschliffe in 1000facher Vergrößerung angefertigt. Nachdem der Maßstab mithilfe des vorhandenen Maßstabsbalkens im Bild kalibriert wurde, kann ein definiertes Linienset geladen werden. Dieses besteht aus acht Linien und wird über das geladene Bild gelegt. Das Verfahren ist in Abbildung 29 und Abbildung 30 schematisch dargestellt. Nach dem in Abbildung 29 dargestellten Prinzip wurden in einem Bild die Sehnenlängen von mindestens 25 Partikeln bestimmt, was 50 Schnittpunkten (engl.: Intersections) im Programm entspricht, und die übrigen Bereiche als Fremdphase markiert. Die Markierung erfolgte im Zoom-Modus, sodass die Wahrnehmung der Grenzbereiche der Partikel sichergestellt werden konnte. Für das in Abbildung 31 dargestellte Beispiel an einem in Ethanol gemahlenem Al-Al₂O₃-Pulver errechnete das Programm einen Durchschnittswert der Partikelbreite von 1,173 µm.

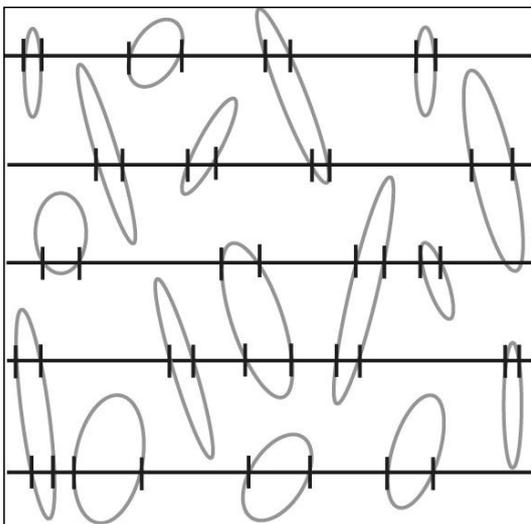


Abbildung 29: Schematische Bestimmung der durchschnittlichen Partikelbreite, über ein Anschliffbild wurden 8 Linien gelegt

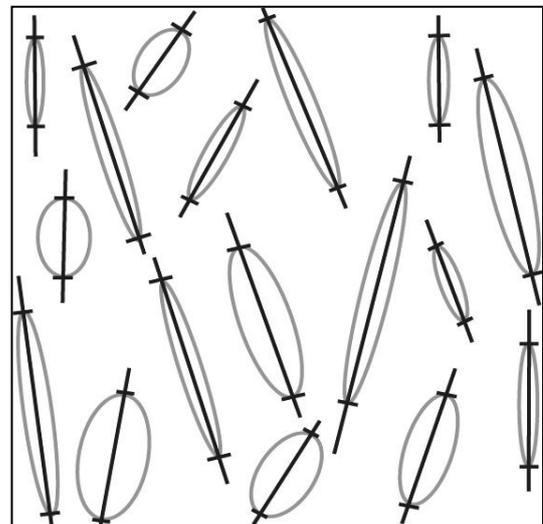


Abbildung 30: Schematische Bestimmung der durchschnittlichen Partikellänge, je Bild wurden mindestens 30 repräsentative Partikel ausgezählt

Sheet											
Copy		Check for anisotropy! (3,75)									
A	l	Line #	Total length	2d phase	Intersections	Length	∅ grain size	Cal. Length	∅ cal. size	Vol % 2nd P	
✓	K	1	1.359,000	1.344,000	2,000	15,000	11,700	1,000	0,780	98,896	
✓		2	1.356,000	1.319,000	4,000	37,000	14,430	2,467	0,962	97,271	
✓		3	1.351,000	1.284,000	6,000	67,000	17,420	4,467	1,161	95,041	
✓		4	1.348,000	1.266,000	4,000	82,000	31,980	5,467	2,132	93,917	
✓	K	5	1.354,000	1.263,000	12,000	91,000	11,830	6,067	0,789	93,279	
✓	K	6	1.356,000	1.267,000	10,000	89,000	13,884	5,933	0,926	93,437	
✓		7	1.345,000	1.249,000	6,000	96,000	24,960	6,400	1,664	92,862	
✓		8	1.349,000	1.262,000	6,000	87,000	22,620	5,800	1,508	93,551	
			Total length	2nd phase	Intersections	Length	∅ Grain size	Cal. length	∅ Cal. size	Vol % 2nd P	
Sum			10.818,000	10.254,000	50,0	564,000	17,597	37,600	1,173	94,786	
Confidence / Error					6,3±2,5		±6,990		±0,466		

Abbildung 31: Berechnungsfenster des Programmes „Lince“ zur durchschnittlichen Länge der Teilstücke der acht geladenen Linien, welche nicht als Fremdphase markiert wurden

Für die Berechnung des Aspektverhältnisses benötigt man neben der Breite b auch noch die durchschnittliche Länge l der Partikel eines Pulvers. Hierfür wurde das gleiche Bild nochmals im Programm „Lince“ geladen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Partikellängen wurden 30 Linien manuell gesetzt, um einen repräsentativen Wert zu erhalten. Dies ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt. Auch hier muss bei jeder Linie im Nachhinein die Fremdphase markiert werden. Für das gegebene Beispiel wurde eine durchschnittliche Partikellänge von 6,071 μm errechnet. Zur Berechnung des Aspektverhältnisses a wird nun der Quotient aus Partikellänge l und Breite b gebildet. Am Beispiel des in Ethanol gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvers ergibt sich nach Formel (4.3) ein Aspektverhältnis von 5,2.

$$a = \frac{l}{b} \quad (4.3)$$

- a Aspektverhältnis
- l Ermittelte durchschnittliche Partikellänge in μm
- b Ermittelte durchschnittliche Partikelbreite in μm

Aufgrund der Tatsache, dass durch die Anschliffbilder immer nur ein bestimmter Teil des Pulvers betrachtet wird und dass die Linien zur Bestimmung der Partikellänge manuell gelegt werden, ist dieses Verfahren relativ fehleranfällig. Zur Abschätzung des Fehlers wurden die Beträge der Standardabweichungen der ermittelten Partikellängen und -breiten im Sinne der Fehlerfortpflanzung addiert.

4.6.6 Oxidationsverhalten

Thermoanalytische Untersuchungen erlauben Rückschlüsse auf chemische und physikalische Vorgänge im Probenmaterial. Die Thermogravimetrie (TG) beschreibt dabei die Bestimmung eines Masseverlustes oder einer Massezunahme einer Probensubstanz während des Temperaturanstiegs, während bei der Differenzthermoanalyse (DTA) Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und einer inerten Referenzsubstanz (hier Al_2O_3) in einer symmetrischen Messkammer gemessen werden. Da die Referenzsubstanz im relevanten Temperaturbereich keine Phasenübergänge aufweist, lässt eine detektierte Temperaturdifferenz auf Phasenübergänge im Probenmaterial schließen.

Das Oxidationsverhalten der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen wurde mittels simultaner Thermoanalyse (STA) charakterisiert. Dabei werden thermogravimetrische und eine Differenzthermoanalyse simultan durchgeführt. Die Durchführung erfolgte durch einen Mitarbeiter des Thermoanalytischen Labors der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz. Für die Untersuchungen wurde eine STA 502 von Bähr Thermoanalyse GmbH eingesetzt. Die Messungen erfolgten unter Luft im Temperaturbereich von RT bis 1100 °C mit einer Aufheizrate von 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.6.7 Phasenanalyse

Die Diffraktogramme der Pulvermischungen wurden mit einem Philips X'Pert PRO Röntgendiffraktometer-System angefertigt, ausgestattet mit einer PW3040/x0 Konsole und einem PW3050/6x Goniometer. Der Winkelbereich von $2-65^\circ 2\theta$ wurde mit einer Schrittweite von $0.05^\circ 2\theta$ und einer Zählzeit von drei Sekunden durchfahren und analysiert. Es wurde Cu-K_α ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) Strahlung mit einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA angewandt. Ein Monochromator zur Elimination der $\text{K}_\alpha 2$ -Strahlung wurde nicht eingesetzt.

Die Präparation der Probe erfolgte mit Hilfe der sogenannten Backloading Technique, bei der das Pulver rückseitig in einen Stahlring mit einem Durchmesser von 32 mm eingebracht und dann auf einer Trägerplatte fixiert wurde. Die entstehende Probenoberfläche war stets plan und glatt.

Abgesehen von Gitterstörungen und -dehnungen kann eine Verbreiterung der Beugungsreflexe auf eine geringere Kristallitgröße zurückgeführt werden. Zur Ermittlung der Kristallitgrößen wurde zunächst die apparative Auflösungsbreite mithilfe des Quarz-Standards ermittelt. Im zur Auswertung betrachteten Winkelbereich betrug die apparativen Auflösungsbreite $0,102^\circ$. Die an den Proben gemessenen Halbwertsbreiten wurden um diesen Wert korrigiert. Zur quantitativen Auswertung der Al-Kristallitgrößen in den gemahlene Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen wurde der Reflex bei $65,1^\circ 2\theta$ ausgewählt, für die Berechnung der Cr-Kristallitgrößen in den gemahlene Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen der

Reflex bei $64,6^\circ 2\theta$. Über die ermittelte Peakverbreiterung wurde die Kristallitgröße nach Scherrer errechnet, wie in Gleichung (4.4) dargestellt.

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos \theta} \quad (4.4)$$

B	Dicke der Kristallite in $\hat{\text{A}}$
$\Delta 2\theta$	Reflexbreite (Halbwertsbreite)
θ	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung (1,542 $\hat{\text{A}}$)
K	Scherrer-Konstante: 0,89 für kubisches Kristallgitter

4.6.8 Oberflächenchemie der Partikel

Zur Charakterisierung der Reaktionen zwischen Mahlflüssigkeit und Pulver wurden *infrarotspektroskopische Untersuchungen* herangezogen. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden am Institut für integrierte Naturwissenschaften, Abteilung Chemie, der Universität Koblenz-Landau eigenhändig durchgeführt.

Durch IR-Strahlung werden infrarotaktive Substanzen zu Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Dies erfolgt in charakteristischen Energiestufen, die funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Daher können Rückschlüsse auf die Struktur der zu untersuchenden Substanz gezogen werden. Mit dieser Methode können Stoffe in allen drei Aggregatzuständen charakterisiert werden [118]. Für die Messungen wurde das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) IR-Prestige-21 der Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, verwendet. Das Gerät ist mit einem Michelson Interferometer mit einem Einfallswinkel von 30° ausgestattet. Die eingesetzte Infrarotstrahlung liegt im Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} - dem Mittleren Infrarot (MIR). Die Spektren wurden mit 20 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Bei der FTIR-Analyse von Gasen und Flüssigkeiten wird die durch die Probe transmittierte Strahlung detektiert. Für die Charakterisierung der Mahlflüssigkeiten wird eine ATR-Messzelle des Typs Miracle A der Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, verwendet. Pulverförmige Proben lassen nur eine geringe Transmission der IR-Strahlung zu, daher wird für die Untersuchung der Metall- und Metalloxid-Pulver die DRIFT-Methode (engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation) herangezogen. Das Prinzip der diffusen Reflexion ist in Abbildung 32 dargestellt. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird diffus gestreut und über parabolisch geformte Spiegel nach der in Abbildung 33 gezeigten Methode gebündelt. Ähnlich wie bei Transmissionsmessungen ist auch bei dieser Methode die Strahlung um den absorbierten Anteil reduziert, so dass aus der Analyse der diffus reflektierten Strahlung ein Spektrum erhalten wird, anhand dessen die funktionellen Gruppen der Festkör-

peroberfläche charakterisiert werden können [118]. Zur Untersuchung der Partikeloberflächen mittels diffuser Reflexionsspektroskopie wurde eine DRS-8000A Messzelle der Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, eingesetzt.

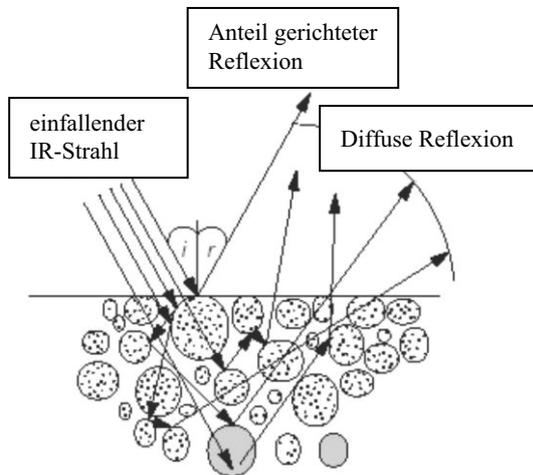


Abbildung 32: Prinzip der diffusen Reflexion der Infrarotstrahlung an einer pulverförmigen Probe [119]

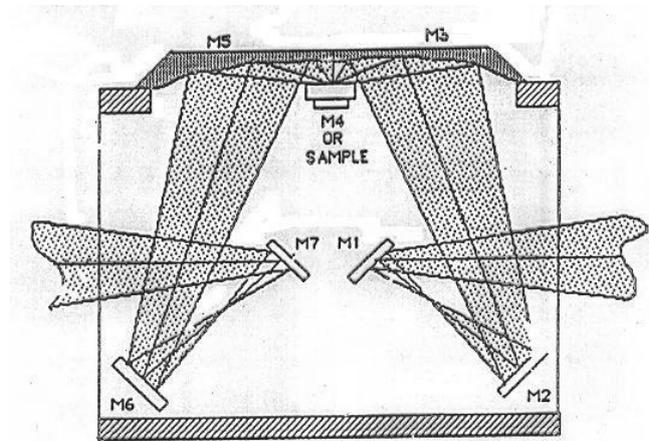


Abbildung 33: Prinzip der Messzelle für die diffuse Reflexionsspektroskopie; M1-3 und M5-7 bezeichnen parabolisch geformte Spiegel; M4 bezeichnet den diffusen Referenzspiegel bzw. die Probe [119]

Die zu untersuchenden Pulver wurden vor der Messung für eine Stunde bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die gemahlene Cr-Al₂O₃- und Al-Al₂O₃-Pulvermischungen wurden mit Kaliumbromid verdünnt. Um die optimale Probenkonzentration zu ermitteln wurde jeweils eine Verdünnungsreihe mit Konzentrationen im Bereich von 0,2 bis 2,0 Gew.-% erstellt - beispielsweise entspricht eine Konzentration von 2 Gew.-% der Einwaage von 10 mg Probensubstanz und 490 mg Kaliumbromid (KBr). Dazu wird *Kaliumbromid für die IR-Spektroskopie* der Carl Roth GmbH & Co. KG verwendet. Zur Homogenisierung wird das pulverförmige Gemisch aus Probensubstanz und Kaliumbromid für eine Minute im Achat-Mörser gemahlen. Die Gesamteinwaage entspricht jeweils 500 mg, so dass von einer gleichbleibenden Misch- und Zerkleinerungswirkung im Mörser ausgegangen werden kann. Als Hintergrund wird reines KBr gemessen, welches ebenfalls für eine Minute gemörsert wurde. Reines Aluminiumoxid kann ohne weiteres unverdünnt in den Probenbehälter eingestreut und vermessen werden. Zur Hintergrundmessung wird ein diffuser Referenzspiegel der DRS-8000A Messzelle verwendet (siehe Abbildung 33).

Die *Hydroxidgruppendichte* wurde in Anlehnung an das Verfahren zur Bestimmung des aciden Wasserstoffs nach Tschugaeff und Zerewitinoff [120] durchgeführt. Dieses Verfahren beruht auf der stöchiometrischen Umsetzung von acidem Wasserstoff mit einem Grignard-Reagenz zu Methan. Dazu wurde eine 1 molare Lösung Methylmagnesiumbromid (CH₃MgBr) in Tetrahydrofuran (THF) von ACROS Organics verwendet. Als Lösungsmittel wurde über Natrium getrocknetes Toluol verwendet. Die zu bestimmenden Pulver wurden in die Schleuse der Glove Box (UNiLab von mBraun, LMF)

gegeben und bei einem Restdruck von etwa 100 mbar (-1 bar/-100 kPa) für zwölf Stunden (über Nacht) ausgegast, um an der Oberfläche physisorbiertes Wasser zu entfernen. Als Reaktionsgefäß diente ein 100 mL fassender Zweihalsrundkolben. Dieser wurde bei 160 °C im Trockenschrank ausgeheizt und im Vakuum (etwa 100 mbar) der Schleuse abgekühlt. In der Glove Box erfolgte die exakte Einwaage der Probenmenge mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Für die Al-Al₂O₃-Pulvermischung lagen die Einwaagen im Bereich von 600 bis 700 mg, für die Bestimmung der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen wurde aufgrund der höheren Dichte eine Probenmenge im Bereich von 1000 bis 1200 mg bestimmt, um ein vergleichbares Volumenverhältnis von Pulverprobe und Lösungsmittel zu gewährleisten. Die eingewogene Pulvermenge wurde mit 20 mL Toluol aufgefüllt. Der Rundkolben wurde verschlossen, ausgeschleust und im Gegenstromprinzip an die Gasbürette - wie sie in Abbildung 34 dargestellt ist - angeschlossen. Nach erfolgtem Druckausgleich über das Ausgleichsgefäß wurde das Methylmagnesiumbromid über ein Septum eingespritzt. Nun wurde der Kolben für 20 min im Heißwasserbad über einem Magnetrührer erhitzt, um eine rasche und vollständige Umsetzung mit dem Reagenz zu erzielen. Nach einer Abkühldauer von 10 min in einem Wasserbad bei RT erfolgte die Ablesung der gebildeten Gasmenge.

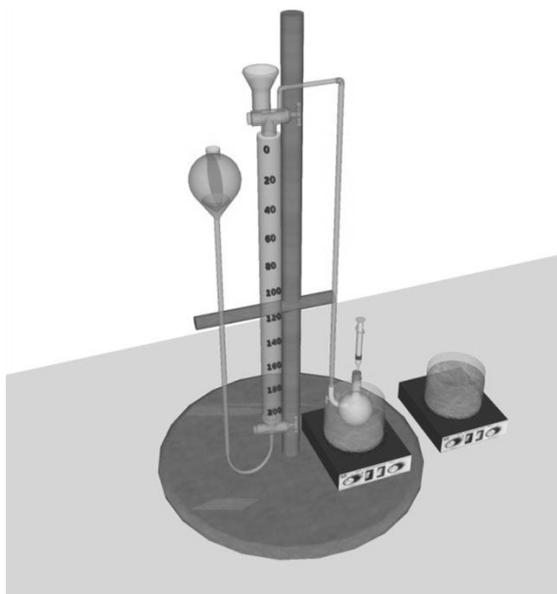


Abbildung 34: Versuchsaufbau zur gasvolumetrischen Bestimmung des Reaktionsprodukts Methan nach der Umsetzung von acidem Wasserstoff mit einem Grignard-Reagenz [eigene Darstellung]

Die abgelesene Gasmenge wurde um einen zuvor - bei gleicher Kolbengröße und Lösungsmittelmenge - bestimmten Blindwert korrigiert. Dadurch konnte eine Verfälschung des Messwertes durch im Toluol enthaltenes oder an der Glaswandung des Kolbens anhaftendes Wasser minimiert werden. Unter Einbeziehung des Atmosphärendrucks und der Temperatur wurde über die Allgemeine Gasgleichung nach (4.5) die exakte Menge des umgesetzten Reagenz respektive der aciden Hydroxidgruppen berechnet.

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (4.5)$$

n	Stoffmenge in mol
p	Atmosphärendruck in Pa
V	Spezifisches Gasvolumen (Methan) in m^3
R	Universelle Gaskonstante: $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur in K

Durch Multiplikation mit der molaren Masse ($M = 17 \text{ g/mol}$) wurde die errechnete Stoffmenge der OH-Gruppen wie folgt umgerechnet:

$$m = M \cdot n \quad (4.6)$$

m	Masse in g
M	Molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	Stoffmenge in mol

Die Ergebnisse wurden auf die Pulvereinwaage bezogen, um Fehler hinsichtlich der durch Agglomerate beeinflussten Messgröße der spezifischen Oberfläche zu vermeiden.

4.7 Charakterisierung der Formkörper

4.7.1 Grün- und Sinterdichte

Die theoretische Dichte entspricht der Dichte des Festkörpers ohne Defekte wie Poren, Versetzungen oder Fehlstellen. Im Gegensatz zu diesem idealen Gitter weist die Mikrostruktur eines Werkstoffes Poren auf. Man spricht von der Werkstoffdichte, die sich auf den Grünkörper (Gründichte) oder den Sinterkörper (Sinterdichte) beziehen kann. Desweiteren wird zwischen der Roh- und Reindichte eines Materials unterschieden, wobei die Rohdichte die Porosität miteinschließt, während die Reindichte nur die Dichte des stofflichen Teils beschreibt [121]. Die theoretischen Dichten der einzelnen Rohstoff-Komponenten können den jeweiligen Datenblättern entnommen werden, wie in Tabelle 6 dargestellt. Die Dichte für die Grünkörper wurde mit der Methode der Quecksilberauftriebswägung ermittelt. Hierfür wird der Körper zunächst trocken gewogen (m) und anschließend der Auftrieb in Quecksilber (m_{Hg}) bestimmt. Durch die verdrängte Quecksilbermenge und die Dichte des Quecksilbers ($\rho_{Hg} = 13,5459 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) wird das Volumen nach Gleichung (4.7) bestimmt. Mit der zuvor trocken bestimmten Masse in Gleichung (4.8) eingesetzt errechnet sich die Gründichte.

$$V_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad (4.7)$$

V_{Hg}	Volumen der Probe in cm^3
m_{Hg}	Gewicht bei Quecksilberauftriebswägung in g
ρ_{Hg}	Dichte von Quecksilber: $13,5459 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$$\rho_{Gr} = \frac{m_{tr}}{V_{Hg}} \quad (4.8)$$

ρ_{Gr}	Gründichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
m_{tr}	Trockengewicht der Probe in g
V_{Hg}	Volumen der Probe bei Quecksilberauftrieb in cm^3

Die Bestimmung der Sinterdichte der Prüfkörper erfolgte nach der Wasserauftriebswägung nach Archimedes. Dafür wurden die Prüfkörper trocken ($m_{trocken}$), unter Wasser ($m_{unter\ Wasser}$) und nass (m_{nass}) gewogen. Die Dichte errechnet sich wie folgt:

$$\rho_{Sinter} = \frac{m_{trocken}}{m_{nass} - m_{unter\ Wasser}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (4.9)$$

ρ_{Sinter}	Sinterdichte(Rohdichte) in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$m_{trocken}$	Masse des trockenen Probekörpers in g
m_{nass}	Masse des nassen Probekörpers in g
$m_{unterWasser}$	Masse des Probekörpers unter Wasserauftrieb in g
ρ_{H_2O}	auf $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gerundet

Um den prozentualen Anteil der bestimmten Sinterdichte an der theoretischen Dichte zu berechnen, muss die Phasenumwandlung im Sinterprozess berücksichtigt werden. Die RBAO-Sinterkörper bestehen nach der Reaktionssynthese aus Al_2O_3 und einem geringen Anteil ZrO_2 , der durch den Abrieb der Mahlkörper eingetragen wurde. Dieser Abrieb betrug im Durchschnitt 3,02 Gew.-%, was bezogen auf den Al- Al_2O_3 -Versatz 1,95 Vol.-% und bezogen auf den Cr- Al_2O_3 -Versatz 2,38 Vol.-% beträgt. Die Berechnung der theoretischen Enddichte ρ_{th} für den Cr- Al_2O_3 -Verbundwerkstoff erfolgte durch Verwendung der in Tabelle 10 dargestellten Versatzanteile und der in Tabelle 6 aufgeführten theoretischen Dichten nach

$$\rho_{\text{th}} = \frac{V_A \rho_A + V_B \rho_B}{V_A + V_B} \quad (4.10)$$

ρ_{th}	Theoretische Enddichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
V_A	Volumenanteil Versatzbestandteil A in %
ρ_A	Theoretische Dichte des Versatzbestandteils A in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
V_B	Volumenanteil Versatzbestandteil B in %
ρ_B	Theoretische Dichte des Versatzbestandteils B in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Für den reaktionsgesinterten Verbundwerkstoff aus Chrom und Aluminiumoxid wurde eine theoretische Dichte von $4,980 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ errechnet. Beim Reaktionsbinden von Aluminiumoxid ist zudem die Volumenzunahme während der Oxidation zu berücksichtigen. Dabei ändert sich das Endvolumen um den Faktor $(0,28 V_{\text{Al}} + 1)$, was in der Gleichung (4.11) berücksichtigt wird [30]. Für die reaktionsgebundene Aluminiumoxid-Keramik errechnet sich die theoretisch erreichbare Dichte zu $4,025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$$\rho_{\text{th}} = \frac{(1,28 \cdot V_{\text{Al}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + V_{\text{ZrO}_2} \cdot \rho_{\text{ZrO}_2}}{1,28 \cdot V_{\text{Al}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + V_{\text{ZrO}_2}} \quad (4.11)$$

ρ_{th}	Theoretische Enddichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
V_{Al}	Volumenanteil Al in %
$V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Volumenanteil Al_2O_3 in %
$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Theoretische Dichte von Al_2O_3
V_{ZrO_2}	Volumenanteil ZrO_2 in %
ρ_{ZrO_2}	Theoretische Dichte von ZrO_2 in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

4.7.2 Biegefestigkeit der Sinterkörper

Die Biegefestigkeit wurde in Anlehnung an DIN 843 nach dem 4-Punktverfahren bestimmt. Abweichend davon sind die Probenkörpergeometrie und die Verringerung des Auflagenabstandes von 40 mm auf 36 mm. Die Prüfung erfolgte an einer Biegezuganlage (MTS-2/M, Zwick GmbH & Co. KG, Deutschland) an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der FH Koblenz. Die Festigkeit wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot (2 \cdot \frac{l_{Auflage}}{4})}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.12)$$

σ_B	Bruchspannung in MPa
F_{max}	Maximale Zugspannung in N
$l_{Auflage}$	Auflageabstand in mm
b	Breite des Prüfkörpers an der Bruchstelle in mm
h	Höhe des Prüfkörpers an der Bruchstelle in mm

Für die Bestimmung der 4-Punkt-Biegefestigkeit wurden alle Sinterkörper wie folgt bearbeitet: Die vier Mantelflächen der gebrannten Prüfkörper beider Pulversysteme wurden auf einer Topfschleifmaschine (Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer KG, Berlin) mit rotierender Diamantschleifscheibe (D107) planparallel abgeschliffen. Die Kanten der Zugseite wurden in einem Winkel von 45° mit grobem SiC-Schleifscheibe (127 µm) entgratet. Anschließend wurde die Zugseite der Probe, welche der Unterseite des Prüfkörpers nach dem Pressen entspricht, in verschiedenen Stufen von Hand auf einer Poliermaschine (Phoenix, 4000, Buehler GmbH, Deutschland) poliert. Zum Polieren wurden Diamantsuspensionen mit einer Körnung von 15 µm, 6 µm und 3 µm nach den in Tabelle 14 aufgeführten Bearbeitungsstufen verwendet.

4.7.3 Gefügeanalyse der Sinterkörper

Um ein Werkstoffgefüge mikroskopisch betrachten zu können, muss ein Anschliff hergestellt werden. Dabei kommt es auf die schonende Bearbeitung des Materials und die Reproduzierbarkeit der Präparation an. Die hier aufgeführten Präparationsschritte wurden auf diese Proben angepasst und optimiert.

Zur Herstellung von Anschliffen der Sinterkörper wurden Bruchstücke der Stäbchen, die zur Bestimmung der Biegefestigkeit (siehe Kapitel 4.7.2) genutzt wurden herangezogen. Diese wurden mit einer Diamant-Trennscheibe (IsoMet Niedertourentrenner, Buehler GmbH, Deutschland) in der Mitte durchtrennt, um einen Querschnitt der Probe betrachten zu können und das nachfolgende Planschleifen zu erleichtern. Die gesinterten Proben wurden ebenfalls, wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben, unter Vakuum in Einbetthilfen mit einer Zweikomponenten-Epoxidharzmischung infiltriert und nach den in Tabelle 14 dargestellten Bearbeitungsstufen präpariert.

Tabelle 14: Bearbeitungsstufen im Präparationsprozess zur Herstellung von Sintergefüge-Anschliffen

	Schleifen	Schleifen	Feinschleifen	Polieren	Polieren	Feinstpolieren
Unterlage	MD Piano	MD Piano	Textiltuch Texmet C	Textiltuch Trident	Textiltuch Trident	Texmet 1500
Korn	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	Oxid
Korngröße	P 220, 125 µm	P 1200, 15 µm	6 µm	3 µm	1 µm	0,05 µm
Schmiermittel	MetaDi- Fluid	MetaDi- Fluid	MetaDi- Fluid	MetaDi- Fluid	MetaDi- Fluid	Poliersuspension
Drehzahl in min⁻¹	150	150	150	150	150	150
Druck in N	20-25	20-25	35-40	35-40	35-40	2
Zeit in min	1-2	1-2	8-10	8-10	8-10	1-2

Die Anschliffe der entsprechenden Sinterkörper wurden zur Kenntlichmachung der Korngrenzen geätzt. Dies geschah beim reaktionsgebundenem Aluminiumoxid durch einen thermischen Ätzprozess unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 1400 °C für zwei Stunden, die Aufheizrate betrug 10 K·min⁻¹. Um das Gefüge im Chrom-Aluminiumoxid-Verbundwerkstoff besser sichtbar zu machen, wurde ein chemischer Ätzprozess herangezogen. Der angeschliffene Probekörper wurde für 30 Sekunden in eine Hesse-V2A-Beize (10 mL dest. Wasser, 10 mL verd. Salzsäure, 2 mL verd. Salpetersäure) getaucht, anschließend mit Ethanol abgespült und trocken geföhnt. Die so präparierten Proben wurden mit Gold besputtert und im Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM-T330A, Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik, FH Koblenz) betrachtet. Anhand dieser REM-Aufnahmen wurden mittels Linienschnittverfahren die Korngrößen im gesinterten Gefüge bestimmt. Dazu wurde die Software "Lince" der TU Darmstadt [117] verwendet. Zur Bestimmung der Korngrößen wurden drei Anschliffbilder von je drei Proben eines Materials mittels Linienschnittverfahren ausgewertet. Damit belief sich die Anzahl der gemessenen Körner auf $n > 675$, wodurch eine statistische Repräsentativität der Aussage gewährleistet ist.

5. Ergebnisse

5.1 Auswirkung der Mahflüssigkeiten auf das Mahlergebnis

Entscheidend für erfolgreiche Reaktionssyntheseprozesse sind die Pulvereigenschaften. Eine homogene, reaktive Umsetzung wird über die Feinheit und Reaktivität der Partikel bestimmt sowie über die damit zusammenhängenden Eigenschaften des Formkörpers. Um den Einfluss der verschiedenen Mahflüssigkeiten auf die Pulvereigenschaften zu betrachten, werden zunächst Partikelgrößenverteilung, Partikelform und Agglomeratstruktur untersucht und somit die verwendeten Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Mahlergebnis klassifiziert und gemäß ihrer chemischen Eigenschaften eingeteilt. Bei den Ergebnissen der Al-Al₂O₃-Pulversysteme ist zu berücksichtigen, dass die Mahlun- gen in Cyclohexan (6 h), Methylcyclohexan (2 h 20 min) und Petroleumbenzin (5 h) aufgrund der extremen Agglomerationsneigung vorzeitig abgebrochen werden mussten.

5.1.1 Partikelgrößenverteilung

Als erstes Kriterium zur Beurteilung der Mahlwirkung werden die Ergebnisse der Laserbeugungsmes- sungen herangezogen. Sie sollen Aufschluss darüber geben, in welcher Partikelgröße und Partikelgrö- ßenverteilung die Pulvermischungen nach dem Mahlprozess vorliegen. Im Folgenden sind die mittels Laserbeugung (Kapitel 4.6.1) gemessenen Partikelgrößenverteilungen nach der Mahlung in unter- schiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. Zur Einordnung der Partikelfinheit sind die Kennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Partikelgrößen, Kennwerte d_{10} , d_{50} , d_{90} der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen

Lösungsmittel	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
Ethanol	0,44	2,88	11,28
4-Methyl-2-pentanol	0,51	2,92	13,76
1-Hexanol	0,52	2,69	11,03
Butylethanoat	0,50	2,08	7,87
Methylbenzoat	0,66	2,53	9,18
Aceton	0,49	1,67	6,43
<i>n</i> -Heptan	0,38	1,00	2,73
2-Methylpentan	0,45	1,25	3,13
Cyclohexan	0,43	1,11	3,12
Methylcyclohexan	0,44	1,12	2,96
Petroleumbenzin	0,45	1,17	3,06

Die Kennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen in Tabelle 16 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die mittleren Kornklassen der Cr-Al₂O₃- und der Al-Al₂O₃-Pulversysteme in der Reihe Alkohole, Ester/Ketone, Alkane abnehmen.

Tabelle 16: Partikelgrößen, Kennwerte d_{10} , d_{50} , d_{90} der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen

Lösungsmittel	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
Ethanol	0,69	6,82	26,46
4-Methyl-2-pentanol	0,85	21,14	52,32
1-Hexanol	4,97	46,58	113,60
Butylethanoat	0,70	5,12	18,68
Methylbenzoat	0,58	2,34	10,12
Aceton	0,59	4,35	16,24
<i>n</i>-Heptan	0,88	2,60	6,08
2-Methylpentan	0,95	2,90	6,48
Cyclohexan	1,08	3,58	8,18
Methylcyclohexan	0,89	4,89	12,03
Petroleumbenzin	0,88	3,15	7,67

Abbildung 35 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen, die der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen sind in Abbildung 36 gegenübergestellt. Die Partikelgrößenverteilungen waren jeweils innerhalb der Lösungsmittelgruppen vergleichbar und werden dementsprechend gruppiert dargestellt. Die Kurven zeigen bei Pulvermischungen, die in polaren Lösungsmitteln gemahlen wurden, eine relativ breite Verteilung der Partikelgrößen. Die Verteilungskurven der Cr-Al₂O₃-Pulver, die in Alkoholen gemahlen wurden (Abbildung 35 a), sind bimodal, was auf die Existenz einer feineren und einer größeren Partikelklasse hinweist. Dies kann auf die beiden Hauptkomponenten der Pulvermischung zurückgeführt werden: das feinkörnige Al₂O₃ ($d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$) und das gröbere Cr ($d_{50} = 13,3 \mu\text{m}$). Die Wölbung im Korngrößenbereich von 20 bis 100 μm deutet auf einige grobe Partikel hin. Da diese deutlich größer sind als die ursprünglichen Chrompartikel, kann angenommen werden, dass es sich dabei um Agglomerate handelt. Die Verteilungskurven von Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen, die in Butylethanoat, Methylbenzoat und Aceton gemahlen wurden (Abbildung 35 b), zeigen eine ähnlich breite Verteilung der Partikelgrößen. Jedoch scheint die Abgrenzung zweier Partikelgrößenklassen nicht so stark zu sein, die Kurven weisen eine eher monomodale Größenverteilung auf. Im Vergleich zu diesen beiden Gruppen zeigen die in unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen eine sehr enge und einheitliche, monomodale Größenverteilung im Bereich von 0,2 bis 7 μm auf (Abbildung 35 c). Lediglich die in Petroleumbenzin gemahlene Pulvermischung umfasst in ihrer Verteilung größere Partikel im Bereich von 0,3 bis 10 μm .

Die in Abbildung 36 dargestellten Partikelgrößenverteilungen der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen zeigen einen ähnlichen Trend: Aus den Mahlungen in Alkoholen, Ester und Ketonen resultieren breite Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 36 a und b), in Alkohol gemahlene Pulvermischungen weisen einen stärker ausgeprägten bimodalen Charakter auf. Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen weisen mit d₅₀-Kennwerten im Bereich von 1,00 bis 2,92 µm deutlich feinere Partikelgrößen auf, als Al-Al₂O₃-Mischungen mit d₅₀-Werten im Bereich von 2,34 bis 46,58 µm. Während bei Cr-Al₂O₃ innerhalb der Lösungsmittelgruppen nahezu identische Partikelgrößenverteilungen erzielt wurden (Abbildung 35), weichen die Größenverteilungen bei Al-Al₂O₃-Mischungen stärker voneinander ab (Abbildung 36). So resultiert aus der Mahlung in Ethanol ein feineres Pulver mit einer breiten nahezu monomodalen Partikelgrößenverteilung (Abbildung 36 a). Ebenso ist die Verteilung nach der Mahlung in Methylbenzoat zu feineren Partikelgrößen hin verschoben (Abbildung 36 b). Wie auch im Cr-Al₂O₃-System führt innerhalb der Gruppe der Alkane die Mahlung in Petroleumbenzin zur Al-Al₂O₃-Pulvermischung mit den größten Partikeln (Abbildung 36 c). Insgesamt liegen die Partikelgrößenverteilungen der in den jeweiligen Alkanen gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvermischungen weiter auseinander. Trotz dieser Abweichungen im Al-Al₂O₃-System, sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei beiden Pulvermischungen ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Partikelgrößenverteilung und Polarität der Lösungsmittel zu erkennen ist.

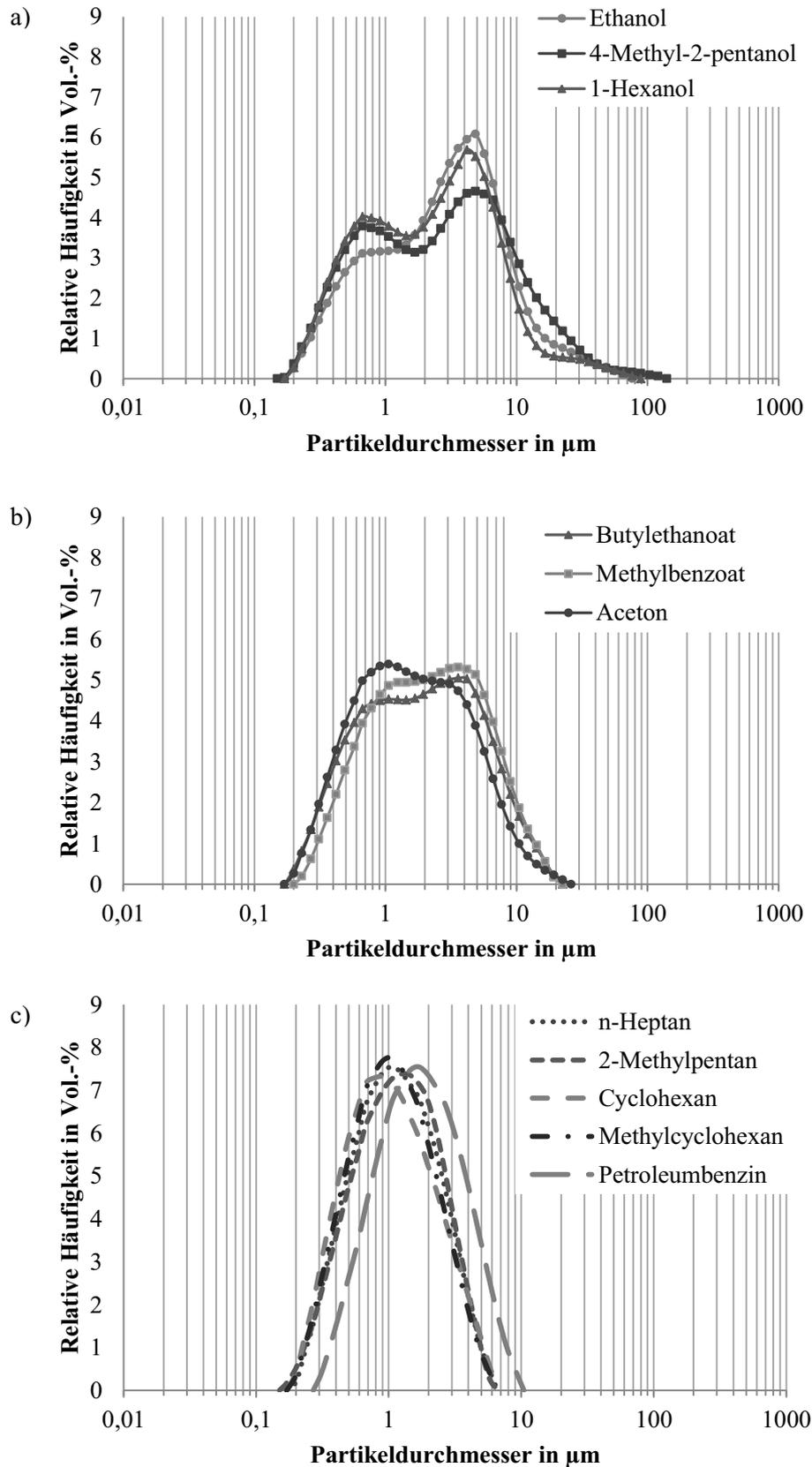


Abbildung 35: Partikelgrößenverteilungen der $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvermischungen nach dem Mahlprozess; untergliedert in Ergebnisse der verwendeten Lösungsmittelgruppen: Alkohole (a), Ester/Ketone (b) und Alkane (c)

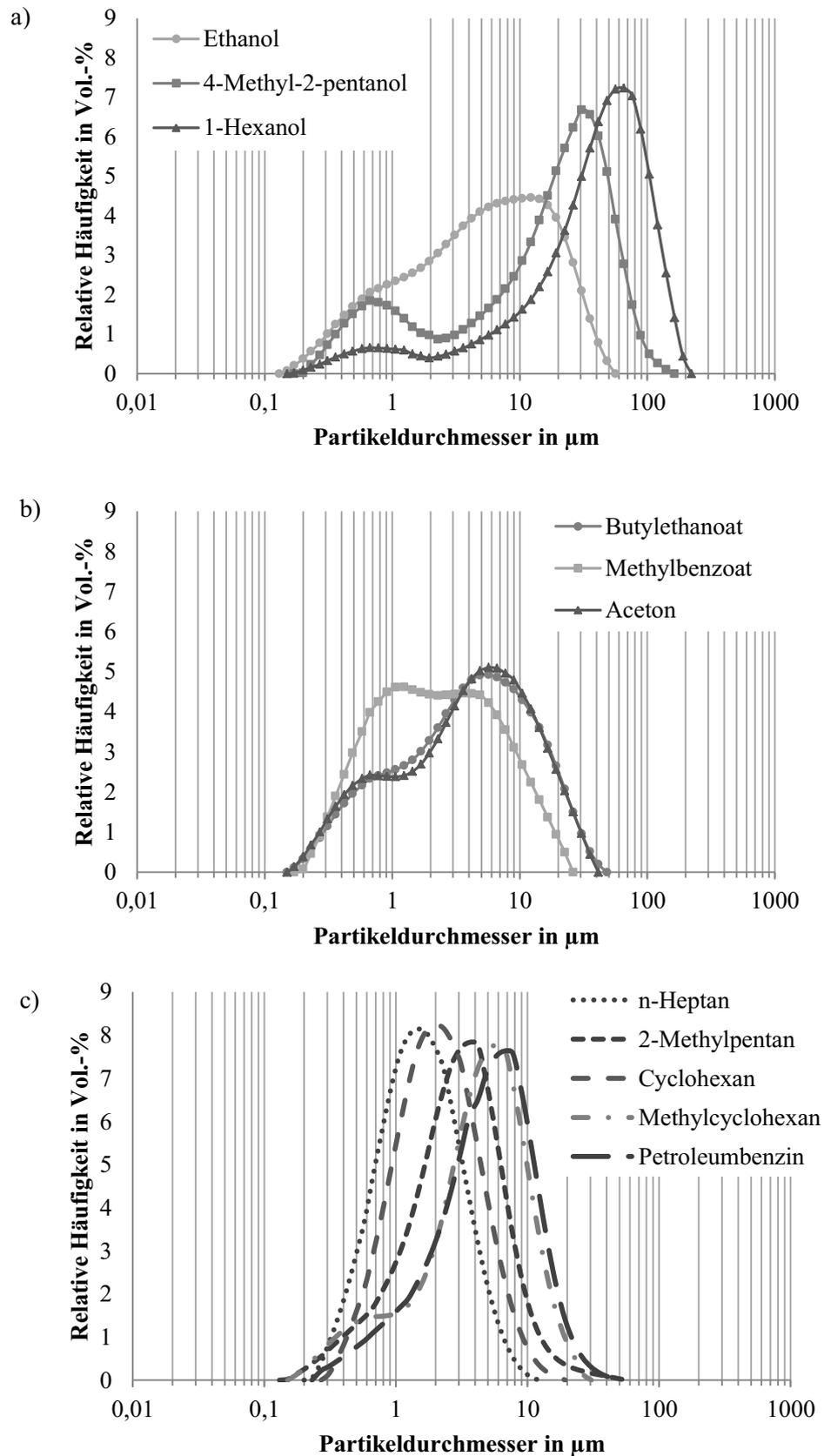
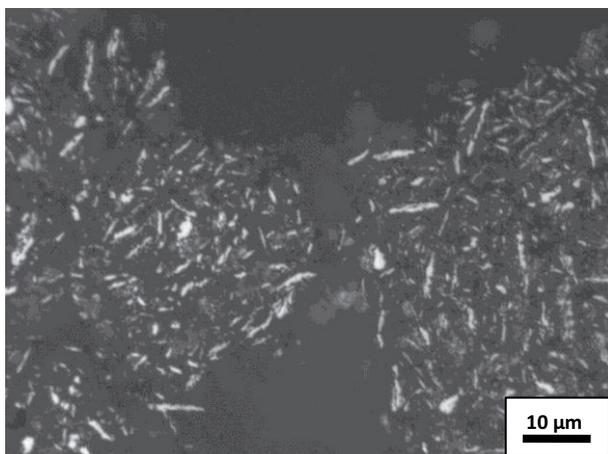


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilungen der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen nach dem Mahlprozess; untergliedert in Ergebnisse der verwendeten Lösungsmittelgruppen: Alkohole (a), Ester/Ketone (b) und Alkane (c)

5.1.2 Partikelform

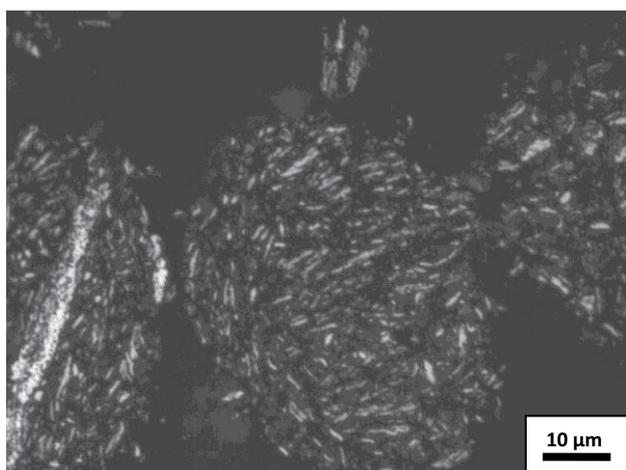
Die im Folgenden dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen sollen der Einordnung der Partikelstrukturen dienen. Zur aussagekräftigen Bewertung der Partikelformen, werden diese durch das Aspektverhältnis quantifiziert (Kapitel 4.6.5).

An den Pulveranschliffen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen, exemplarisch dargestellt in den Abbildung 37 Abbildung 38 Abbildung 39, lässt sich erkennen, dass die Partikel der in Alkoholen gemahlene Pulvermischungen eine unregelmäßige plättchenförmige Gestalt aufweisen – sogenannte Flakes (engl.). Dies ist anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme des in Ethanol gemahlene Pulvers feststellbar, wobei die genauere Quantifizierung durch die bestimmten Aspektverhältnisse erfolgt (Abbildung 37). Die ermittelten Werte untermauern den subjektiven Eindruck, der durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen vermittelt wird. Partikel, die in unpolaren Lösungsmitteln gemahlen wurden (Abbildung 39) sind anscheinend feiner und sphärischer, während die in Estern und Ketonen gemahlene Pulvermischungen eine Zwischenstellung einnehmen (Abbildung 38). Die entsprechenden Pulverteilchen weisen eine weniger stark ausgeprägte Plättchenform auf als jene, die in Ethanol gemahlen wurden. Dennoch zeigen die Partikel ein größeres Aspektverhältnis auf, als die der in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischung.



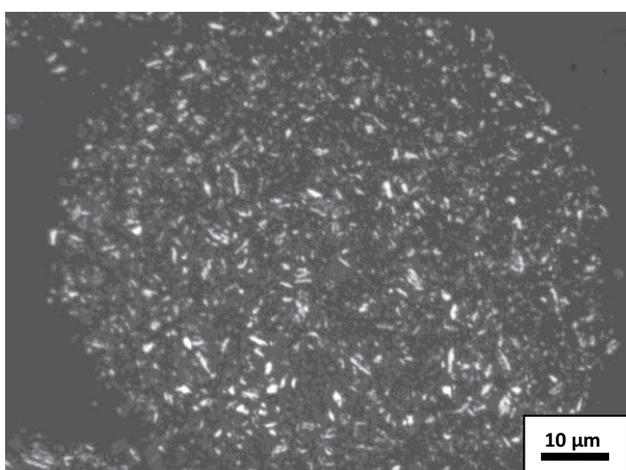
Lösungsmittel	Aspektverhältnis
Ethanol	4,8
4-Methyl-2-pentanol	4,3
1-Hexanol	5,9

Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in Ethanol gemahlene Cr-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Alkoholen gemahlene Pulver



Lösungsmittel	Aspektverhältnis
Butylethanoat	4,4
Methylbenzoat	3,0
Aceton	2,2

Abbildung 38: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in Butylethanoat gemahlene Cr-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Ketonen/Estern gemahlene Pulver



Lösungsmittel	Aspektverhältnis
<i>n</i> -Heptan	2,4
2-Methylpentan	2,1
Cyclohexan	1,8
Methylcyclohexan	2,1
Petroleumbenzin	2,6

Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in *n*-Heptan gemahlene Cr-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Alkanen gemahlene Pulver

Nach den lichtmikroskopischen Aufnahmen und den mittleren Aspektverhältnissen scheint eine Korrelation zwischen den Partikelformen und den chemischen Gruppen der Lösungsmittel - polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar - vorzuliegen. Um zu überprüfen, ob die Unterschiede der Partikelformen tatsächlich eine Gruppierung erlauben, sind im Diagramm in Abbildung 40 die ermittelten Aspektverhältnisse der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen gegenübergestellt. Vergleicht man die Aspektverhältnisse aller Lösungsmittel miteinander, wird zwar deutlich, dass die Verwendung von Alkanen (*n*-Heptan, 2-Methylpentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petroleumbenzin) im Mittel tendenziell zu niedrigeren Aspektverhältnissen führt als die der Alkohole (Ethanol, 4-Methyl-2-pentanol, 1-Hexanol), eine Abgrenzung der Gruppe der polar-aprotischen Lösungsmittel tritt jedoch kaum hervor. Im Gegensatz zu Butylethanoat führt die Mahlflüssigkeit Aceton bei der Mahlung zu gleichförmigeren Partikeln. Die Wirkung des Acetons ist mit der der Alkane vergleichbar.

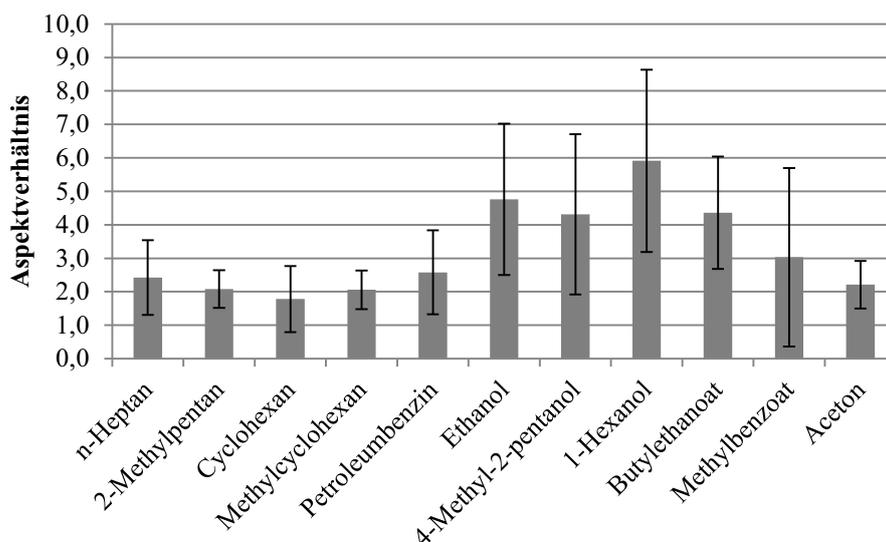
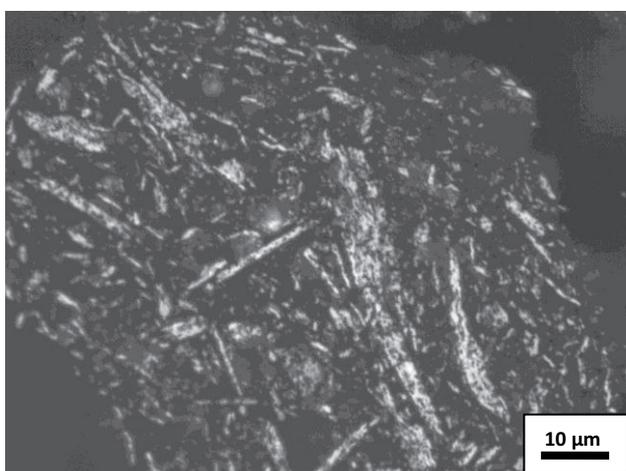


Abbildung 40: Aspektverhältnisse der Cr-Al₂O₃ Pulvermischungen

Die Partikelformen der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen wurden in gleicher Weise charakterisiert. In Abbildung 41 sind, neben dem exemplarischen Pulveranschliff einer in Ethanol gemahlene Probe, die ermittelten Aspektverhältnisse der in den Alkoholen gemahlene Pulvermischungen dargestellt. Ebenso wie bei den Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen führt die Mahlung in Alkoholen zu plättchenartigen Partikeln mit großen Aspektverhältnissen.

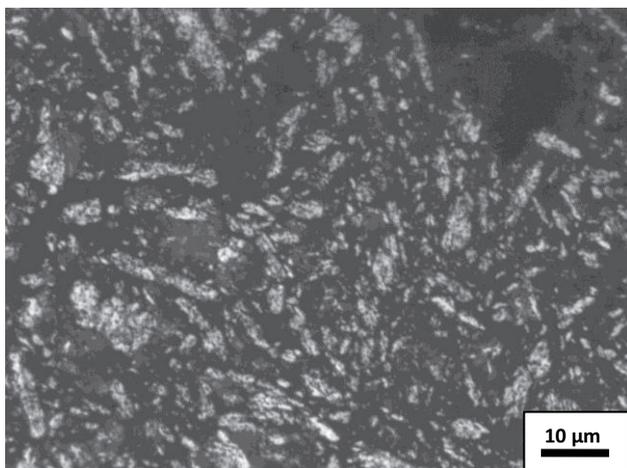


Lösungsmittel	Aspektverhältnis
Ethanol	5,2
4-Methyl-2-pentanol	5,2
1-Hexanol	5,1

Abbildung 41: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in Ethanol gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Alkoholen gemahlene Pulver

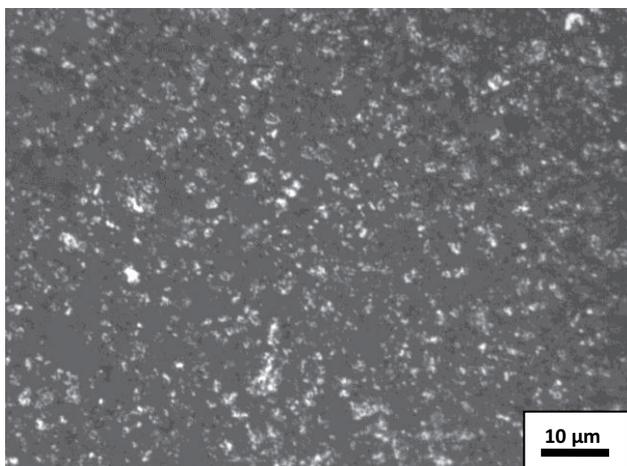
Wie anhand der oben dargestellten Ergebnisse zur Partikelgrößenverteilung ermittelt wurde, sind die Partikel der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen größer als die der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen. Das Aspektverhältnis ist jedoch vergleichbar – wie es auch für die Partikelformen, die aus den Mahlungen in den Estern/Ketonen (Abbildung 42) und den Alkanen (Abbildung 43) resultieren, zutrifft. Während die in Estern/Ketonen gemahlene Pulvermischungen weniger stark ausgeprägte plättchenförmige Partikel

aufweisen, führt die Mahlung in unpolaren Lösungsmitteln auch in diesem Pulversystem vermehrt zu sphärischen Partikeln. Hervorzuheben ist hier, dass die im Al-Al₂O₃-System ermittelten Aspektverhältnisse innerhalb der drei chemischen Gruppen der Lösungsmittel kaum voneinander abweichen. Zur Veranschaulichung der Abgrenzung der ermittelten Aspektverhältnisse, sind in Abbildung 44 die Faktoren mit den zugehörigen Fehlerbereichen dargestellt.



Lösungsmittel	Aspektverhältnis
Butylethanoat	3,3
Methylbenzoat	3,1
Aceton	3,8

Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in Butylethanoat gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Estern und Ketonen gemahlene Pulver



Lösungsmittel	Aspektverhältnis
<i>n</i> -Heptan	1,0
2-Methylpentan	1,1
Cyclohexan	1,2
Methylcyclohexan	1,2
Petroleumbenzin	1,0

Abbildung 43: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs einer in *n*-Heptan gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvermischung, mit angehängter Tabelle der ermittelten Aspektverhältnisse der in Alkanen gemahlene Pulver

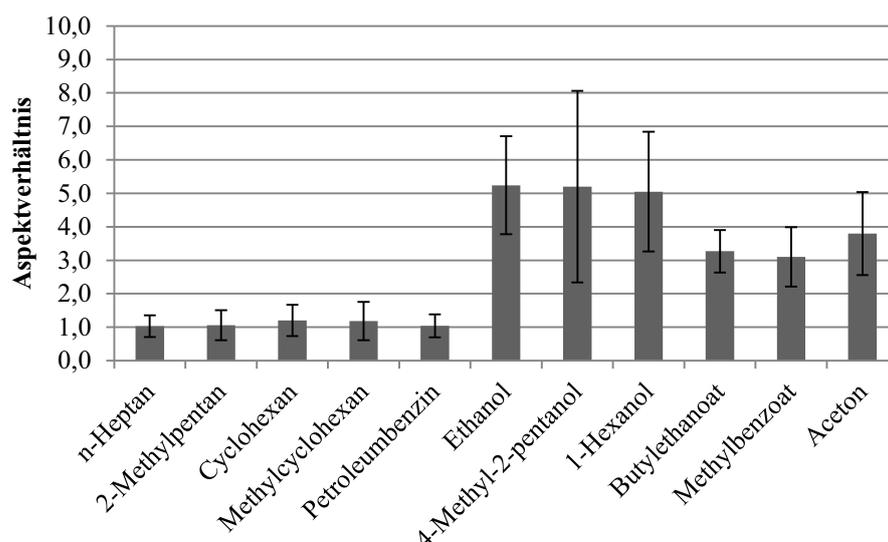


Abbildung 44: Aspektverhältnisse der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen

Diese Gegenüberstellung zeigt, dass zwischen den Partikeln der Pulvermischungen, die in unpolaren und derer, die in polaren Lösungsmitteln gemahlen wurden, ein signifikanter Unterschied vorliegt. Die Abgrenzung zwischen den Partikelformen, die in polar-protischen und polar-aprotischen Lösungsmitteln erzielt wurden, ist weniger deutlich, da sich die Fehlerbereiche überlappen.

Basierend auf den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilungen und Partikelformen wurde je ein Lösungsmittel aus den Alkoholen, Ester/Ketonen und Alkanen ausgewählt. Dazu wurden folgende Kriterien herangezogen:

- unterschiedliche Partikelformen nach dem Mahlprozess
- unterschiedliche Dielektrizitätszahlen der Lösungsmittel
- gut verarbeitbare, fließfähige Suspensionen (keine übermäßige Agglomeration, wie z.B. bei Al-Al₂O₃ in Cyclohexan)
- es werden die gleichen Lösungsmittel an beiden Pulversystemen getestet

Demnach wurden die drei Lösungsmittel Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan zur näheren Charakterisierung der Mechanismen im Mahlprozess ausgewählt.

5.1.3 Agglomeratstruktur

Das Diagramm in Abbildung 45 zeigt die spezifischen Oberflächen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen. Die gemessenen spezifischen Oberflächen korrelieren nicht mit den Ergebnissen der Partikelgrößenmessungen. Da die niedrigsten Partikelgrößen bei Pulvern gemessen wurden, die in unpolaren Lösungsmitteln gemahlen wurden, wäre demnach zu erwarten, dass diese Pulver auch die größten spezifischen Oberflächen aufweisen. Es wurde jedoch ein entgegengesetzter Trend beobachtet: in unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Pulver weisen mit 7,5 bis 8,7 m²·g⁻¹ relativ niedrige spezifische Oberflächen auf. Auch das in 4-Methyl-2-pentanol gemahlene Pulver zeigt mit 8,25 m²·g⁻¹ eine ähnlich niedrige Oberfläche, während durch die Verwendung der übrigen polaren Mahflüssigkeiten höhere Oberflächen von > 9 m²·g⁻¹ erzielt werden. Die in Ethanol gemahlene Pulvermischung weist mit 11,2 m²·g⁻¹ die höchste spezifische Oberfläche auf - trotz der scheinbar größten Partikel. Um diesem Zusammenhang nachzugehen, wurde über die Reindichte der Partikel die volumenspezifische Oberfläche errechnet und gegen die gemessene mittlere Partikelgröße d₅₀ aufgetragen (Abbildung 47). Die Modellvorstellung für massiv einzeln vorliegende Partikel würde besagen, dass die Oberfläche bei kleineren Partikeln zunimmt. Die volumenspezifische Oberfläche im Pulversystem Cr-Al₂O₃ nimmt jedoch mit ansteigender Partikelgröße zu. Dies ist partiell auch an Al-Al₂O₃-Pulvermischungen zu beobachten, wie in Abbildung 48 dargestellt, wobei sich der Trend nicht so einheitlich widerspiegelt.

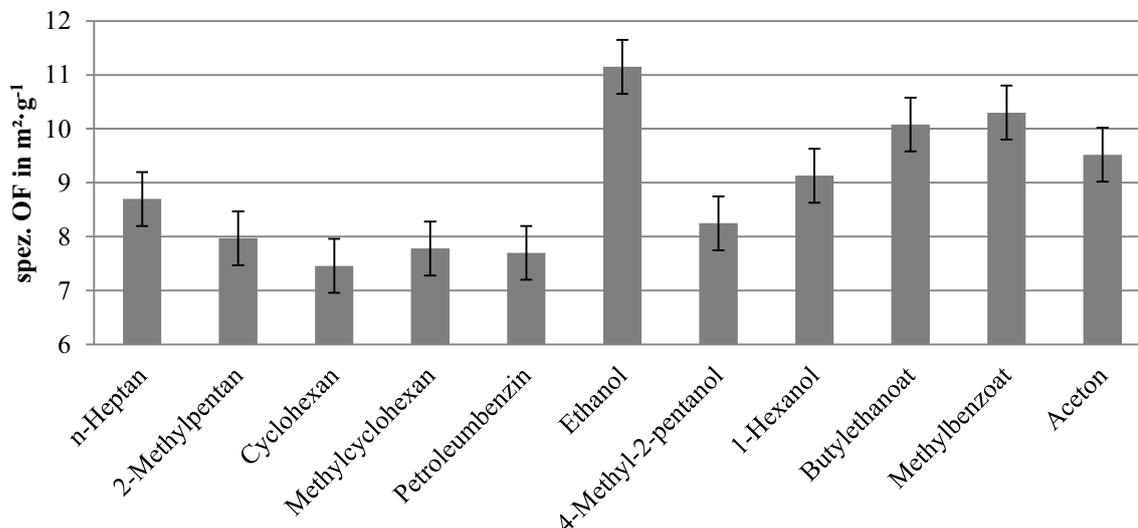


Abbildung 45: Spezifische Oberflächen in m²·g⁻¹ der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen nach 7 h Mahldauer in den verschiedenen Lösungsmitteln

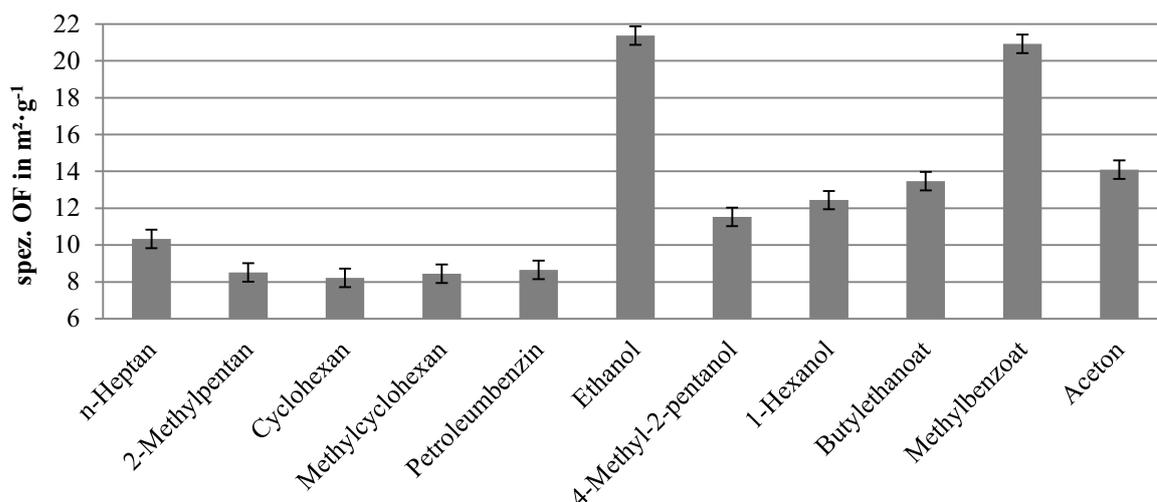


Abbildung 46: Spezifische Oberflächen in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen nach 7 h Mahldauer in den verschiedenen Lösungsmitteln

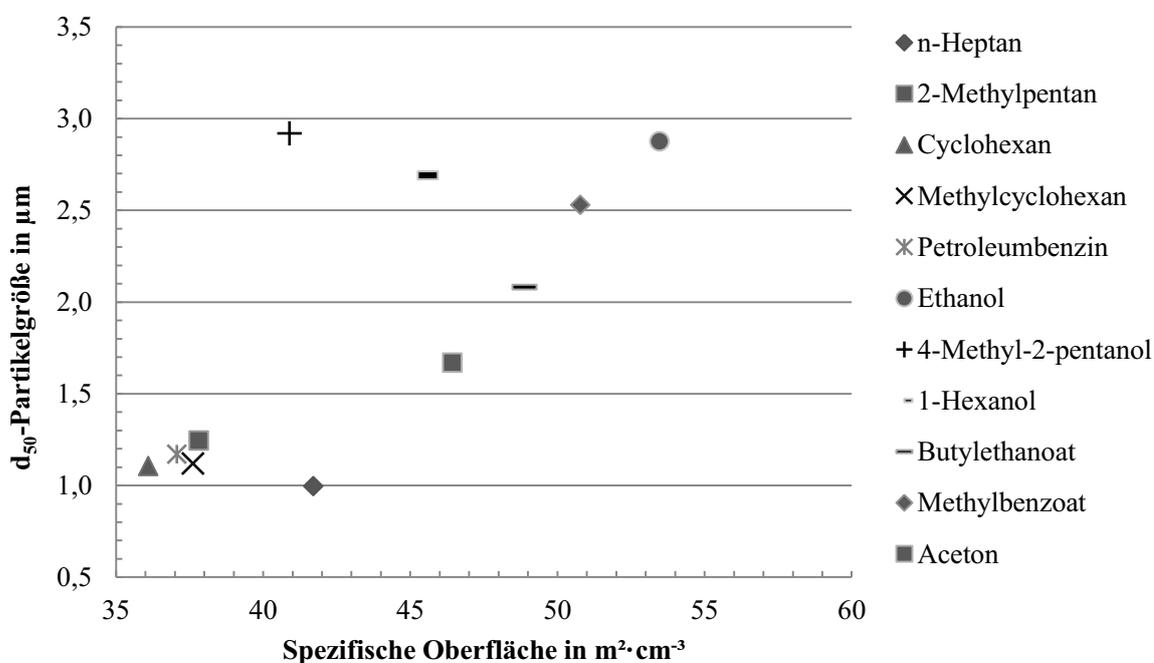


Abbildung 47: Zusammenhang zwischen volumenspezifischer Oberfläche (errechnet aus gemessener massenspezifischer Oberfläche und Reindichte der Pulvermischung) und gemessener mittlerer Partikelgröße (d_{50} Kennwert aus Laserbeugung) der Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen in den verschiedenen Lösungsmitteln

Aufgrund der stark unterschiedlichen Partikelgrößen, wurde für die Abbildung des Zusammenhangs zwischen volumenspezifischer Oberfläche und Partikelgröße im Al- Al_2O_3 -Pulversystem eine logarithmische Darstellung gewählt.

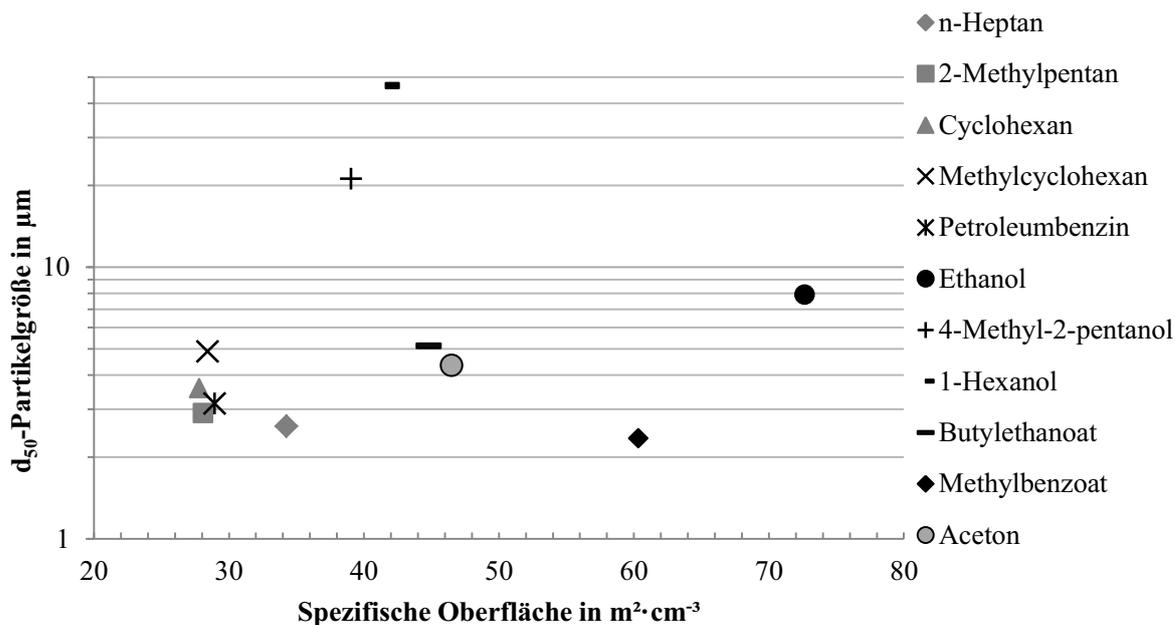
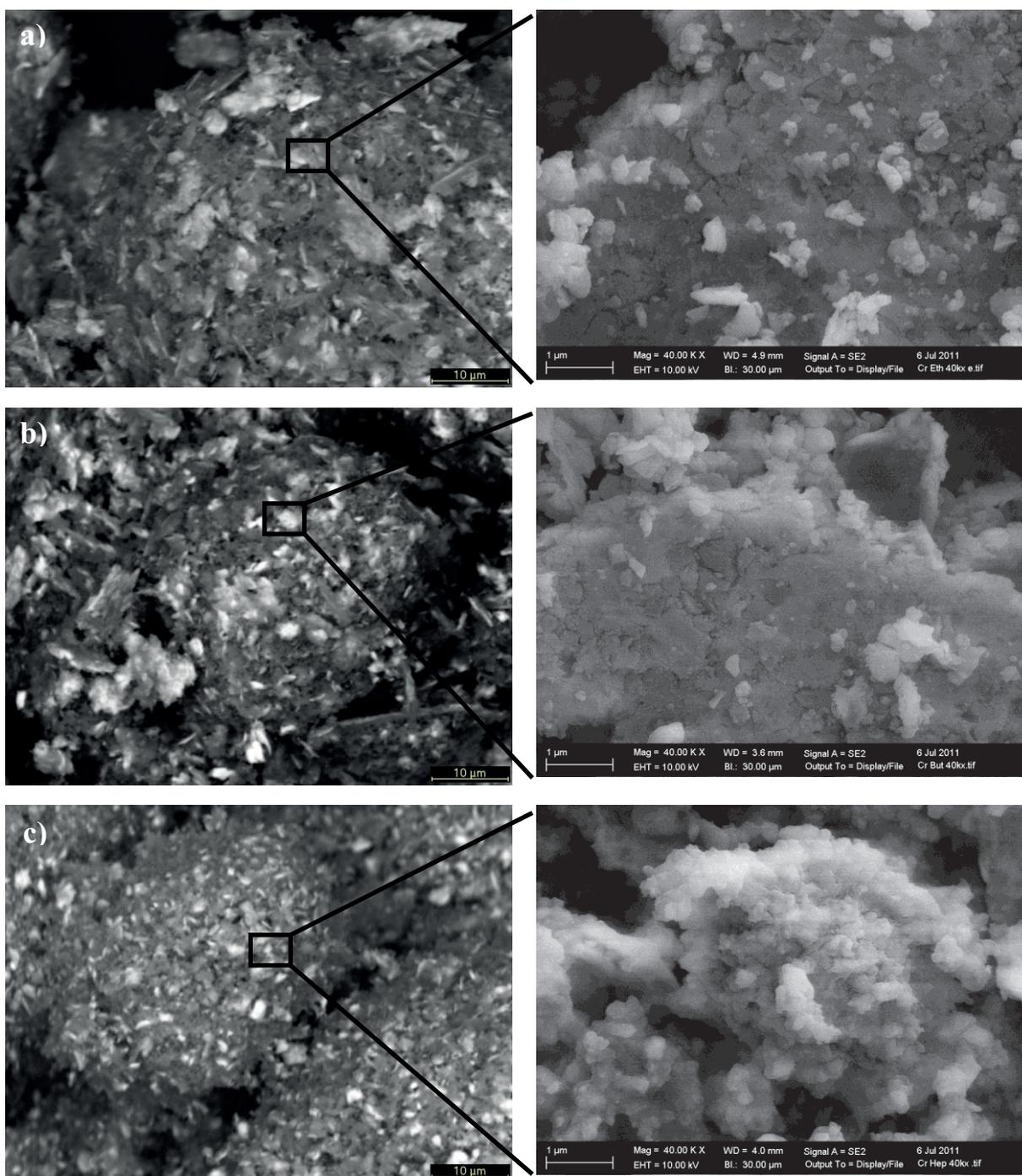


Abbildung 48: Zusammenhang zwischen volumenspezifischer Oberfläche (errechnet aus gemessener massenspezifischer Oberfläche und Reindichte der Pulvermischung) und gemessener mittlerer Partikelgröße (d_{50} Kennwert aus Laserbeugung) der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen in den verschiedenen Lösungsmitteln

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewählter Pulvermischungen, wie in Abbildung 49 für Cr-Al₂O₃-Pulverproben und in Abbildung 50 für Al-Al₂O₃-Pulverproben dargestellt, weisen auf eine ausgeprägte Agglomeratbildung hin. In den drei ausgewählten Pulvermischungen, die jeweils in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlen wurden, sind Zusammenschlüsse der Partikel zu sphärischen Agglomeraten zu erkennen. Auch hier zeigt sich ein Unterschied hinsichtlich der Partikelmorphologie: Während in Ethanol und Butylethanoat gemahlene Pulvermischungen plättchenartige Partikel aufweisen, sind die Partikelformen des in *n*-Heptan gemahlene Pulvers weniger stark ausgeprägt und erscheinen rundlicher. Dies kann sowohl an Cr-Al₂O₃- als auch an Al-Al₂O₃-Pulvermischungen beobachtet werden.

Die Agglomerate beider Pulversysteme wurden mit einem höher auflösenden REM untersucht (siehe jeweils Abbildung 49 und Abbildung 50). Die Aufnahmen der scheinbaren Primärpartikel zeigen, dass diese sich aus wesentlich feineren Subpartikeln zusammensetzen. Somit wird deutlich, dass es sich hierbei nicht um massive Partikel handelt, sondern um einen Partikelzusammenschluss, der als Agglomerat angesehen werden kann. Die mittels Laserbeugung gemessenen Teilchengrößen entsprechen demnach mehr einer Agglomeratgröße. Die Größe der Primärpartikel liegt den REM-Aufnahmen zufolge deutlich unter 1 µm, was sich nicht in der entsprechenden Häufigkeit der Partikelgrößenverteilung widerspiegelt. Die REM Aufnahmen in Abbildung 49 und Abbildung 50 gestatten eine weitere aufschlussreiche Beobachtung: die Agglomeratstruktur des in *n*-Heptan gemahlene Pulvers unterscheidet sich wesentlich von der Struktur der Pulver, die in Ethanol und Butylethanoat gemahlen wur-

den. Gegenüber den plättchenförmigen Agglomeraten, der in den beiden polaren Lösungsmitteln gemahlene Pulver sind die Agglomerate des in *n*-Heptan gemahlene Pulvers von weitgehend sphärischer Gestalt. Hervorzuheben ist dabei, dass die rundlichen Primärpartikel noch im trockenen Zustand über Feststoffbrücken miteinander verbunden sind. Eine solche Verbindung ist zwischen den Partikeln, der in den beiden polaren Lösungsmitteln Ethanol und Butylethanoat gemahlene Proben nicht zu erkennen.



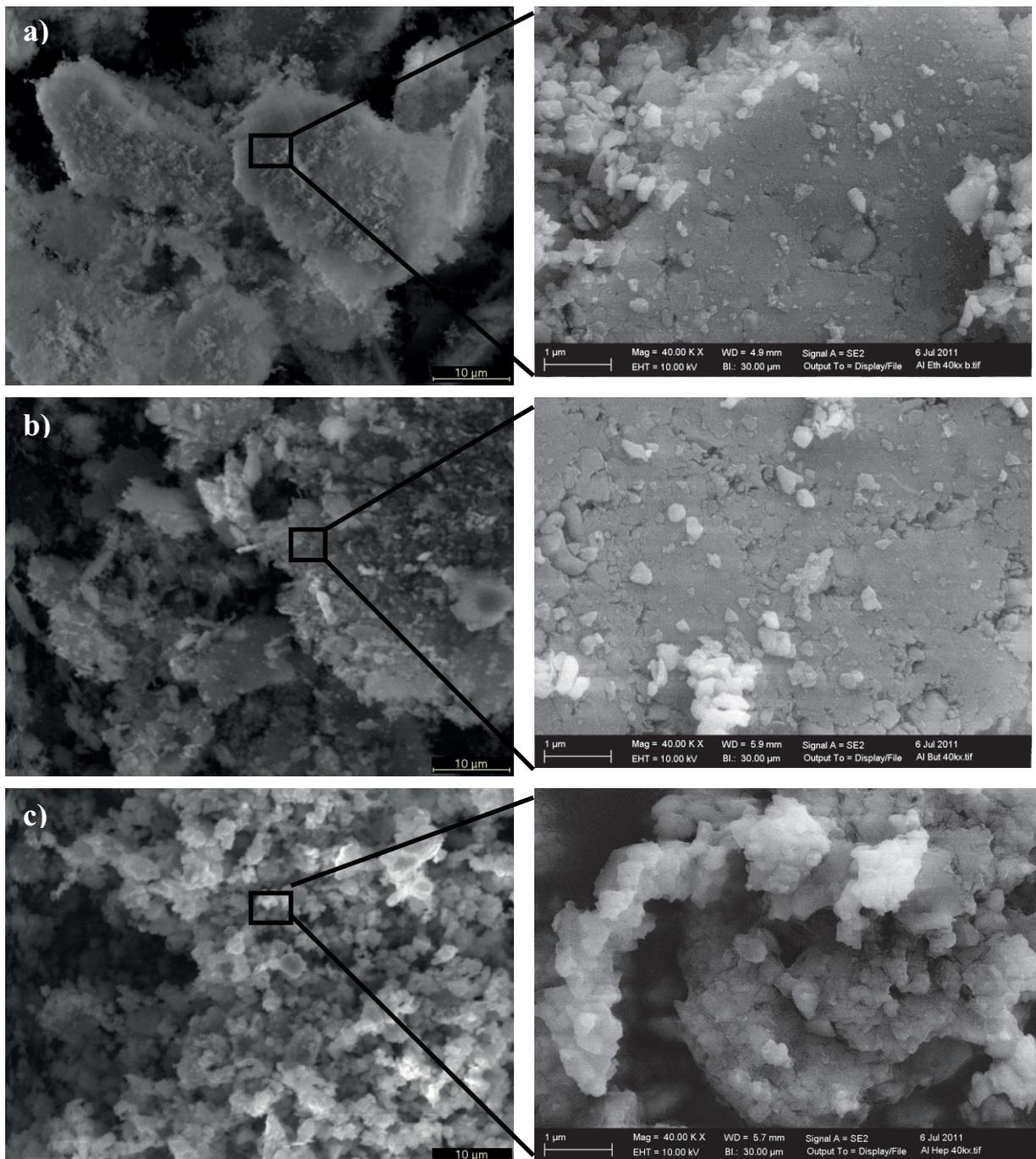


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE-Modus) eines in Ethanol (a), in Butylethanoat (b) und in *n*-Heptan (c) gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvers

5.2 Untersuchung der Mechanismen im Mahlprozess

Im vorangegangenen Kapitel wurde dargelegt, dass die Partikelgrößenverteilungen und die Kornform durch die drei chemischen Gruppen polar-protisch (Alkohole), polar-aprotisch (Ester/Ketone) und unpolar (Alkane) geprägt sind. Während die Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen prägnante Unterschiede hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung aufzeigen, weist die Al-Al₂O₃-Pulvermischungen eindeutigerer Unterschiede hinsichtlich der Partikelform auf. In beiden Pulversystemen unterscheiden sich die Agglomeratstrukturen stark nach der Mahlung in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Die anhand der Pulvereigenschaften beobachteten Wirkungen der Mahlflüssigkeiten können verschiedene Ursachen haben. In diesem Kapitel sollen am Beispiel der drei ausgewählten Lösungsmittel Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan die folgenden hypothetischen Ursachen näher betrachtet werden:

- Reaktionen der Partikel mit der Mahlflüssigkeit
- Stabilität der Mahlsuspensionen
- Wassergehalt der Mahlsuspensionen

Zur Aufklärung der Mechanismen im Metall-Keramik-Mischmahlprozess sollen zunächst folgende Aspekte untersucht werden:

- Beeinflussung des Mahlverlaufs durch die Mahlflüssigkeiten
- Einfluss der Mahlflüssigkeiten auf die Metallpulvermahlung

5.2.1 Mahlverlauf

Die Betrachtung der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung während dem Mahlprozess soll Aufschluss über den Mahlverlauf geben. Dazu wurden stündlich Proben der Mahlsuspension entnommen, um die Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung zu bestimmen. Um die Entwicklung der Partikelform optisch betrachten zu können, wurden zudem Pulveranschliffe von den Proben angefertigt.

In Abbildung 51 ist die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung bei der Vermahlung der Cr-Al₂O₃-Pulvermischung in Ethanol zu sehen. Zur besseren Übersicht sind die Verteilungskurven nach 0, 1, 3, 5 und 7 Stunden Mahldauer dargestellt. Die Ausgangskurve (0 Stunden) zeigt eine ausgeprägte bimodale Verteilung mit einem hohen Volumenanteil an Partikeln mit einer Größe von etwa 1 µm und einem geringeren Volumenanteil von Partikeln mit einer mittleren Größe von ungefähr 20 µm. Diese Verteilung ist auf die Rohstoffkomponenten zurückzuführen, wobei der Grobanteil dem Cr- und der Feinanteil dem Al₂O₃-Pulver entspricht. Nach einer Stunde hat sich sowohl der Volumenanteil im feinkörnigen Bereich als auch die Grobfraction reduziert. Nun stellt eine Kornfraktion im Größenbe-

reich von etwa 4 bis 5 μm ein zweites Häufigkeitsmaximum dar. Die Reduzierung des groben Anteils kann durch das Zerkleinen der groben Partikel oder durch den mechanischen Aufschluss von Agglomeraten erklärt werden. Hingegen weist eine Reduzierung des Feinanteils und eine Verbreiterung der Größenverteilung auf eine Partikelvergrößerung durch Agglomerationen hin.

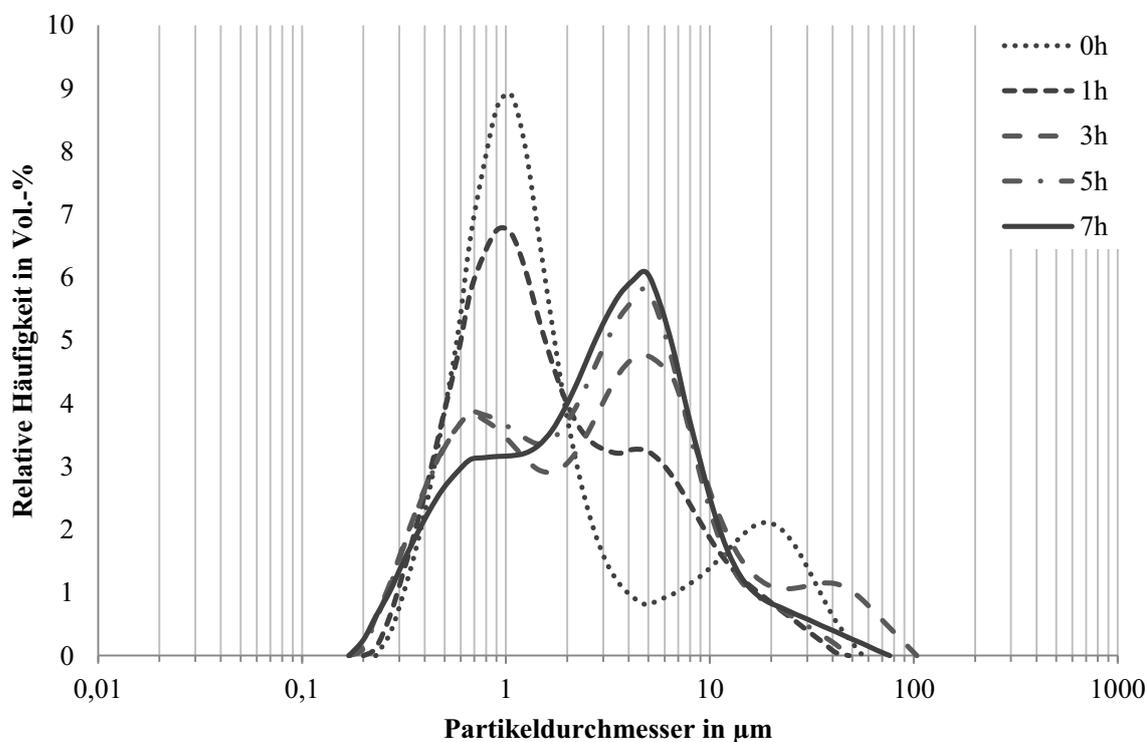


Abbildung 51: Partikelgrößenverteilungen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischung nach einer Mahldauer von 0, 1, 3, 5, 7 h in Ethanol

Im Laufe der weiteren Mahlung verschiebt sich das Maximum der bimodal geprägten Verteilung weiter zum größeren hin, wobei insbesondere die Kurve nach drei Stunden einen relativ hohen Anteil grober Partikel von bis zu 100 μm aufweist. Dieser Sachverhalt deutet auf eine weitere Agglomeration hin. Der Feinanteil ist nach sieben Stunden Mahlung erheblich reduziert, die Verteilung ist kaum noch bimodal und weist lediglich eine Schulter im Feinkornbereich von 0,7 bis 1,5 μm auf, während das Häufigkeitsmaximum bei etwa 5 μm liegt. Ein Abknicken der Kurve bei 15 μm deutet auf grobe Partikel bzw. Agglomerate im Größenbereich von bis zu 80 μm hin. Nachdem in der ersten Stunde der Mahlung eine Reduzierung des Grobanteils zunächst auf eine Zerkleinerung schließen lässt, scheint es im weiteren Mahlverlauf zu einer Vergrößerung zu kommen, die mit einer stetigen Reduzierung des Feinanteils einhergeht. Dieser Sachverhalt spricht dafür, dass der Mahlprozess im Wesentlichen durch Agglomerationen und Reagglomerationen geprägt ist. Ob diese Agglomerationen vorwiegend zwischen Chrom- oder Aluminiumoxidpartikeln auftreten, oder durch eine Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten bestimmt werden, kann anhand der Partikelgrößenverteilung nicht bestimmt

werden. Allerdings deuten die Pulveranschliffe darauf hin, dass die Agglomerationserscheinungen wesentlich durch die metallische Phase bestimmt werden.

Zum Vergleich ist der Mahlverlauf der Cr-Al₂O₃-Pulvermischung in dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan in Abbildung 52 dargestellt. Im Gegensatz zur Verschiebung hin zu größeren Partikelgrößen, wie bei der Mahlung in Ethanol beobachtet, kann bei der Mahlung in *n*-Heptan eine stetige Verfeinerung beobachtet werden. Bereits nach einer Stunde ist der Grobanteil, der durch die Metallpartikel zu Stande kommt, wesentlich reduziert. Nach 3, 5 und 7 Stunden kommt es zu einer stetigen Verfeinerung der Partikel, was durch die enger werdende Verteilungskurve deutlich wird, deren Maximum zwischen 0,9 und 1 µm liegt. Zwar deutet hier ebenfalls nichts auf eine Zerkleinerung des feinen Al₂O₃-Rohstoffs hin - die Zerkleinerung des größeren Metallanteils verläuft jedoch im Vergleich zur Mahlung in Ethanol rasch und stetig. Dies wird auch durch den optischen Eindruck unterstützt, der durch die Pulveranschliffe der Proben gewonnen werden kann. Die Bilder der Pulveranschliffe des Mahlverlaufs in Ethanol und *n*-Heptan sind in Abbildung 53 gegenübergestellt: in Ethanol kommt es nach einer anfänglichen Verfeinerung der Metallpartikel zur Formation größerer Partikelzusammenschlüsse, während in *n*-Heptan eine stetige Verfeinerung der Metallpartikel zu beobachten ist.

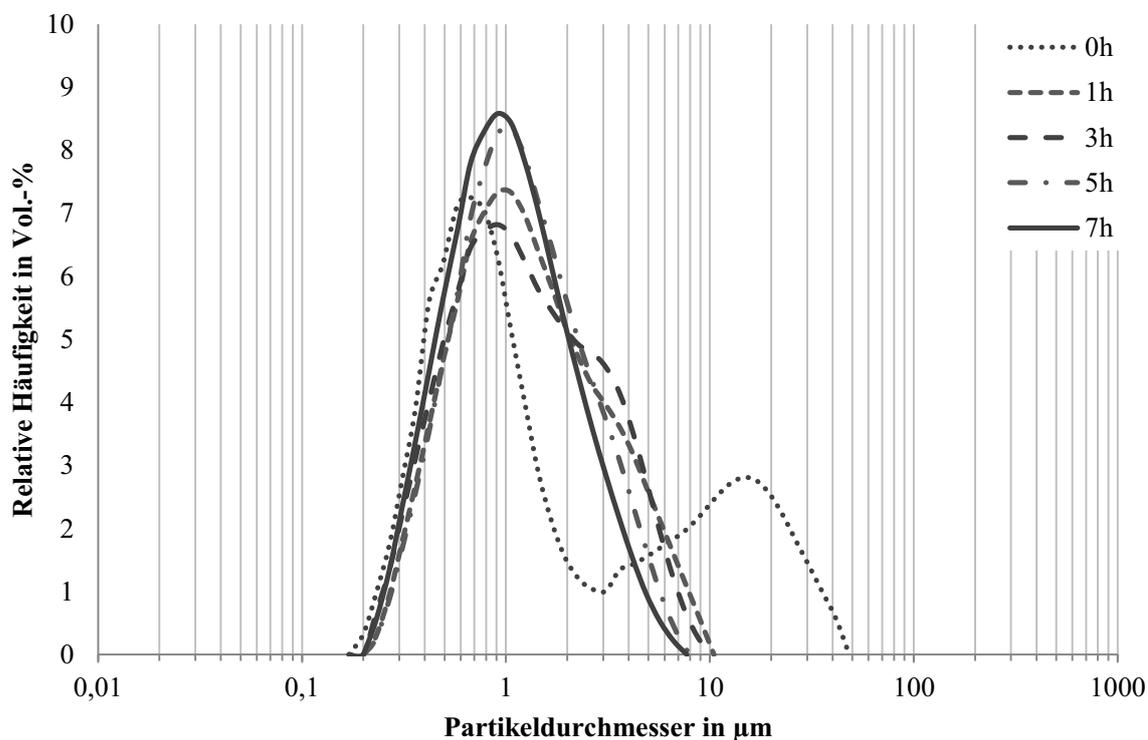


Abbildung 52: Partikelgrößenverteilungen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischung nach einer Mahldauer von 0, 1, 3, 5, 7 h in *n*-Heptan

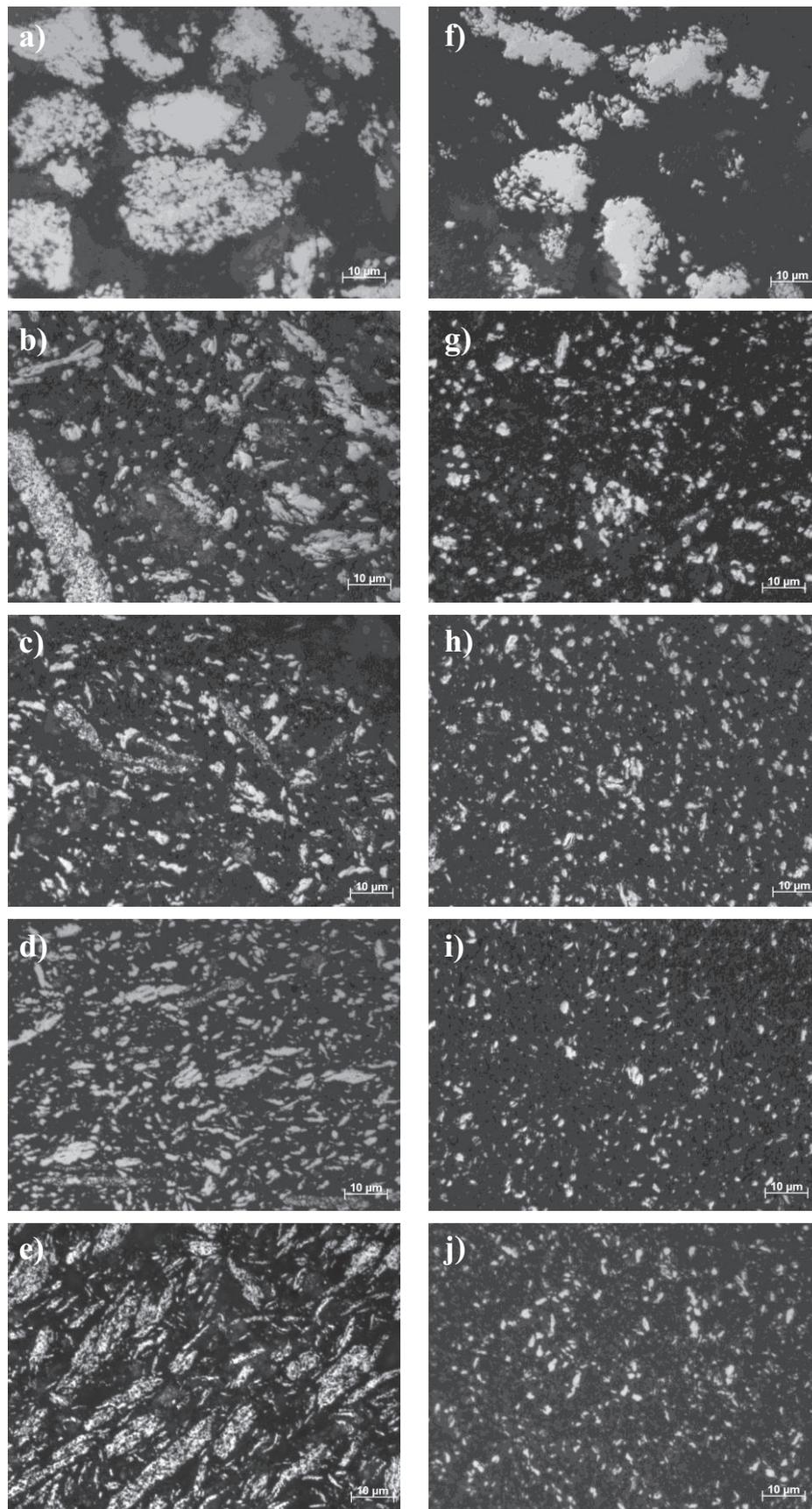


Abbildung 53: Mahlverlauf der Cr-Al₂O₃-Pulvermischung; lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschliffe nach 0 (a), 1 (b), 3 (c), 5 (d), 7 h (e) in Ethanol und nach 0 (f), 1 (g), 3 (h), 5 (i), 7 h (j) in *n*-Heptan

Abbildung 54 zeigt den Verlauf der Al-Al₂O₃-Mahlung in Ethanol. Nach einer Mahldauer von einer Stunde zeichnet sich in der Partikelgrößenverteilung eine deutliche Vergrößerung ab. Der Feinanteil ist erheblich reduziert, während das Häufigkeitsmaximum bei einer Partikelgröße von 80 µm liegt - weitaus größer als der eingesetzte Al-Rohstoff, dessen Maximum bei etwa 20 µm lag. Die Partikelgrößenverteilungen nach 3, 5 und 7 Stunden zeigen eine Verbreiterung im weiteren Mahlprozess, während sich das Häufigkeitsmaximum zu feineren Partikelgrößen hin verschiebt. Die in Abbildung 56 dargestellten Pulveranschliffe zeigen nach einer Mahldauer von einer Stunde in Ethanol stark ausgewalzte längliche Al-Partikel. Die Vergrößerung der Partikelgrößenverteilung ist demnach einer starken Änderung des Aspektverhältnisses - also einem Auswalzen der sphärischen Al-Partikel zu dünnen Plättchen - zuzuschreiben. Im fortschreitenden Mahlprozess kommt es zum Zerschneiden der ausgewalzten Partikel und infolgedessen zu einer Verfeinerung.

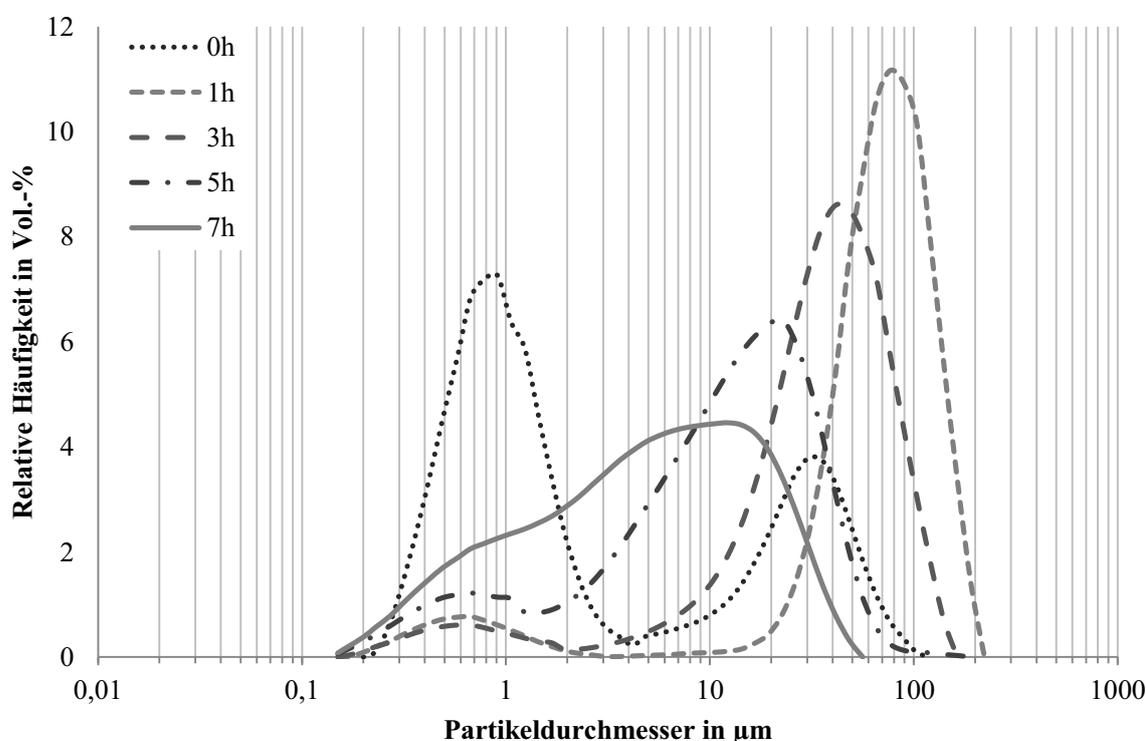


Abbildung 54: Partikelgrößenverteilungen der Al-Al₂O₃-Pulvermischung nach einer Mahldauer von 0, 1, 3, 5, 7 h in Ethanol

Bei Betrachtung des Mahlfortschritts der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen in *n*-Heptan (Abbildung 55) ist nach einer Mahldauer von einer Stunde ebenfalls eine Erhöhung des Grobanteils zu verzeichnen, jedoch ist dieser Effekt im Gegensatz zur Mahlung in Ethanol wesentlich schwächer ausgeprägt. Dass der Effekt der Vergrößerung aber ebenso einer Veränderung der Partikelform zuzuschreiben ist, zeigen die Pulveranschliffe in Abbildung 56. Wie auch der Mahlung in Ethanol zu beobachten war, verschiebt sich das Häufigkeitsmaximum der Partikelgrößenverteilung im weiteren Mahlprozess hin zu feineren Partikelgrößen. Die Partikelgrößenverteilungen nehmen dabei eine zunehmend gleichmäßige-

re monomodale Form an. Nach 5 Stunden ist im Kurvenverlauf schließlich kein separater Feinanteil mehr zu erkennen. Während eine leichte Erhebung noch Partikel $> 10 \mu\text{m}$ andeutet, liegen nach 7 Stunden Mahldauer eine gleichmäßige monomodale Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei etwa $1,5 \mu\text{m}$ vor.

Dieser Zerkleinerungsfortschritt zeichnet sich auch in den Pulveranschliffen ab: Al-Partikel werden zwar zunächst ausgewalzt, jedoch kommt es bei der Mahlung in *n*-Heptan zu einem schnelleren Zerbrechen der plättchenförmigen Partikel. Während die Partikel nach drei Stunden noch eine unregelmäßige Form aufzeigen, hat sich nach 5 Stunden die Partikelform bis auf wenige Agglomerate vereinheitlicht. Nach 7 Stunden liegt eine homogene Pulvermischung mit überwiegend sphärisch erscheinenden Partikeln vor.

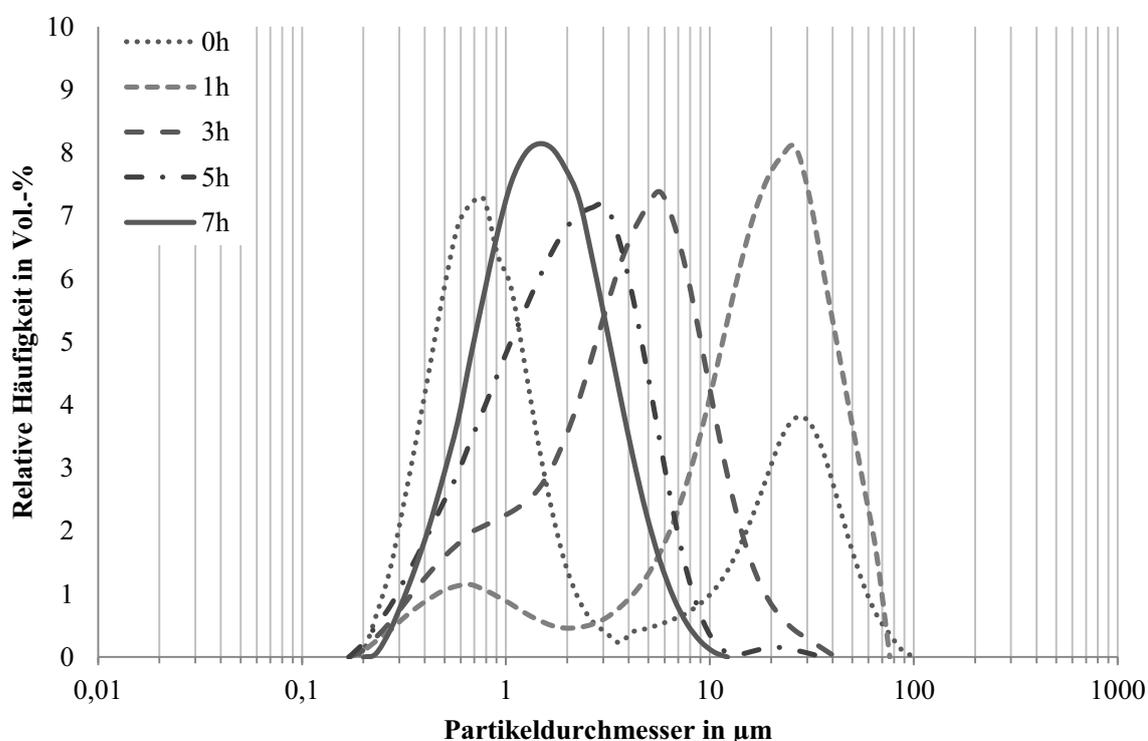


Abbildung 55: Partikelgrößenverteilungen der Al-Al₂O₃-Pulvermischung nach einer Mahldauer von 0, 1, 3, 5, 7 h in *n*-Heptan

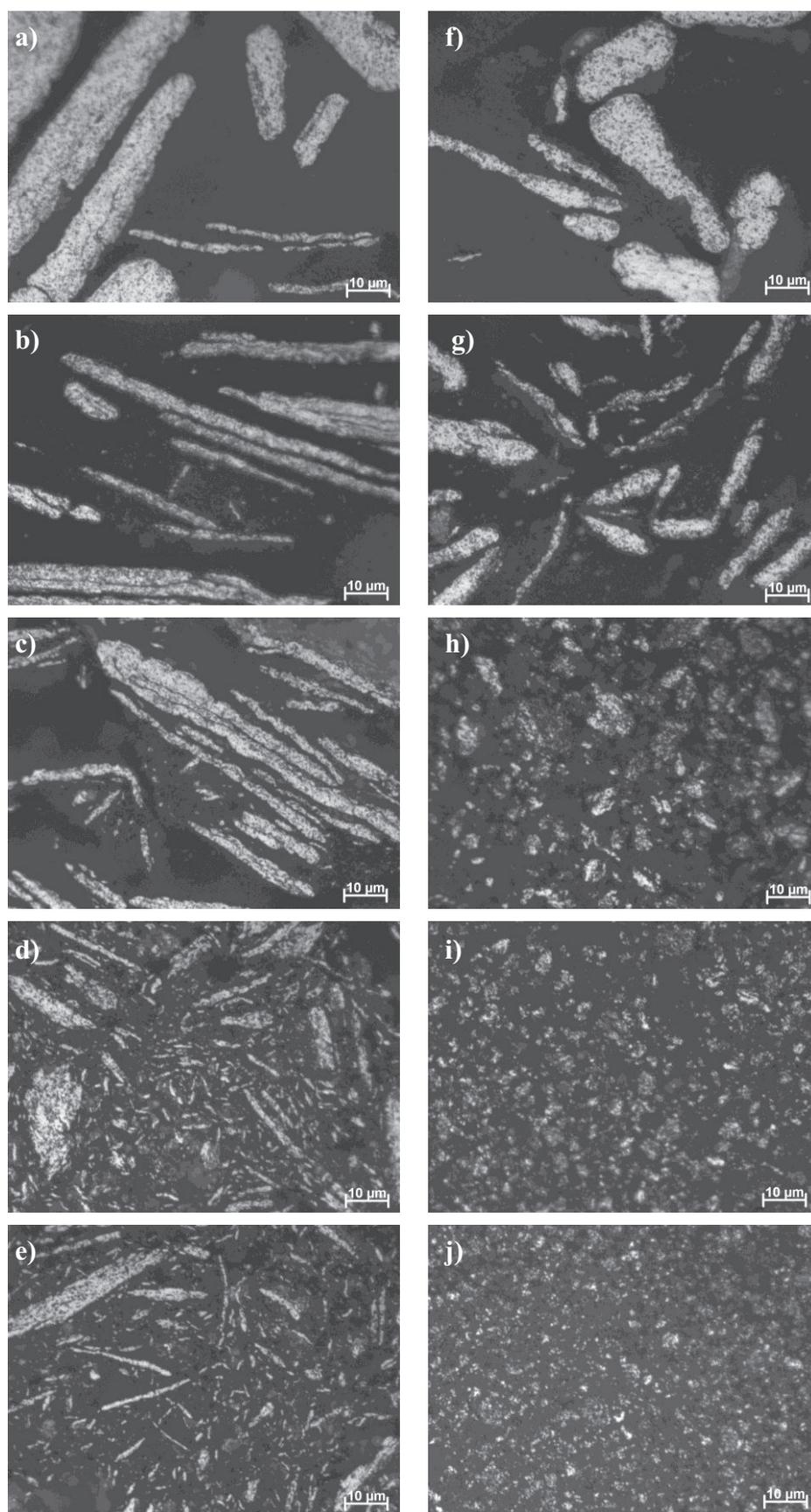


Abbildung 56: Mahlverlauf Al-Al₂O₃-Pulvermischungen; links: nach 0 (a), 1 (b), 3 (c), 5 (d), 7 h (e) Mahldauer in Ethanol; rechts: nach 0 (f), 1 (g), 3 (h), 5 (i), 7 h (j) Mahldauer in *n*-Heptan

5.2.2 Metallpulvermahlung

Um zu untersuchen, ob der Mahl-/Zerkleinerungsfortschritt von einer Wechselwirkung mit den spröden Al_2O_3 -Partikeln abhängt oder ob der unterschiedliche Mahlverlauf durch die Lösungsmittel beeinflusst wird, wurden Modellversuche durchgeführt. Dabei wurde Cr-Pulver mit gleichem volumenbezogenen Feststoffgehalt der Mahlsuspension und gleichem Kugel-zu-Pulver-Verhältnis für je 7 Stunden in Ethanol und in *n*-Heptan gemahlen.

In Abbildung 57 sind die Pulveranschliffe der Cr-Pulver aus der Vermahlung in Ethanol bzw. *n*-Heptan gegenübergestellt. Anders als bei der Vermahlung von Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen (Abbildung 53) zeigt das Lösungsmittel bei der Vermahlung von Cr-Pulvern ohne Aluminiumoxid (Abbildung 57) nur einen geringen Einfluss auf die Zerkleinerungswirkung. Beim Vergleich der Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 59) von Cr-Pulvern und den Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen, die jeweils in Ethanol und *n*-Heptan gemahlen wurden, fällt auf, dass *n*-Heptan sowohl bei Cr-Pulver als auch bei der Cr- Al_2O_3 -Pulvermischung zu feineren Partikelgrößen und einer engeren Größenverteilung führt. Sowohl Cr-Pulver als auch Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen, die in Ethanol gemahlen wurden, weisen ein Abknicken der Verteilungskurve im größeren Bereich auf, was ein Anzeichen für das Auftreten grober Agglomerate ist. Zudem weist die Partikelgrößenverteilung der in Ethanol gemahlenden Cr- Al_2O_3 -Pulvermischung eine Schulter im Bereich von 0,3 bis 0,5 μm auf, die dem Al_2O_3 -Feinanteil zuzuordnen ist. Die Partikelgrößenverteilung der in *n*-Heptan gemahlenden Pulvermischung weist nicht explizit auf einen separat vorliegenden Feinanteil hin. Sie weist vielmehr eine gleichmäßige Verteilung auf, was für kleinere Agglomerate und einem Zusammenschluss der Metall- und Keramikpartikel spricht.

Im Gegensatz zur Vermahlung von Cr-Pulver scheint das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Vermahlung von Al-Pulvern zu haben. Abbildung 58 zeigt die Pulveranschliffe von Al Pulver nach 0, 1, 3, 5 und 7 Stunden Mahlung in Ethanol und *n*-Heptan. Zunächst sollen die Anschliffe a) bis e) des in Ethanol gemahlenden Pulvers betrachtet werden: die metallischen Al-Partikel erfahren nach kurzer Mahldauer bereits eine starke Formänderung. Im Gegensatz zur Mahlung der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen scheinen die ausgewalzten Al-Plättchen bei der reinen Al-Mahlung in Ethanol kaum zu zerbrechen. Die Al-Partikel haften verstärkt aneinander und bilden laminare Strukturen aus (3 h), die im weiteren Mahlprozess stärker verdichtet werden (5 h). Die länglichen Partikelzusammenschlüsse zerbrechen nach weiterer mechanischer Belastung. Durch eine Wechselwirkung zwischen Zerbrechen der Agglomerate und Reagglomeration entstehen zunehmend rundlichere Agglomerate.

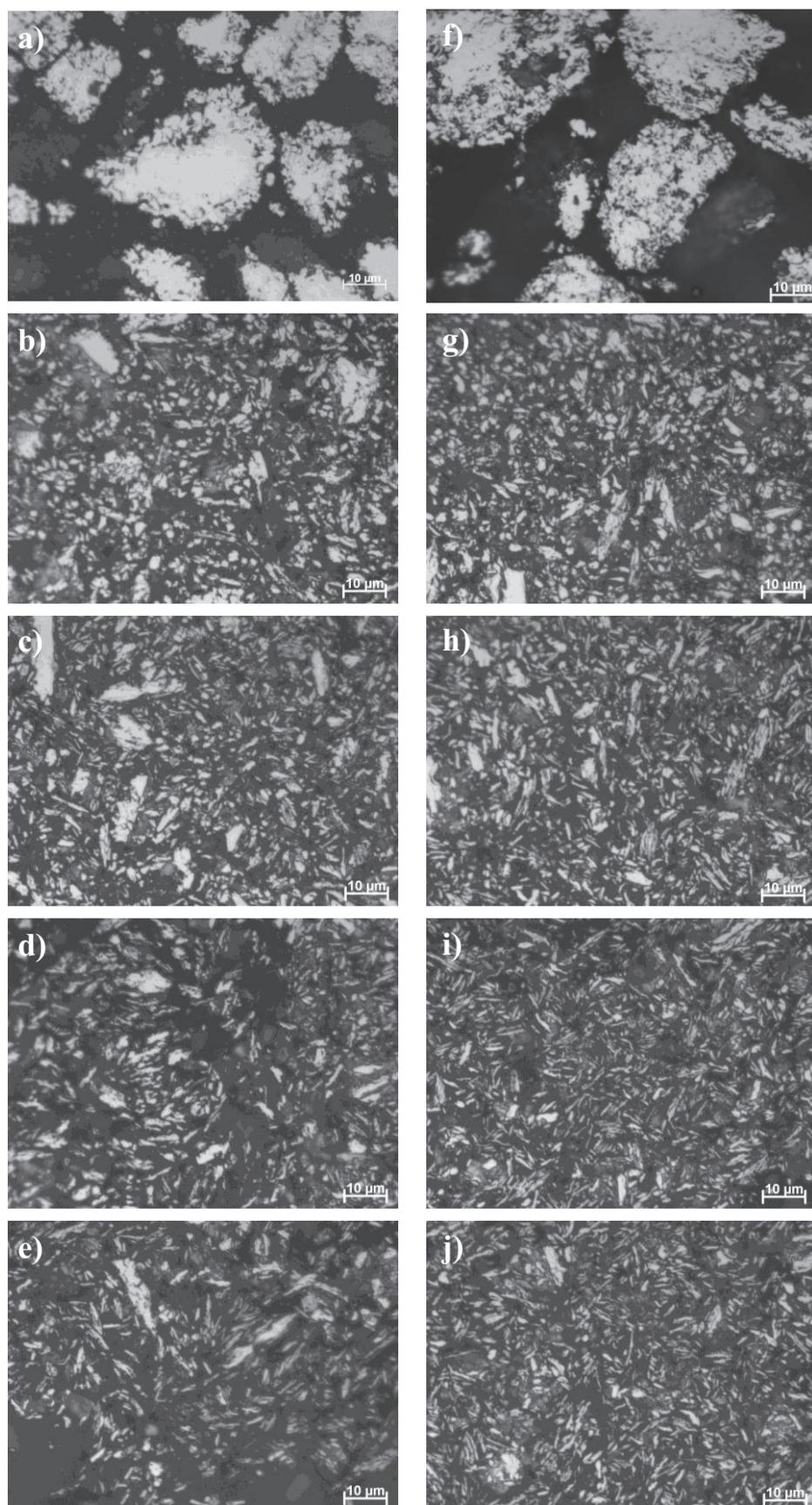


Abbildung 57: Mahlverlauf der Cr-Pulver, lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschliffe nach 0 (a), 1 (b), 3 (c), 5 (d), 7 h (e) in Ethanol und nach 0 (f), 1 (g), 3 (h), 5 (i), 7 h (j) in *n*-Heptan

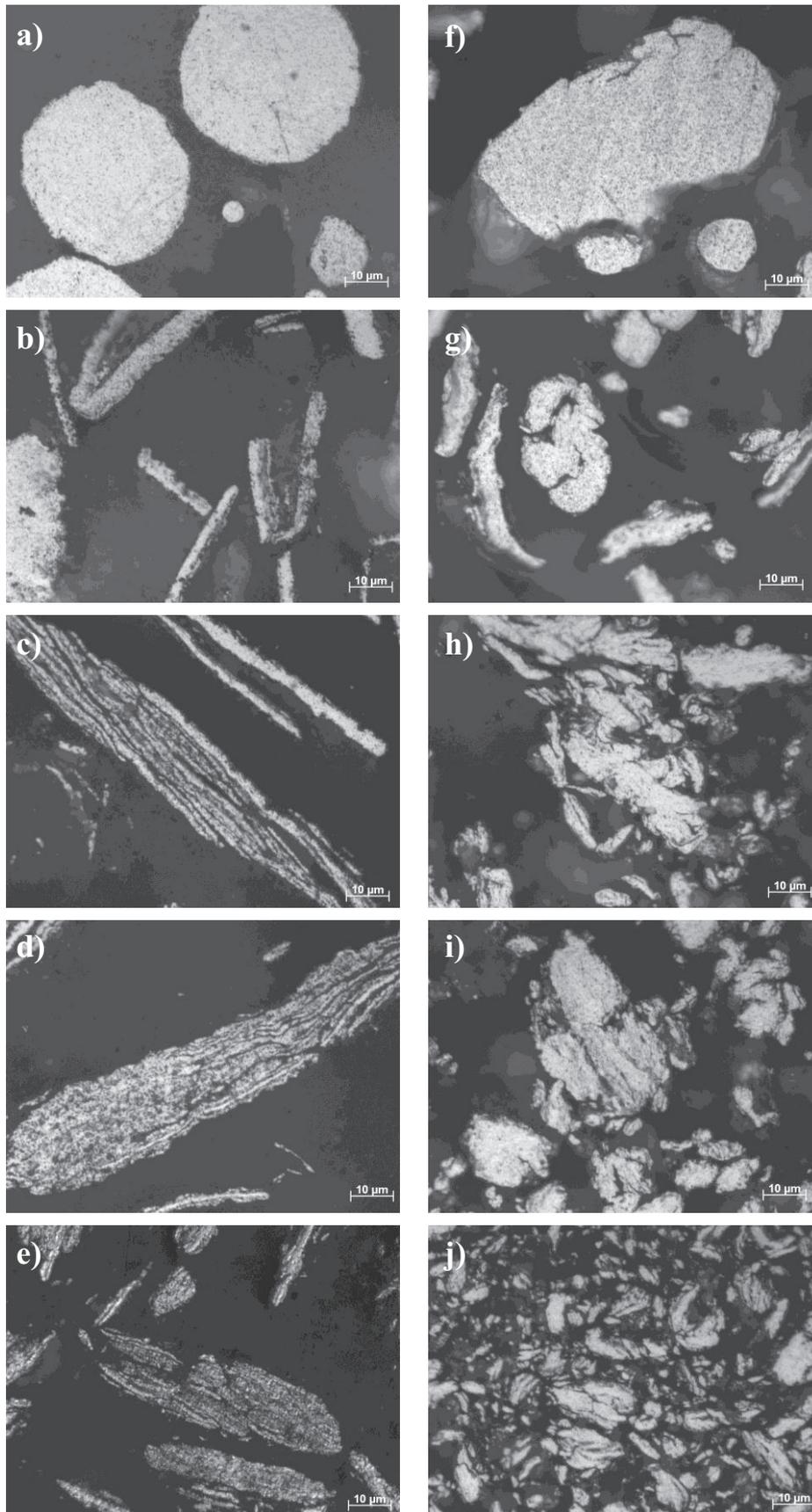


Abbildung 58: Mahlverlauf der Al-Pulver, lichtmikroskopische Aufnahmen der Anschliffe nach 0 (a), 1 (b), 3 (c), 5 (d), 7 h (e) in Ethanol und nach 0 (f), 1 (g), 3 (h), 5 (i), 7 h (j) in *n*-Heptan

Bei der Vermahlung von Al-Pulver in *n*-Heptan (Abbildung 58 f) bis h)) ist ebenfalls eine plastische Deformation der Al-Partikel zu erkennen, die Partikel zerbrechen jedoch so schnell, dass keine ausgeprägte Plättchenform entsteht. Besonders im Pulveranschliff nach einer Mahldauer von einer Stunde sind Partikel festzustellen, die nur leicht deformiert wurden, aber bereits eine deutliche Rissbildung zeigen (Abbildung 58 g)). Nach wenigen Minuten (Probennahme nach 10 min Mahlung, 0 h) weisen Al-Partikel bereits erste Risse an der Partikeloberfläche auf. Im weiteren Mahlverlauf entstehen stark zerklüftete Bruchstücke, die sich zu unregelmäßigen Agglomeraten (3 h) zusammenschließen (Abbildung 58 h)). Nach 5 und 7 h ist eine fortschreitende Zerkleinerung zu beobachten, während die Agglomerate eine zunehmend gleichförmigere Struktur ausbilden.

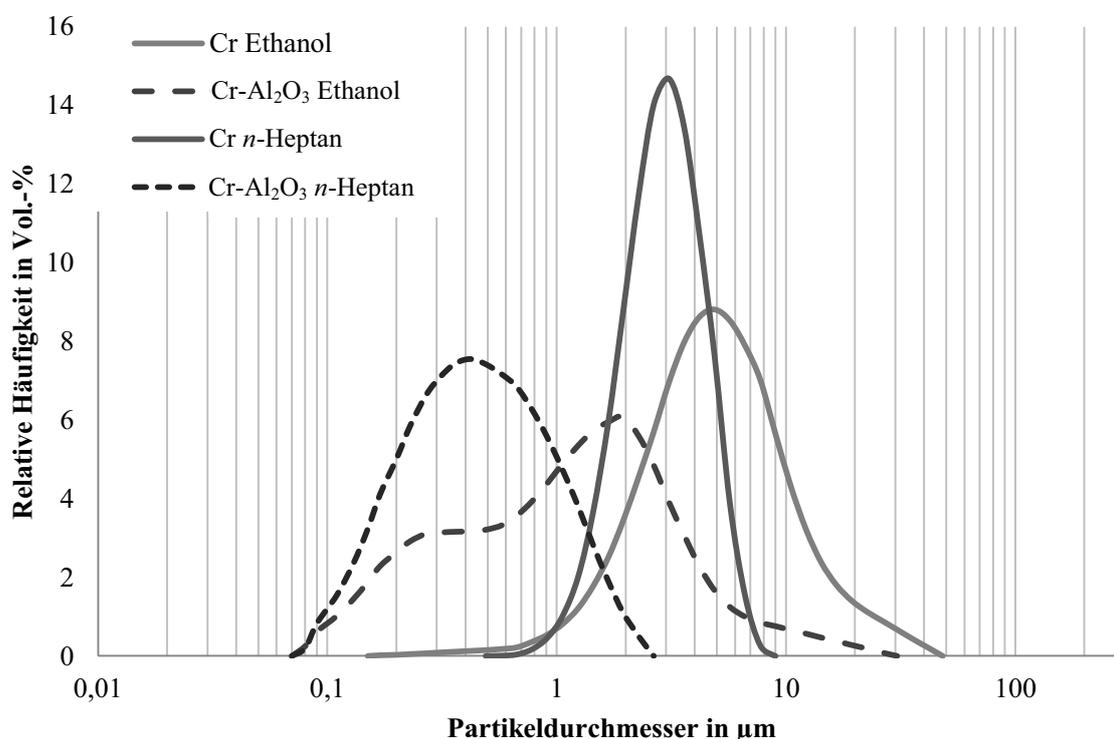


Abbildung 59: Partikelgrößenverteilungen der Cr-Pulver und der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen in Ethanol und *n*-Heptan nach 7 h Mahldauer

In Abbildung 60 sind die Partikelgrößenverteilungen der in Ethanol und *n*-Heptan gemahlene Al-Pulver im Vergleich mit den Mahlergebnissen der entsprechenden Al-Al₂O₃-Pulvermischungen dargestellt. Hier wurden sowohl an den Al-Pulvern als auch an Al-Al₂O₃-Pulvermischungen nach der Mahlung in *n*-Heptan feinere Partikelgrößen gemessen als nach der Mahlung in Ethanol. Die Partikelgrößenverteilung der in Ethanol gemahlene Al-Al₂O₃-Pulvermischung ist gegenüber der Partikelgrößenverteilungen der in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischung sehr breit und lässt durch den Verlauf der Kurve im Partikelgrößenbereich zwischen 0,1 und 1 µm einen Feinanteil erkennen.

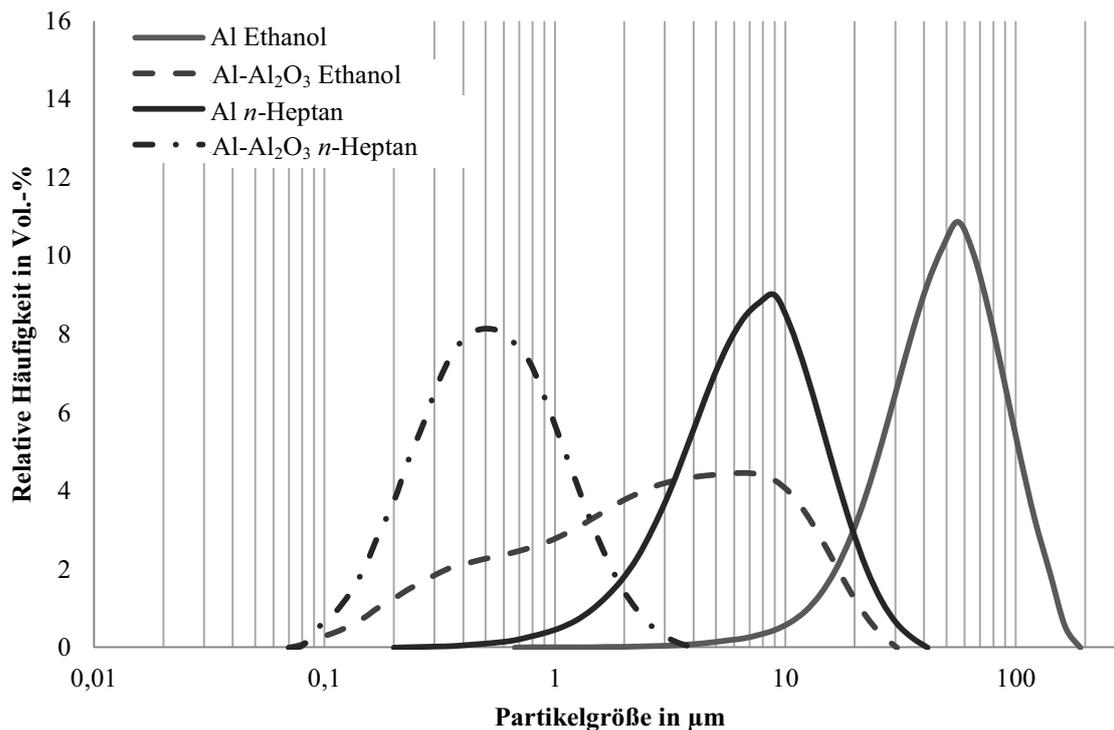


Abbildung 60: Partikelgrößenverteilungen der Al-Pulver und Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen in Ethanol und *n*-Heptan nach 7 h Mahldauer

5.2.3 Reaktionen der Pulver mit Lösungsmitteln

Um zu überprüfen ob durch die Mahlung in unterschiedlichen Lösungsmitteln die Phasenzusammensetzung der Pulver durch tribochemische Reaktionen beeinflusst wird, wurden die Pulver mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Zudem sollen infrarotspektroskopische Untersuchungen der Mahlflüssigkeiten und der Pulver Aufschluss über organische Reaktionsprodukte geben.

Die Röntgenbeugungsmuster der jeweils in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlene Cr- und Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen sind in Abbildung 61 und Abbildung 62 dargestellt. Im Diffraktogramm von Abbildung 61 sind die Reflexe von α - Al_2O_3 , Cr und Al, in Abbildung 62 die Reflexe von α - Al_2O_3 und Al zu erkennen. Innerhalb der Messgenauigkeit von etwa 5 % konnten keine Phasenunterschiede detektiert werden.

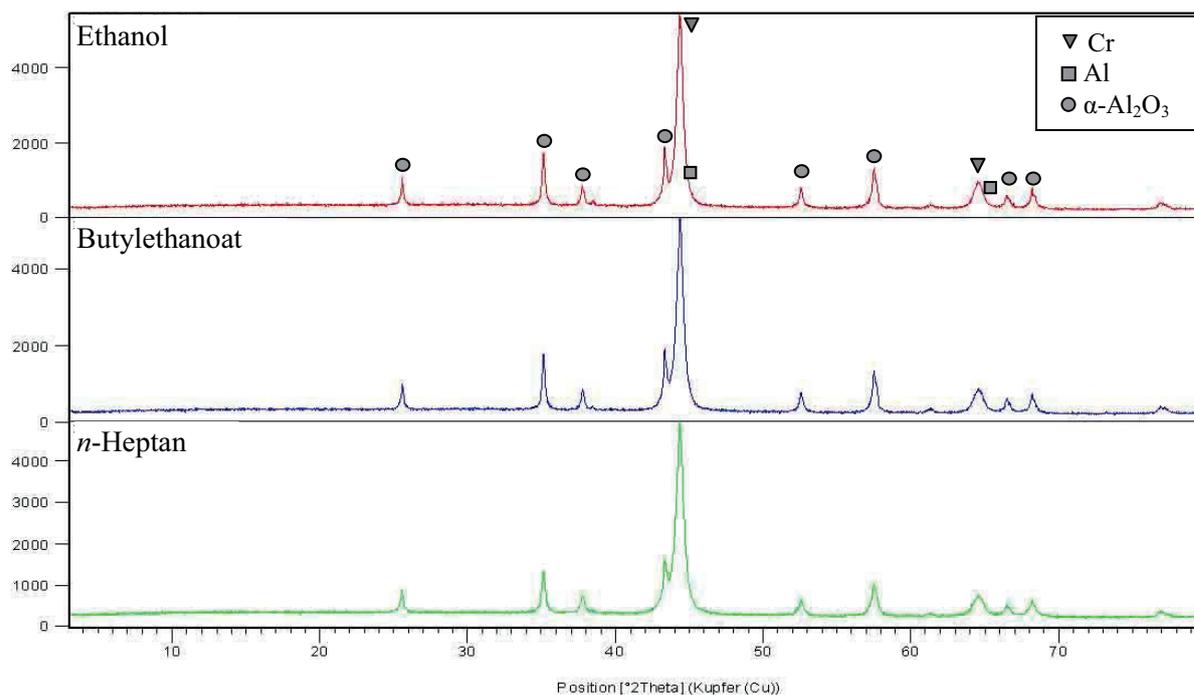


Abbildung 61: Röntgenbeugungsspektren der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen, gemahlen in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

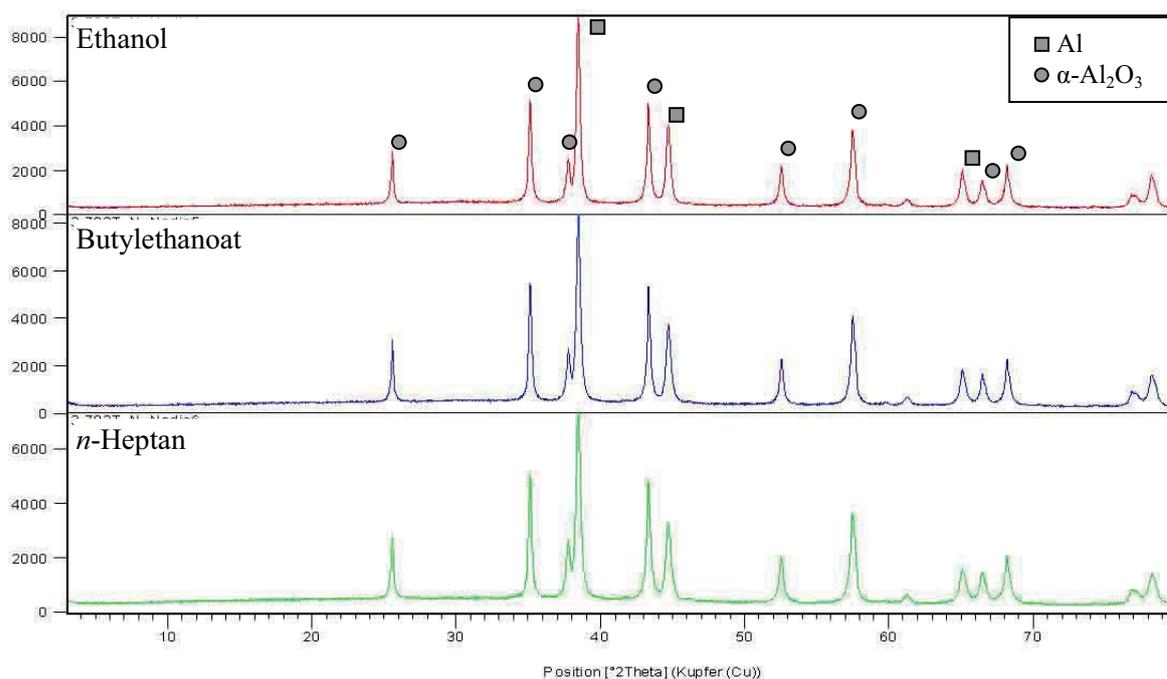


Abbildung 62: Röntgenbeugungsmuster der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen, gemahlen in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

Die mittels Scherrer-Gleichung (4.4) errechneten Kristallitgrößen sind in Tabelle 17 dargestellt. Die errechneten Kristallitgrößen entsprechen der Größenordnung der im REM beobachteten Subpartikel - jedoch ist die Streuung so groß, dass keine zuverlässige Aussage über die Primärpartikelgröße oder

gar über Größenunterschiede getroffen werden kann. Die große Streuung der Messwerte deutet darauf hin, dass durch die mechanische Belastung während des Mahlprozess eine hohe Gitterdehnung bewirkt wurde. Ausgehend davon kann ohne eine Dehnungsanalyse der Proben keine Aussage über eventuelle Größenunterschiede der Kristallite getroffen werden.

Tabelle 17: Mittels Scherrer-Formel errechnete Kristallitgrößen der Cr- und Al-Phase nach der Mahlung der Cr-Al₂O₃- und Al-Al₂O₃-Pulvermischungen in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan; die Bestimmung erfolgte an je drei Pulverchargen

	Cr-Kristallitgröße in nm	Al-Kristallitgröße in nm
Ethanol	78,0 ± 45,7	482,5 ± 368,2
Butylethanoat	39,4 ± 20,1	110,5 ± 14,9
<i>n</i>-Heptan	49,8 ± 30,4	192,0 ± 175,4

Zur näheren Untersuchung möglicher Reaktionen zwischen den Pulvern und den Mahlflüssigkeiten wurden infrarotspektroskopische Messungen an den Mahlflüssigkeiten und Pulvern durchgeführt, wie in Kapitel 4.6.8 beschrieben. Zunächst wurden IR-Spektren der Lösungsmittel vor und nach dem Mahlprozess aufgezeichnet. Es konnte keine Veränderung detektiert werden. Da der Feststoffgehalt der Mahlsuspension mit etwa 11 Vol.-% für Al-Al₂O₃- und 7 bis 8 Vol.-% für Cr-Al₂O₃-Suspensionen relativ niedrig war und die Mahlung in einem offenen System durchgeführt wurde, könnte dies zum Einen bedeuten, dass keine Reaktion mit dem Lösungsmittel stattgefunden hat, da genügend Wasser und Sauerstoff zur Verfügung standen. Zum Anderen könnte es auch dadurch begründet sein, dass nur sehr wenige Reaktionen auftraten, sodass die Konzentration der Reaktionsprodukte unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Im nächsten Schritt wurde das gemahlene Pulver auf organische Reaktionsprodukte hin untersucht. Dazu wurde die Methode der diffusen Reflexionsspektroskopie (DRIFT) herangezogen. An den Cr- und Al-haltigen Pulvermischungen mit den in Tabelle 10 dargestellten Zusammensetzungen konnten keine aussagekräftigen Spektren aufgezeichnet werden, da die eingetragene Energie durch die dunklen Metallpartikel stark absorbiert bzw. an metallisch glänzenden Partikeln reflektiert und dadurch stark abgeschwächt wurde. Um dieses Problem der Messmethodik zu umgehen und Hinweise auf die Reaktionen der Mahlflüssigkeiten mit den Pulvern im Mahlprozess zu erhalten, wurde als Modellversuch reines Aluminiumoxid ohne Metallpulver für je eine Stunde in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan vermahlen, getrocknet und mittels DRIFT untersucht. Als Referenz wurde ein Spektrum von Al₂O₃ im Anlieferungszustand aufgenommen. Im Wesentlichen ist das DRIFT-Spektrum durch an der Pulveroberfläche angelagerte OH-Gruppen und physisorbiertes Wasser geprägt. Charakteristisch dafür sind die OH-Valenzschwingungen im oberen Wellenzahlbereich von 3500 bis 3000 cm⁻¹ und die H₂O-Deformationsschwingungen im unteren Wellenzahlbereich von etwa 1650 bis 1400 cm⁻¹. Das Spektrum des in *n*-Heptan gemahlene Al₂O₃-Pulvers weist im Gegensatz zur Referenz Absorptionsbanden

im Wellenzahlbereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} auf (Abbildung 63). Dieser Bereich ist charakteristisch für C-H-Schwingungen, die durch an der Pulveroberfläche angelagerte Kohlenwasserstoffe verursacht werden können. An Pulvern, die in Butylethanoat und Ethanol gemahlen wurden, konnten keine Absorptionsbanden in diesem Wellenzahlbereich detektiert werden. Die CH-Schwingungen am in *n*-Heptan gemahlene Pulver wurden auch noch gemessen, nachdem das Pulver bei 160 °C für vier Stunden im Trockenschrank getrocknet wurde. Da diese Temperatur weit oberhalb des Siedebereichs von *n*-Heptan (98 - 99 °C) liegt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um chemisorbierte Kohlenwasserstoff-Fragmente handelt. Zudem deutet die gegenüber der Referenz reduzierte OH-Bande im Wellenzahlbereich von 3500 bis 3000 cm^{-1} , auf eine Reaktion mit *n*-Heptan hin: adsorbierte Kohlenwasserstoffgruppen verhindern die Adsorption von Wasser, wodurch die Bildung von Hydroxidgruppen auf der Oberfläche reduziert wird.

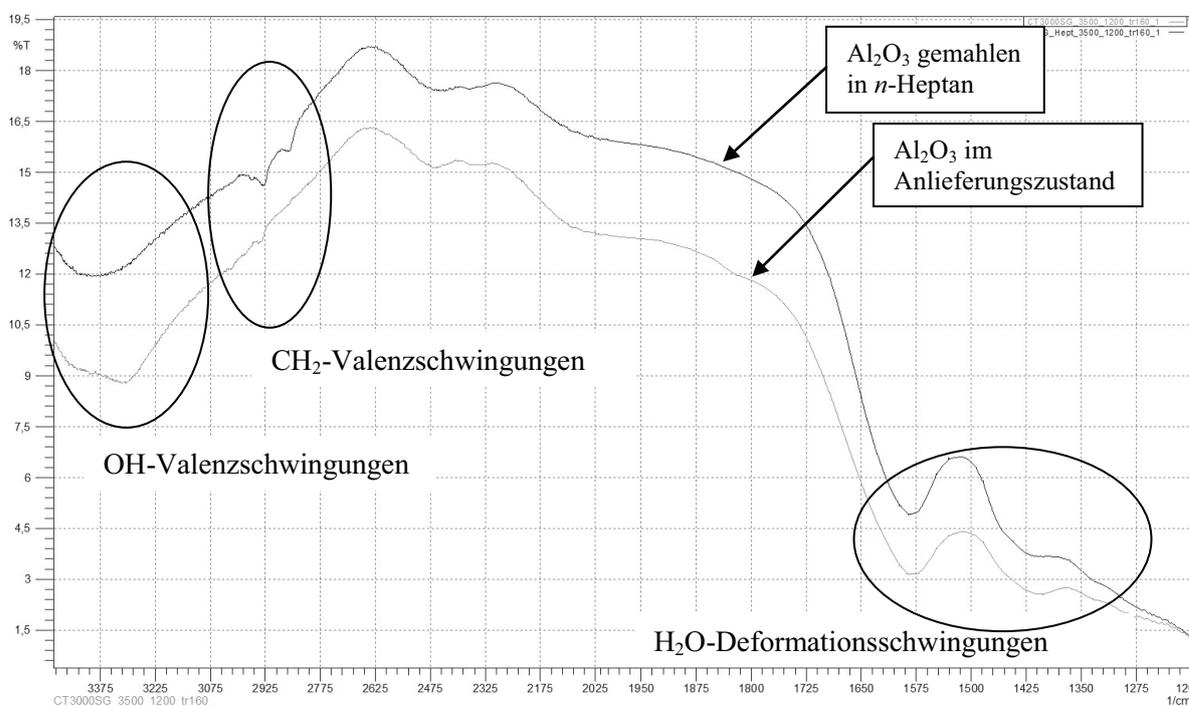


Abbildung 63: DRIFT Spektren von Al_2O_3 im Anlieferungszustand (grau), Al_2O_3 für eine Stunde in *n*-Heptan gemahlen; beide Proben bei 160 °C getrocknet

Diese These zur Oberflächenreaktion mit *n*-Heptan wird durch die Beobachtung von hydrophobem Verhalten der in *n*-Heptan gemahlene Pulver unterstützt. In den Abbildungen 64 und 65 sind Bilder dargestellt, die einen Test auf hydrophobes Verhalten veranschaulichen.

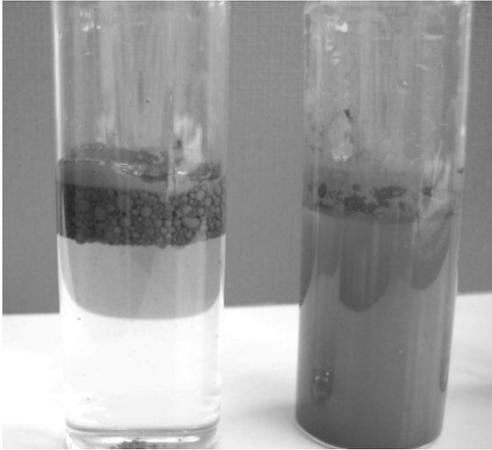


Abbildung 64: Al-Al₂O₃-Pulvermischung eingestreu in dest. Wasser/*n*-Heptan Gemisch; links: in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischung; rechts: in Ethanol gemahlene Pulvermischung

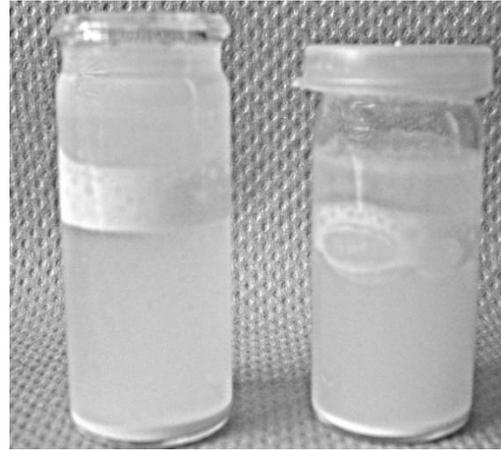


Abbildung 65: in *n*-Heptan gemahlene Al₂O₃-Pulver; eingestreu in dest. Wasser/*n*-Heptan Gemisch

Das Pulver wurde in ein Gemisch (Emulsion) aus Wasser und *n*-Heptan gegeben. Die Pulver, die in *n*-Heptan gemahlen wurden, bevorzugten eben diese unpolare Phase und vermieden den Kontakt mit Wasser, während in Ethanol gemahlene Pulvermischungen überwiegend in Wasser dispergierten.

5.2.4 Stabilität der Mahlsuspensionen

In Abbildung 66 sind die Fließkurven der Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan dargestellt. Das Fließverhalten der Suspensionen innerhalb der Gruppe der Alkohole sowie der Ester/Ketone war untereinander vergleichbar, weshalb an dieser Stelle exemplarisch die Fließkurven der drei ausgewählten Mahlflüssigkeiten dargestellt sind. Die Suspension mit Ethanol zeigt zunächst ein scherverdünnendes Verhalten, weist jedoch ab 180 s⁻¹ einen höheren Fließwiderstand auf. Die Fließkurve der Mahlsuspension mit Butylethanoat verläuft ähnlich. Ab einer Scherrate von 230 s⁻¹ ist ein verlangsamter Abfall der Viskosität zu beobachten.

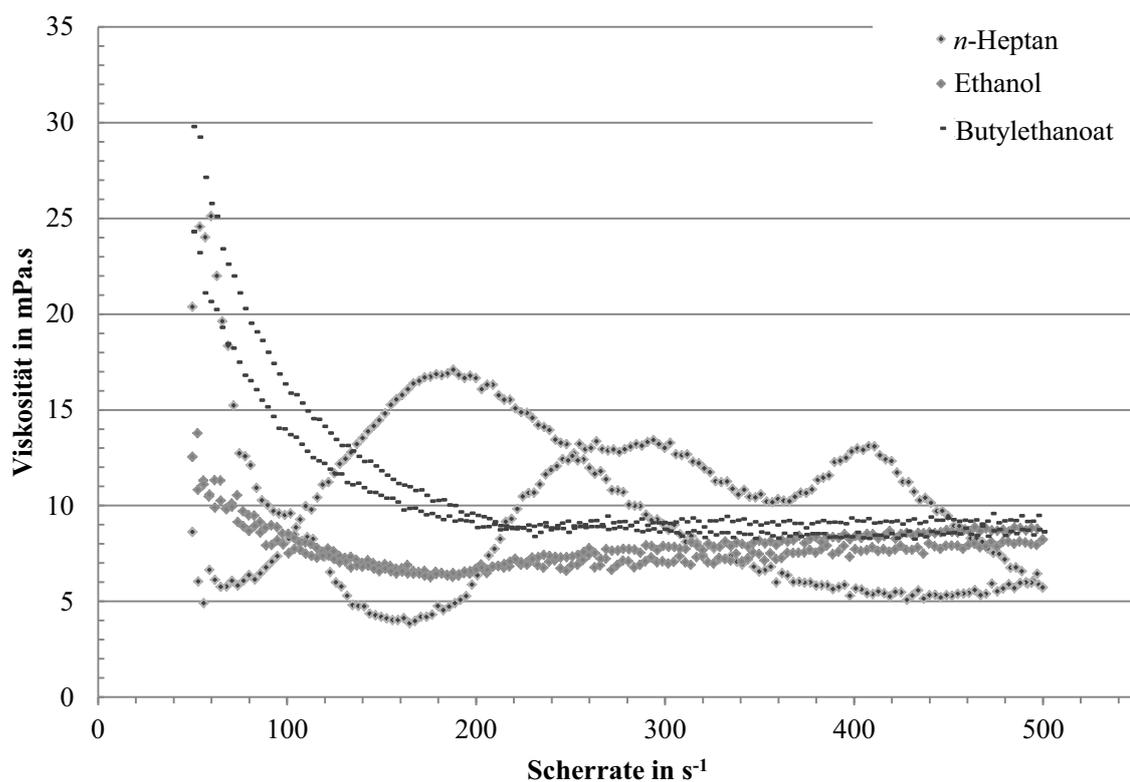


Abbildung 66: Fließkurven der Suspensionen des Cr-Al₂O₃-Pulversystems in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan nach 7 h Mahldauer

Das Fließverhalten der Suspensionen mit unpolaren Flüssigkeiten (hier: *n*-Heptan) zeigte große Schwankungen und eine starke Streuung. Die Suspensionen mit Cyclohexan, Methylcyclohexan und Petroleumbenzin weisen die unregelmäßigsten Fließkurven mit Viskositätsspitzen von über 250 mPa·s auf. Bereits bei der Versuchsdurchführung konnten starke Agglomerationserscheinungen beobachtet werden, was eine Beurteilung der Rheologie einschränkt, da kein Fließen im Sinne eines homogen dispersen Systems vorliegt.

Abbildung 67 zeigt die Sedimentvolumina der ausgewählten Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen nach einer Standzeit von 24 und 48 h. Das Sedimentationsverhalten folgte innerhalb der drei Lösungsmittel ei-

nem vergleichbaren Trend, wie es hier für die Lösungsmittel Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan exemplarisch dargestellt ist. Die Suspensionen mit Alkanen (hier: *n*-Heptan) weisen ein großes Sedimentvolumen auf, während das Sediment der Suspensionen mit Estern und Ketonen (hier: Butylethanoat) ein geringeres Volumen aufweisen. Suspensionen mit Alkoholen (hier: Ethanol) zeigen nach den jeweiligen Standzeiten das geringste Sedimentvolumen. Die chemische Gruppenzugehörigkeit nach unpolar (Alkane), polar-aprotisch (Ester/Ketone) und polar-protisch (Alkoholen) spiegelt sich deutlich in den resultierenden Sedimentvolumina wider, die sich in eben diesen Gruppen auffallend voneinander abgrenzen. Die Ergebnisse werden nach den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Kriterien zur Beurteilung der Stabilität bewertet. Bei Betrachtung der resultierenden Sedimentvolumina sind die Partikel in Alkohol am besten dispergiert, wohingegen die Alkane instabile Suspensionen mit agglomerierten Partikeln und Partikelverbunden darstellen. Der Dispersionsgrad in Estern und Ketonen weist ein mittleres Niveau auf.

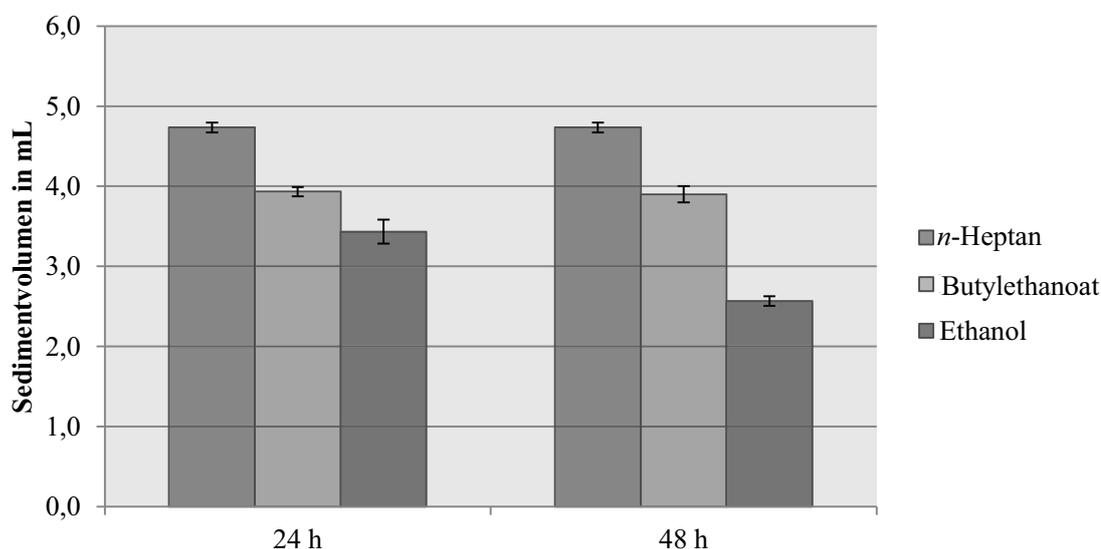


Abbildung 67: Sedimentvolumen (bezogen auf die Standzeit) der Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen nach 7 h Mahldauer und einem Feststoffvolumen von 7 bis 8 Vol.-%

In Abbildung 68 werden die Fließkurven der Mahlsuspensionen mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan im Al-Al₂O₃-Pulversystem dargestellt. Die Suspension mit Ethanol zeigt zu Beginn ein scherverdünnendes Fließverhalten, bei Scherraten > 230 s⁻¹ ist ein leichter Anstieg des Fließwiderstandes zu beobachten. Die Suspension mit Butylethanoat weist ein scherverdünnendes Verhalten auf, wobei ab einer Scherrate > 230 s⁻¹ ein etwa gleichbleibender Fließwiderstand eintritt.

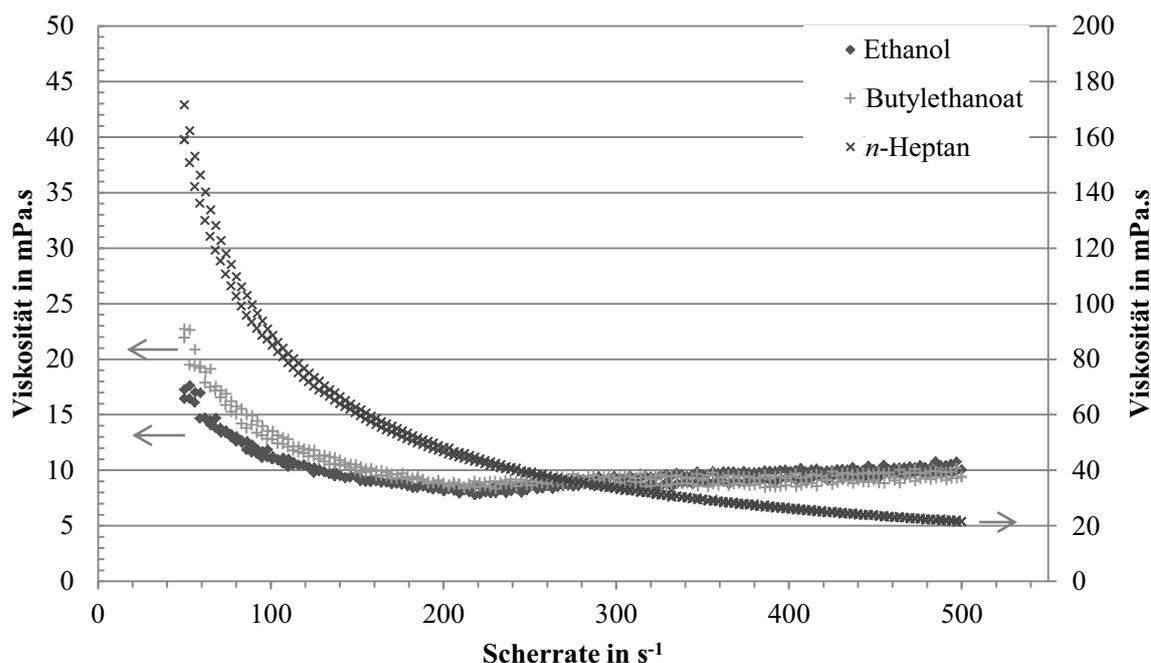


Abbildung 68: Fließkurven der Suspensionen des Al-Al₂O₃-Pulversystems in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan nach 7 h Mahldauer

Die Mahlsuspensionen der Al-Al₂O₃-Pulversysteme zeigten in Cyclohexan, Methylcyclohexan und Petroleumbenzin bereits während der Mahlung starke Agglomerationserscheinungen, sodass diese Mahlungen vorzeitig beendet werden mussten. Mit diesen Proben waren rheologische Messungen nicht durchführbar. Die Fließkurven der beiden Suspensionen mit 2-Methylpentan und *n*-Heptan zeigten recht hohe Viskositäten bei Scherraten $< 100 \text{ s}^{-1}$ sowie ein ausgeprägtes scherverdünnendes Verhalten, wie es Abbildung 68 am Beispiel von *n*-Heptan zu sehen ist. Die Viskosität liegt bei 500 s^{-1} bei etwa $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, kaum höher als die übrigen Mahlsuspensionen (etwa $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), mit Ausnahme von 1-Hexanol, welches jedoch auch die höchste Viskosität der reinen Lösungsmittel hat.

Abbildung 69 zeigt den Vergleich der Sedimentvolumina der Al-Al₂O₃-Mahlsuspensionen mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan. Die Mahlsuspension mit *n*-Heptan weist hier ein größeres Sedimentvolumen auf als Ethanol und Butylethanoat – dies wurde auch bei Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen beobachtet. Suspensionen mit 1-Hexanol, Aceton und Methylbenzoat zeigten während des Versuchs jedoch kaum Sedimentationen, 1-Hexanol und Methylbenzoat sogar einen scheinbaren Anstieg des Probenvolumens. Eine mögliche Ursache für die unregelmäßigen Sedimentvolumina liegt in der ausgeprägten plättchenartigen Form, die die Al-Partikel in den Al-Al₂O₃-Pulvermischungen aufweisen. Durch die plättchenförmigen Partikel wird eine Sedimentation sterisch behindert.

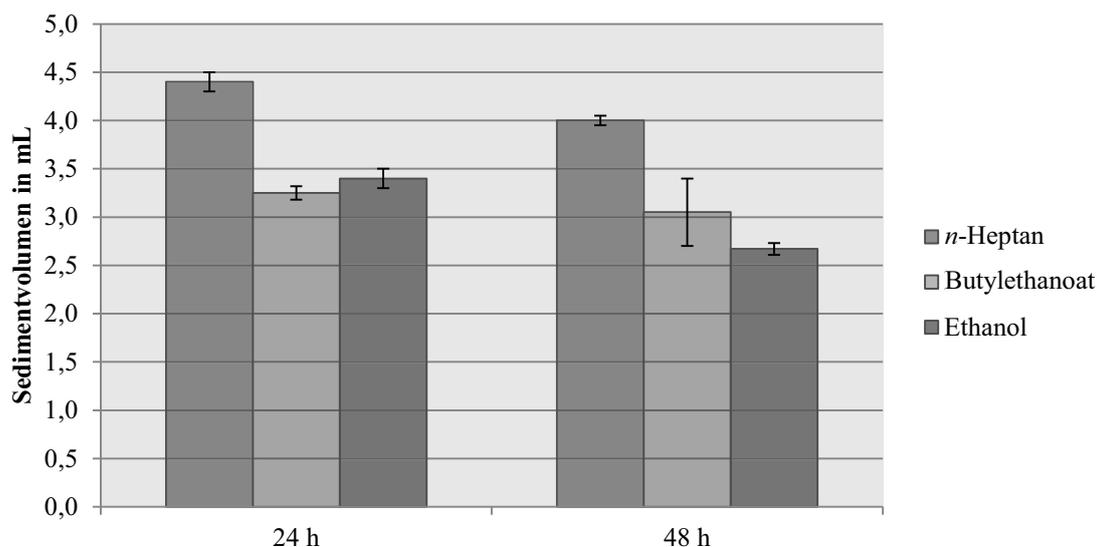


Abbildung 69: Sedimentvolumen der Mahlsuspensionen des Al-Al₂O₃-Pulversystems in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan nach 7 h Mahldauer

Zusammenfassend kann aufgrund des Fließ- und Sedimentationsverhaltens die Aussage getroffen werden, dass die Suspensionsstabilität von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. So weisen insbesondere die Sedimentvolumina darauf hin, dass die Partikel in Alkoholen am besten dispergiert vorliegen. Eine Abgrenzung der Ester und Ketone hinsichtlich des Sedimentationsverhaltens konnte vor allem im Cr-Al₂O₃-Pulversystem beobachtet werden. In beiden Pulversystemen zeigen Suspensionen mit Alkanen die größten Sedimentvolumina – daraus kann abgeleitet werden, dass diese die geringste Suspensionsstabilität aufweisen, was auch durch das Fließverhalten bestätigt wird. Das Fließverhalten der Alkane weist ebenfalls auf eine geringe Suspensionsstabilität hin. Während bei Al-Al₂O₃-Suspensionen mit Cyclohexan, Methylcyclohexan und Petroleumbenzin aufgrund extremer Agglomerationsneigung die Mahlung abgebrochen werden musste, weisen die beiden übrigen Suspensionen mit *n*-Heptan und 2-Methylpentan verhältnismäßig hohe Viskositäten und einen stark ausgeprägten scherverdünnenden Verlauf auf. Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen mit Alkanen zeigten unregelmäßige Fließkurven mit stark schwankenden Viskositäten, was auf starke Agglomerationserscheinungen, wie sie an den Proben beobachtet wurden, zurückzuführen ist.

5.2.5 Wassergehalt nicht wässriger Lösungsmittel

Der Wassergehalt in nicht wässrigen Lösungsmitteln kann einen starken Einfluss auf die Wechselwirkungskräfte in der Suspension haben - besonders in flüssigen Medien, die nicht mit Wasser mischbar sind. Dabei kann das Wasser über die Feuchtigkeit der Luft aufgenommen oder durch an den Partikeln anhaftendes Oberflächenwasser eingebracht werden.

Mittels Karl-Fischer-Titration wurde der Wassergehalt der Mahlsuspensionen mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan bestimmt (siehe Kapitel 4.5.3). Zudem wurde der Wasseranteil der verwendeten Lösungsmittel vor Versuchsbeginn gemessen. Dabei wies *n*-Heptan einen Wassergehalt von 0,003 Gew.-% auf. Bei Butylethanoat wurden 0,006 Gew.-% Wasser und bei Ethanol ein Anteil von 0,114 Gew.-% bestimmt. Abbildung 70 zeigt die ermittelten Wassergehalte der Cr-Al₂O₃-Suspensionen.

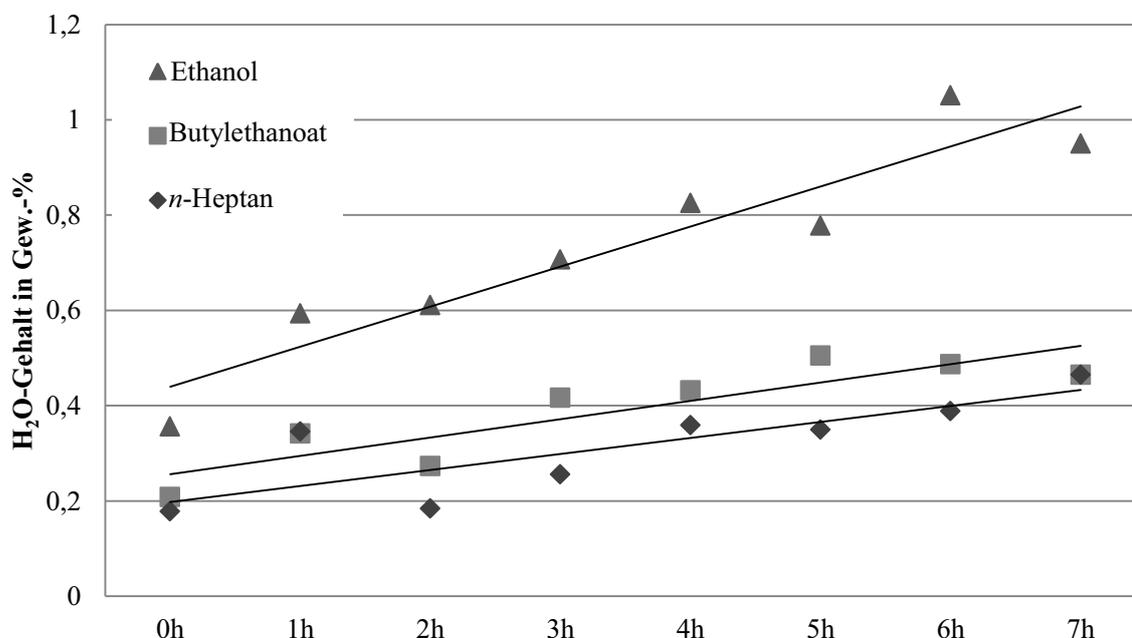


Abbildung 70: Wassergehalt der Mahlsuspensionen des Cr-Al₂O₃-Pulversystems mit Ethanol, Butylethanoat, *n*-Heptan über die Mahldauer von 7 h

Zu Beginn der Mahlung (Probennahme nach 10 min) enthielten die Mahlsuspensionen mit *n*-Heptan 0,18 Gew.-% und mit Butylethanoat 0,21 Gew.-% vergleichbare Wassergehalte, während die Suspension mit Ethanol mit 0,36 Gew.-% einen höheren Wassergehalt aufwies. Die Tatsache, dass die für die Mahlung verwendeten Lösungsmittel einen wesentlich geringeren Wasseranteil enthalten als die Mahlsuspension, spricht dafür, dass ein Großteil des in der Mahlsuspension enthaltenen Wassers durch die Pulver eingebracht wird. Der Eintrag durch an Mahltopf, Rührwelle oder Mahlperlen anhaftendes Wasser kann vernachlässigt werden, da diese vor jeder Verwendung im Trockenschrank bei 80 °C für 12 h getrocknet wurden.

In allen drei Suspensionen steigt der Wassergehalt im Laufe der Mahldauer an. Bei den Suspensionen mit Butylethanoat und *n*-Heptan erhöhte sich der Wassergehalt um das 2,2 respektive 2,5fache auf 0,46 Gew.-%. Der Wasseranteil in der Ethanol-Mahlsuspension stieg um das 2,6fache auf 0,95 Gew.-%. Ethanol neigt aufgrund seines protischen Charakters dazu Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Es ist daher gut mit Wasser mischbar und liegt nie vollständig wasserfrei vor, was den höheren Startwert gegenüber den weniger polaren Lösungsmitteln begründet. Bemerkenswert ist zudem, dass Butylethanoat und *n*-Heptan einen vergleichbaren Wassergehalt aufweisen, obwohl Butylethanoat eine höhere Polarität aufweist als *n*-Heptan. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Butylethanoat kaum zur Wasserstoffbrückenbildung neigt und daher auch eine geringe Mischbarkeit mit Wasser aufzeigt.

Die Entwicklung des Wassergehalts der Al-Al₂O₃-Mahlsuspensionen im Laufe der Mahldauer ist in Abbildung 71 dargestellt. Auch hier weisen die Suspensionen mit *n*-Heptan und Butylethanoat mit 0,11 und 0,16 Gew.-% zu Beginn der Mahlung vergleichbare Werte auf, während die Ethanol-Suspension mit 0,40 Gew.-% einen höheren Wassergehalt aufzeigt. Bei der Vermahlung von Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen in Ethanol beträgt der Wassergehalt der Mahlsuspension nach sieben Stunden 0,95 Gew.-%, der Wassergehalt der Al-Al₂O₃-Suspension beträgt am Ende der Mahlung lediglich 0,56 Gew.-%. Während der Mahlung von Al-Al₂O₃-Pulvermischungen stieg der Wassergehalt der Mahlsuspensionen mit Ethanol um das 1,4fache, in Suspensionen mit Butylethanoat und *n*-Heptan um das 1,4 und 2,5fache. Im Vergleich zu den Cr-Al₂O₃-Mahlsuspensionen ist demnach vor allem bei Al-Al₂O₃-Mahlsuspensionen mit Ethanol und Butylethanoat ein geringerer Anstieg zu beobachten.

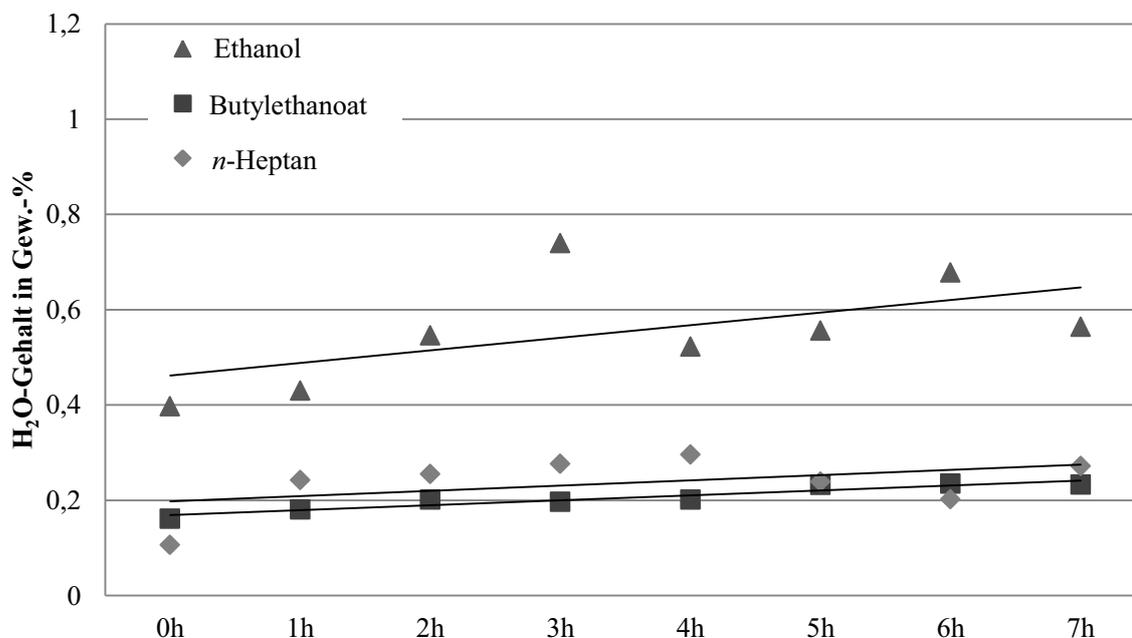


Abbildung 71: Wassergehalt der Mahlsuspensionen des Al-Al₂O₃-Pulversystems mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan über die Mahldauer von 7 h

Um zu überprüfen inwiefern sich der unterschiedliche Wassergehalt der Lösungsmittel auch auf die Bildung von Hydroxiden an der Oberfläche auswirkt, wurden an den trockenen Pulvern die Hydroxidgruppen, nach dem in Kapitel 4.6.8 beschriebenen Verfahren, bestimmt. Die Menge der ermittelten OH-Gruppen wurde auf die Einwaage bezogen, um Fehler hinsichtlich der durch Agglomerate beeinflussten Messgröße der spezifischen Oberfläche zu vermeiden. Die Ergebnisse der Cr-Al₂O₃-Pulverproben sind in Tabelle 18 abgebildet. Der Anteil der aciden Hydroxidgruppen weist bei allen drei Cr-Al₂O₃-Pulvern unter Berücksichtigung der Standardabweichung vergleichbare Werte auf. Bei diesem Pulversystem konnte kein Einfluss der Lösungsmittel oder des Wassergehalts auf die Hydroxidgruppendichte festgestellt werden.

Tabelle 18: Anteil acider Hydroxidgruppen der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen nach 7 h Mahlung in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

	Acide Hydroxidgruppen in Gew.-% der Pulvermischung	Standardabweichung
Ethanol	0,93	0,12
Butylethanoat	0,83	0,08
<i>n</i>-Heptan	0,96	0,02

Betrachtet man die Menge der bestimmten OH-Gruppen auf den Oberflächen der Al-Al₂O₃-Proben (Tabelle 19) weisen die Pulver, die in Ethanol gemahlen wurden, den höchsten Anteil an Hydroxidgruppen auf, während in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischungen den geringsten OH-Anteil aufweisen.

Tabelle 19: Anteil acider Hydroxidgruppen der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen nach 7 h Mahlung in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

	Acide Hydroxidgruppen in Gew.-% der Pulvermischung	Standardabweichung
Ethanol	2,07	0,15
Butylethanoat	1,76	0,10
<i>n</i>-Heptan	1,30	0,02

Die Beobachtung, dass der Wassergehalt der Cr-Al₂O₃-Suspensionen über die Mahldauer ansteigt und sich trotz unterschiedlicher Wassergehalte der Mahlsuspensionen kein Unterschied hinsichtlich der gebildeten OH-Gruppen abzeichnet, deutet darauf hin, dass die Partikel der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen kaum mit dem in der Mahlsuspension enthaltenen Wasser reagieren. Im Umkehrschluss deuten unterschiedliche OH-Anteile und ein kaum ansteigender Wassergehalt der Mahlsuspensionen darauf hin, dass die Aluminiumpartikel eine höhere Reaktivität gegenüber Wasser aufweisen.

Um den Einfluss geringer Anteile Wasser auf das Oberflächenpotential der Partikel zu untersuchen, wurde eine modellhafte Versuchsreihe mit Ethanol ausgewählt. In der ersten Messreihe wurden die Rohstoffe Aluminiumoxid, Aluminium und Chrom aus dem verschlossenen Rohstoffbehälter entnommen und jeweils das Oberflächenpotential in Ethanol vermessen. In der zweiten Messreihe wurden die Proben mit 5 Vol.-% Wasser, bezogen auf Ethanol, versetzt. Dazu wurde destilliertes Wasser verwendet um eine Beeinflussung des Oberflächenpotentials durch Fremd-Ionen zu vermeiden. Zusätzlich wurde das Zetapotalential an Al_2O_3 -Pulver gemessen, nachdem dieses für 12 h bei 110 °C getrocknet wurde. Die Messergebnisse sind in Abbildung 72 dargestellt.

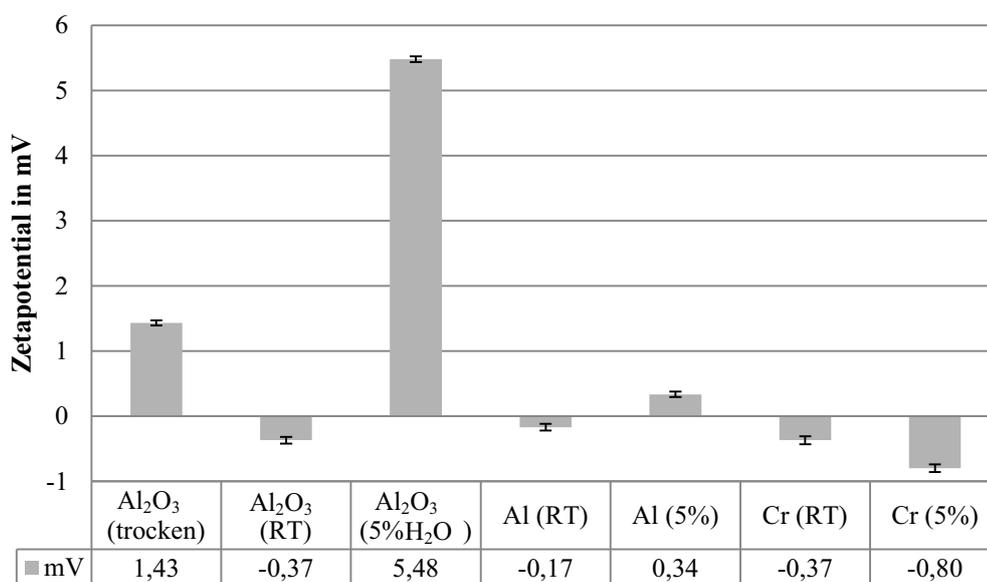


Abbildung 72: Zetapotalential der Ausgangspulver Al_2O_3 , Al und Cr in Ethanol; je luftdicht gelagert (RT) und mit 5 Gew.-% H_2O (bez. auf Lösungsmittelmenge); Al_2O_3 zusätzlich 12 h bei 110 °C getrocknet

Zunächst weisen alle bei RT gelagerten Ausgangspulver vergleichbare negative Zetapotentiale auf. Die Ausbildung einer negativ geladenen diffusen Oberflächenschicht lässt darauf schließen, dass die Partikel positiv geladen sind. Ein größerer Wasseranteil führt bei allen drei Pulvern zu einem leichten Potentialanstieg. Dabei gilt: Je höher das Zeta-Potential, desto stärker die interpartikulären Abstoßungskräfte. Der stärkste Anstieg ist bei Al_2O_3 (von -0,37 (RT) auf +5,48 mV (5 Vol.-% H_2O)) zu beobachten. Bei Al_2O_3 und Al wird durch das Wasser zudem sogar eine Ladungsumkehr bewirkt. Die Standardabweichung innerhalb der Messreihen lag im Bereich von 0,04 bis 0,06 mV.

5.3 Auswirkung der Mahflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese

Pulvereigenschaften wie Partikelgröße, Größenverteilung oder Partikelform lassen nicht unmittelbar auf die technologische Verarbeitbarkeit schließen. Daher soll an dieser Stelle das Verhalten der erzeugten Pulvermischungen im Formgebungs- und Konsolidierungsprozess betrachtet werden. Zur vergleichenden Beurteilung werden die prozesscharakteristischen Kenngrößen Schütt-, Grün- und Sinterdichte herangezogen. Da für den Reaktionsbindeprozess des Al_2O_3 zudem das Oxidationsverhalten der Pulvermischungen ausschlaggebend ist, werden an den im vorherigen Kapitel bereits näher betrachteten Pulvermischungen - welche in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlen wurden - thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Festigkeit der gesinterten Probekörper wurde im Vierpunkt-Biegeversuch ermittelt.

5.3.1 Reaktives Sintern: $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$

Die $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvermischungen zeigen eine starke Agglomerationsneigung, wodurch die Pulver nach dem Sieben beinahe granuliert vorliegen und somit eine gute Rieselfähigkeit aufweisen. Die in den Estern und Ketonen gemahlene Pulvermischungen zeigen die höchsten Schüttdichten, was durch die mittleren Partikelgrößen und die breite Partikelgrößenverteilung zu begründen ist. Pulvermischungen mit groben Partikeln, wie sie aus der Mahlung in Alkoholen resultieren und feinkörnige Mischungen mit monomodaler Partikelgrößenverteilung, wie sie nach der Mahlung in Alkanen vorliegen, weisen geringere Schüttdichten auf. Abbildung 73 zeigt die Schüttdichte in Abhängigkeit vom d_{50} -Kennwert, worin sich die drei Lösungsmittelgruppen polar-protisch (1), polar-aprotisch (2) und unpolar (3) widerspiegeln.

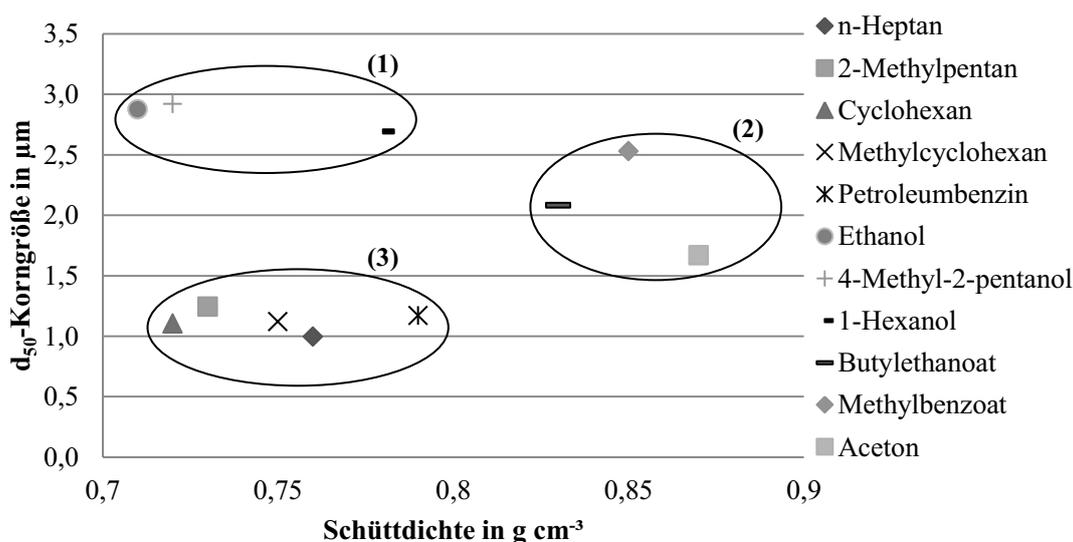


Abbildung 73: Schüttdichte im Vergleich zur d_{50} -Korngröße im $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Pulversystem; Lösungsmittelgruppen: (1) polar-protisch, (2) polar-aprotisch, (3) unpolar

Für die Pressformgebung wurden stets gleiche Einwaagen verwendet, unabhängig von der Schüttdichte der Pulver. Die relativen Dichten der Grünkörper nach dem Pressvorgang sind in Abbildung 74 zusammen mit den relativen Sinterdichten dargestellt. Die Gründichten stehen nicht in direktem Zusammenhang mit den Schüttdichten und weisen keinen klaren Trend auf. Die in Aceton gemahlene Pulvermischung zeigt mit $0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die höchste Schüttdichte, während in Ethanol gemahlene Pulver mit $0,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die niedrigste aufweist. Die Ethanol-Pulvermischung zeigt mit 53 %TD auch die niedrigste Gründichte, während in Aceton gemahlene Pulver trotz hoher Schüttdichte ein unerwartet schlechtes Verdichtungsverhalten zeigt und mit 56,1 %TD nur einen mittelmäßigen Wert erzielt. Hingegen lassen sich die in unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Pulvermischungen mit verhältnismäßig niedriger Schüttdichte und monomodaler Partikelgrößenverteilung besser verdichten. Formkörper der in Methylbenzoat gemahlene Pulvermischungen weisen mit 62 %TD jedoch die höchste Gründichte auf. Die absoluten Sinterdichten der $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Probekörper liegen im Bereich von 4,80 bis 4,85 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ mit einem mittleren Fehler von ca. 0,5 % und zeigen damit kaum Unterschiede. Die lineare Sinterschwindung der Prüfkörper lag zwischen $18,7 \pm 0,2$ und $20,2 \pm 0,4$ %. Während in Aceton gemahlene Pulver zu den dichtesten Sinterkörpern führen, wurden an Proben, die aus in 1-Hexanol gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden, die niedrigsten Dichten gemessen.

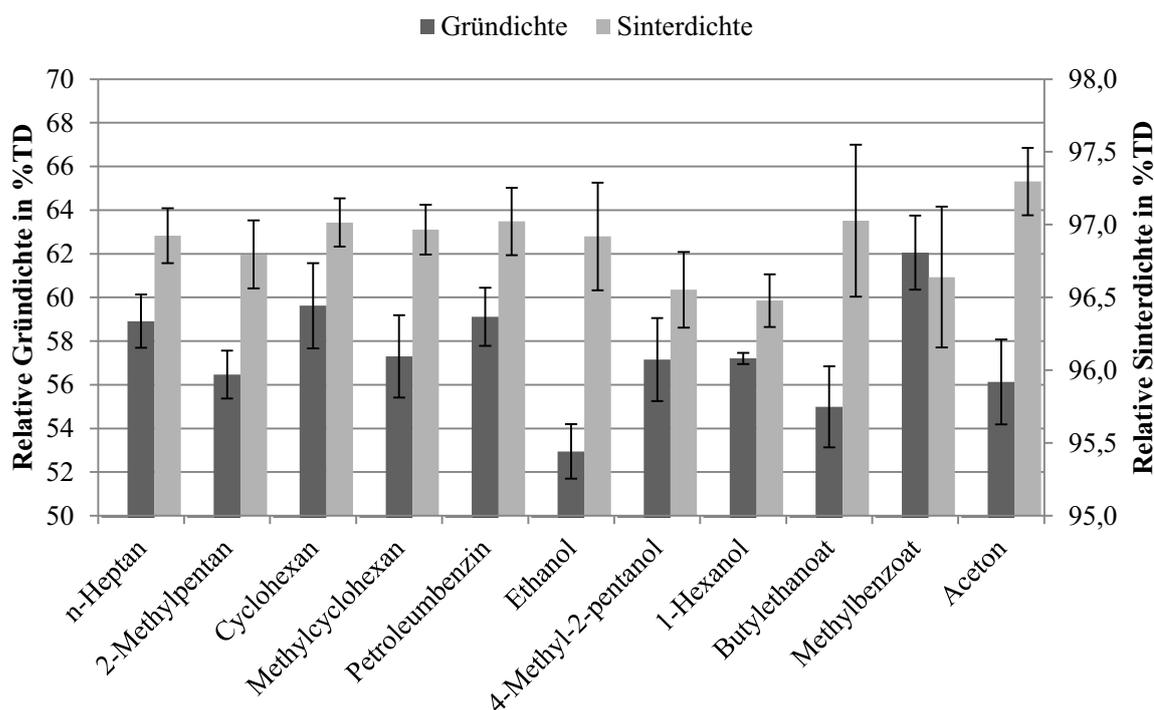


Abbildung 74: Relative Dichten der $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Grün- und Sinterkörper ($n = 10$), Pulvermischungen gemahlen in verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, kaltisostatisch nachverdichtet bei 160 MPa, gesintert für 90 min bei 1600 °C

Abbildung 75 zeigt einen Vergleich der relativen Sinterdichten mit den an den $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern gemessenen Biegefestigkeiten. Die Probekörper, die aus in 1-Hexanol gemahlene Pulver hergestellt wurden, zeigen mit 324 ± 45 MPa die niedrigste Festigkeit, was auf die niedrigen Sinterdichten zu-

rückgeführt werden kann. Die höchste Festigkeit betrug 426 ± 50 MPa und wurde an Cyclohexan-Probekörpern gemessen. Tendenziell kann jedoch beobachtet werden, dass die Festigkeiten überwiegend mit der Sinterdichte korrelieren: je höher die Sinterdichte, desto höher die Festigkeit. Ausnahmen bilden dabei Aceton, Butylethanoat und *n*-Heptan. Eine detailliertere Auslegung ist aufgrund der niedrigen Probenanzahl ($n = 10$) und der großen Streuung der Messwerte nicht zulässig.

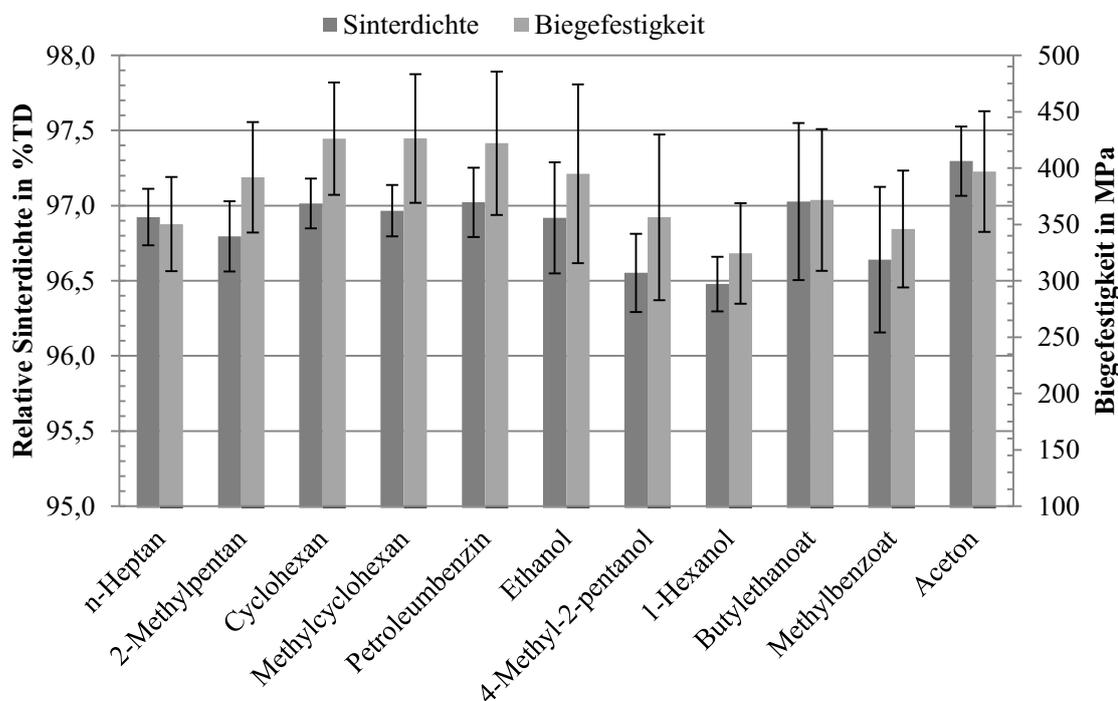


Abbildung 75: Relative Sinterdichten und Vierpunkt-Biegefestigkeiten der gesinterten $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ -Proben ($n = 10$), Pulvermischungen gemahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uniaxial gepresst, kalisostatisch nachverdichtet bei 160 MPa, gesintert für 90 min bei 1600 °C

Exemplarische Anschliffe der Sinterkörper sind in Abbildung 76 dargestellt. In den mikroskopischen Aufnahmen kann zwar gut zwischen metallischer und keramischer Phase unterschieden werden, wobei sich Chrom als helle Phase darstellt, jedoch sind auch bei den höher auflösenden REM-Aufnahmen die Korngrenzen innerhalb der jeweiligen Phasen kaum zu erkennen, weshalb eine quantitative Korngrößenanalyse nicht durchgeführt werden konnte. Die Gefüge zeigen Unterschiede hinsichtlich der Verteilung der Metallphase. Sinterkörper, die aus in Alkoholen gemahlene Pulvern hergestellt wurden, weisen eine ungleichmäßige Verteilung der Cr-Phase auf. Durch die Verwendung von Estern/Ketonen und Alkanen wird eine homogenere Verteilung der Cr-Phase im Sinterkörper erreicht. Dies geht mit den ermittelten Partikelaspektverhältnissen und der Partikelgröße einher: je sphärischer und je feiner die Partikel in der Pulvermischung, desto gleichmäßiger ist die Verteilung der Metallphase im reaktiv gesinterten Gefüge.

REM-Aufnahmen der entsprechenden Bruchflächen sind in Abbildung 77 dargestellt. Der Phasenunterschied Metall und Keramik ist an diesen Bruchflächen nicht sichtbar. Ein Vergleich der Aufnahmen lässt jedoch die Schlussfolgerung zu, dass der Probekörper, der aus in Ethanol gemahlenem Pulver hergestellt wurde, das feinkörnigere Gefüge aufweist. Dies begründet die höhere Festigkeit der Probe (a) im Vergleich zu (b) und (c). Die Proben weisen ein überwiegend interkristallines Bruchbild auf. Zudem kann anhand der Bruchbilder beobachtet werden, dass der Probekörper (c), der aus in *n*-Heptan gemahlenem Pulver hergestellt wurde, den geringsten Anteil transkristalliner Brüche aufweist.

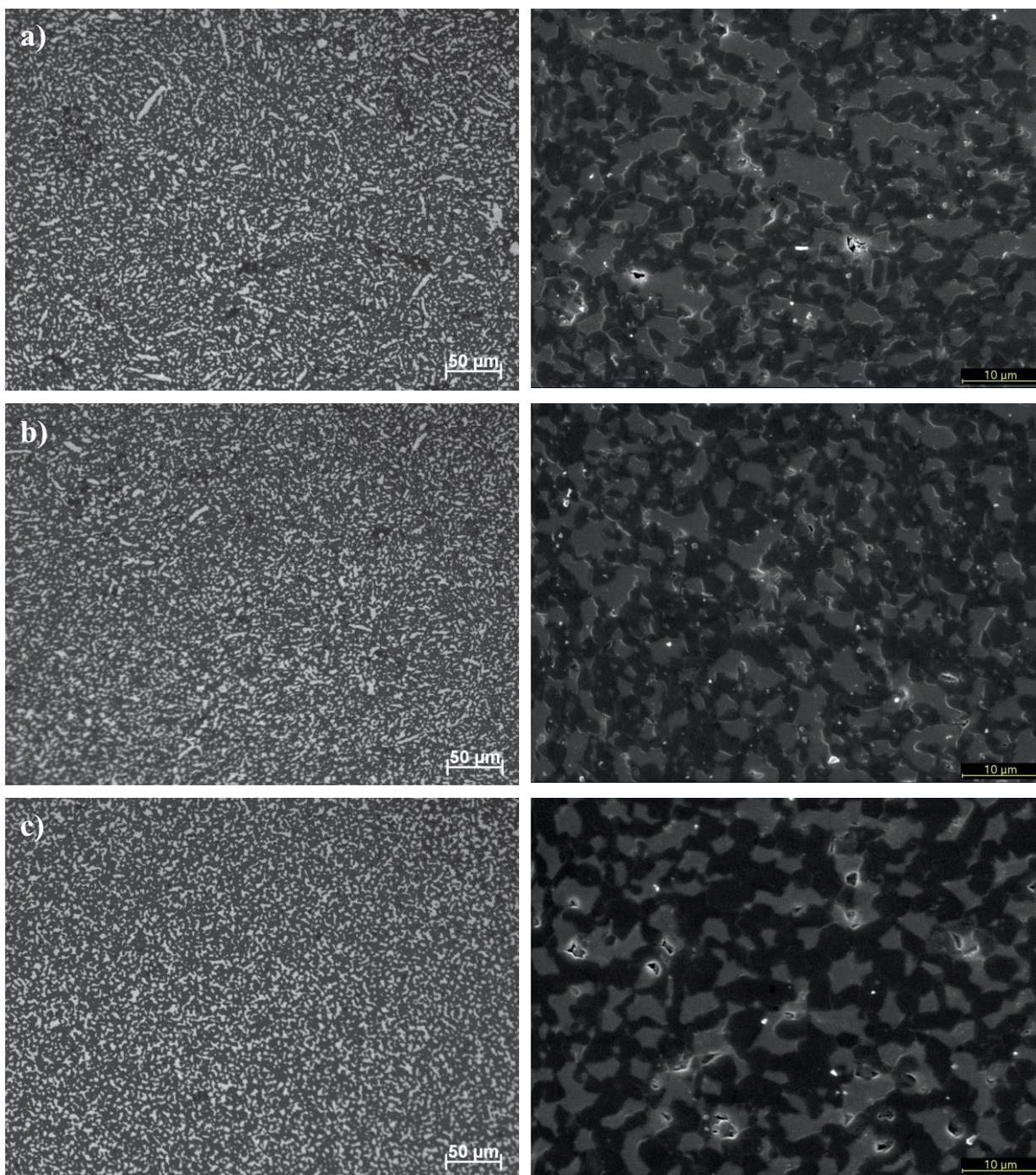


Abbildung 76: Anschliffe der gesinterten Cr-Al₂O₃-Probekörper; Pulvermischungen in a) Ethanol, b) Butylethanoat, c) *n*-Heptan gemahlen, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, kaltisostatisch nachverdichtet bei 160 MPa, gesintert für 90 min bei 1600 °C; links: lichtmikroskopische Aufnahmen der polierten Proben; rechts: REM-Aufnahmen der geätzten Anschliffe; helle Phase = Cr, dunkle Phase = Al₂O₃

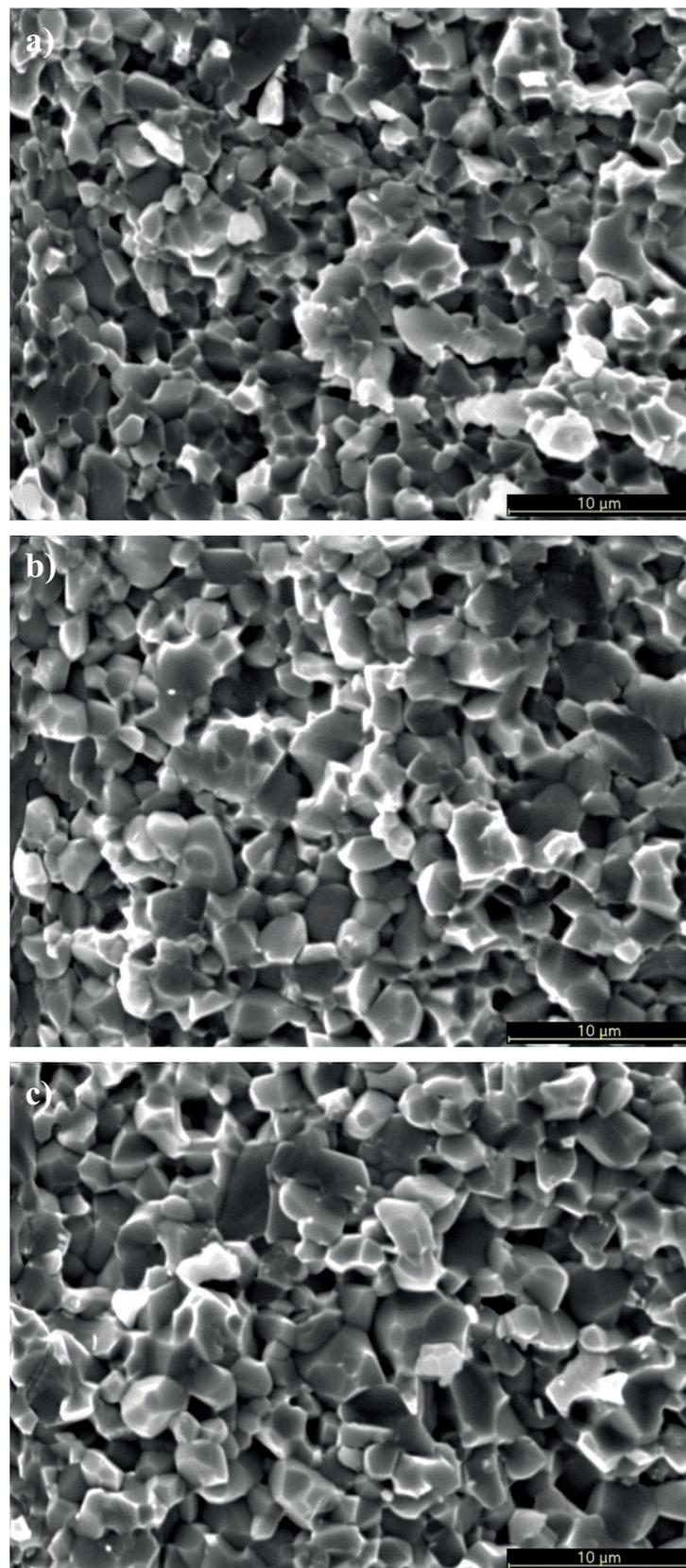


Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der Sinterkörper des Cr-Al₂O₃-Systems, hergestellt aus jeweils in Ethanol (a), Butylethanoat (b) und *n*-Heptan (c) gemahlenem Pulver, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, kaltisostatisch nachverdichtet bei 160 MPa, gesintert für 90 min bei 1600 °C

5.3.2 Reaktionsbinden und Sintern: Al_2O_3

Bei den Ergebnissen der Al- Al_2O_3 -Pulversystemen ist stets zu berücksichtigen, dass die Mahlungen in Cyclohexan (6 h), Methylcyclohexan (2 h 20 min) und Petroleumbenzin (5 h) aufgrund der extremen Agglomerationsneigung vorzeitig abgebrochen werden mussten. Diese Proben werden dennoch mit aufgeführt, um beurteilen zu können, welche Auswirkungen dies auf die Werkstoffsynthese hat.

Abbildung 78 zeigt die Schüttdichten der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen und Gründichten der gepressten Al- Al_2O_3 -Prüfkörper. Feinkörnige Pulvermischungen mit engen Partikelgrößenverteilungen erzielen hier die höchsten Schüttdichten, darunter zählen in *n*-Heptan, 4-Methyl-2-pentanol oder Aceton gemahlene Pulvermischungen. Eine klare Abgrenzung der Schüttdichten hinsichtlich der drei Lösungsmittelgruppen wurde an diesem Pulversystem nicht beobachtet. Dass aus hohen Schüttdichten nicht zwingend hohe Gründichten resultieren, wird besonders deutlich an den Pulvermischungen, die in 4-Methyl-2-pentanol und 1-Hexanol gemahlen wurden: Während in 1-Hexanol gemahlene Pulver die niedrigste und in 4-Methyl-2-pentanol gemahlene Pulver die höchste Schüttdichte aufweist, führen diese beiden Pulver zu den Grünkörper mit den höchsten Gründichten.

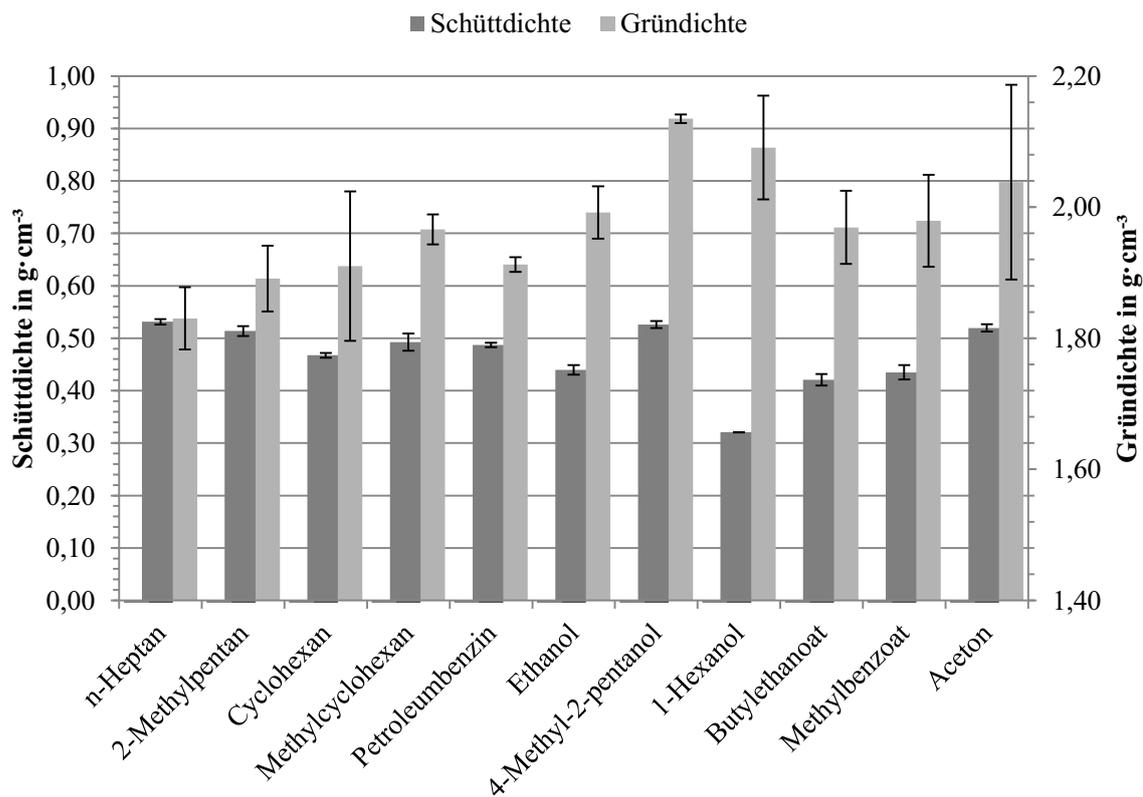


Abbildung 78: Schüttdichte der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen und Gründichten ($n = 10$) der Al- Al_2O_3 -Formkörper, Pulvermischungen gemahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

Das Oxidationsverhalten der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen wurde thermogravimetrisch untersucht. Dabei hängt die Gewichtsänderung von der Restfeuchte und dem Aluminiumgehalt des Pulvers ab. Zur Untersuchung wurden Pulvermischungen ausgewählt, die jeweils in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlen wurden. In Abbildung 79 ist der Verlauf der TG-Kurven dargestellt.

Eine Gewichtsabnahme unterhalb von ca. 300 °C ist auf die Zersetzung von Hydroxiden und Restfeuchte zurückzuführen. Zur besseren Beurteilung des Oxidationsverhaltens des Aluminiums – welches oberhalb 330 °C einsetzt – ab 300 °C dargestellt. Im Temperaturbereich von 520 bis 560 °C liegt die maximale Reaktionsrate der Oxidation. Ein weiteres Reaktionsmaximum tritt oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium ($T_m = 660$ °C) ein und liegt zwischen 700 und 840 °C. Bei etwa 1000 °C ist die Oxidationsreaktion der metallischen Phase abgeschlossen [8].

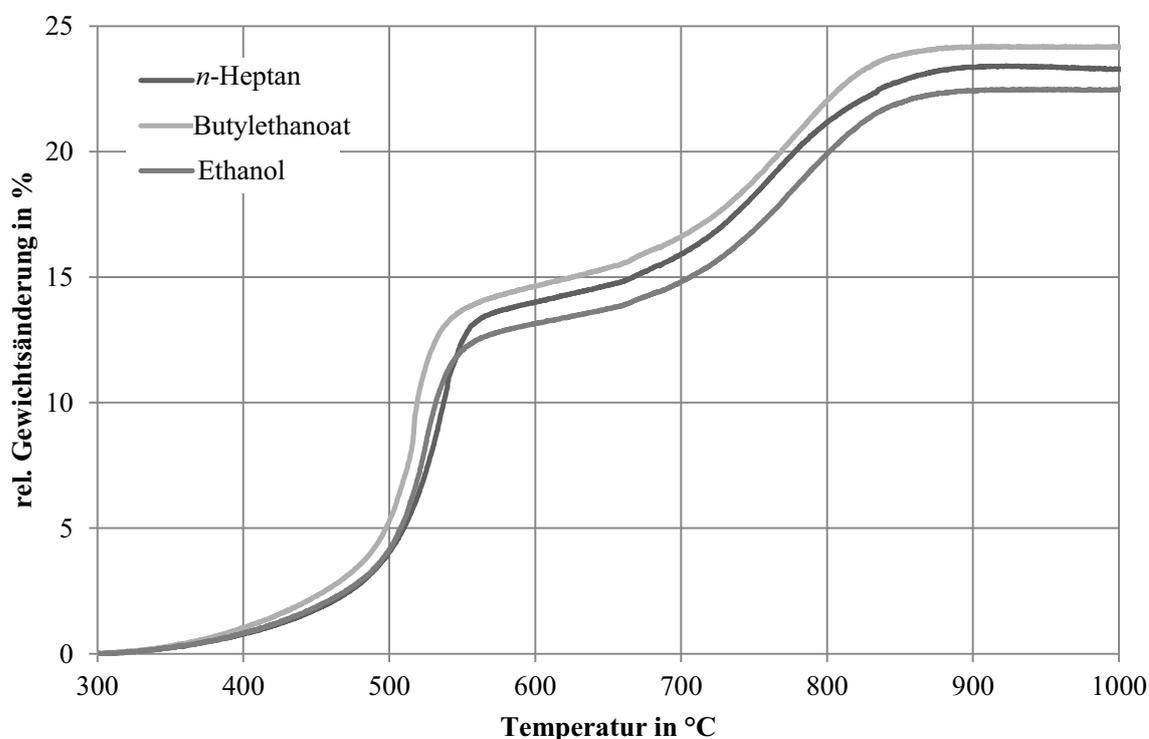


Abbildung 79: TG-Kurven der Al-Al₂O₃ Pulvermischungen, gemahlen in *n*-Heptan, Butylethanoat und Ethanol; Aufheizrate 1 K·min⁻¹

Beim Vergleich der drei Kurven wird deutlich, dass in Ethanol gemahlene Pulvermischungen den geringsten und in Butylethanoat gemahlene den höchsten Aluminiumanteil aufweist. Zudem zeigt Butylethanoat die höchste Reaktivität, was durch DTA-Messungen belegt wurde. So ist in Abbildung 80 zu sehen, dass die in Butylethanoat gemahlene Pulvermischung das größte Reaktionsmaximum aufweist, wohingegen die in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischung ein relativ träges Reaktionsverhalten zeigt. Das Reaktionsmaximum ist zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die Eckdaten sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Eckdaten zum Reaktionsverhalten von Al-Al₂O₃-Pulvermischungen, gemahlen in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

Mahlflüssigkeit	1. Reaktionsmaximum in °C	2. Reaktionsmaximum in °C	dW in %	f-Wert in %
Ethanol	522	773	20,4	47,1
Butylethanoat	516	773	23,0	41,5
<i>n</i> -Heptan	533	762	22,6	42,1

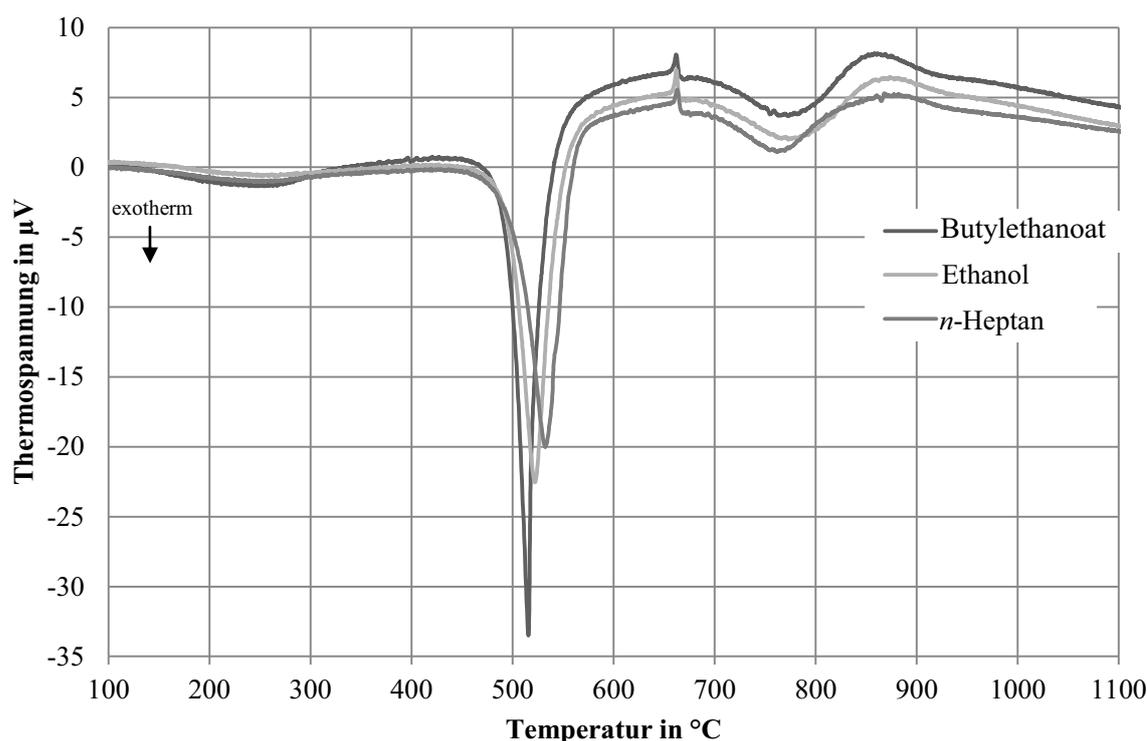


Abbildung 80: DTA-Kurven der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen, gemahlen in *n*-Heptan, Butylethanoat und Ethanol; Aufheizrate 1 K·min⁻¹

Die Sinterdichten der RBAO-Proben sind in Abbildung 81 zusammen mit der Gründichte dargestellt. Dabei zeigen die Probekörper, die aus in Aceton gemahlenem Pulver hergestellt wurden, die höchsten Dichten. Die beiden Pulvermischungen, die in den Alkoholen 1-Hexanol und 4-Methyl-2-pentanol gemahlen wurden, führen zu den niedrigsten Sinterdichten. Da diese Pulvermischungen, die größten Partikel aufwiesen und zugleich die höchsten Gründichten erzielten, ist anzunehmen, dass die Oxidationsreaktion zum Einen durch die groben Partikel und zum Anderen durch die reduzierte Gasdurchlässigkeit des Grünkörpers behindert wurde. Eine hohe Schüttdichte ist förderlich für eine hohe Sinterdichte, was sich insbesondere an den in Alkanen gemahlenen Pulvern erkennen lässt. Jedoch ist – vor allem beim Reaktionsbindeprozess – die Partikelgrößenverteilung entscheidend. Ist die Packungsdichte zu hoch, wird die Gasdurchlässigkeit reduziert und somit der Oxidationsprozess ge-

hemmt. Die in Ethanol und Butylethanoat gemahlene Pulver erzielen mit ausreichend feinen Partikeln und breiter Partikelgrößenverteilung sowie geringen Packungsdichten hohe Sinterdichten. Dagegen zeigt die in 4-Methyl-2-pentanol gemahlene Pulvermischung mit der höchsten Schüttdichte eine geringe Dichte des Sinterkörpers – die groben Partikel wirken sich negativ auf den Reaktionsbinde- und Sinterprozess aus.

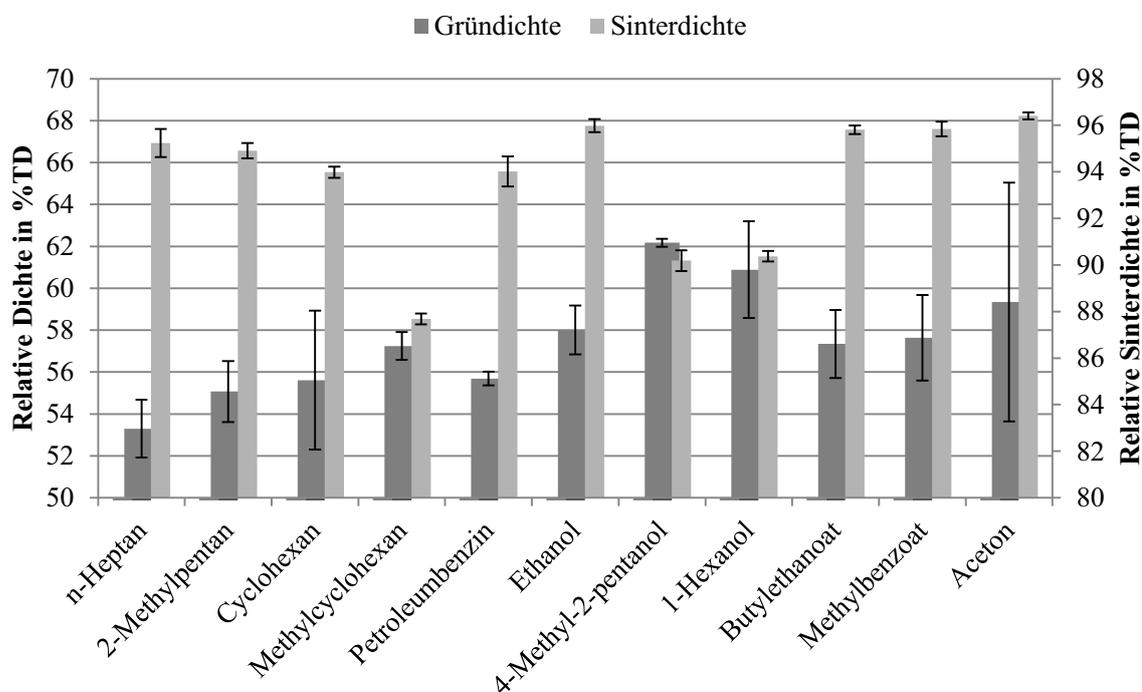


Abbildung 81: Relative Grün- und Sinterdichten der Al-Al₂O₃/RBAO-Formkörper (n = 10) Pulvermischungen gemahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

Auffällig ist hier, dass die Alkane trotz hoher Schwindungen relativ niedrige Sinterdichten aufweisen. Die geringen Schwindungen und niedrigen Sinterdichten der Formkörper, die aus in Methanol und 1-Hexanol gemahlene Pulvermischungen hergestellt werden, lassen auf einen sehr porösen Formkörper schließen. In Zusammenhang mit dem in Abbildung 82 dargestellten Massezuwachs, wird deutlich, dass die Schwindung der RBAO-Sinterkörper erheblich von dem in der Pulvermischung enthaltenem Al-Gehalt abhängt. Pulver, die in einem wasserarmen Lösungsmittel gemahlen wurden - oder nur eine kurze Mahldauer erfahren haben – zeigen aufgrund des hohen Al-Gehalts einen erhöhten Massezuwachs.

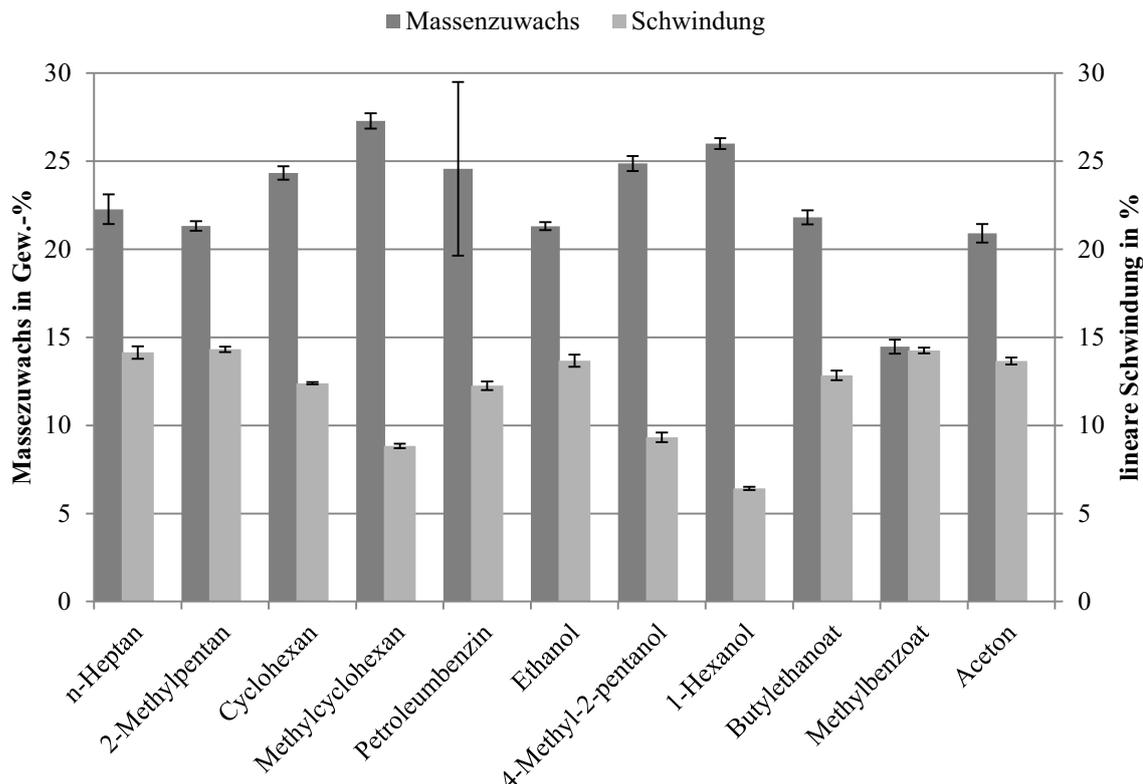


Abbildung 82: Massezuwachs und Schwindung der RBAO-Probekörper (n = 10), Pulvermischungen gemahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

In Abbildung 83 sind die an den Prüfkörpern gemessenen Festigkeiten dargestellt. Die relativ breite Streuung der Messwerte ist auf die manuelle Fertigung der Probekörper im Labormaßstab zurückzuführen. Die höchsten Festigkeiten wurden durch die Verwendung der Lösungsmittel Aceton und 2-Methylpentan erzielt. Bemerkenswert ist hier die Festigkeit von Probekörpern, die aus in 1-Hexanol gemahlenem Pulver hergestellt wurden. Bei Formkörpern, die aus in Alkoholen gemahlenen Pulvermischungen hergestellt wurden, treten vermehrt längliche Poren auf, wie die Abbildung 84 und Abbildung 85 belegen. Besonders bei dem aus in 4-Methyl-2-pentanol gemahlenem Pulver hergestellten Sinterkörper sind Inhomogenitäten zu sehen, die offensichtlich auf Agglomeratstrukturen zurückzuführen sind.

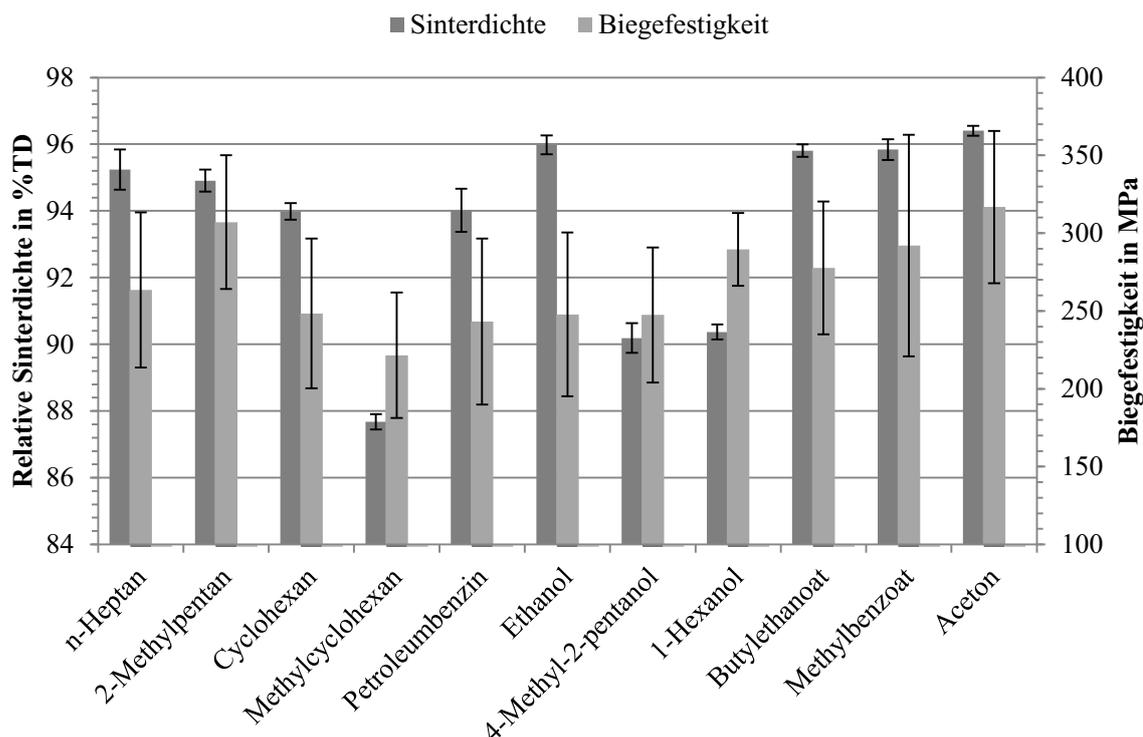


Abbildung 83: 4-Punkt-Biegefestigkeiten der RBAO-Sinterkörper ($n = 10$), Pulvermischungen gemahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

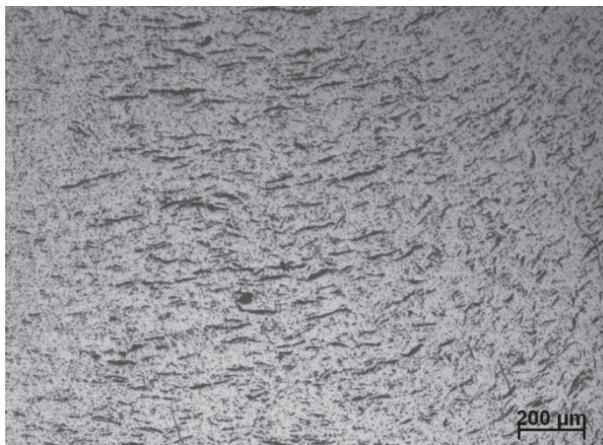


Abbildung 84: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Gefüges einer RBAO-Probe, hergestellt aus in 1-Hexanol gemahlenem Pulver, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C



Abbildung 85: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Gefüges einer RBAO-Probe, hergestellt aus in 4-Methyl-2-pentanol gemahlenem Pulver, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

In Abbildung 86 sind Gefügeanschliffe von Sinterkörpern, bei deren Herstellungsprozess die Lösungsmittel Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan zur Mahlung eingesetzt wurden, abgebildet. Das Porenbild ist durch die Pulvereigenschaften geprägt. Dabei resultieren rundliche Poren aus Lufteinschlüssen – solche Poren sind in erster Linie bei Verwendung von Pulvern, die in Alkanen gemahlen

wurden, zu beobachten. Bei den Proben, die aus in Ethanol gemahlene Pulvern hergestellt wurden, sind im Vergleich zu den beiden anderen Alkoholen weniger stark ausgeprägte Poren zu sehen.

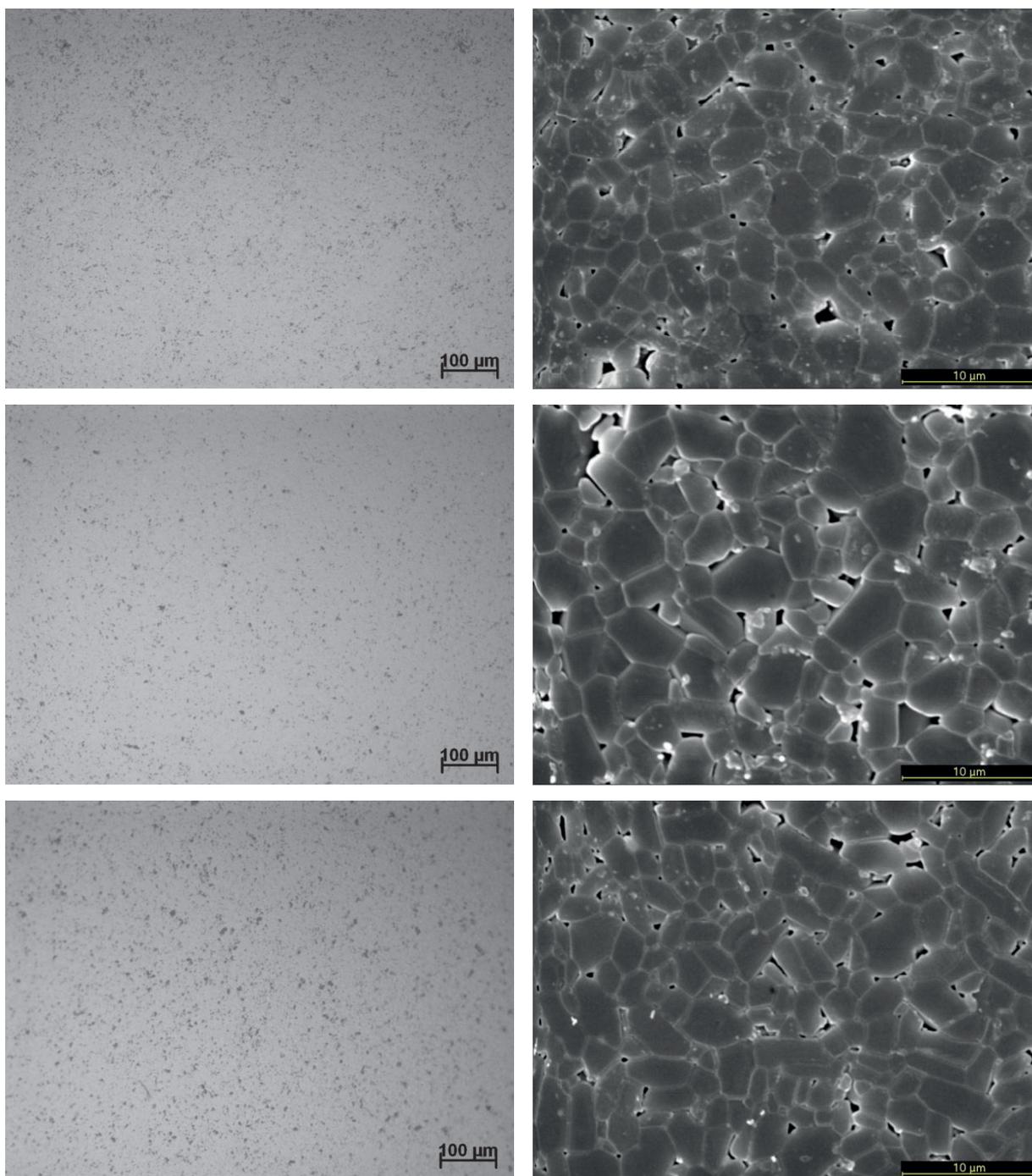


Abbildung 86: Anschliffe der gesinterten RBAO-Probekörper; Pulvermischungen in a) Ethanol, b) Butylethanoat, c) *n*-Heptan gemahlen, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C, links: lichtmikroskopische Aufnahmen der polierten Proben;; rechts: REM-Aufnahmen der geätzten Anschliffe

Die Gefügeanschliffe wurden mittels Linienschnittverfahren ausgewertet ($n > 675$ Körner pro Probe; drei Anschliffbilder von je drei Proben eines Materials). Die daraus resultierende Korngrößenverteilung ist in Abbildung 87 dargestellt, die entsprechenden mittleren Korngrößen sind in Tabelle 21 aufgeführt. Demnach sind die Korngrößenverteilungen der Sinterkörper, die aus in Butylethanoat und Ethanol gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden, vergleichbar, wohingegen die Verwendung eines Pulvers, welches in unpolarem *n*-Heptan gemahlen wurde, zu größeren Partikeln führt – also offensichtlich ein höheres Kornwachstum bewirkt.

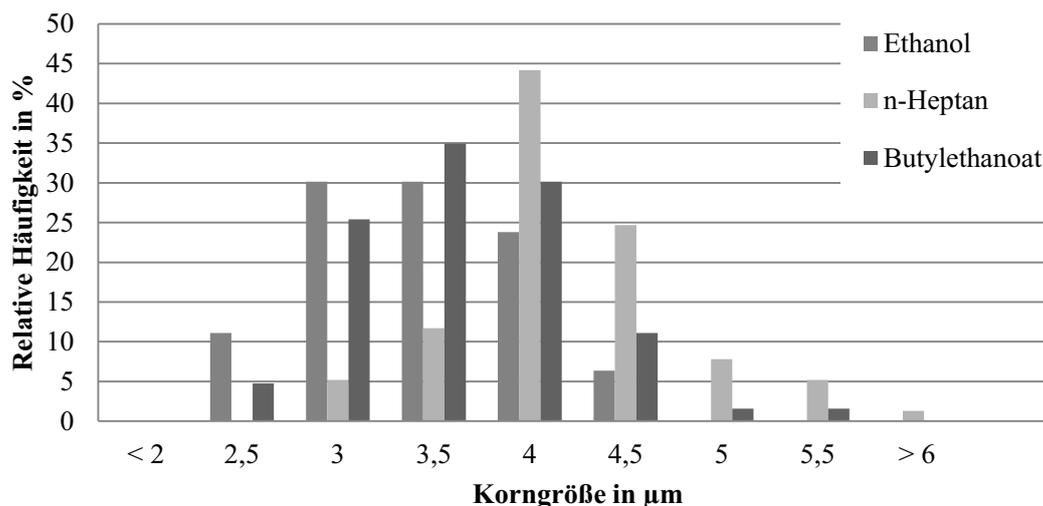


Abbildung 87: Mittels Linienschnittverfahren (> 675 Körner) ermittelte Partikelgrößenverteilung im RBAO Sinterkörper nach der Mahlung in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kalisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

Tabelle 21: Mittels Linienschnittverfahren (> 675 Körner) ermittelte Korngrößen der RBAO-Probekörper nach der Mahlung in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan

	Korngröße in µm	absoluter Fehler	Fehler in %
Ethanol	2,75	0,11	4,0
<i>n</i>-Heptan	3,45	0,17	4,8
Butylethanoat	2,89	0,13	4,5

Abbildung 88 zeigt die REM-Aufnahmen der Bruchflächen von RBAO-Sinterkörpern, die aus Pulvermischungen hergestellt wurden, jeweils gemahlen in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan. Die Bruchflächen zeigen ein für Al_2O_3 typisches interkristallines Bruchbild. Hinsichtlich des Bruchbildes sind keine Unterschiede zu erkennen. Die aus in *n*-Heptan gemahlenem Pulver hergestellte Probe zeigt in Bild c) einige größere Körner, was durch die oben dargestellte Auswertung der Partikelgrößenverteilung auch belegt wurde.

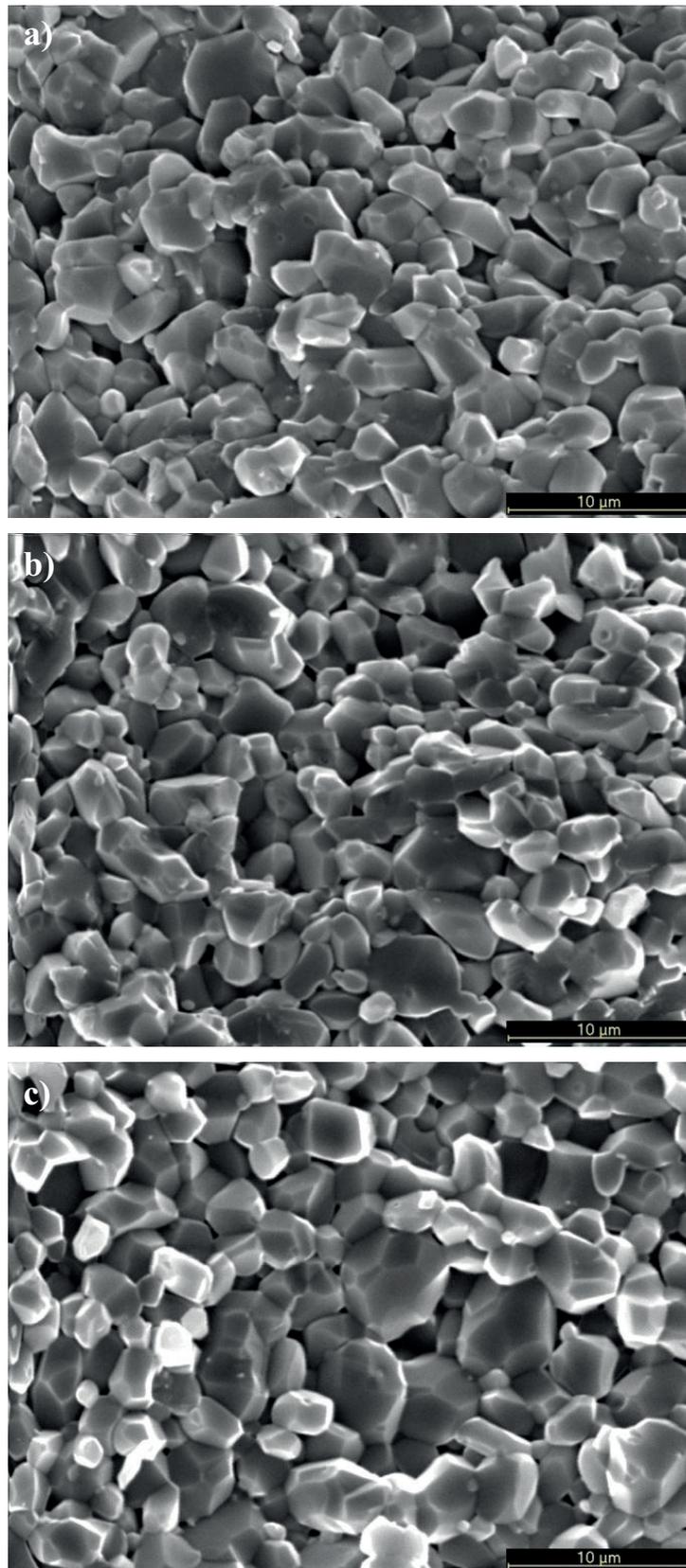


Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der RBAO-Sinterkörper, hergestellt aus jeweils in Ethanol (a), Butylethanoat (b) und *n*-Heptan (c) gemahlenem Pulver, Grünkörper mit 50 MPa uni-axial gepresst, bei 160 MPa kaltisostatisch nachverdichtet, gesintert für 2 h bei 1600 °C

6. Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung von Metall-Keramik-Pulvermischungen für Reaktions-synthesen am Beispiel von einem reaktiv gesinterten Chrom-Aluminiumoxid-Verbundwerkstoff (s-MAC) und reaktionsgebundenem Aluminiumoxid (RBAO) untersucht. Da diese Werkstoffsynthesen recht junge Verfahren sind, liegen nur wenige Arbeiten zur Herstellung qualifizierter Pulvermischungen im Nassmahlprozess mit nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten vor. Die Untersuchung der Auswirkungen von nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten auf die Eigenschaften von Metall-Keramik-Pulvermischungen stand daher im Vordergrund, um zur Aufklärung der relevanten Mechanismen in diesem speziellen Nassmahlprozess von Pulvermischungen aus spröden und duktilen Partikeln beizutragen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus bisherigen Arbeiten zur Pulveraufbereitung von spröden und duktilen Materialien und im Besonderen zur Herstellung von Pulvermischungen aus beiden Systemen in Zusammenhang gebracht. Darauf aufbauende Modelle werden erörtert. Die Diskussion lehnt sich an den strukturellen Aufbau der Ergebnisse an. Zunächst werden die Auswirkungen der getesteten Lösungsmittel auf die Mahlergebnisse anhand der erzielten Partikelgrößen, Partikelformen und Agglomeratstrukturen betrachtet. Die Mahlergebnisse konnten im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt werden, die den Lösungsmiteleigenschaften polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar zugeordnet werden konnten. Um die Ursachen dieser Wirkungsklassen zu ermitteln, stand im nächsten Abschnitt die Untersuchung der Mechanismen des Mahlprozesses im Vordergrund. Im Speziellen wurde dazu der Einfluss eines polaren (Ethanol) und eines unpolaren (*n*-Heptan) Lösungsmittels auf die Partikelgrößenentwicklung während des Mahlprozesses untersucht. Um beurteilen zu können, in welchem Maße die Wechselwirkungen mit Aluminiumoxid zum Mahlverlauf beitragen, wurden die beiden Metallkomponenten Chrom und Aluminium ohne oxidische Pulver je in Ethanol und *n*-Heptan vermahlen. Desweiteren wurde die hypothetische Beeinflussung des Mahlprozesses durch Reaktionen der Pulver mit den Mahlflüssigkeiten sowie Stabilität und Wassergehalt der Mahlsuspensionen mit Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan untersucht. Abschließend werden in diesem Kapitel die pulvertechnologischen Eigenschaften mit den anwendungsrelevanten Anforderungen für die Werkstoffsynthesen korreliert.

6.1 *Auswirkung der Mahlflüssigkeiten auf das Mahlergebnis*

Die in der Rührwerkskugelmühle mit verschiedenen Mahlflüssigkeiten gemahlene Pulvermischungen zeigten Unterschiede hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, der Partikelform und der Agglomeratstruktur.

Die Untersuchung der Partikelgrößen hat ergeben, dass unpolare Mahlflüssigkeiten zu feineren Partikeln führen. Zudem wird besonders anhand der Partikelgrößenverteilung der Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen eine Abgrenzung der drei Lösungsmittelgruppen polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar beobachtet. Ein analoger Trend konnte auch bei den Partikelgrößenverteilungen des Al-Al₂O₃-Systems beobachtet werden, hier zeigten die Verteilungen innerhalb der drei Lösungsmittelgruppen jedoch leichte Abweichungen. Zur Untersuchung des Einfluss verschiedener Mahlflüssigkeiten auf die Mahlwirkung von Cr-haltigen Pulvermischungen liegen bisher noch keine Arbeiten vor. Bei der Verwendung verschiedener Mahlflüssigkeiten zur Vermahlung von Al-Al₂O₃-ZrO₂-Pulvermischungen mit vergleichbarem Al-Gehalt beobachteten Watson et al. [10] und Essl et al. [28], dass die Mahlung in unpolaren Lösungsmitteln zu kleineren Partikeln führt. Dabei untersuchten Watson et al. das Mahlverhalten von Al-Al₂O₃-ZrO₂-Pulvermischungen in Ethanol, Aceton und Mineral Spirits (vergleichbar mit Petroleumbenzin). Essl et al. prüften den Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung durch Verwendung von Ethanol, Aceton und Cyclohexan.

Weiter kann durch die Betrachtung der Partikelform gefolgert werden, dass eine Tendenz zur Bildung sphärischer Partikelverbunde mit sinkender Polarität vorliegt, während aus der Mahlung in polaren Lösungsmitteln plättchenförmige Partikel resultieren. Auch diese Beobachtung stimmt mit den gewonnenen Erkenntnissen beider Arbeitsgruppen überein. Die Autoren ordneten die Mahlergebnisse den Lösungsmittelgruppen polar und unpolar zu. In den Arbeiten beruht die Beschreibung der Partikelform auf dem optischen Eindruck, der durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gewonnen wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich Aspektverhältnisse ermittelt, um die Partikelformen quantifizieren zu können. Die Faktoren, die unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel an Cr-Al₂O₃- und Al-Al₂O₃-Pulversystemen ermittelt werden konnten, erlauben eine Klassifizierung, die den Lösungsmittelgruppen polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar entspricht. Dies trifft besonders deutlich für die im Al-Al₂O₃-Pulversystem ermittelten Faktoren zu.

Zudem konnte anhand von hochauflösenden REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass sich die Agglomeratstrukturen von in unpolaren Lösungsmitteln gemahlten Pulvern deutlich abgrenzen lassen. In unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Pulver zeigen Partikel, die innerhalb der Agglomerate durch Feststoffbrücken miteinander verbunden sind. Diese Erscheinung wurde in der vorliegenden Literatur im Zusammenhang mit der Mahlung von Metall-Keramik-Pulvermischung noch nicht beschrieben. Die Bedeutung dieser Beobachtung wird im Laufe des folgenden Kapitels im Zusammenhang mit den Ergebnissen zum Wassergehalt der Mahlsuspensionen diskutiert.

Anhand der hochauflösenden REM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass die mittels Laserbeugung gemessene Partikelgröße eher eine Agglomeratgröße darstellt. Zudem zeigt die Betrachtung der

spezifischen Oberfläche in Zusammenhang mit der Partikelgröße, dass die gemessene spezifische Oberfläche sowohl bei Cr-Al₂O₃- als auch bei manchen Al-Al₂O₃-Pulvermischungen mit der gemessenen Partikelgröße ansteigt. Dies widerspricht der Gegebenheit, dass bei gleichbleibendem Feststoffvolumen kleinere Partikel eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen, als gröbere Partikel. Daraus kann gefolgert werden, dass die Partikel eine innere Oberfläche, folglich eine Porosität, aufweisen. Demnach würde es sich bei den gemessenen Partikelgrößen laut der Definition nach Gerstner [94] um Agglomerate handeln. Die Gründe für die unterschiedlich stark ausgeprägte Agglomerationsneigung werden im folgenden Kapitel diskutiert.

6.2 Mechanismen im Mahlprozess

Um die im Mahlprozess der untersuchten Metall-Keramik-Pulvermischungen ablaufenden Mechanismen näher zu charakterisieren, wurde anhand von Pulveranschliffen und Partikelgrößenverteilungen zunächst der Mahlverlauf betrachtet.

Die metallischen Phasen erfahren zu Beginn des Mahlprozesses eine plastische Deformation. Diese ist bei Aluminium wesentlich stärker ausgeprägt als bei Chrom. Aluminium besitzt einen E-Modul von etwa 70 kN·mm⁻², Chrom weist mit etwa 192 kN·mm⁻² einen wesentlich höheren E-Modul und somit ein spröderes Verhalten auf [122]. Obwohl Aluminium eine kubisch-flächenzentrierte und Chrom eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur aufweist, verfügen beide Metalle über zwölf unabhängige Gleitsysteme. Dennoch lässt sich das unterschiedliche Werkstoffverhalten aus den Gitterstrukturen ableiten: ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Kristallgitter weist eine höhere Packungsdichte auf als ein kubisch-raumzentriertes (krz) Gitter. In dicht besetzten Gitterebenen sind die zwischen-atomaren Bindungskräfte geringer, weshalb ein Gleitvorgang – also eine plastische Verformung – im kfz-Gitter begünstigt wird. Chrom hat insofern eine höhere intrinsische Fließgrenze (Peierls-Potential) als Aluminium, es verhält sich intrinsisch spröde [123].

Während der Mahlung von Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen in Ethanol führt das Zerbrechen der größeren Cr-Partikel zunächst zu einer Verfeinerung der Pulvermischung. Im fortschreitenden Mahlprozess ist eine Vergröberung zu beobachten, die auf eine Agglomeration zurückgeführt werden kann. Die freigelegten Oberflächen der feineren Pulver besitzen eine hohe Reaktivität und neigen dadurch im Laufe des Mahlprozesses stärker zur Agglomeration. Die Mahlung von Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen in *n*-Heptan resultiert hingegen in einer kontinuierlichen Verfeinerung, wobei sich die Partikel zwar zu kleineren Agglomeraten zusammenlagern, welche jedoch dann wieder zerbrechen. Im weiteren Mahlverlauf entsteht ein zunehmend feineres Pulverbild. Die Vermahlung von Cr-Pulver in *n*-Heptan und Ethanol weist einen vergleichbaren Mahlverlauf und eine vergleichbare Agglomeratstruktur auf. Das gemahlene Pulver unterscheidet sich lediglich hinsichtlich der Partikelfinheit. Aus dieser Beobach-

tung heraus resultiert die Annahme, dass sich die Wechselwirkung des Al_2O_3 mit dem Cr in dem jeweiligen Lösungsmittel unterscheidet und damit die signifikant unterschiedliche Mahlwirkung von Cr- Al_2O_3 in Ethanol und *n*-Heptan bedingt.

Während der Mahlung der Al- Al_2O_3 -Pulvermischung in Ethanol macht sich die höhere Duktilität des Al durch eine starke plastische Verformung bemerkbar. Die Partikel werden zu großflächigen Flakes ausgewalzt, die sich über ihre Flächen zu stapelförmigen Agglomeraten zusammenschließen. Diese werden zunehmend komprimiert, bis sie schließlich zu kleineren, aber immer noch länglichen Agglomeraten zerbrechen. Die Mahlung der Al- Al_2O_3 -Pulvermischung in *n*-Heptan führt nach einer anfänglichen Deformierung der Partikel zu einem raschen Zerbrechen. Die Bildung von plättchenartigen Partikeln tritt hier nicht auf. Die plastische Verformbarkeit der Al-Partikel scheint gehemmt. Einen deutlichen Einfluss zeigen die Lösungsmittel auch bei der Vermahlung von Al-Partikeln ohne Al_2O_3 -Zusatz. In Ethanol erfahren die zu Beginn sphärischen Aluminiumpartikel eine starke Deformation, indem sie zu dünnen Plättchen ausgewalzt werden. Die Mahlung in *n*-Heptan führt hingegen nach einer leichten Deformation bereits nach kurzer Zeit zum Zerbrechen der Aluminiumpartikel. Demnach hat das Lösungsmittel einen starken Einfluss auf das Bruchverhalten der Al-Partikel. Dies kann durch den *Rehbinder-Effekt* begründet sein, wonach auf der Oberfläche adsorbierte organische Substanzen die Festigkeit mindern können [49].

In unpolaren Lösungsmitteln wurden die feineren Partikel gemessen. Es konnte beobachtet werden, dass die spezifische Oberfläche mit der gemessenen Partikelgröße anstieg, was auf eine innere Oberfläche hinweist. Ausgehend davon, dass es sich bei den Partikeln um Agglomerate handelt, liegen nach der Mahlung in unpolaren Lösungsmitteln die kleineren Agglomerate vor. Dass polare Lösungsmittel jedoch ein besseres Dispergierverhalten aufweisen, wurde durch die Analyse des Fließ- und Sedimentationsverhaltens deutlich. Dies ist verständlich, da Lösungsmittel mit einer höheren Dielektrizitätszahl die Ausbildung eines höheren Grenzflächenpotentials der Partikel begünstigen und somit zur Stabilisierung beitragen [124]. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den Ergebnissen von Choa et al. [125] wider, die bei der Vermahlung von MgO und SiC feinere Partikel in polaren Lösungsmitteln und eine starke Agglomeratbildung in unpolaren Medien beobachtet haben. Da es sich in der Studie von Choa et al. ausschließlich um spröde keramische Materialien gehandelt hat, kann angenommen werden, dass die Agglomeratbildung im Cr- und Al- Al_2O_3 -System durch die metallische Phase geprägt ist. Kuhn [33] und Baláz [44] beschreiben die Bildung fester Agglomerate zwischen duktilen Metallpartikeln im Mahlprozess. Treten während des Mahlprozesses plastische Deformationen an den Kontaktstellen auf, erhöht dies über die Vergrößerung der spezifischen Fläche die Adhäsionskräfte, die zwischen den Partikeln vorherrschen. Dadurch kommt es zur Steigerung der Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der Agglomerate gegenüber mechanischen Scherkräften [44, 92, 126]. Hier-

in scheint der Unterschied zwischen der reinen Keramik- und der Metall-Keramik-Mischmahlung begründet zu sein.

In beiden Pulversystemen führt die Mischmahlung mit Al_2O_3 gegenüber der reinen Metallmahlung zu feineren Partikeln. Daraus kann abgeleitet werden, dass die plastische Deformierung durch Al_2O_3 herabgesetzt wird. Dies könnte durch den von Holz [7] und Röger [8] vorgeschlagenen Autogenmahleffekt herbeigeführt werden, wonach eine mechanische Einarbeitung der spröden Al_2O_3 -Partikel in die duktilen Al-Partikel zur Versprödung der metallischen Phase führt.

Eine Gegenüberstellung der gemessenen spezifischen Oberfläche der Partikel mit den gemessenen Partikelgrößen zeigte, dass die spezifische Oberfläche mit der Partikelgröße ansteigt. Demnach ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Laserbeugungsmessungen eine Agglomeratgröße beschreiben. Auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse ist eine Aussage über den tatsächlichen mechanischen Zerkleinerungsgrad der metallischen Primärpartikel nicht ohne weiteres möglich. Daher kann die Theorie von Holz [7] und Röger [8] weder bestätigt noch widerlegt werden.

Die Beobachtung, dass nach der Mahlung mit Al_2O_3 -Zusatz kleinere Partikel im Sinne von kleineren Agglomeraten vorliegen, könnte aber auch auf die von Rumpf [127] beschriebene agglomerationsverhütende Wirkung zurückzuführen sein. Dabei können kleinere Partikel, die an größeren anhaften, zur Erhöhung der Oberflächenrauigkeit beitragen und somit eine Reduzierung der Haftkräfte bewirken. Dafür spricht die Beobachtung, dass der Zusatz von Al_2O_3 , besonders bei der Vermahlung von Cr- Al_2O_3 -Mischungen, in unpolaren Lösungsmitteln zu einem größeren Effekt führt. Die in *n*-Heptan gemahlene Pulvermischung weist durch ihre Partikelgrößenverteilung nicht explizit auf einen separat vorliegenden Feinanteil hin, sondern stellt eine gleichmäßige Verteilung dar. Dies spricht für kleinere Agglomerate und einen Zusammenschluss der Metall- und Keramikpartikel. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass eine Anlagerung der Al_2O_3 -Partikel an die Metallpartikel in unpolaren Lösungsmitteln begünstigt wird, was wiederum eine Agglomeration größerer Metallpartikel behindert. Dies stimmt mit der vorherigen Beobachtung überein, dass Suspensionen mit unpolaren Lösungsmitteln eine geringere Suspensionsstabilität aufweisen. Die sich bildenden Agglomerate würden demnach durch die im Mahlprozess vorherrschenden Scherkräfte leichter zerbrechen. Dies kann wiederum eine erhöhte Zerkleinerungswirkung begünstigen, da die mechanische Energie, die beim Aufeinanderprallen zweier Mahlperlen auftritt, effektiver wirken kann, weil sie sich auf eine kleinere Masse bezieht [33].

Nach der Derjaguin-Gleichung (siehe Gleichung (2.7)) ist die Ausbildung einer abstoßenden Kraft abhängig von der Dielektrizitätszahl ϵ . Zieht man die Dielektrizitätszahl als Maß für die Suspensionsstabilität heran, geht aus Abbildung 89 hervor, dass die Agglomeratgröße mit der Dielektrizitätszahl

abnimmt. Unter Berücksichtigung der Scherkräfte, die auf die Partikel im Mahlprozess wirken, resultiert die Agglomeratgröße aus dem sich im Mahlprozess einstellenden Gleichgewicht zwischen (Agglomerat-)Bruch und Reagglomeration. Dieser Mechanismus wurde auch von Knieke et al. [128] beschrieben.

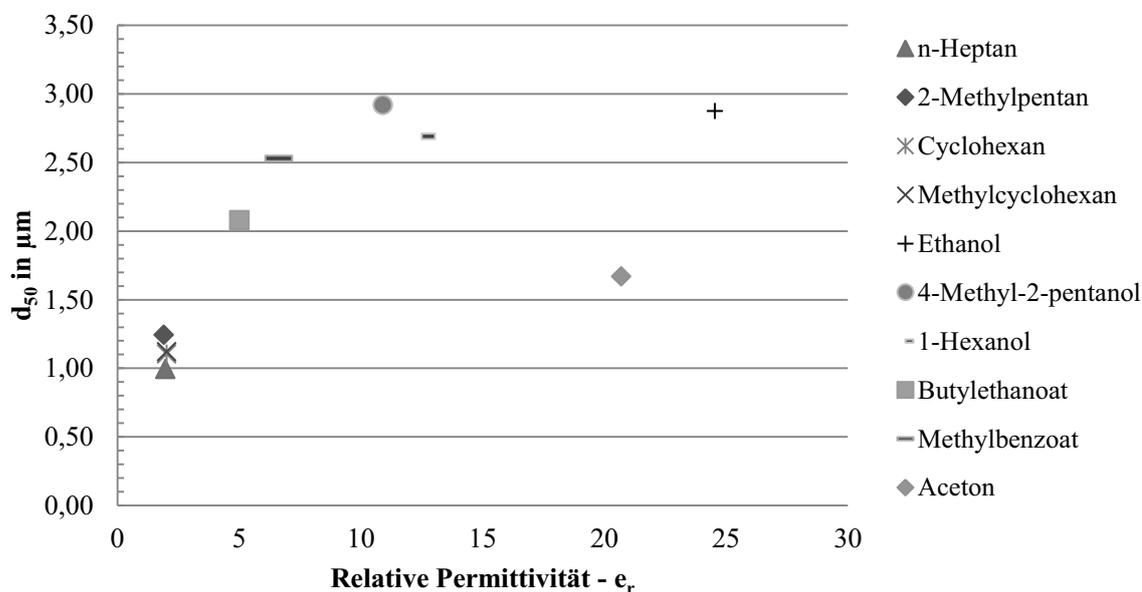


Abbildung 89: Zusammenhang der gemessenen Agglomeratgrößen (d_{50}) im Cr- Al_2O_3 -Pulversystem und der Relativen Permittivität der Lösungsmittel [101]

Auf den ersten Blick scheint es, dass die Agglomeratgrößen in Aceton und Ethanol nicht diesem Trend folgen. Eine Permittivität von etwa 15 beschreibt die Grenze des Vermögens, Ionen zu lösen (solvatisieren) [129]. Berücksichtigt man diese Tatsache, bewegen sich Ethanol und Aceton sozusagen eine Stabilitätsklasse höher: Ein höheres Ionenlösungsvermögen trägt zur besseren Stabilisierung von Ladungen und somit zu einer höheren Suspensionsstabilität bei. Damit ordnen sich letztlich auch Ethanol und Aceton in die Reihe ein und zeigen, dass Aceton mit der niedrigeren Dielektrizitätszahl kleinere Agglomerate ausbildet als Ethanol. Aufgrund der Fähigkeit Ladungen über Ionen ausgleichen zu können, kommt es in Aceton und Ethanol zu weniger Reagglomerationen, woraus wiederum eine geringere Agglomeratgröße resultiert.

Der diskutierte agglomerationshemmende Effekt konnte auch bei der Vermahlung von Al- Al_2O_3 beobachtet werden: Während der Vermahlung von Al-Pulver in Ethanol bilden sich Plättchen aus, die in Form von mehrschichtigen laminaren Agglomeraten zusammenhaften und komprimiert werden. Bei der Vermahlung von Al- Al_2O_3 bilden sich zunächst ebenfalls Plättchen aus, jedoch ist die Dicke, der sich daraus formenden Agglomerate gegenüber denen der reinen Al-Mahlung erheblich reduziert. Die Agglomerate zerbrechen früher, es liegen nach der gleichen Mahldauer feinere Partikel vor. Wie oben beschrieben wirkt sich bei der Vermahlung des Al-Pulvers das Lösungsmittel erheblich auf die Zer-

kleinerung aus. Die Tatsache, dass im Modellversuch nach der Mahlung von Al_2O_3 mittels DRIFT-Spektroskopie chemisorbierte Lösungsmittelfragmente an den Pulveroberflächen nachgewiesen werden konnten, spricht dafür, dass die Mahlung durch eine Grenzflächenreaktion beeinflusst wird. Nach Reh binder und Lichtmann [49] ist die Auswirkung von Grenzflächeneffekten auf die Festigkeit sehr materialspezifisch. Dabei muss die Spreitgeschwindigkeit höher sein als die Rissausbreitungsgeschwindigkeit. Aus diesem Grund macht sich der Effekt der adsorptionsbedingten Festigkeitsminderung bei einer langsamen Rissausbreitung, wie sie bei einem duktilen Bruch auftritt, stärker bemerkbar. Dies würde den unterschiedlich stark ausgeprägten Effekt bei Chrom und Aluminium begründen. Dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Vermahlung von Aluminium größer ist, könnte zudem damit zusammenhängen, dass während der Vermahlung von duktilen – im Vergleich zu spröden - Materialien nur noch etwa 20 bis 40 % der mechanischen Energie zur Zerkleinerung zur Verfügung steht [45]. Aufgrund der starken Streuung der XRD-Messergebnisse zur Kristallitgrößenbestimmung kann an dieser Stelle keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Mahlung der Metalle Al und Cr oder deren Mischungen mit Al_2O_3 in verschiedenen Lösungsmitteln tatsächlich zu unterschiedlichen Kristallitgrößen führt oder ob dieser Effekt ausschließlich ein besseres Aufbrechen der Agglomerate unterstützt. Die Ergebnisse sprechen jedoch dafür, dass Cr nach der Mahlung feinere Kristallitgrößen aufweist.

In der bisherigen Diskussion der Wechselwirkungen im Metall-Keramik-Mischmahlprozess wurden verschiedene Erklärungsansätze zur Ausbildung der unterschiedlichen Agglomeratgrößen und -formen gegeben. Jedoch kann hieraus noch keine Erklärung für die unterschiedlichen Agglomeratstrukturen abgeleitet werden, wie sie in hochauflösenden REM-Aufnahmen beobachtet wurden. Im Gegensatz zu den Agglomeraten der Pulvermischungen, die in Ethanol und Butylethanoat gemahlen wurden, weisen die Agglomerate nach der Mahlung in *n*-Heptan Feststoffbrücken zwischen den Partikeln auf. Diese Kondensationserscheinungen weisen darauf hin, dass zuvor Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln existierten. Befindet sich ein Flüssigkeitsfilm, in dem Ionen gelöst sind, zwischen den Partikeln, kommt es während der Trocknung zur Kristallisation, was zur Ausbildung von Feststoffbrücken an den Kontaktstellen führt [92]. Flüssigkeitsbrücken treten in Stoffsystemen fest/flüssig/flüssig unter der Bedingung auf, dass die beiden Flüssigkeiten nicht mischbar sind und den Feststoff unterschiedlich gut benetzen [130]. Dies trifft auf die Systeme Cr- Al_2O_3 /*n*-Heptan/Wasser und Al- Al_2O_3 /*n*-Heptan/Wasser zu: Wasser ist mit *n*-Heptan nicht mischbar und wird sich aufgrund seiner Polarität bevorzugt an den polaren Feststoffoberflächen anlagern. Gelöste Ionen werden sich wiederum vorzugsweise in diesem polaren Flüssigkeitsfilm konzentrieren. Da Butylethanoat mit Wasser mischbar ist, würde sich die gleiche Wassermenge, wie sie mittels Karl-Fischer-Titration in Suspensionen mit Butylethanoat und *n*-Heptan bestimmt wurde, in den beiden betrachteten Systemen unterschiedlich auswirken.

Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Wasser eine Erhöhung des Zetapotentials der Al_2O_3 -, Al- und Cr-Partikel in Ethanol bewirkt. Wasser führt demnach zu stärkeren interpartikulären Abstößungskräften. Die Beobachtung, dass die Zugabe von Wasser bei Aluminiumoxid und Aluminium sogar zu einer Ladungsumkehr führt, spricht für eine Beeinflussung der Oberflächenladung der Partikel. Dies lässt auf eine starke Anbindung des Wassers auf den Al_2O_3 - und Al-Partikeloberflächen schließen. Ein stabilisierender Effekt von Wasser in nicht wässrigen Lösungsmitteln wurde auch von Parish et al. nachgewiesen: Wasser trägt in polar-protischen Systemen, die dazu neigen, eine stabile Solvathülle über Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, zur Stabilisierung bei, indem es sich als der stärkere Dipol (stärker als Alkohol) an der polaren Partikeloberfläche anlagert und eine Hydrathülle bildet [64].

Polar-aprotische Lösungsmittel sind mit Wasser mischbar (Aceton z.B. unbegrenzt), da die Wechselwirkungen unter den Lösungsmittelmolekülen hier jedoch überwiegend auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basieren und die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden, geringer ist als in Alkoholen, ist die Bildung von Solvathüllen nicht so stark ausgeprägt [64]. Demzufolge können sich die Wassermoleküle als Dipole im (dipolaren) Lösungsmittel verteilen: das Wasser liegt überwiegend delokalisiert vor und kann weniger Hydrathüllen ausbilden. Es trägt somit weniger zur Stabilisierung bei und bildet keine kapillaren Wasserbrücken aus. Die Wechselwirkungen müssen folglich auf Van-der-Waals-Kräften beruhen. Zur Veranschaulichung der in dieser Arbeit diskutierten unterschiedlichen Wirkmechanismen geringer Mengen Wasser in verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine Prinzipskizze erarbeitet. Diese ist in Abbildung 90 dargestellt.

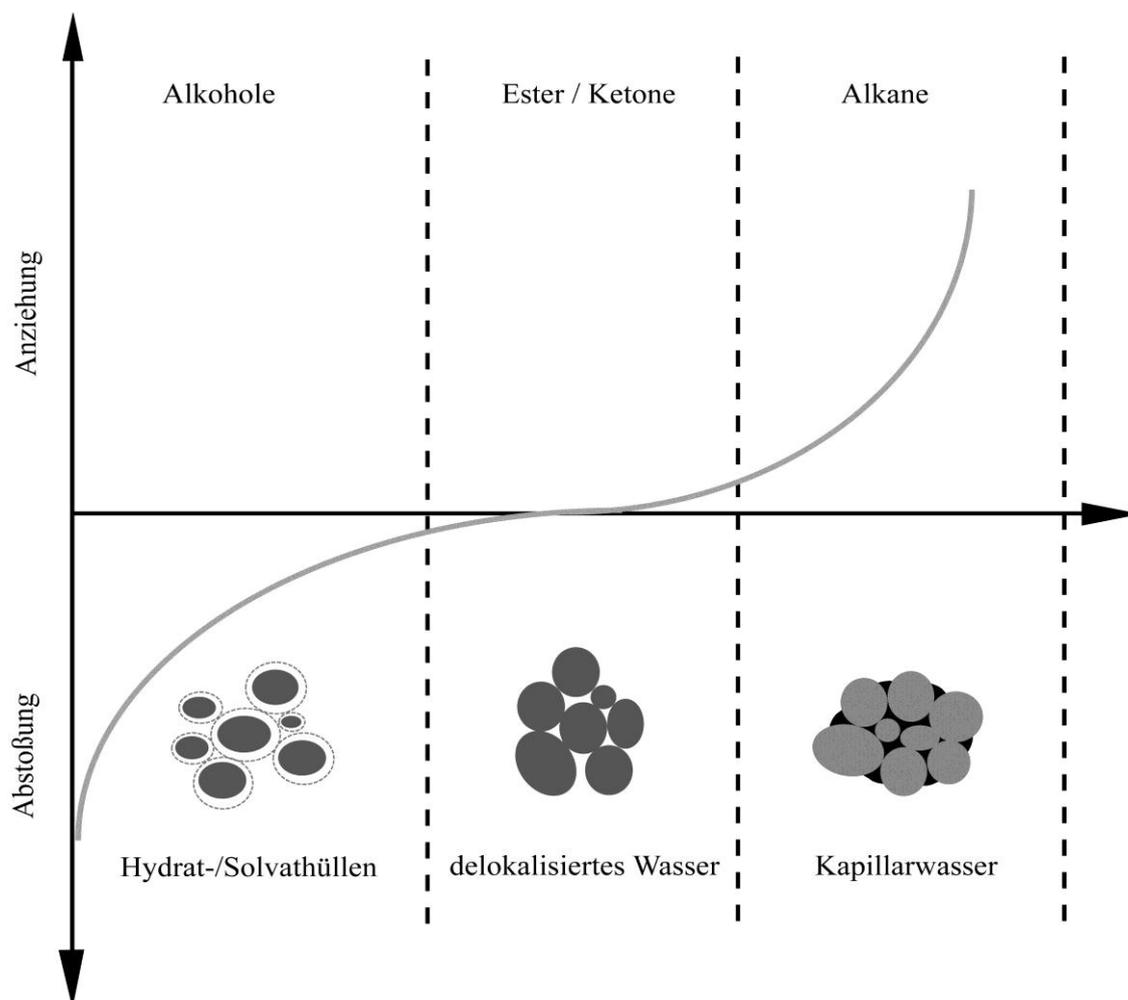


Abbildung 90: Modell zur Wirkung von Oberflächenwasser auf die Wechselwirkung zwischen Partikeln in nicht wässrigen Medien [eigene Darstellung]

Die Ergebnisse zur Bestimmung des Wassergehalts der Mahlsuspensionen und der Hydroxidgruppendichte lassen darauf schließen, dass Al eine höhere Reaktivität gegenüber Wasser aufweist als Cr. So konnte beobachtet werden, dass der Wassergehalt während der Mahlung von Al-Al₂O₃-Pulvermischungen weniger stark anstieg, als bei der Mahlung von Cr-Al₂O₃-Pulvermischungen. Zudem wiesen Al-Al₂O₃-Pulvermischungen vermehrt OH-Gruppen nach der Mahlung im wasserhaltigen Ethanol auf. Demzufolge werden Al-haltige Pulvermischungen im Mahlprozess stärker durch den Wassergehalt beeinflusst. Im Zusammenhang mit dem Prinzip der verschiedenen Wirkungsweisen des Wassers wird hierdurch nachvollziehbar, warum sich die Al-Pulvermischungen hinsichtlich ihrer Agglomeratform (Aspektverhältnis) wesentlich deutlicher in die drei Stabilitätsgruppen polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar einfügen.

6.3 Auswirkung der Mahflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese

6.3.1 Reaktives Sintern: Cr-Al₂O₃

Die Schüttdichten der Cr-Al₂O₃-Pulver stehen in Zusammenhang mit den Partikelgrößen, den Größenverteilungen sowie der Partikelform. Pulvermischungen, die in Estern/Ketonen gemahlen wurden, weisen die höchsten Schüttdichten auf. Zum Einen ist dies durch die breite Partikelgrößenverteilung und die feinen Partikelgrößen zu begründen. Zum Anderen durch die Partikelform, da diese Pulvermischungen im Vergleich zu denen, die in Alkoholen gemahlen wurden, weniger plättchenförmige Partikel aufweisen. Zwischen plättchenförmigen oder zerklüfteten Partikeln treten aufgrund der großen Oberflächenkontakte höhere Adhäsionskräfte auf, die das Abrollen der Partikel untereinander behindern. Durch rundlichere und gleichmäßigere Partikel wird das Aneinanderhaften der Oberflächen einzelner Partikel reduziert, woraus eine bessere Rieselfähigkeit resultiert [131]. Ein Vergleich mit den erzielten Gründichten zeigt, dass hohe Schüttdichten nicht zwingend zu hohen Dichten im Grünkörper führen. Dabei zeigen die in Alkanen gemahlene Pulvermischungen, die sich durch geringe Schüttdichten, feine Partikelgrößen und rundliche Formen auszeichnen, ein gutes Verdichtungsverhalten beim Pressen. In Aceton gemahlene Pulver weist hingegen mit der höchsten Schüttdichte eine mittlere Gründichte auf. Demnach scheint die Reibung zwischen den Partikeln höher zu sein. Das unterschiedliche Verdichtungsverhalten der Metall-Keramik-Pulvermischungen spricht auch dafür, dass neben den Reibungskräften an den Grenzflächen auch die plastische Verformbarkeit eine Rolle spielt. Demnach resultiert eine hohe Gründichte aus guter plastischer Verformbarkeit und geringen Reibungskräften zwischen den Partikeln. Dies wurde im Allgemeinen von Nazaré et al. für verschiedene Cermet-Pulvermischungen beschrieben [1]. Mit 62 %TD zeigen aus in Methylbenzoat gemahlene Pulver hergestellte Probekörper die höchste Gründichte. Dieses Pulver weist mit 0,85 g·cm⁻³ die zweithöchste Schüttdichte auf, was zusammen mit der hohen Gründichte auf geringe Reibungskräfte zwischen den Partikeln und eine gute plastische Verformbarkeit hinweist. Die niedrigste Gründichte wurde an Proben bestimmt, die aus in Ethanol gemahlenem Pulver hergestellt wurden. Da dieses Pulver mit 0,71 g·cm⁻³ auch die niedrigste Schüttdichte aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass hohe Reibungskräfte zwischen den Partikeln auftreten. Dafür spricht, dass in Ethanol gemahlene Pulver die höchste spezifische Oberfläche aufweist, was zu vermehrten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln führt.

Während die Gründichten im Bereich von 53 bis 62 %TD relativ große Unterschiede aufweisen, liegen die Sinterdichten zwischen 96,5 und 97,3 %TD und unterscheiden sich somit kaum. Dies stimmt mit der Beobachtung von Garcia et al. [21] überein, die bei Cr-Al₂O₃-Systemen die Mahldauer in Aceton variierten und trotz abweichender Gründichten vergleichbare Sinterdichten erzielten. Eine Begründung hierfür wurde nicht angegeben. Da alle Sinterdichten oberhalb von 96 %TD liegen, kann

davon ausgegangen werden, dass der Sinterprozess mit einer Haltezeit von 90 Minuten bei einer Sinter Temperatur von 1600 °C bei allen Proben zu einem dichten Gefüge mit geschlossener Porosität (> 95 %TD) führte. Probekörper, die aus in 4-Methyl-2-pentanol, 1-Hexanol und Methylbenzoat gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden, weisen dabei die niedrigeren Sinterdichten auf. Dies kann auf grobe unregelmäßige Partikel zurückgeführt werden. An diesen Proben wurden auch die niedrigsten Festigkeiten beobachtet. Da in Methylbenzoat gemahlene Pulver eine hohe Schüttdichte und der entsprechende Pressling die höchste Gründichte aufweist, ist es bemerkenswert, dass diese Proben vergleichsweise niedrige Sinterdichten und niedrige Festigkeiten aufweisen. Aufgrund der extrem hohen Gründichte ist es denkbar, dass beim Pressvorgang Mikrorisse oder Defekte eingebracht wurden, was die niedrige Sinterdichte und die niedrige Festigkeit erklären würde.

Auffällig ist, dass die Proben mit der niedrigsten Gründichte zu den höchsten Sinterdichten führen, wie es an in Ethanol, Butylethanoat und Aceton gemahlene Pulvermischungen zu beobachten ist. Demnach scheint der Sinterprozess auch durch die Grenzflächenbeschaffenheit geprägt. Dies würde mit der Beobachtung von Nazaré et al. übereinstimmen, die beschreiben, dass beispielsweise Al_2O_3 -Cr-Cermets besser sintern, wenn das Chrompulver leicht oxidiert wurde [1]. Dadurch wird eine Lösungsbildung im festen Zustand möglich, was eine bessere Verdichtung, bzw. stabilere Anbindung an die Phasengrenzen ermöglicht. Auch Ondracek und Patrassi beschreiben eine erhöhte Sinteraktivität von Al_2O_3 -Ni- und Al_2O_3 -Fe-Kombinationen bei der Verwendung von oxidationsfördernden Zusätzen. Dabei zeigen die gebildeten dünnen Oxidschichten eine Löslichkeit mit Aluminiumoxid [132]. Um genaue Rückschlüsse ziehen zu können, wie die Lösungsmittel die Beschaffenheit der Oxidoberflächen der Cr-Partikel und somit die Sinteraktivität beeinflussen, müssen detailliertere Untersuchungen angestellt werden.

An den gesinterten Gefügen wurden keine makroskopischen Risse zwischen Metall- und Keramikphase festgestellt, was auf eine hohe Grenzflächenfestigkeit und eine ausreichende Sinteraktivität an der Metall-Keramik-Grenzfläche schließen lässt. Die Betrachtung der Gefügeanschliffe zeigt außerdem, dass sich die Verteilung der Metallphase im gesinterten Gefüge unterscheidet. So bewirken die Pulvermischungen, die in *n*-Heptan gemahlen wurden, eine gleichmäßige Verteilung der Chromphasen. Sinterkörper, die aus in Ethanol oder Butylethanoat gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden, zeigen sowohl fein dispergierte als auch großflächige Chromphasen in der keramischen Matrix. Zudem entspricht das an den Pulvermischungen bestimmte Aspektverhältnis der Verteilung der Metallphase im Sinterkörper: Sinterkörper, die aus in Ethanol gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden, weisen auffallend großflächige und länglich orientierte Chromphasen auf. Dies ist bei Proben, die in Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlen wurden weniger stark ausgeprägt. Auch Garcia et al. beobachteten eine Abhängigkeit der Verteilung der Chromphasen von der Partikelstruktur der Pulver-

mischung. Pulvermischungen, die nur etwa eine oder dreieinhalb Stunden gemahlen wurden, wiesen plättchenförmige Partikel auf, was zu ähnlich länglichen Chromphasen im Sinterkörper führte [21].

Die Bruchbilder der gesinterten Proben weisen im Wesentlichen interkristalline, aber auch transkristalline Brüche auf. Es konnte beobachtet werden, dass die Proben, die aus in *n*-Heptan gemahlenem Pulver hergestellt wurden, tendenziell den geringsten Anteil transkristalliner Brüche aufweisen. Hieraus kann ein duktileres Bruchverhalten der Probe abgeleitet werden. Die anhand der Gefügeanschliffe beobachtete homogenere Verteilung der Chromphase in der keramischen Matrix könnte hier verstärkt zur Steigerung der Risszähigkeit beigetragen haben.

6.3.2 Reaktionsbinden und Sintern: Al_2O_3

Bei einem Vergleich der Schüttdichten der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen wird deutlich, dass diese vor allem durch die Partikelform geprägt sind. In Alkanen gemahlene Pulvermischungen mit feinkörnigen und rundlichen Partikeln weisen hohe Schüttdichten auf. Aber auch in 4-Methyl-2-pentanol und Aceton gemahlene Pulvermischungen mit plättchenförmigen Partikeln zeigen hohe Schüttdichten, weshalb anzunehmen ist, dass geringere Haftkräfte zwischen den Partikeln auftreten, da die übrigen Pulvermischungen, deren Partikel ein größeres Aspektverhältnis aufweisen, zu geringeren Schüttdichten führen. Wie auch an den Cr- Al_2O_3 -Pulvermischungen konnte beobachtet werden, dass die Gründichten der Probekörper nicht unmittelbar mit den Schüttdichten korreliert. Die Beeinflussung des Verdichtungsverhaltens durch die duktile Verformung der metallischen Phasen kommt auch hier zum Vorschein, wie es von Holz [7] und Röger [8] für die Verarbeitung von Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen beschrieben wurde. Dass aus hohen Schüttdichten nicht zwingend hohe Gründichten resultieren, konnte an den Pulvermischungen, die in 4-Methyl-2-pentanol und 1-Hexanol gemahlen wurden, beobachtet werden: Während in 1-Hexanol gemahlenes Pulver die niedrigste und in 4-Methyl-2-pentanol gemahlenes Pulver die höchste Schüttdichte aufweist, führen beide zu den Grünkörper mit den höchsten Gründichten. Da es sich dabei um die Pulver mit den größten Partikeln, also den größten Al-Flakes handelt, kann der hohe Verdichtungsgrad mit der hohen Verformbarkeit der Al-Partikel begründet werden. Auffällig ist, dass in Alkanen gemahlene Pulvermischungen zu vergleichsweise niedrigen Gründichten führen, was im Umkehrschluss auf die geringe Verformbarkeit der feinkörnigen Al-Partikel schließen lässt. Dies stimmt mit dem von Röger beschriebenen Verdichtungsmodell für RBAO-Precursor-Mischungen überein, worin er beschreibt, dass nach einer starken Verfestigung der Metallphase aufgrund der Kaltverformung nur noch eine geringe plastische Verformung möglich ist [8].

Anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen wurde der Anteil des während der Mahlung oxidierten Aluminiums berechnet (*f*-Wert). Im Vergleich zur Mahlung in Butylethanoat und in *n*-Heptan, reagierte während der Mahlung in Ethanol ein größerer Anteil des Aluminiums. Dies wird auch durch

die reduzierte Oxidationsreaktion im Temperaturbereich bis 1000 °C bemerkbar macht. Auch Watson et al. beobachteten nach der Mahlung in Ethanol - im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln mit geringerem Wassergehalt - den niedrigsten Restaluminiumgehalt [10]. Der Anteil des während der Mahlung oxidierten Aluminiums unterscheidet sich nach der Verwendung von Butylethanoat und *n*-Heptan kaum. Die Differenzthermoanalyse zeigt jedoch ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. In Butylethanoat gemahlene Pulver hat das größte Reaktionsmaximum im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C. Dieser Temperaturbereich ist für die Oxidation der festen Phase relevant, welches der für den Reaktionsbindeprozess entscheidende Oxidationsschritt ist. Die Exothermie - also die Intensität der Reaktionsmaxima - nimmt in der Reihe Butylethanoat, Ethanol und *n*-Heptan ab. Holz beschreibt die Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens von der Al-Partikelgröße, die aufgrund des daraus resultierenden Krümmungsradius das Aufbrechen der passivierenden Oxidschicht bestimmt [30]. Röger beschreibt zudem eine Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens von der Partikelgrößenverteilung: Je enger die Partikelgrößenverteilung, desto mehr Partikel reagieren in einem engen Temperaturbereich, woraus eine höhere Reaktionsrate folgt [8]. Nach beiden Modellen sollte die Reaktionsrate des in *n*-Heptan gemahlene Pulvers - aufgrund der feinen Partikelgrößen und der engen Größenverteilung - am höchsten sein. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen. Das beobachtete unterschiedliche Reaktionsverhalten der Pulver kann jedoch mit der Agglomeratstruktur begründet werden. Hochauflösende REM-Aufnahmen der Pulvermischungen zeigten, dass die Partikel nach der Mahlung in *n*-Heptan über Feststoffbrücken miteinander verbunden waren. Diese anscheinend feste Verbindung der Partikel könnte die Diffusionswege des Sauerstoffs in den Teilchenverbund behindern und somit zu einer geringeren Reaktionsrate führen.

Überraschenderweise zeigten diese Proben, trotz unterschiedlichem Reaktionsverhalten kaum Unterschiede hinsichtlich der Sinterdichten und Biegefestigkeiten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass durch die Haltezeit im Temperaturbereich unterhalb des ersten Reaktionsmaximums eine ausreichende Wärmezu- und abfuhr gewährleistet wurde, sodass die Oxidationsreaktion während des Reaktionsbindeprozess diffusionskontrolliert ablaufen konnte [133]. Bei größeren Bauteilen - bei denen die Wärmeabfuhr behindert wird - könnte ein Reaktionsmaximum mit hoher Intensität, wie es anhand der in Butylethanoat gemahlene Probe gemessen wurde, zur selbstfortschreitenden Reaktion kommen. Die dabei induzierten Spannungen können zur Rissbildung bis hin zur Zerstörung des Bauteils führen [8, 133].

Ein Vergleich der Grün- und Sinterdichten zeigt eine Abhängigkeit des Reaktionsbinde- und Konsolidierungsverhaltens von der Gründichte. Stark verdichtete Grünkörper in Zusammenhang mit größeren Partikeln führen zu unzureichend verdichteten Sinterkörpern. Dies wird besonders deutlich anhand der Grün- und Sinterdichten, die aus den beiden Al-Al₂O₃-Pulvermischungen, die in 1-Hexanol und 4-Methyl-2-pentanol gemahlen wurden resultieren. Im Wesentlichen kann dies auf den Reaktionsbinde-

prozess zurückgeführt werden, der durch zwei Aspekte geprägt ist: die zur Oxidation der Festphase nötige kritische Partikelgröße und die Gründichte, als Kriterium für die Sauerstoffdiffusion ins Innere des Grünkörpers [30]. Der Massezuwachs der Probekörper ist im Wesentlichen von der Oxidation des Aluminiums zu Aluminiumoxid geprägt. Diese Oxidationsreaktion geht mit einer Volumenzunahme einher, wodurch die Schwindung der Sinterkörper reduziert wird [30]. Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass Probekörper mit einem hohen Massezuwachs eine niedrigere Schwindung aufweisen. Den größten Massezuwachs erfahren hierbei Probekörper, deren Pulvermischungen in 4-Methyl-2-pentanol und 1-Hexanol gemahlen wurden sowie Pulvermischungen, die eine verkürzte Mahldauer erfahren haben (Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petroleumbenzin). Nach Röger weisen diese Pulvermischungen den höchsten Restmetallgehalt auf, da die Schwindung der Probekörper mit dem Restaluminiumgehalt abnimmt [8].

Die Biegefestigkeiten der RBAO-Probekörper korrelieren nur bedingt mit den Sinterdichten. Die höchsten Festigkeiten wurden an Proben gemessen, die aus in Aceton (317 ± 49 MPa) oder 2-Methylpentan (307 ± 43 MPa) gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden. Die mit 222 ± 40 MPa niedrigste Festigkeit wurde an Probekörpern gemessen, deren Pulver für lediglich 2 h 20 min in Methylcyclohexan gemahlen wurde. Ähnlich niedrige Festigkeiten weisen auch die anderen beiden Pulver auf, die nur eine verkürzte Mahldauer erfahren haben - wie auch die Proben, die unter Verwendung von Alkoholen hergestellt wurden. Eine Ausnahme stellt hier die Probe dar, deren Pulvermischung in 1-Hexanol gemahlen wurde - was jedoch durch die orthogonal zur Biegerichtung orientierten länglichen Poren zu erklären ist, welche offensichtlich einen verstärkenden Effekt bewirken. Diese Beobachtungen gehen mit der Ausführung von Röger einher, wonach die Feinheit des Ausgangspulvers entscheidend für die mechanische Festigkeit der gesinterten Probekörper ist [8]. Dementsprechend weisen hier die Proben hohe Festigkeiten auf, deren Ausgangspulvermischungen durch feine Partikelgrößen und eine enge Partikelgrößenverteilung geprägt sind. Auch Watson et al. erzielten mit Proben, deren Pulvermischungen in Aceton und Mineral Spirits gemahlen wurden leicht höhere Festigkeiten als es nach der Verwendung von Ethanol der Fall war, wenn auch kein signifikanter Unterschied zu verzeichnen war [10].

An den Gefügeanschliffen konnte beobachtet werden, dass die Form der Poren durch die Agglomeratformen beeinflusst wurde. Besonders die Proben, die aus in 1-Hexanol und 4-Methyl-2-pentanol gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden wiesen ausgeprägte, längliche Poren auf. Diese Rieseporen können durch Pressfehler eingebracht werden oder durch große Aluminiumpartikel entstehen, deren Partikelradius oberhalb des kritischen Partikelradius r_{c1} liegt und erst im fortschreitenden Prozess aufschmelzen. Aufgrund der schlechten Benetzbarkeit von Al_2O_3 wird das flüssige Al verdrängt und es bleibt ein Hohlraum zurück [30]. Das Gefüge der Probekörper, die aus in Ethanol gemahlenem Pulver hergestellt wurden, weist im Gegensatz zu den anderen beiden Alkoholen keine

länglichen Poren auf. Besonders Pulver die in Butylethanoat, Methylbenzoat und Aceton gemahlen wurden, führen zu homogenen und dichten Sintergefügen - trotz einer scheinbar unregelmäßigen Agglomeratstruktur.

In Alkanen gemahlene Pulver führen zu einem Gefüge mit feinen rundlichen Poren. An diesen Probekörpern ist die Sinterdichte - im Vergleich zu den Proben, deren Pulver in Estern und Ketonen gemahlen wurden - leicht reduziert. Da die Pulvermischungen mit ihren sphärischen Agglomeraten zwar hohe Schüttdichten aufwiesen, aber aufgrund der eingeschränkten duktilen Verformbarkeit ein schlechteres Verdichtungsverhalten beim Pressen zeigten, ist davon auszugehen, dass hier vermehrt Pressfehler zum Tragen kommen.

Eine Auswertung der Korngrößen im gesinterten Probekörper zeigt nur geringfügige Unterschiede, dennoch sind im Gefüge des *n*-Heptan-Probekörpers einige gröbere Körner zu finden. Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen zeigen ein für Al_2O_3 typisches interkristallines Bruchbild. Hinsichtlich des Bruchbildes sind keine Unterschiede zwischen den Proben zu erkennen.

7. Schlussfolgerung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Auswirkungen verschiedener nicht wässriger Mahlflüssigkeiten auf die Eigenschaften der im Nassmahlprozess hergestellten metallhaltigen Precursor-Pulver. Als Bewertungsparameter der Pulver dienten - unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden apparativen Ausstattung - in erster Linie die Korngrößenmessung mittels Laserbeugung, die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, sowie mikroskopische Verfahren. Insbesondere das Verfahren der Laserbeugung ist kritisch zu bewerten, da die plättchenartige Form der metallischen Partikel die Messung hin zu größeren Partikeln verfälscht. Zudem konnte mit den mikroskopischen Methoden nachgewiesen werden, dass es sich bei der Größenmessung mittels Laserbeugungsverfahren, eher um die Agglomeratgröße als um die Partikelgröße handelt. Ebenso wird die spezifische Oberfläche durch die Form der Partikel und die Agglomeratstruktur verfälscht. Flakes weisen ein höheres Aspektverhältnis als sphärische Partikel auf. Daher weist eine höhere Oberfläche im Fall der Metall-Keramik-Pulvermischungen nicht zwingend auf eine höhere Feinheit hin. Zudem kann es zwischen Metallpartikeln zu einer Laminierung mehrerer Flakes oder zu einem Eindringen der keramischen Partikel in die duktilere Metallphase kommen – diese Effekte führen ebenfalls zu einem verfälschten Ergebnis, da nicht alle Partikelgrenzflächen dem Messgas zugänglich sind. Zusätzlich verfälscht wird die Messmethode durch Hydroxidbildung, insbesondere bei Aluminium - bedingt durch die Mikroporosität werden durch Stickstoff-Adsorptions-Verfahren höhere Oberflächen gemessen.

In dieser Arbeit wurden die Unterschiede der Partikelgrößen auf verschiedene Agglomerationsmechanismen zurückgeführt. Eine Bestimmung der Agglomeratfestigkeit kann zur Einteilung der Bindungskräfte und zur Aufklärung des unterschiedlichen Verdichtungsverhaltens bei der Pressformgebung förderlich sein. Um klären zu können, inwieweit die Verwendung von verschiedenen Mahlflüssigkeiten auch die mechanische Zerkleinerungswirkung beeinflusst, muss eine aussagekräftige Bestimmung der Primärpartikelgröße erfolgen. Die Untersuchungen der Kristallitgrößen mittels Röntgendiffraktometrie zeigten eine starke Streuung, was durch Gitterdehnungen der Metalle bedingt sein kann. Um die Kristallitgrößen anhand der Halbwertsbreiten der Röntgenbeugungsmuster unter Berücksichtigung der Gitterdehnungen zu ermitteln, sollte zuvor eine Spannungs-/Dehnungsanalyse durchgeführt werden. Alternativ kann eine Bestimmung der Primärpartikelgrößen anhand der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgen. Die genaue Bestimmung der Primärpartikelgröße könnte ebenfalls Aufschluss darüber geben, ob die Mischmahlung mit dem spröden Al_2O_3 zur Zerkleinerung der Metallpartikel im Sinne eines Autogenmahleffekts beiträgt.

Zur Evaluierung feiner Unterschiede hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Proben muss die Untersuchung auf eine größere Probenanzahl ausgeweitet werden, um zu einem statistisch aussa-

gekräftigteren Ergebnis zu erlangen. Es wurde unter Verwendung der verschiedenen Mahlflüssigkeiten ein Einfluss auf die Verteilung der Chromphase im Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoff festgestellt. Um den Einfluss der Metallphasen-Verteilung auf das Bruchverhalten näher charakterisieren zu können, sollten Untersuchungen zur Risszähigkeit und Härte angeschlossen werden. Auch eine Betrachtung der Bruchdehnung kann Aufschluss über die Duktilität geben.

Eine Charakterisierung der Beschaffenheit der Oxidschichten und Versetzungsdichte könnte insbesondere im Cr-Al₂O₃-Verbundsystem Rückschlüsse auf das Sinterverhalten zulassen. Obwohl keine Risse zwischen Metall und Keramikphase beobachtet wurden, könnte eine Untersuchung zur Grenzflächenfestigkeit dazu beitragen, Unterschiede hinsichtlich der Wirksamkeit des reaktiven Ansatzes zu bestimmen, wonach die Reaktion mit dem geringen Al-Anteil zur verbesserten Anbindung der Chrompartikel an die keramische Matrix beiträgt. Dass der geringe Al-Anteil durch die verschiedenen Mahlflüssigkeiten beeinträchtigt werden kann, wurde anhand der Mahlergebnisse im Al-Al₂O₃-Pulversystem deutlich.

Zur Charakterisierung des unterschiedlichen Sinterverhaltens des reaktionsgebundenen Aluminiumoxids kann eine Gefügeanalyse der Proben nach dem Reaktionsbindeprozess (nach etwa 1100° C) beitragen. Dies erlaubt eine Beurteilung des Gefüges zu Sinterbeginn und könnte somit Rückschlüsse über die Gefügequalität nach dem Reaktionsbindeprozess zulassen.

8. Zusammenfassung

Steigende Anforderungen an den Werkstoff für den Einsatz unter extremen Beanspruchungen waren in den vergangenen Jahrzehnten Auslöser für die Entwicklung von zahlreichen Werkstoffsystemen, bei denen metallische und keramische Materialien kombiniert werden. Verschiedene Verfahrenstechniken ermöglichen die Vereinigung beider Werkstoffe in einem System: Fügen, Beschichten, Sintern oder das Infiltrieren eines porösen Vorkörpers mit einer Schmelze. Eine Besonderheit stellt die Reaktions-synthese dar: Hierbei werden Keramik-Matrix-Werkstoffe durch die definierte Umsetzung metallhaltiger Precursor-Pulvermischungen synthetisiert. Gegenstand dieser Arbeit waren neben dem Reaktionssintern eines Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoffs, das Reaktionsbinden und Sintern einer Al₂O₃-Keramik. Da sich bislang nur wenige Arbeiten mit der Herstellung qualifizierter Metall-Keramik-Pulvermischungen im Nassmahlprozess beschäftigen, war die Untersuchung der Auswirkungen verschiedener nicht wässriger Mahlflüssigkeiten auf die Eigenschaften der speziellen metallhaltigen Precursor-Pulver das zentrale Thema dieser Arbeit.

Die Auswirkung von verschiedenen nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten auf den Mahlerfolg wurde unter Verwendung von insgesamt elf verschiedenen Lösungsmitteln bei der Vermahlung von Cr-Al₂O₃- und Al-Al₂O₃-Pulvermischungen untersucht. Hinsichtlich der erzielten Partikelgrößenverteilungen, der Partikelformen sowie der Agglomeratstrukturen konnten die Mahlergebnisse den drei Lösungsmittelgruppen polar-protisch, polar-aprotisch und unpolar zugeordnet werden. Während polar-protische Lösungsmittel zu breiten, bimodalen Partikelgrößenverteilungen und plättchenförmigen Partikeln führten, wiesen Pulvermischungen, die in polar-aprotischen Lösungsmitteln gemahlen wurden eine breite zunehmend monomodale Partikelgrößenverteilung mit rundlicheren Partikeln auf. In unpolaren Lösungsmitteln gemahlene Pulvermischungen zeichneten sich durch enge, monomodale Größenverteilungen und sphärische Partikel aus. Die Unterschiede der Partikelformen konnte mit Aspektverhältnissen quantifiziert werden. Eine Abgrenzung der Aspektverhältnisse unter den drei Lösungsmittelgruppen zeigte sich besonders deutlich an Partikeln der Al-Al₂O₃-Pulvermischungen. Um die Ursachen der drei Wirkungsklassen zu ermitteln, wurden die Mechanismen im Mahlprozess näher betrachtet. Dazu wurde aus jeder der drei Lösungsmittelgruppen ein Lösungsmittel ausgewählt. Anhand der Lösungsmittel Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan wurden weitere Untersuchungen mit den Cr-Al₂O₃- und Al-Al₂O₃-Pulvermischungen durchgeführt.

Eine Bestimmung der Kristallitgrößen mittels XRD wies lediglich darauf hin, dass Chrom nach der Mahlung tendenziell feinere Kristallitgrößen aufwies als Aluminium, was durch die höhere Sprödigkeit zu erklären ist, die zu einem schnelleren Zerbrechen der Partikel führt. An den Metallphasen der Pulvermischungen, die je in Ethanol, Butylethanoat und *n*-Heptan gemahlen wurden, konnten auf-

grund der großen Streuung der Messwerte keine klaren Unterschiede hinsichtlich der Kristallitgrößen bestimmt werden. Es konnte lediglich darauf geschlossen werden, dass die Kristallitgröße weit unterhalb der mittels Laserbeugung gemessenen Partikelgröße liegt - diese Größe ist daher als Agglomeratgröße zu verstehen. Dafür sprechen auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pulver. Ob die Mahlung in verschiedenen Mahlflüssigkeiten tatsächlich zu einer unterschiedlichen Zerkleinerungsrate führt, wie es in anderen Arbeiten anhand von mittels Laserbeugung gemessenen Unterschiede der Partikelgröße beschrieben wurde, muss aufgrund der Ergebnisse in Frage gestellt werden. Ebenso muss die Wahl der Messmethodik bei komplexen Pulvermischungen kritisch hinterfragt werden.

Am Beispiel von Ethanol und *n*-Heptan wurde der Einfluss eines polaren und eines unpolaren Lösungsmittels auf den Mahlverlauf der beiden Pulvermischungen untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Mahlung im unpolaren Medium zu einer raschen Verfeinerung führt, während es bei der Mahlung in Ethanol verstärkt zu Agglomerationen kam, was sich durch eine stetige Reduzierung des Feinanteils in der Partikelgrößenverteilung bemerkbar machte. An Al-haltigen Pulvermischungen konnte zudem beobachtet werden, dass die plastische Deformation der Partikel in Ethanol stärker ausgeprägt war als in *n*-Heptan. Dies wurde auch bei der Mahlung von Al ohne Al₂O₃-Zusatz beobachtet, die duktilen Al-Partikel zeigten ein rasches Zerschneiden und bildeten sphärische Agglomerate aus. Bei der Vermahlung von Cr ohne Al₂O₃-Zusatz zeigten die beiden Lösungsmittel kaum Unterschiede. Die Beobachtung, dass das Zerkleinerungsverhalten von duktilem Al - im Gegensatz zum spröderen Cr - stärker durch die beiden unterschiedlichen Lösungsmittel beeinflusst wird, lässt auf eine adsorptionsbedingte Festigkeitsminderung im Sinne des Rehbinder-Effekts schließen. Dieser Effekt ist bei einer langsamen Rissausbreitung stärker ausgeprägt. Für eine Grenzflächenreaktion spricht, dass im Modellversuch nach der Mahlung in *n*-Heptan chemisorbierte Lösungsmittelfragmente an Al₂O₃-Pulveroberflächen entdeckt wurden. Auch das hydrophobe Verhalten der polaren Pulver spricht für eine Grenzflächenreaktion.

Die Beobachtung, dass die Mahlung der Al-Pulver mit Al₂O₃ zu kleineren Partikelgrößen führt, wurde von Holz [7] und Röger [8] durch einen Autogenmahleffekt begründet, wonach die mechanische Einarbeitung der spröden Al₂O₃-Partikel in die duktile Metallphase zur Versprödung führt. Da jedoch der Zusatz von Al₂O₃ auch bei den Pulvermischungen mit sprödem Chrom zu einer Reduzierung des Grobanteils führt, spricht dies eher für den von Rumpf [127] beschriebenen agglomerationshemmenden Effekt, der durch die Anlagerung feinerer Partikel an den Oberflächen der größeren Metallpartikel zustande kommt.

Aus der Literatur [33, 44] geht hervor, dass aufgrund von plastischen Verformungen an den Kontaktstellen, zwischen Metallen wesentlich festere Agglomerate ausgebildet werden können, als zwischen

keramischen Partikeln. Ausgehend davon, dass die Anlagerung von Al_2O_3 -Partikeln an den Oberflächen der Metall-Partikel die Bildung fester Agglomerate zwischen den Metall-Partikeln behindert, wurde eine Modellvorstellung der Agglomeratbildung in Abhängigkeit der untersuchten Suspensionsstabilität diskutiert. Demnach kann die Anlagerung der Al_2O_3 -Partikel an die Al- oder Cr-Partikel in unstablen Suspensionen begünstigt sein, wodurch wiederum die Bildung von massiven Agglomeraten aus metallischen Partikeln gehemmt wird. Diese Schlussfolgerung resultiert aus der Beobachtung, dass in unstablen Mahlsuspensionen feinere Agglomeratgrößen beobachtet wurden. Es konnte daher abgeleitet werden, dass die Mechanismen im Mahlprozess der untersuchten Metall-Keramik-Pulvermischungen trotz des höheren Keramik-Anteils durch die Agglomerationseffekte der metallischen Partikeln geprägt sind.

Im Rahmen der Modellversuchsreihe konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Wasseranteils in Ethanol zu einer Erhöhung des Zeta-Potentials der Pulver führt. An Partikeln von Pulvermischungen, die im unpolaren *n*-Heptan gemahlen wurden, wurden Feststoffbrücken beobachtet, die auf Flüssigkeitsbrücken hinweisen. Dazu wurde auf Basis der aus der Literatur bekannten Effekte und der Beobachtung der nach dem Mahlprozess vorliegenden Agglomeratgrößen ein Modell zur Wirkung von Wasser in nicht wässrigen Mahlflüssigkeiten entwickelt. Demnach wird die Wirkung von Wasser durch die polaren und protischen Eigenschaften der Mahlflüssigkeiten bestimmt und wirkt sich unterschiedlich auf das Agglomerationsverhalten aus. Aufgrund der Tatsache, dass Wasser einen stärkeren Dipol als Ethanol aufweist, lagert es sich an den polaren Partikeloberflächen an. Die Ausbildung einer stabilisierenden Hydrathülle wird durch die Fähigkeit des polar-protischen Ethanols, Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, begünstigt. Ebenso wird sich Wasser in Butylethanoat an den Partikeloberflächen anlagern, da hier jedoch das Potential zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der geringeren Polarität und Protizität des Lösungsmittels weniger stark ausgeprägt ist, ist der stabilisierende Effekt geringer. In Butylethanoat und *n*-Heptan wurde ein vergleichbarer Wassergehalt in der Mahlsuspension bestimmt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich Wasser in *n*-Heptan grundlegend anders verhält. Da es im Gegensatz zu Butylethanoat mit *n*-Heptan nicht mischbar ist, bewirkt Wasser im unpolaren Medium einen physikalischen Kapillareffekt, der die Anziehung zwischen den Partikeln begünstigt. Die Entwicklung des Wassergehalts in den Mahlsuspensionen sowie der unterschiedlichen OH-Gruppenanzahl der Cr- Al_2O_3 - und der Al- Al_2O_3 -Pulvermischungen zeigte, dass Al einer stärkeren Reaktion mit Wasser unterliegt.

Um zu evaluieren wie sich die Verwendung verschiedener Mahlflüssigkeiten auf die Werkstoffsynthese auswirkt, wurden die Proben aller getesteten Lösungsmittel vergleichend gegenübergestellt. Anhand der Schüttdichte war eine Beeinflussung der Rieselfähigkeit durch die unterschiedlichen Partikelformen zu erkennen. Demnach zeigten Pulver mit plättchenförmigen und unregelmäßigen Partikeln eine niedrigere Schüttdichte. Ein Vergleich der Gründichten der gepressten Formkörper zeigte sowohl im

Cr-Al₂O₃- als auch im Al-Al₂O₃-Pulversystem, dass das Verdichtungsverhalten nicht allein durch die Rieselfähigkeit sondern auch durch die plastische Verformbarkeit bestimmt wurde. In beiden Pulversystemen lagen die Gründichten im Bereich von 53 bis 62 %TD.

Die Sinterdichten des Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoffs betragen zwischen 96,5 und 97,3 %TD und zeigten somit kaum Unterschiede. Es wurden Biegefestigkeiten zwischen 324 ± 45 MPa und 426 ± 50 MPa gemessen, wobei die niedrigste unter Verwendung von 1-Hexanol und die höchste Festigkeit an Probekörpern gemessen wurde, deren Pulver in Cyclohexan gemahlen wurde. Die Festigkeiten korrelierten mit den erzielten Sinterdichten. Es konnte ein Einfluss der Lösungsmittel auf die Phasenverteilung des Chroms im gesinterten Gefüge festgestellt werden. Demnach spiegelte sich die Partikelgrößenverteilung und Form der Metallpartikel in der Verteilung der Metallphase wider. Eine monomodale und enge Korngrößenverteilung der Pulvermischung zeigte eine ähnlich monomodal geprägte Metallphasenverteilung in der Mikrostruktur des Sinterkörpers.

Im Vergleich der reaktionsgebundenen Al₂O₃-Keramiken wiesen die Sinterdichten größere Unterschiede auf und lagen im Bereich zwischen 87,7 und 96,4 %TD. Hierbei musste jedoch berücksichtigt werden, dass die Mahlsuspensionen mit Cyclohexan, Methylcyclohexan und Petroleumbenzin aufgrund starker Agglomerationserscheinungen und hoher Viskosität der Mahlsuspension nur verkürzte Mahldauer erfahren haben. Dennoch wiesen die Sinterkörper von in Cyclohexan und Petroleumbenzin gemahlene Pulvern je eine Sinterdichte von etwa 94 %TD auf. Die Biegefestigkeiten der RBAO-Probekörper korrelieren nur bedingt mit den Sinterdichten. Mit 317 ± 49 MPa wurde die höchste Biegefestigkeit an Proben gemessen, die aus in Aceton gemahlene Pulvermischungen hergestellt wurden. Pulver, die nur eine verkürzte Mahldauer erfahren haben sowie Pulver, die in Alkoholen gemahlen wurden, führen zu den Probekörpern mit niedrigen Festigkeiten. Tendenziell weisen die Proben hohe Festigkeiten auf, deren Ausgangspulvermischungen durch feine Partikelgrößen und eine enge Partikelgrößenverteilung geprägt sind.

Hinsichtlich der Eignung der erzeugten Pulvermischungen für Metall-Keramik-Reaktionssynthesen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Für beide Werkstoffsyntheseprozesse stellen feinkörnige, homogene Pulvermischungen mit einer engen Partikelgrößenverteilung die beste Grundlage dar. Für die Herstellung des Cr-Al₂O₃-Verbundwerkstoffs sind unpolare Lösungsmittel (Alkane) im Mahlprozess zu empfehlen, da hierdurch die besten Ergebnisse hinsichtlich der Sinterdichten, Biegefestigkeiten sowie der homogenen Verteilung der Metallphase im Werkstoffgefüge erzielt wurde. Bei der Aufbereitung von Al-Al₂O₃-Pulvermischungen zeigten unpolare Lösungsmittel Einschränkungen, da hier ausgeprägte Agglomerationseffekte zum Anstieg der Viskosität und somit zu einer schlechten Vermahlbarkeit führten. Zudem behinderten dicht gepackte Agglomerate den Reaktionsbindeprozess. Ebenso hinderlich für den Reaktionsbindeprozess waren grobe Partikel mit einer ausge-

prägten plättchenförmigen Struktur, wie sie nach der Mahlung in einigen Alkoholen beobachtet wurden. Dennoch konnten mit in Ethanol gemahlene Pulvermischungen hohe Sinterdichten erreicht werden. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Sinterdichten und Biegefestigkeiten wurden durch die Verwendung von Lösungsmitteln der Ester/Keton-Gruppe erzielt.

Die Ergebnisse der Arbeit sind gewinnbringend für die fortschreitende Entwicklung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen. Diese Werkstoffgruppe gewinnt bei steigenden Anforderungen an spezifische Teilkomponenten in zukunftsrelevanten Bereichen, wie beispielsweise der Energietechnik, zunehmend an Bedeutung. Dabei zeigen die erzielten Resultate die für den Mischmahlprozess von Metall-Keramik-Pulvermischung relevanten Mechanismen auf. Die Erkenntnisse bieten eine Grundlage zur gezielten Auswahl geeigneter nicht wässriger Mahlflüssigkeiten für die mechanische Pulververbundherstellung im Nassmahlprozess. Darüber hinaus wird auf ausschlaggebende Kriterien zur Wahl geeigneter Charakterisierungsmethoden hingewiesen.

9. Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] NAZARÉ, S. ; ONDRACEK, G. ; THÜMLER, F.: Die Technologie der Cermets. In: *High Temperatures – High Pressures* 3 (1971), S. 615–34.
- [2] JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N. ; SCHEPPOKAT, S. ; ROEGER, M.: Reaction Bonding and Reactive Sintering: A Way to Low Cost Manufacturing of Alumina Based Components. In: *Materials Integration* 15 (2002), Nr. 4, S. 75–79.
- [3] JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Processing of Low Cost Ceramic Materials and Components for Structural Applications. In: Lis, J.; Stobierska, E.; Wyszomirski, P. (Hrsg.): *Polska Ceramika 2004. Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej*, Kraków, 12-15 września 2004 r. Kraków, 2004.
- [4] JANSSEN, R. ; SCHEPPOKAT, S. ; CLAUSSEN, N.: Tailor-made ceramic-based components - Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008), Nr. 7, S. 1369–79.
- [5] CLAUSSEN, N. ; LE TUYEN ; WU, S.: Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 5 (1989), S. 29–35.
- [6] TU HAMBURG-HARBURG, ARBEITSBEREICH TECHNISCHE KERAMIK: Grundlagen zur Projektskizze MeCeram (2009). Hamburg-Harburg.
- [7] HOLZ, D.: Herstellung und Charakterisierung von reaktionsgebundenen Al₂O₃-Keramiken (RBAO-Verfahren) am Beispiel des Systems Al₂O₃/ZrO₂, 1994: VDI-Verl. Düsseldorf.
- [8] RÖGER, M. - Techn. Univ. Hamburg-Harburg: Aufbereitung und Verarbeitung von RBAO-Precursormischungen zur Herstellung hochfester Bauteile, Als Ms gedr, 1998: VDI-Verl. Düsseldorf. - ISBN 3-18-352405-8.
- [9] SCHICKER, S. ; GARCÍA, D. E. ; GORLOV, I. ; JANBEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Wet Milling of Fe/Al/Al₂O₃ and Fe₂O₃/Al/Al₂O₃ Powder Mixtures. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 10, S. 2607–12.
- [10] WATSON, M. J. ; CHAN, H. M. ; HARMER, M. P. ; CARAM, H. S.: Effects of Milling Liquid on the Reaction-Bonded Aluminum Oxide Process. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998), Nr. 8, S. 2053–60.
- [11] MOSTAAN, H. ; ABBASI, M. H. ; KARIMZADEH, F.: Mechanochemical assisted synthesis of Al₂O₃/Nb nanocomposite by mechanical alloying. In: *J. Alloys Compd.* 493 (2010), S. 609–12.
- [12] HUSSAIN, M. S. ; ABABTAIN, M. A.: Nano-composites NiCrAl (MCrAl) Ternary Alloy Powder Synthesized by Mechanical Alloying. In: *J. Nano Res.* 6 (2009), S. 169–76.

- [13] RODRIGUEZ, J. A. ; GALLARDO, J. M. ; HERRERA, E. J.: Structure and properties of attrition-milled aluminium powder. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 32 (1997), S. 3535–39.
- [14] SURYANARAYANA, C.: Mechanical alloying and milling. In: *Prog. Mater Sci.* 46 (2001), S. 1–184.
- [15] ÜNAL, N. ; ÖVEÇOĞLU, M. L.: Effects of wet and dry milling conditions on properties of mechanically alloyed and sintered W–C and W–B₄C–C composites. In: *Powder Metall.* 52 (2009), Nr. 3, S. 254–65.
- [16] ANDERSSON, K. M.: Aqueous Processing of WC-Co Powders. Stockholm, Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Surface Chemistry, Dissertation, 2004.
- [17] CLAUSSEN, N. ; JANSSEN, R. ; HOLZ, D.: Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO), Science and Technology. In: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995), Nr. 8, S. 749–58.
- [18] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; TELLE, R.: Keramik, Kap. 11 Verbundwerkstoffe, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage., 2007: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg. - ISBN 978-3540494690.
- [19] SCHEPPOKAT, S. ; HANNINK, R. ; JANSSEN, R. ; PORTU, G. de ; CLAUSSEN, N.: Sliding wear of Cr-Al₂O₃-ZrO₂ and Mo-Al₂O₃-ZrO₂ composites. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005), S. 837–45.
- [20] HOLZ, D. ; WU, S. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Das RBAO-Verfahren, Kapitel 3.6.4.1. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe.
- [21] GARCIA, D. E. ; SCHICKER, S. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Nb- and Cr-Al₂O₃ Composites with Interpenetrating Networks. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998), S. 601–05.
- [22] SCHICKER, S.: Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von in situ Fe(Al) und Fe-verstärkten Al₂O₃-Verbundwerkstoffen, 1998: VDI Verlag. Düsseldorf. - ISBN 3-18-352605-0.
- [23] SCHICKER, S. ; GARCIA, D. E. ; BRUHN, J. ; JANBEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Reaction Processing of Al₂O₃ Composites Containing Iron and Iron Aluminides. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997), Nr. 9, S. 2294–300.
- [24] GAUS, S. P. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. S. ; CLAUSSEN, N.: Alumina–Aluminide Alloys (3A) Technology: I, Model Development. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 7, S. 1599–605.
- [25] GAUS, S. P. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. ; BRUHN, J. ; CLAUSSEN, N.: Alumina–Aluminide Alloys (3A) Technology: II, Modeling of TixAly–Al₂O₃ Composites Formation. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 7, S. 1606–12.
- [26] JANSSEN, R. ; SCHEPPOKAT, S. ; PORTUE, G. de ; HANNINK, R. ; CLAUSSEN, N.: Processing and Wear Behavior of Cr-Al₂O₃-ZrO₂ and Mo-Al₂O₃-ZrO₂ Composites. In: Lara-Curzio, E.; Readey, M. J. (Hrsg.): 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA, 2004.

- [27] CORONEL, J. - Techn. Univ. Hamburg-Harburg: Endkonturnahe Formgebung keramischer Bauteile über pulverbeladene Wachssuspensionen, Als Ms. gedr, 2004: VDI-Verl. Düsseldorf. - ISBN 3-18-364802-4.
- [28] ESSL, F. ; BRUHN, J. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Wet milling of Al-containing powder mixtures as precursor materials for reaction bonding of alumina (RBAO) and reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A). In: *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999), S. 69–77.
- [29] WU, S. ; HOLZ, D. ; CLAUSSEN, N.: Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 4, S. 970–80.
- [30] HOLZ, D. - Techn. Univ. Hamburg-Harburg, Keramische Hochleistungswerkstoffe : Herstellung und Charakterisierung von reaktionsgebundenen Al₂O₃-Keramiken (RBAO-Verfahren) am Beispiel des Systems Al₂O₃/ZrO₂. Düsseldorf, Dissertation, 1994.
- [31] HOLZ, D. ; WU, S. ; SCHEPPOKAT, S. ; CLAUSSEN, N.: Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994), Nr. 10, S. 2509–17.
- [32] SCHATT, W. ; WIETERS, K.-P. ; KIEBACK, B.: Pulvermetallurgie : Technologien und Werkstoffe, 2., bearb. und erw. Aufl., 2007: Springer. Berlin. - ISBN 978-3540236528.
- [33] ASM COMMITTEE ON MILLING: Milling of Brittle and Ductile Materials. In: American Society for Metals (Hrsg.): Metals handbook. Metals Park, Ohio, 1984.
- [34] BENJAMIN, J. S. ; VOLIN, T. E.: The Mechanism of Mechanical Alloying. In: *Metall. Trans.* 5 (1974), Nr. 8, S. 1929–34.
- [35] KERR, M. C. ; REED, J. S.: Comparative Grinding Kinetics and Grinding Energy during Ball Milling and Attrition Milling. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992), Nr. 12, S. 1809–16.
- [36] SCHUBERT, H.: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe : Band I, 4., stark überarb, 1989: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie. Leipzig. - ISBN 3-342-00289-1.
- [37] REED, J. S.: Principles of ceramics processing, 2. ed., 1995: Wiley. New York. - ISBN 0-471-59721-X.
- [38] ARIAS, A. - Lewis Research Center, National Aeronautics and Space Administration U.S.A.: The Role of Chemical Reactions in the Mechanismen of Comminution of Ductile Metals into Ultrafine Powders by Grinding, NASA TN D-4862, 1968. Washington, D.C.
- [39] HE, M. ; WANG, Y. ; FORSSBERG, E.: Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. In: *Powder Technol.* 147 (2004), Nr. 1-3, S. 94–112.
- [40] KWADE, A. ; KNIEKE, C. ; STEINBORN, C. ; ROMEIS, S. ; PEUKERT, W. ; BREITUNG-FAES, S. ; KWADE, A.: Nanoparticle Production with Stirred-Media Mills: Opportunities and Limits. In: *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010), Nr. 9, S. 1401–11.

- [41] KWADE, A. - Techn. Univ. Braunschweig: Autogengerkleinerung von Kalksteinen in Rührwerk-mühlen, Diss., 1997: Shaker. Aachen. - ISBN 3-8265-2082-3.
- [42] MENDE, S. ; STENGER, F. ; PEUKERT, W. ; SCHWEDES, J.: Mechanische Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen. In: *Chem. Ing. Tech.* 74 (2002), Nr. 7, S. 994–2000.
- [43] STIEß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2, 1994: Springer. Berlin. - ISBN 3-540-55852-7.
- [44] BALÁZ, P.: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, 1. Auflage, 2008: Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg. - ISBN 978-3540748557.
- [45] EL-SCHALL, H. ; SOMASUNDARAN, P.: Physico-Chemical Aspects of Grinding: a Review of Use of Additives. In: *Powder Technol.* 38 (1984), S. 275–93.
- [46] GRIFFITH, A. A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. In: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.* 221 (1921), Nr. 582-593, S. 163–98.
- [47] SMEKAL, A.: Theoretische Grundlagen der Hartzerkleinerung. In: *Verfahrenstechnik: Vorträge d. Jahrestreffens d. Verfahrens-Ingenieure* (1937), Nr. 1, S. 1–4.
- [48] BÖHM, H.: Einführung in die Metallkunde, Unveränd. Nachdr., 1968: BI-Wiss.-Verl. Mannheim. - ISBN 3-411-00196-8.
- [49] REHBINDER, P. A. ; LICHTMAN, V. I.: Effect of surface active media on strain and rupture in solids. In: Schulman, J. H. (Hrsg.): *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity: Solid-gas interface*, 1957.
- [50] ARIAS, A. - Lewis Research Center, National Aeronautics and Space Administration U.S.A.: Chemical Reactions of Metal Powders with Organic and Inorganic Liquids during Ball Milling, NASA TN D-8015, 1975. Washington, D.C.
- [51] HEINICKE, G.: Tribochemistry, 1984: Hanser. München, Wien. - ISBN 978-3446139725.
- [52] BOWDEN, F. ; YOFFE, A.: Hot spots and the initiation of explosion. In: Baltimore, M. D. (Hrsg.): *Proc. 3rd Symp. on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, 1949.
- [53] BOWDEN, F. ; TABOR D. ; GANE N. ; WILLIS R.F.: Solid surfaces under static and sliding contact: Some recent work on micro-deformation and chemical reactivity. In: *Z. Phys. Chem.* 244 (1970), S. 129–43.
- [54] THIESSEN, P. A. ; MEYER, K. ; HEINICKE, G.: Grundlagen der Tribochemie, 1967: Akademie-Verl. Berlin.
- [55] DYNYS, F. W. ; HALLORAN, J. W.: Reactions During Milling of Aluminum Oxide. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981), Nr. 4, S. c-62-63.

- [56] JAVIER F. SANZ ; JAIME OVIEDO ; ANTONIO MÁRQUEZ ; JOSÉ A. ODRIOZOLA ; MARIO MONTES: Adsorption von Aceton an MgO: experimentelle und theoretische Hinweise auf ein Oberflächen-gebundenes Enolat. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 111 (1999), Nr. 4, S. 567–70.
- [57] HEUBLEIN, G. ; HORTSCHANSKY ; KLEIN, S.: Zur Adsorption flexibler Makromoleküle an Oxidgrenzflächen. In: *Acta Polym.* 39 (1988), Nr. 3, S. 117–21.
- [58] WU, S. ; CLAUSSEN, N.: Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullit. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991), Nr. 10, S. 2460–63.
- [59] SUVACI, E. ; SIMKOVICH, G. ; MESSING, G. L.: The Reaction-Bonded Aluminum Oxide (RBAO) Process: II, The Solid-State Oxidation of RBAO Compacts. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 8, S. 1845–52.
- [60] SUVACI, E. ; SIMKOVICH, G. ; MESSING, G. L.: The Reaction-Bonded Aluminum Oxide Process: I, The Effect of Attrition Milling on the Solid-State Oxidation of Aluminum Powder. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 2, S. 299–305.
- [61] HART, R. K.: The Formation of Films on Aluminium Immersed in Water. In: *Trans. Faraday Soc.* 53 (1956), S. 1020–27.
- [62] PARFITT, G. D.: Dispersion of powders in liquids : With special reference to pigments, 2nd ed., 1973: Applied Science Publishers. London. - ISBN 0-85334-533-3.
- [63] PARFITT, G. D. ; PEACOCK, J.: Stability of Colloidal Dispersions in Nonaqueous Media. In: Matijevic, E. (Hrsg.): Proceedings. Surface and Colloid Science. New York, 1978.
- [64] PARISH, M. V. ; GARCIA, R. R. ; BOWEN, H. K.: Dispersions of oxide powders in organic liquids. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (1985), S. 996–1008.
- [65] ZETTLEMOYER, A.: . In: Philip Weiss (Hrsg.): Interface Conversion for Polymer Coatings: Proceedings of the Symposium on Interface Conversion for Polymer Coatings, General Motors Research Laboratories, Warren, Mich. 1967., 1968.
- [66] BOLGER, J.: . In: K.L. Mittal (Hrsg.): Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. New York, 1983.
- [67] BROCK, T. ; GROTEKLAES, M. ; MISCHKE, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, 2. Auflage, 2000: Vincentz. Hannover. - ISBN 3-87870-569-7.
- [68] BOYD, G. E. ; HARKINS, W. D.: The Energy of Immersion of Crystalline Powders in Water and Organic Liquids. I. In: *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942), Nr. 5, S. 1190–94.
- [69] BENGISU, M.: Engineering ceramics : With 27 tables, 2001: Springer. Berlin. - ISBN 3540676872.
- [70] HUHEEY, J. E. ; KEITER, E. A. ; KEITER, R. L.: Anorganische Chemie : Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neubearb. Aufl., 1995: de Gruyter. Berlin, New York. - ISBN 3110135574.

- [71] HAMAKER, H.: The London—van der Waals attraction between spherical particles. In: *Physica* 4 (1937), Nr. 10, S. 1058–72.
- [72] LYKLEMA, J.: Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 2 (1968), Nr. 2, S. 67–114.
- [73] FOWKES, F.: Dispersion of Ceramic Powders in Organic Media. In: Messing, G. L. (Hrsg.): *Advances in Ceramics*. Westerville, Ohio, 1987.
- [74] CHENG, D. C.-H.: Thixotropy. In: *Int. J. Cosmet. Sci.* 9 (1987), Nr. 4, S. 151–91.
- [75] HORNIVIUS, M.: Lösungsmittel : Experimentalvortrag. Marburg. - Universität, Protokoll, 1987.
- [76] WEIß, J.: Ionenchromatographie, 3. Auflage, 2001: Wiley-VCH. Weinheim [u.a.]. - ISBN 978-3527287024.
- [77] REICHARDT, C.: Solvents and solvent effects in organic chemistry, 3rd, updated and enl, 2003: Wiley-VCH. Weinheim. - ISBN 3-527-30618-8.
- [78] DERJANGUIN, B. V. ; LANDAU, L. D.: A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the coalescence of strongly charged particles in electrolytic solution. In: *Acta Physico-chimica U.R.S.S.* 14 (1941), Nr. 11, S. 633–52.
- [79] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, 1948: Elsevier. Amsterdam.
- [80] STOLZ, S.: Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten. Freiburg im Breisgau. - Albert-Ludwigs-Universität, Institut für Materialforschung, Dissertation, 2002.
- [81] SOUND, I. ; BECKER, H.: Grenzen der pH-Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln : Relevanz der Übertragung der pH-Messung auf nichtwässrige Systeme, 03.09.2007, 2007.
- [82] NAPPER, D. H.: Dispersing powders in liquids (Handbook of Powder Technology, Volume 7), by R. D. Nelson, Elsevier, Amsterdam, 1988, 245 pp. In: *J. Polym. Sci. , Part C: Polym. Lett.* 27 (1989), Nr. 8, S. 282.
- [83] BRISCOE, W. H. ; HORN, R. G.: Direct Measurement of Surface Forces Due to Charging of Solids Immersed in a Nonpolar Liquid. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 10, S. 3945–56.
- [84] BARBAGINI, F. ; FYEN, W. ; VAN HOEYMISSEN, J. ; MERTENS, P. ; FRANSAER, J.: Time-Dependent Attractive Force Between a Silica Particle and a Silica Substrate in Dodecane. In: *J. Adhes. Sci. Technol.* 22 (2008), S. 65–75.
- [85] SAINIS, S. K. ; GERMAIN, V. ; MEJEAN, C. O. ; DUFRESNE, E. R.: Electrostatic Interactions of colloidal Particles in Nonpolar Solvents: Role of Surface Chemistry and Charge Control Agents. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 4, S. 1160–64.

- [86] GUTMANN, V.: The Donor-Acceptor approach to molecular interactions, 1978: Plenum Press. New York. - ISBN 0-306-31064-3.
- [87] CHRISTENSON, H. K. ; FAN, J. ; ISRAELACHVILI, J. N.: Experimental study of phase separation in films of molecular dimensions. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Nr. 16, S. 11570–754.
- [88] BOWER, M. J. ; BANK, T. L. ; GIESE, R. F. ; VAN OSS, C. J.: Nanoscale forces of interaction between glass in aqueous and non-aqueous media: A theoretical and empirical study. In: *Colloids Surf., A* 362 (2010), Nr. 1-3, S. 90–96.
- [89] BRISCOE, B. J. ; ADAMS, M. J.: Tribology in particulate technology, 1987: A. Hilger. Bristol, Philadelphia. - ISBN 0-85274-425-0.
- [90] STIEß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1, 1992: Springer. Berlin, Heidelberg. - ISBN 3-540-55778-4.
- [91] RABINOVICH, Y. ; ESAYANUR, M. ; JOHANSON, K. ; LIN, C.-L. ; MILLER, J. ; MOUDGIL, B. M.: The flow behavior of the liquid/powder mixture, theory and experiment. I. The effect of the capillary force (bridging rupture). In: *Powder Technol.* 204 (2010), Nr. 2-3, S. 173–79.
- [92] RUMPF, H.: The Strength of granules and agglomerates. In: Knepper, W. A. (Hrsg.): Agglomeration, Based on an International Symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, 1962.
- [93] MÜLLER, W.: Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten, 2008: Oldenbourg. München. - ISBN 978-3-486-57842-3.
- [94] NICHOLS, G. ; BYARD, S. ; BLOXHAM, M. J. ; BOTTERILL, J. ; DAWSON, N. J. ; DENIS, A. ; DIART, V. ; NORTH, N. C. ; SHERWOOD, J. D.: A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Mononclature Used in Poder and Particle Characterization. In: *J. Pharm. Sci.* 91 (2002), Nr. 10, S. 2103–09.
- [95] BRÄUNIG, R.; PA PARTIKEL-ANALYTIK-MESSGERÄTE GMBH: Beratung zur Evaluierung geeigneter Messmethoden zur Erfassung elektrostatischer Wechselwirkungen in nicht wässrigen Medien (2011).
- [96] KRAMER, M.: Aufbereitung von Metall-Keramik-Pulvermischungen : Betreut von: Dipl.-Ing. (FH) N. Holstein, Prof. Dr.-techn. A. Liersch, Prof. Dr.-Ing. J. Kriegesmann. Höhr-Grenzhausen. - Hochschule Koblenz, Werkstofftechnik Glas und Keramik, Diplomarbeit, 2010.
- [97] HOLLEYN, F.: Einfluss organischer Lösungsmittel auf den Al-Al₂O₃- und Cr-Al₂O₃-Mischmahlprozess : Betreut von Dipl.-Ing. (FH) N. Holstein, Prof. Dr.-techn. A. Liersch und Prof. Dr.-Ing. J. Kriegesmann. Höhr-Grenzhausen. - Hochschule Koblenz, Werkstofftechnik Glas und Keramik, Diplomarbeit, 2011.
- [98] ALFA AESAR GMBH & CO. KG: Sicherheitsdatenblatt : Chromium powder, -325 mesh. URL: <http://www.alfa.com/content/msds/German/10148.pdf>. - Aktualisierungsdatum: 03.05.2011.

- [99] ALMATIS GMBH: European Regional Product Data : Reactive and Calcined Aluminas for the Ceramic Industry. URL: http://www.almatis.com/alumina/pdf/cal_refr.pdf. - Aktualisierungsdatum: 19.05.2012.
- [100] GRIMM METALLPULVER GMBH: Aluminiumgriess 99,7% (0-63µm) : Lieferschein. Sicherheitsdatenblatt, Brief (2009).
- [101] LIDE, D. R.; FREDERIKSE, H. (Hrsg.): CRC handbook of chemistry and physics. : A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Florida, 1995-1996.
- [102] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : ETHANOL vergällt, $\geq 99,8\%$, mit ca. 1 % MEK. URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/K928.PDF. - Aktualisierungsdatum: 23.04.2008.
- [103] SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH: Sicherheitsdatenblatt : 4-Methyl-2-pentanol.
URL: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=109916&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F109916%3Flang%3Den>. - Aktualisierungsdatum: 20.05.2011.
- [104] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : 1-HEXANOL $\geq 98\%$, zur Synthese.
URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/3847.PDF. - Aktualisierungsdatum: 28.01.2010.
- [105] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : ESSIGSÄURE-n-BUTYLESTER $>99\%$, zur Synthese. URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/4600.PDF. - Aktualisierungsdatum: 20.05.2009.
- [106] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : BENZOESÄURE-METHYLESTER $\geq 99\%$ für die Histologie und Mikroskopie. URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/6944.PDF. - Aktualisierungsdatum: 05.05.2009.
- [107] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : ACETON $\geq 99,5\%$, zur Synthes.
URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/5025.PDF. - Aktualisierungsdatum: 02.02.2011.
- [108] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : n-HEPTAN ROTISOLV® $\geq 99\%$, Pestilyse®. URL: http://www.carlroth.com/media/_de-ch/sdpdf/X878.PDF. - Aktualisierungsdatum: 26.11.2009.
- [109] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : ISOHEXAN ROTISOLV®.
URL: http://www.carlroth.com/media/_de-ch/sdpdf/T176.PDF. - Aktualisierungsdatum: 01.10.2009.
- [110] CARL ROTH GMBH & CO KG: Sicherheitsdatenblatt : CYCLOHEXAN $\geq 99,5\%$, zur Synthese.
URL: http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/6570.PDF. - Aktualisierungsdatum: 06.10.2009.

- [111] MERCK KGAA: Sicherheitsdatenblatt : Methylcyclohexan zur Synthese.
URL: http://tensor.de/files/sdb_methylcyclohexan.pdf. - Aktualisierungsdatum: 27.04.2010.
- [112] MALLINCKRODT BAKER, I.: Sicherheitsdatenblatt : Petroleum Ether.
URL: http://www.austincc.edu/biolabs/msds/files/petroleum_ether.pdf. - Aktualisierungsdatum: 27.05.2011.
- [113] LEVERKÖHNE, M. ; MURTHY, V. S. R. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Electrical resistivity of Cr-Al₂O₃ und Zr_xAl_y-Al₂O₃ composites with interpenetrating microstructure. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002), S. 2149–53.
- [114] MEZGER, T.: Das Rheologie-Handbuch : Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, 2. Auflage, 2006: Vincentz Network. Hannover. - ISBN 978-3866308633.
- [115] ECH - ELEKTROCHEMIE HALLE GMBH: Karl-Fischer-Titrator Aqua 40.00 mit Ausheizmodul für Feststoffe : Betriebsanleitung V 1.5/Rev. 2.
- [116] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–19.
- [117] TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT: Lince 2.31d - Grain size and volume fraction determination using the linear intercept method : Materialwissenschaften, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe. URL: http://www.mawi.tu-darmstadt.de/naw/nawstartseite/service/software/sv_software.de.jsp. - Aktualisierungsdatum: 04.05.2012.
- [118] SCHRADER, B. ; BOUGEARD, D.: Infrared and Raman spectroscopy : Methods and applications, op. 1995: VCH. Weinheim [etc.]. - ISBN 3527264469.
- [119] SETNIČKA, V.: FTIR Reflection Techniques.
URL: <http://www.vscht.cz/anl/vibspec/FTIR%20Reflection%20Techniques.pdf>. - Aktualisierungsdatum: 25.08.2012.
- [120] SOLTYS, A.: Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff, *Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz*. In: *Mikrochemie* 20 (1936), Nr. 1, S. 107–25.
- [121] NORMENAUSSCHUß MATERIALPRÜFUNG (NMP) IM DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: Monolithische Keramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften - Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität (1993), Nr. 623-2.
- [122] WEIßBACH, W.: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 15. Auflage, 2004: Vieweg. Braunschweig [u.a.]. - ISBN 978-3528111199.
- [123] HAASEN, P.: Physikalische Metallkunde, 3. Auflage, 1994: Springer-Verlag. Berlin ; New York. - ISBN 978-3540572107.

- [124] HORN, R. G.: Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 5, S. 1117–35.
- [125] CHOA, Y.-H. ; BAMBA, N. ; HAYASHI, H. ; KONDO, H. ; SEKINO, T. ; NIIHARA, K.: Effect of pure-solvents without deflocculants for finer SiC particle dispersed MgO based composite. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 34 (1999), S. 3789–93.
- [126] RUMPF, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. In: *Chem. Ing. Tech.* 46 (1974), Nr. 1, S. 1–11.
- [127] RUMPF, H.: Mechanische Verfahrenstechnik : Mit 12 Tabellen, 1975: Hanser. München [u.a.] - ISBN 3-446-11987-6.
- [128] KNIEKE, C. ; SOMMER, M. ; PEUKERT, W.: Identifying the apparent and true grinding limit. In: *Powder Technol.* 195 (2009), Nr. 1, S. 25–30.
- [129] RÖMPP, H.: Römpp-CD 2006 : Ihre persönliche Enzyklopädie ; 60000 Stichwörter, 200000 Querverweise, 10000 Strukturformeln und Grafiken ; Chemie mit Lacke und Druckfarben, Biotechnologie und Gentechnik, Lebensmittelchemie, Naturstoffe, Umwelt, 42005, Einzelplatzversion, Stand: November 2005., 2006: Thieme. Stuttgart ; New York. - ISBN 978-3131433213.
- [130] KOOS, E. ; DITTMANN, J. ; WILLENBACHER, N.: Kapillarkräfte in Suspensionen: Rheologische Eigenschaften und potenzielle Anwendungen. In: *Chem. Ing. Tech.* 83 (2011), Nr. 8, S. 1305–09.
- [131] FRISCH, B. ; HÖR, T. ; THIELE, W. R. ; KLEMM, U. ; SOBEK, D. ; STOLLE, W.: Characterization of ceramic dry pressed bodies - Measurement techniques and evaluation. In: *Ceram. Forum Int.* 71 (1994), Nr. 1/2, S. 24–33.
- [132] ONDRACEK, G. ; PATRASSI, E.: Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium. II. Reaktionsverhalten und Eigenschaften von U₃O₈-Al-Cermets. In: *Ber. Deut. Keram. Ges.* 45 (1968), Nr. 12, S. 617–21.
- [133] GAUS, S. P. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. S.: Controlled Firing of Reaction-Bonded Aluminium Oxide (RBAO) Ceramics: Part I, Continuum-Model Predictions. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 4, S. 897–908.

Zitierweise angelehnt an DIN 1505 Teil 2

LEBENS LAUF

Name: **Holstein**
Vorname: **Nadja**
Geburtsdatum: **09.04.1984**
Geburtsort: **Nastätten**

Schulbildung

Aug. 1990 bis Juni 1994	Grundschule: Mühlbach-Schule, Miehlen
Aug. 1994 bis Juni 2000	Nikolaus-August-Otto Realschule, Nastätten Abschluss: Sekundarstufe 2
Aug. 2000 bis März 2003	Priv. St. Johannis Gymnasium, Lahnstein Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

März 2003 bis Mai 2007	Studium der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik an der Hochschule Koblenz Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)
April 2005 bis Aug. 2005	Studienarbeit im Rahmen des Praxissemesters Keramik Laufen AG, Laufen, Schweiz Thema: "Untersuchungen zum Einsatz lithiumhaltiger Feldspäte in einer Vitreous China-Masse"
Aug. 2006 bis Mai 2007	Werkstudentin, Diplomarbeit Friatec AG, Frialit-Degussit, Mannheim Thema: "Auswirkung von nanoskaligem ZrO ₂ auf das Sinterverhalten einer ZTA-Keramik"
Okt. 2008 bis Dez. 2009	Qualifikationsstudium mit anschließender Promotionseignungs- prüfung an der Universität Koblenz-Landau, FB3 Mathematik/Naturwissenschaften

Berufliche Tätigkeit

Juni 2007 bis April 2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik der Hochschule Koblenz AG Strukturkeramik, Leitung: Prof. Dr.-Ing. J. Kriegesmann
Seit Juli 2012	Projektingenieurin Technische Keramik FGK - Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe -Glas/Keramik- GmbH, Höhr-Grenzhausen