

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20546 BG/1

1 Thema

Neue spritzgegossene Keramikelektroden auf Titanoxidbasis für Atmosphärendruck-Plasmageräte

2 Berichtszeitraum

01.02.2019 - 31.05.2021

3 Forschungsvereinigung

Deutsche Keramische Gesellschaft

4 Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Fraunhofer Gesellschaft e.V.

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)

Winterbergstraße 28

01277 Dresden

Forschungseinrichtung 2: Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
Hildesheim/Holzminen/Göttingen HAWK

Fakultät Naturwissenschaften und Technik, Forschungsschwerpunkt Laser und Technik

Von Ossietzky-Straße 99

37085 Göttingen

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

5 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

5.1 AP1 Materialentwicklung

Gemeinsam mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses wurden die Anforderungen an die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Materialien festgelegt. Diese sind in Tabelle 1 zusammengefasst dargestellt. Darauf basierend wurden die Werkstoffzusammensetzungen entsprechend den Anforderungen entwickelt, die technologischen Schritte zur Herstellung gesinterter Proben erarbeitet sowie die Eigenschaften gesinterter Proben charakterisiert.

Es erfolgte ein Screening der zu verwendenden Rohstoffe und der Aufbereitungstechnologie. Das ausgewählte TiO_x -Pulver ist ein Produkt von Ceram, welches in der Gegenstrahlmühle und anschließend im Attritor aufgemahlen wurde. Durch eine Temperung unter Schutzgas wurden die bevorzugten TiO_x Phasen Ti_4O_7 / Ti_5O_9 , welche besonders leitfähig sind, vorab eingestellt. Für das aufbereitete Pulver der TiO_2 -Komponente erreichte ein ebenfalls im Attritor aufgemahlenes Rutil-Produkt von Kronos die besten Ergebnisse. [AJ1] Um ausreichend dichte Proben zu erzielen, wurden geeignete Sinterregime entwickelt, indem Sinterparameter wie Aufheizrate, Sinter Temperatur, Atmosphäre und Brennhilfsmittel variiert wurden. Die Fertigungstechnologie im Labormaßstab ist in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellt.

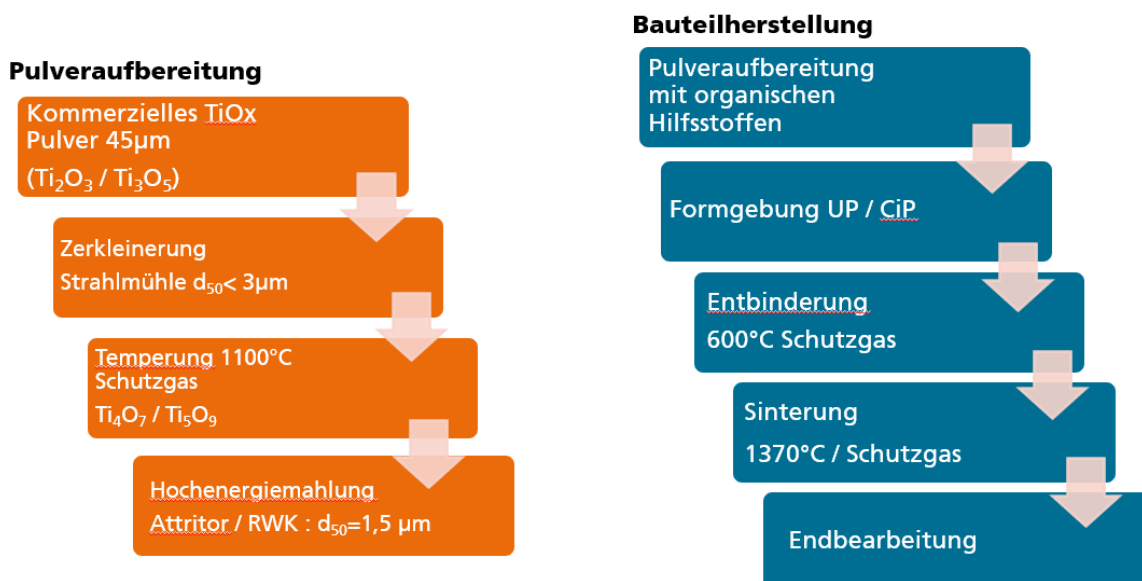


Abbildung 1: TiO_x Fertigungstechnologie



Abbildung 2: TiO_2 Fertigungstechnologie

In der ersten Projektphase wurden die Pulver im Labormaßstab in Ansätzen von 200 g hergestellt, die eine Mahlung im Attritor mit anschließender Rotationsverdampfung und Siebgranulierung beinhaltet. Im Anschluss wurde eine Übertragung in den Technikums Maßstab vorgenommen. Bei der Verwendung von Rührwerkskugelmöhlen musste die Mahldauer verlängert werden, über Sprühgranulierung wurde ein gut handhabbares Pulver hergestellt.

Die Materialcharakterisierung erfolgte an über Pressformgebung hergestellten und gesinterten Probekörpern. TiO_2 und TiO_x – Bauteile wurden getrennt unter jeweils optimalen Bedingungen gesintert. Das ist im Fall von TiO_2 in Luftatmosphäre, wodurch der Sauerstoffgehalt erhalten bleibt, und für TiO_x Argon Atmosphäre, wodurch die unterstöchiometrischen Phasen stabil bleiben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: erzielte Eigenschaften von TiO_2 und TiO_x im Vergleich zu den Projektzielen

Eigenschaft	Einheit	Projektziel TiO_2	IKTS TiO_2 (PLE13)	Projektziel TiO_x	IKTS TiO_x (PLE22)
Dichte	g/cm ³		4,09		4,13
theor. Dichte	%	>96	96,8	>96	97,8
E-Modul	GPa		245 ± 4,6		199 ± 0,5
4PB Festigkeit	MPa	>100	112± 26	>100	182±15
Bruchzähigkeit K1C	[MPa√m]	>3	nicht meßbar	>3	3
Härte	GPa /HV5		5,5		8,9
WLF	W/m*K		6,1		2,2
spez. elektr. Widerstand	Ωcm	>10³	1,41E+12	<10⁻²	2*10⁻³
Durchschlagsfeldstärke	kV/mm		29,6		/

Alle hinsichtlich der Materialeigenschaften gesetzten Projektziele konnten erreicht werden.[AJ2]

Das Gefüge der beiden Titanoxide zeichnen sich durch eine geringe geschlossene Porosität und eine homogene kleine Korngröße aus. Im Fall TiO_2 wurde eine homogene Rutil Struktur erzielt, bei TiO_x sind die gut leitfähigen Phasen Ti_4O_7 und Ti_5O_9 vorherrschend.

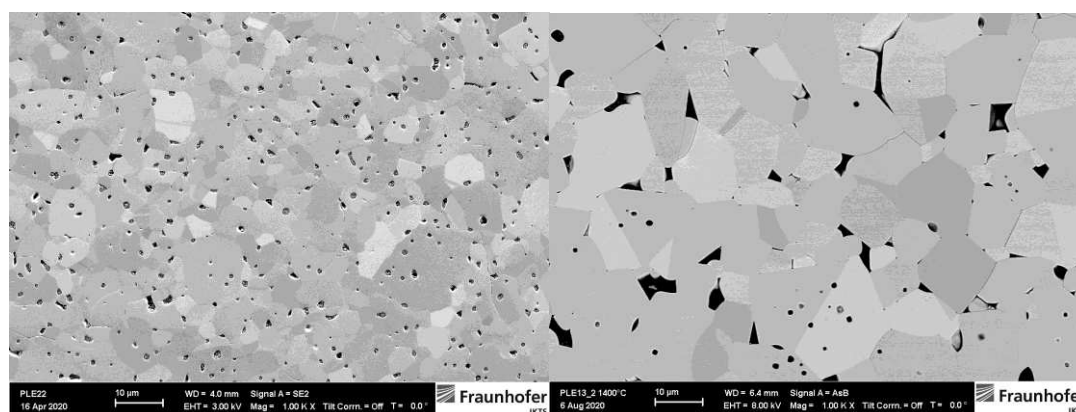


Abbildung 3: TiO_x – Gefüge (links) und TiO_2 Gefüge (rechts)

Aus diesem Material gefertigte Probekörper in Form von Stäben und Scheiben (TiO_2 und TiO_x) wurden der HAWK und Mitgliedern des PA zur Charakterisierung der Eigenschaften zu Verfügung gestellt.

5.2 AP2 Feedstockentwicklung

5.2.1 Bindersystem

Das Pulverspritzgießen ist dem Spritzgießen aus der Kunststofftechnik entliehen und kann auf konventionellen Spritzgussmaschinen durchgeführt werden. Dem keramischen Pulver verleiht ein thermoplastischer Binder die notwendige Fließfähigkeit, der mit dem Pulver homogen zum sog. Feedstock vermischt wird. Bei Erwärmen erweicht der Binder und die Masse kann geknetet, dosiert und verspritzt werden, in der Spritzgussform erstarrt die Masse beim Erkalten und das Grünteil kann entformt werden. Anschließend muss der Binder über ein Entbinderungsverfahren entfernt werden. Das kann rein thermisch durch Zersetzung oder über eine Extraktionsstufe in einem Lösemittel erfolgen. Die zweistufige Entbinderung verfügt trotz des aufwändigeren Verfahrens über den Vorteil, dass bereits Porenräume geöffnet werden, über die die Zersetzungsprodukte leichter den Körper verlassen können. Im letzten Schritt wird der Grünkörper zum Endbauteil gesintert und erhält seine finalen Eigenschaften.

Die Anforderungen an das Bindersystem umfassen z.B. eine gute Fließfähigkeit bei hoher Grünefestigkeit, einen hohen Feststoffgehalt für einen guten Ausgangszustand für die Sinterung, eine restfreie Entbinderung sowie hohe Stabilität beim Entbindern. Diese Aufgaben kann ein einzelner Thermoplast nicht erfüllen. Daher sind die Spritzgussbinder Mischungen aus unterschiedlichen Bestandteilen. Das im Projekt verwendete Bindersystem (PE-Wachs) (Abbildung 4) verfügt über 50% in Isopropanol lösliche Komponenten, 30% Backbone-Polymer, das im Grünkörper verbleibt und die Stabilität sicherstellt. Außerdem wurden geringere Additive zur Erhöhung der Grünefestigkeit zugesetzt. Benetzungsmittel dienen der Vermittlung zwischen Bindermatrix und Pulverpartikel, um den Feststoffgehalt zu erhöhen.

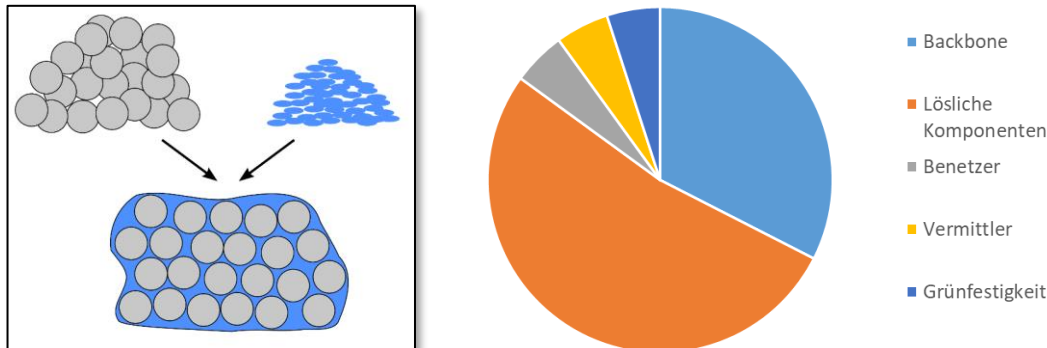


Abbildung 4: Zusammensetzung des Bindersystems

5.2.2 Rezepturentwicklung

Die Entwicklung der Feedstockrezepturen wurde am Messkneteter durchgeführt. In die 50 ml Knetkammer werden Pulver und Binder eingefüllt und unter Temperaturerhöhung geknetet. Am Drehmomentverlauf erkennt man, dass sich nach dem Einfüllpeak ein Gleichgewicht ausbildet. In Abbildung 5 ist der Verlauf für TiO_x und TiO_2 bei unterschiedlichen Feststoffgehalten zu sehen. Dabei liegen die Drehmomente des TiO_2 über denen des TiO_x , wobei sich alle im verarbeitbaren Bereich befinden und demzufolge der Feststoffgehalt als Freiheitsgrad zur Einstellung des Schwindungsverhaltens genutzt werden kann.

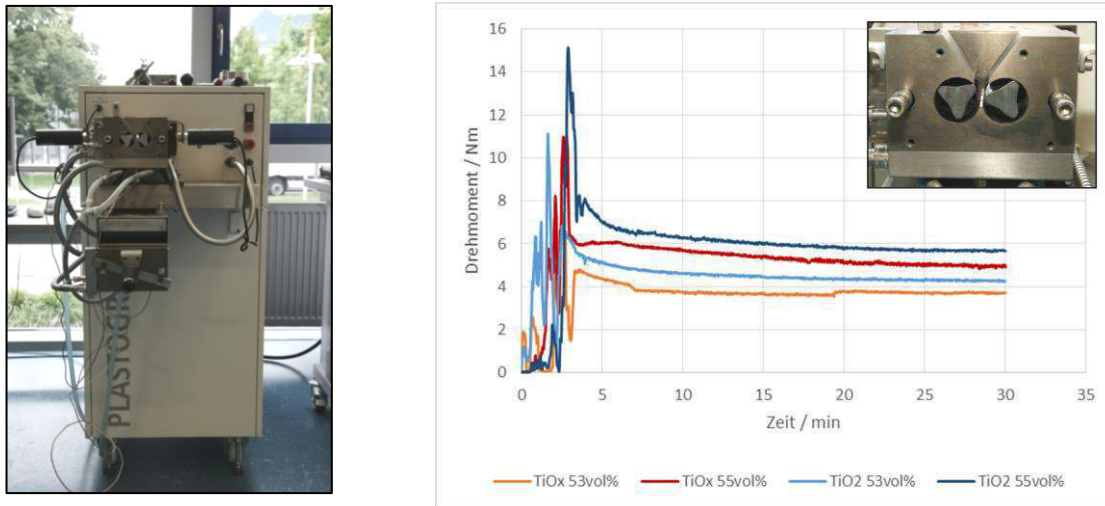


Abbildung 5: Feedstockaufbereitung am Messkneteter mit Plastogramm

Ein Vorteil des Messkneteters besteht darin, dass während des Mischprozesses die Kammer zugänglich ist, und man die Konsistenz oder auftretende Binderausscheidungen beobachten kann. In Abbildung 6 sind die nach der Aufbereitung geöffneten Knetkammern zu sehen. Man erkennt z.B. bei 60 vol% TiO_x welches ein Drehmoment von 50 Nm aufgebracht hat, dass der Feedstock sehr trocken ist und im Vergleich zu 53 vol% bzw. 55 vol% keine ausreichende Plastizität aufgewiesen hat.

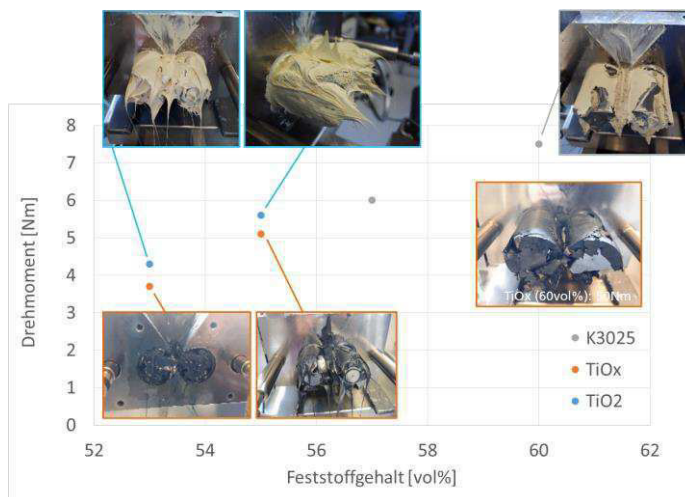


Abbildung 6: Geöffnete Knetkammern für unterschiedliche Feedstocks im plastifizierten Zustand

5.2.3 Feedstockfertigung

Um eine ausreichende Menge Feedstock zu produzieren, wurde die Aufbereitung auf einem Doppelschneckenextruder (Brabender KETSE 20/40) durchgeführt. Zunächst wird in einem beheizten Kneteter ein Premix hergestellt, indem der Binder angeschmolzen und mit dem Pulver vermischt wird. So kann eine gleichmäßige Materialzuführung sichergestellt und Entmischungen durch unterschiedliches Transportverhalten vermieden werden. Damit wird ein gleichmäßiger Druck und gleichmäßiger Materialaustrag erreicht. Der extrudierte Strang weist einen Durchmesser von 3,5 mm auf und wird nach einer Abkühlstrecke über ein rotierendes Schneidmesser auf ein ca. 4 mm langes zylinderförmiges Granulat geschnitten.