
**Einfluss der mechanischen Einzelgranalieneigenschaften
auf das Granulathaufwerk bei Sprüh-Gefrier-Granulaten
aus nanoskaligen Pulvern**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Anikó Nagy

geboren am 08.08.1976 in Mezötúr, Ungarn

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Eberhard Müller, Freiberg
Dr.-Ing. Tassilo Moritz, Dresden

Tag der Verleihung: 02.02.2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe in Dresden.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Hermel, danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation am Fraunhofer IKTS und dem mir gewährten Freiraum.

Herrn Prof. Dr. Ing. habil. C.G. Aneziris danke ich für die Übernahme der Betreuung der Arbeit und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. E. Müller für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. T. Moritz für die vielen wertvollen Hinweise, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die ständige Bereitschaft zur Diskussion sowie für die Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Dr. rer. nat. R. Lenk möchte ich mich für die Unterstützung bei der Arbeit und der immer währenden Hilfsbereitschaft bedanken.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Fraunhofer Institutes für die Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für die Finanzierung des Projektes, in dessen Rahmen die Arbeit angefertigt wurde, danken.

Zuletzt möchte ich Herrn Prof. Schubert und Herrn M. Pohl für die gute Zusammenarbeit und für die vielfältige Kooperation danken.

Freiberg, 02.02.2006

Inhaltsverzeichnis	2
Sonderzeichen, Symbole und Abkürzungen	5
1. Einleitung und Motivation	9
2. Grundlagen und Literaturübersicht	11
2.1 Hochdisperse keramische Pulver	11
2.2 Werkstoff Titandioxid	11
2.2.1 Kristallstruktur	11
2.2.2 Herstellung und Anwendung von Titandioxid	13
2.3 Organische Additivsysteme	14
2.4 Stabilität einer Suspension	15
2.5 Grundlagen des Dispergierens	18
2.6 Granulierungsverfahren	20
2.6.1 Gefriertrocknung	21
2.6.1.1 Einfrieren	22
2.6.1.2 Haupttrocknung	25
2.6.1.3 Nachtrocknung	28
2.6.2 Sprüh-Gefrier-Granulierung	29
2.6.3 Jet-Priller Verfahren	31
2.6.4 Sprühtrocknung	32
2.7 Bindemechanismen zwischen den Primärteilchen im Granulat	33
2.8 Mechanische Einzelgranalien-Eigenschaften	34
2.9 Einfluss der Granulateigenschaften auf das Haufwerk	39
2.9.1 Instanteigenschaften keramischer Materialien	39
2.9.2 Verdichtungseigenschaften keramischer Granulate	41
2.10 Instrumentiertes Pressen	45
3. Experimentelle Untersuchungsmethoden und Versuchsdurchführung	49
3.1 Überblick	49
3.2 Charakterisierung des TiO ₂ Ausgangspulvers	50
3.3 Suspensionsherstellung und Charakterisierung	53
3.4 Granulatherstellung	57
3.5 Granulatcharakterisierung	59

3.5.1	Restfeuchte.....	60
3.5.2	Granaliengrößenverteilung.....	60
3.5.3	Fließfähigkeit.....	61
3.5.4	Morphologie der Granalien.....	61
3.5.5	Bestimmung der Einzelgranalienfestigkeit.....	62
3.5.6	Auswertung der Einzelgranalendaten.....	65
3.5.7	Bestimmung der Granalienporosität und scheinbaren Granaliendichte.....	67
3.5.8	Bestimmung des Benetzungsverhaltens.....	69
3.5.9	Redispergierbarkeit der Granulate.....	70
3.6	Formkörperherstellung und Charakterisierung.....	72
3.6.1	Pressen mittels Handpresse und hydraulischer Presse.....	72
3.6.2	Instrumentierte Pressversuche.....	73
3.6.3	Ausheizen der organischen Zusatzstoffe.....	73
3.6.4	Porositätsmessung.....	73
3.6.5	Bestimmung der Spaltzugfestigkeiten.....	74
3.7	Charakterisierung der Sinterkörper.....	75
3.7.1	Sinterversuche.....	75
3.7.2	Bestimmung der mechanischen Festigkeit.....	76
4.	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	77
4.1	Einfluss des Feststoffgehaltes und der organischen Additive auf die Suspensions- eigenschaften.....	77
4.2	Charakterisierung der Granulateigenschaften.....	79
4.2.1	Schüttdichte, Stampfdichte und Rieselfähigkeit.....	79
4.2.2.	Korngrößenverteilung.....	81
4.2.3	Morphologie der Granalien.....	82
4.2.4	Scheinbare Einzelgranalienporosität.....	85
4.2.5	Befeuchtungsverhalten der Granulate.....	87
4.2.6	Redispergierbarkeit der Granulate.....	90
4.2.7	Auswertung des Bruchverhaltens von Einzelgranalien.....	95
4.2.8	Mechanische Einzelgranalien-Eigenschaften.....	96
4.3	Herstellung und Charakterisierung der Grünkörper.....	99
4.3.1	Dichte.....	99
4.3.2	Instrumentierte Pressversuche zur Beurteilung der Pressfähigkeit.....	102
4.3.3	Charakterisierung der Grünlingsporositäten.....	109

4.3.4	Spaltzugfestigkeit und Gefüge.....	114
4.4	Modellierung des Verdichtungsverhaltens von Granulaten.....	117
4.5	Sinterkörpereigenschaften.....	120
4.5.1	Auswahl der Sinterparameter.....	120
4.5.2	Dichte und Festigkeit.....	121
4.6	Up-scaling der Sprüh-Gefrier-Granulierung mit dem Jet-Priller Verfahren.....	125
4.6.1	Charakterisierung der Jet-Granulate.....	125
4.6.2	Vergleichbarkeitsuntersuchung der Verdichtungseigenschaften.....	129
4.6.3	Redispergierbarkeitsversuche.....	132
5.	Zusammenfassung	134
6.	Literaturverzeichnis	136
	Abbildungsverzeichnis	151
	Tabellenverzeichnis	156

Sonderzeichen, Symbole

a	Kugelradius
a_k	Kontaktfläche
a_R	Partikelradius
A	Oberfläche
A_H	effektive Hamakerkonstante
A_P	Produktbodenfläche
A_V	Verdichtungsarbeit
A_2	Gesamtpressarbeit
A_3	elastische Rückwirkungsarbeit
A_4	Reibungsarbeit
A_5	tatsächliche Verdichtungsarbeit
b_p	Probenbreite
C	Defektgröße
c	Massenkonzentration der Suspension
d	Schichtdicke
d_{Aggl}	Agglomeratgröße
d_G	Granaliendurchmesser
d_p	Primärpartikelgröße
d_{pA}	Primärpartikelabstand
d_R	Rührerdurchmesser
D	Schergeschwindigkeit
D_k	Kapillardurchmesser
D_M	Matrizendurchmesser
D_T	Teilchenabstand
D_p	Presslingsdurchmesser
E_B	Brucharbeit
E_{IV}	Identitätsverlustarbeit
E_{IVS}	spezifische Identitätsverlustarbeit
E_u	Unterstempelarbeit
E_{us}	spezifische Unterstempelarbeit
F_B	Bruchkraft
F_{vdw}	van-der-Waals-Kraft
F_u	Unterstempelkraft
F_1	Oberstempelkraft
F_2	zum Unterstempel übertragene Kraft
F_2/F_1	Kraftdurchgangsquotient
h	Presslingshöhe
h_0	Füllhöhe
H	spezifische Haftkraft in einer Kontaktstelle
H_{bef}	befeuchtete Schütthöhe

H_{Sch}	Schüttungshöhe
H_{krit}	kritische Höhe der Befeuchtung
ΔH	molare Verdampfungswärme
ΔH_s	Sublimationsenergie
k	mittlere Koordinationszahl
k_E	Einstein-Konstante
K_v	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
K_{ges}	Wärmedurchgangszahl vom Heizmedium bis zur Sublimationsoberfläche
K_{AV}	Verdichtungsarbeitskoeffizient
l	Abstand der Partikeloberfläche
l_A	Abstand zwischen den Auflagern bei der Biegebruchfestigkeitsprüfung
LS	Sublimationswärme des Eises
L_{bef}	befeuchtete Schüttungslänge
dm/dt	Sublimationsgeschwindigkeit
m	Probenmasse
m_1	Masse der gesinterten Körper
m_2	Masse der getränkten Körper in Wasser
m_3	Masse der getränkten Körper
m_k	Verdichtungskonstante
m_F	Betrag des Stoffüberganges
m_G	Einzelgranalienmasse
n	Rührerdrehzahl
N_e	Newton- bzw. Leistungskennzahl
Q	Wärmemenge
dQ	verbrauchte Wärmeenergie
P	Rührleistung
P_a	Stoffkonstante
p	Pressdruck
p_u	Unterstempeldruck
p_{St}	Stempeldruck
p_y	Fließdruck
p_j	Brechpunkt
p_0	Dampfdruck von Eis an der Sublimationsfront
p_{DU}	Dampfdruck im Heißgas
p_{Dgl}	Dampfdruck in der Grenzschicht
p_1, p_2	Dampfdruck
p_c	Wasserdampfpartialdruck in der Trocknungskammer
p_{Gesamt}	Partialdampfdruck des Gesamtsystems
p_{Eis}	Partialdampfdruck von Eis
p_{Luft}	Partialdampfdruck von Luft
p_z	Zentralachsenpressdruck
Δp	Druckdifferenz

$p_{k\text{Bef}}$	Befeuchtungs-Kapillardruck
$p_{k\text{Ent}}$	Entfeuchtungs-Kapillardruck
r	Presskörperradius
r_G	Anfangsradius der Granalie
R_e	Reynolds-Zahl
R_p	Produktwiderstand
R_s	Stopfenwiderstand des Produktes
s	Stempelweg
s_V	Verdichtungsweg
s_{Verf}	Verformung der Granalie bis zum Bruch
s_{BP}	Weg bis zum Brikettierpunkt
s_B	Weg bis zum Bruchpunkt
s_{IV}	Weg bis zum Identitätsverlustpunkt
S_G	Steifigkeit
t	Benetzungszeit
t_{HT}	Trockenzeit für die Haupttrocknung
t_{krit}	kritische Zeit der Befeuchtung
T_1, T_2	Temperatur
T_p	Produkttemperatur
T_s	Stellplattentemperatur
T_u	Heißtemperatur
T_{Gut}	Guttemperatur
U_{vdw}	van-der-Waals-Wechselwirkungspotential
V_p	Penetrometervolumen
V_0	Anfangsfüllvolumen des Quecksilbers
V_h	Hohlraumsvolumen
V_{fest}	Feststoffvolumen
V_{liquid}	Flüssigkeitsvolumen
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_G	Granulatvolumen
$V_{1\mu\text{m}}$	Penetrationsvolumen an Quecksilber
α	Wärmeübergangskoeffizient
α_{Keil}	Schüttungswinkel
β	Stoffübergangskoeffizient
χ_w	Wasseranteil
δ_{eff}	effektiven Randwinkel
ε	Granalienporosität
ε_B	Bruchverformung
$\varepsilon_{\text{krit}}$	kritische Grenze der Schüttungsporosität
ε_{RD}	relative Deformationsarbeit

ε_{Sch}	Schüttungsporosität
ε_{th}	theoretische Porosität
ϕ	Feststoffgehalt
ϕ_{max}	Feststoffgehalt der maximalen Packungsdichte
Γ	spezifische Oberflächenenergie zwischen den Primärpartikeln
γ	Oberflächenspannung
Γ_{C}	Bruchflächen-Energie
η	dynamische Viskosität
$\eta_{\text{Flüssig}}$	Viskosität der reinen Dispergierflüssigkeit
η_{P}	Reibung der Pulverpartikel untereinander
η_{RAD}	Radialspannungskoeffizienten
η_{Susp}	Suspensionsviskosität
λ_{g}	Wärmeleitungszahl im gefrorenen Produkt
λ_{tr}	Wärmezufuhr im getrockneten Produkt
μ_{w}	Wandreibungskoeffizient
θ	Randwinkel
ρ	Gründichte
ρ^*	Granaliendichte nach Agniel
ρ_{G}	Granaliendichte
ρ_{g}	Dichte des gefrorenen Produktes
ρ_{L}	Flüssigkeitsdichte
ρ_{m}	Dichte des Rührmediums
ρ_{P}	Pressdichte
ρ_{S}	Feststoffdichte
ρ_{Sch}	Schüttdichte
ρ_{SD}	Sinterdichte
σ_{B}	Einzelgranalienfestigkeit
σ_{BF}	Biegebruchfestigkeit
σ_{D}	Druckspannung
σ_{RAD}	Radialspannung
σ_{SP}	Spaltzugfestigkeit
σ_{YB}	Druckfließspannung am Granalienbruch
τ	Scherspannung
Ω	Volumenanteil des Feststoffes

1. Einleitung und Motivation

Die Pulvertechnologie ist Ausgangspunkt für viele Bereiche der industriellen Fertigung von Halbzeugen als auch fertigen Produkten. Sie stellt somit eine Schlüsselrolle im Produktionsprozess dar. Da die Reduzierung der Primärpartikelgröße der Materialien vom Mikro- zum Nanobereich eine Vielzahl neuer Anwendungsfelder und Märkte eröffnet, wird für die Nanomaterialien ein vielversprechendes Wachstumspotential vorausgesagt. Dies liegt beispielsweise im hohen Adoptionsvolumen und der hohen chemischen Reaktionsbereitschaft begründet. Diese Eigenschaften sind u.a. zur Erzeugung von Farben, Coatings und Hochleistungskeramiken ausschlaggebende Faktoren für den Einsatz von Nanomaterialien. Im Bereich der Mikroelektronik, des Automobilbaus, der Pharmazie und Medizin finden diese nanobasierten Materialien eine breite Anwendung.

Die hohe spezifische Oberfläche von Nanopulvern begründet auch die hohe Sinteraktivität und ermöglicht eine Herabsetzung der Sintertemperatur bei der Herstellung von technischen Keramiken. Um ihre vielfältige Funktion erfüllen zu können, müssen jedoch die Verarbeitungsart und -weise der Nanomaterialien je nach Anwendung maßgeschneidert angepasst werden.

Die Beherrschung der Handhabung von pulverförmigen Ausgangsstoffen ist eng mit stofflichen Eigenschaften als auch prozesstechnischen Randbedingungen verbunden. Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße und ihrer hohen spezifischen Oberfläche liegen die Partikel im agglomerierten Zustand vor und besitzen eine eingeschränkte Fließfähigkeit. Bedingt durch diese verfahrenstechnische Barriere werden sowohl die Transport- und Lagerprozesse als auch die Formgebung, mit dem dominierenden Trockenpressen in der keramischen Technologie, erschwert. Zusätzlich steigt mit der zunehmenden Partikelgröße die Wahrscheinlichkeit zur Defektentstehung infolge von Packungsinhomogenitäten an. Um die Nanopulver handhaben und weiterverarbeiten zu können, müssen sie in Granulate überführt werden. Eine Möglichkeit, sehr weiche, sphärische Granalien zu erzeugen, bietet die Sprüh-Gefrier-Granulierung. Für eine umfassende Beurteilung der Sprüh-Gefrier-Granulate wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Granulierung mittels konventioneller Sprühtrocknung der zusammensetzungsgleichen Suspensionen der Ausgangspulver zum Vergleich durchgeführt.

Erwünscht sind zum Einen eine Verbesserung der Rieselfähigkeit der Granulate gegenüber von Nanomaterialien durch verschiedene Granulierungsverfahren und zum Anderen eine Anpassung der Eigenschaften der Granulate für das Pressen und für die Bauteileigenschaften mit Hilfe von organischen Additiven. Die durch die verschiedenen Granulierungsverfahren erreichbaren unterschiedlichen Granulatqualitäten können jedoch gleichzeitig als maßgebliche Quelle für Gefügefehler verantwortlich sein. Da die Granulate Zwischenprodukte darstellen, sollten sie in den nachfolgenden Produktionsstufen durch Auflösen, Aufschmelzen oder beim Trockenpressen durch Zerdrücken ihre Identität vollständig verlieren. Eine unzureichende Granulatzerstörung lässt im Bauteilgefüge jedoch Inhomogenitäten zu-

rück, die im späteren Sinterprozess nicht mehr korrigiert werden können. Dadurch spielen beim Pressen die verschiedenen mechanischen Einzelgranalieneigenschaften sowie ihre Reibungsverhältnisse durch Granulierungsprozesse und organische Additive für ein fehlerfreies Gefüge eine entscheidende Rolle. Vor allem im Bereich der Herstellung von Keramischen Werkstoffen durch Trockenpresstechnologien sind die Auswahl und die Beherrschung der Granulierungsprozesse maßgebend für die späteren Bauteileigenschaften.

Bei der Granulatherstellung und der Qualitätsbeurteilung wurde festgestellt, dass die herkömmlichen Messgrößen zur Beurteilung des Deformations- und Bruchverhaltens von Granulaten, bei Transport und Verdichtung, nicht ausreichen. Es wurden daher die Einzelgranalienfestigkeit sowie zusätzliche Einzelgranalien-Parameter mit den Haufwerks-, Presslings- sowie Sinterkörpereigenschaften verglichen, um die Auswirkungen der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften auf die Werkstoffqualität nachzuweisen. Die bei den Sprühgranulaten bereits näher untersuchten Zusammenhänge zwischen den Einzelgranalien-Eigenschaften und dem Granulathaufwerk wurden bisher bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten noch nicht untersucht. Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, diese Eigenschaftskorrelationen für eine optimale technologische Verarbeitung von Sprüh-Gefrier-Granulaten zu bestimmen.

Im Fall der Anwendungen, wo eine nasse Weiterverarbeitung der hochdispersen Pulver mit der Rücküberführung in ein Dispergiermittel vorgesehen ist, bekommen die Instanteigenschaften der Granulate eine große prozesstechnische Bedeutung. Sehr feine Pulver lassen sich vor ihrem Gebrauch oder zur weiteren Verarbeitung in Flüssigkeiten nur schlecht benetzen und dispergieren, so dass eine gezielte Granulierung der Pulver nötig ist, um die Benetzbarkeit und Dispergierbarkeit der Nanopulver zu verbessern. Die Nano-Instantprodukte gewinnen dadurch, neben dem Lebensmittelbereich, eine immer größere Bedeutung in der keramischen Technologie.

Ein wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist daher die Aufklärung der mechanischen Einzelgranalieneigenschaften in Abhängigkeit von organischen Additiven und Granulierungsprozessen und deren gezielte Variation, so dass für die Granulate eine vollständige Verpressbarkeit oder Redispergierbarkeit sichergestellt werden kann.

Mit Blick auf eine mögliche Nutzung des Sprüh-Gefrier-Granulierungsverfahrens sollte die Möglichkeit einer Übertragbarkeit des Verfahrens vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Up-scaling durch Jet-Priller-Versuche durchgeführt.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur „Handhabung hochdisperser Pulver“ durchgeführt. Insbesondere die Einbeziehung dieses Projektes in das Projekthaus „Nanomaterialien“ der Fa. Degussa hat für die industrielle Verwertung der Ergebnisse beigetragen.

2. Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Hochdisperse keramische Pulver

Die Erzeugung von hochdispersen keramischen Pulvern erfordert neben den konventionellen Herstellungsverfahren auch neue Technologien. Auf dem Markt existieren mittlerweile zahlreiche Methoden, wie z.B. Gasphasen- und Plasmaverfahren, Laserablation, Pyrolyseverfahren, nasse Herstellungsmethoden und Sol-Gel-Verfahren [Gra_00, Mor_02/b, Mül_02]. Auf Basis hochdisperser keramischer Pulver können mit geeigneten Verarbeitungstechnologien neue nanostrukturierte Werkstoffe mit charakteristischen Eigenschaften erzeugt werden. Solche neuartigen Eigenschaften der Materialien bekommen neben den bekannten Festkörpereigenschaften auf mechanischen, optischen, elektrischen, magnetischen, thermischen, chemischen und biologischen Gebieten immer größere Bedeutung [Ano_02, Mor_02/b, Jan_03]. Auf diesen Gebieten stellen Rittner [Ritt_02], Anonym [Ano_02] und Reh [Reh_03] durch Marktanalysen eine wachsende Tendenz der Verwendung von nanoskaligen Materialien zwischen 1996-2001 fest, wobei eine weitere Steigerung zu erwarten ist. Von einer Vielzahl von Aktivitäten in der Nanotechnologie berichtet auch Kerbe [Ker_01].

Darüber hinaus bietet diese breite Eigenschaftspalette eine Vielzahl von Vorteilen und Besonderheiten des Nanopulvers bei der Anwendung von Hochleistungskeramiken. Der Einsatz dieser Materialien erlaubt ein höheres Qualitätsniveau mit verbesserten mechanischen, tribologischen, strukturellen, optischen und oberflächenchemischen Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen keramischen Produkten, jedoch die Eigenschaftscharakterisierung ist noch unvollständig [Roc_99]. Die hohe Oberflächenenergie und die hohe Sinteraktivität kann durch die geringe Teilchengröße und das hohe Oberflächen-Volumen Verhältnis begründet werden. Grabis [Gra_00] beschreibt diesen Effekt im Fall von TiN, wobei durch Einsatz von Nanopulver eine Herabsetzung der Sintertertemperatur von 2000 °C auf 1000-1300°C ermöglicht wird. Schmidt et al. [Sch_04] bestätigt dieses Phänomen und erwähnt weitere positive Potentiale der Nanopulver TiO₂, Al₂O₃, SiC und ZrO₂.

2.2 Werkstoff Titandioxid

2.2.1 Kristallstruktur

Das TiO₂ Pulver weist im ungereinigten Zustand oft dunkle Verfärbungen auf. Nach den Reinigungsprozessen entsteht ein weißes, reines Material, das seine Farbe infolge der Wärmebehandlung von gelb bis orange noch ändert. Bei geringer Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung durch die Reduktion bei höheren Temperaturen infolge der Neigung zur Sauerstoffabgabe des TiO₂ kommt es zur Ausbildung von n-Typ Halbleitung, wobei das Oxid eine blaue Farbe annimmt [Witt_96]. In der Natur existiert TiO₂ in drei verschiedenen Kristallstrukturen als Rutil, Anatas und Brookit, wobei Rutil am häufigsten, Brookit hingegen relativ selten vorkommt. Neben diesen drei Modifikationen exis-

tiert eine weitere Titandioxidstruktur, das TiO_2 -II, welche unter Hochdruckbedingungen vorkommt [Sim_67]. Die Kristallstruktur von Rutil und Anatas ist in Abbildung 2.1a und 2.1b dargestellt [Kla_99]. Rutil entsteht schon bei Raumtemperatur durch die Umwandlung aus dem metastabilen Anatas [Sha_65]. Bei höheren Temperaturen, besonders oberhalb $700\text{ }^\circ\text{C}$ beschleunigt sich der Prozess, wobei die Feinheit des Pulvers, die Kristallinität, die Atmosphäre, der Sauerstoffpartialdruck, sowie die Reinheit des Materials und die organischen Zusätze die Umwandlungsgeschwindigkeit und Temperatur beeinflussen [Sha_65, Dee_91, Deg_00]. Dies bestätigen auch die TEM-Analysen der Transformation von Anatas zu Rutil von Gouma et al. [Gou_01]. Die dritte Modifikation Brookit ist metastabil und geht ebenfalls oberhalb 700°C ins Rutil über [Sha_65]. Bei allen drei Modifikationen ergeben sich TiO_6 -Oktaeder, die jedoch unterschiedlich miteinander verknüpft sind. Bei der Rutil-Modifikation hat jedes Oktaeder zwei gegenüberliegende gemeinsame Kanten mit anderen Oktaedern. Bei der Anatas-Modifikation sind es vier und bei der Brookit-Modifikation drei gemeinsame Kanten mit anderen Oktaedern. Entsprechend den PAULINGschen Regeln ist Rutil als stabilste Modifikation zu erwarten [Witt_96].

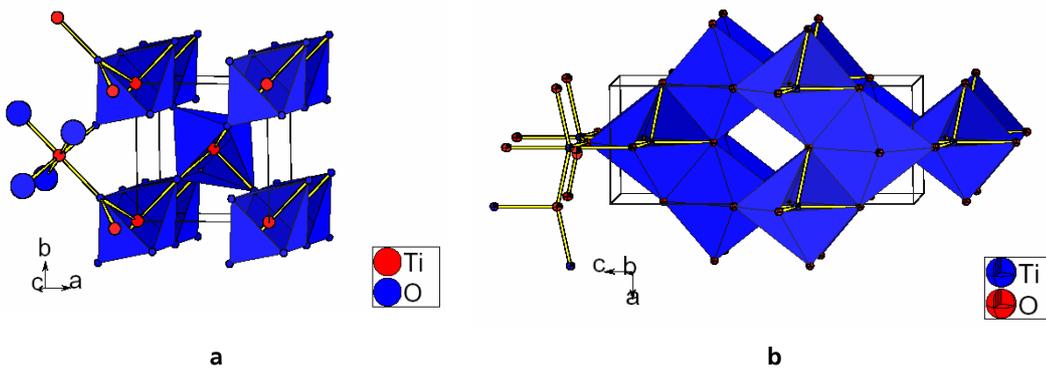


Abb. 2.1 Modifikationen von TiO_2 a. Rutil, b. Anatas [Kla_99]

Das binäre System Ti-TiO_2 mit den Phasenbeziehungen der Modifikationen Anatas-Rutil zeigt Abbildung 2.2 [Lev_64], wobei die Stabilität von Anatas und Rutil vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Der Schmelzpunkt von TiO_2 liegt bei ca. $1870\text{ }^\circ\text{C}$.

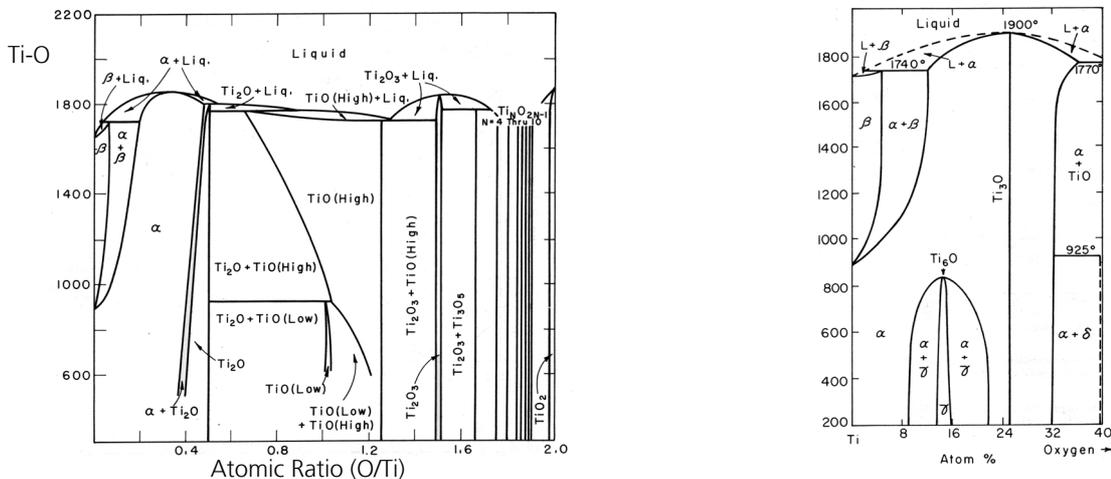


Abb. 2.2 Phasendiagramm des binären Systems Ti-TiO_2 [Lev_64]

2.2.2 Herstellung und Anwendung von Titandioxid

Die industrielle Herstellung von TiO_2 erfolgt hauptsächlich nach dem Sulfat- sowie dem Chlorid-Prozess [Fal_92]. Jedoch lässt sich mit diesen Methoden keine nanoskalige Pulvergröße erzeugen. Die Sol-Gel Technik stellt eine Herstellungsmethode dar, die auf kolloidalen Suspensionen basiert. Als moderne Verfahrensweise hat die Hydrothermalsynthese, mit der reproduzierbare Partikelgrößen im Nanobereich und Morphologien erreicht werden, an Bedeutung gewonnen [Witt_96]. Das Verfahren besitzt den Vorteil, dass hier die Kalzinierung und die nachfolgende Zerkleinerung wie bei den Sulfat-, Chlorid- und Sol-Gel-Prozessen entfallen. Andere Titandioxidsyntheseverfahren stellen Ogihara et al. [Ogi_89] und Jean et al. [Jea_88] dar, um das Pulver im Industriemaßstab mit kontrollierten Eigenschaften herzustellen. Jean et al. [Jea_88] beschreibt das Problem der Agglomeration von entstehenden sinteraktiven TiO_2 -Pulvern und entwickelt eine Methode zur sterischen Stabilisierung durch Hydroxypropylcellulose, um diesen Effekt zu vermeiden. Hahn et al. [Hah_90] entwickelt einen Prozess, der mit der Verdampfung und Kondensierung von Titan-Metall in der Heliumatmosphäre sowie mit anschließendem Sauerstoffkontakt zur Oxidation des Titans und somit zu TiO_2 führt. Um keramische Oxide mit den geforderten Eigenschaften herzustellen, schlägt Moon et al. [Moo_95] den Einsatz der Mikrowellenstrahlung bei der Herstellung vor. Eine sehr geeignete Methode zur Herstellung von nanoskaligem TiO_2 -Pulver kommt von der Firma Degussa [Deg_41], welche in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben wird. Das vielfältige Eigenschaftsspektrum von TiO_2 bietet zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Im Jahr 1998 wurden mehr als 3,55 Mio. Tonnen Material weltweit verbraucht. Das Hauptgebiet liegt in der Verwendung als Weißpigment. Infolge seiner hohen Brechzahl (Anatas: 2,49-2,55; Rutil: 2,61-2,9) besitzt TiO_2 das höchste Aufhell- und Deckvermögen aller handelsüblichen Weißpigmente [Deg_00], wodurch es sich im Kosmetikbereich nahezu in jedem Produkt befindet. Als Bestandteil von Druckfarben, Dispersionsfarben, Lacken sowie als Farbgrundlage wird es in der chemischen Industrie häufig eingesetzt [Smi_86]. Als Ausgangspulver dient TiO_2 bei der Trübung von Emails, zur Aufhellung von Farbtönen und unter anderem als Zusatz von Glasuren und Gläsern, um einen höheren Glanz der Produkte zu erreichen [Witt_96]. Im medizinischen Bereich wird mit UV-Licht bestrahltes TiO_2 als antibakterielles Material verwendet [Foc_95]. In Form von Funktionsschichten dient das Material als Katalysatorträger [Mor_03] oder selbst in reiner Form als Katalysator z.B bei der photolytischen Zersetzung von Wasser durch Sonnenlicht [Witt_96].

Infolge seiner hohen Dielektrizitätskonstante und seines hohen elektrischen Widerstandes hat das TiO_2 in der Elektroindustrie eine große Bedeutung als Ausgangsmaterial für Kondensatoren und andere elektronische Bauelemente, wobei hier die Kombination mit Fremdionen die funktionellen Eigenschaften hervorrufen [Deg_00]. Das Material dient u.a. zur Herstellung von Titanaten. Ein oft angeführtes Beispiel sind Bariumtitanat- und PZT-Keramiken, die aufgrund ihrer ferroelektrischen Eigenschaften als piezoelektrische Materialien Anwendung finden [Gau_00, Pit_05].

2.3 Organische Additivsysteme

Um die spezifische Formgebung des keramischen Pulvers zu ermöglichen und das Eigenschaftsspektrum des Endproduktes zu sichern, werden in den keramischen Prozessen organische Additive verwendet. Da das Trockenpressverfahren keramische Granulate erfordert, werden die Additive vor dem Versprühen durch einen nassen Mischprozess zur keramischen Suspension zugegeben. Vor dem Sinterprozess müssen sie durch die Entbinderung jedoch rückstandsfrei ausgebrannt werden. Die Art und Menge der Additive wird den gestellten Anforderungen der Granulate für einen günstigen Prozessablauf angepasst. Für die Erzeugung und Stabilisierung von Suspensionen aus nanoskaligen Pulver bietet Schüller et al. [Sch_02] ein Herstellungsschema an.

Zur Herstellung von Granulaten werden organische Additive zugesetzt, die sich nach ihrer Funktion in verschiedene Gruppen unterteilen lassen [Roo_91]:

- Verflüssiger (Dispergier-, Netzmittel)
- Binder
- Weichmacher
- Presshilfs- und Gleitmittel
- Entschäumer

Verflüssiger unterstützen das Deagglomerieren und Stabilisieren die keramischen Partikel in der Suspension mit der Reduzierung der Sedimentation. Sie dienen zum Einstellen einer möglichst niedrigen Viskosität, um die Versprühbarkeit der Suspension bei dem Granulierungsprozess zu gewährleisten. Eine zu hohe Viskosität würde eine große Tropfenbildung beim Granulieren verursachen. Gleichzeitig sollen sie das Erreichen einer möglichst hohen Feststoffkonzentration für eine hohe Granaliendichte ermöglichen [Roo_91].

Durch den alleinigen Zusatz verflüssigender Additive lassen sich zwar pressfähige Granulate erzeugen, jedoch ist die Dichte des Presslings zu gering. Die schwachen Bindungskräfte verursachen niedrigere Einzelgranalienfestigkeiten und sind für die geringere Stabilität der Granalien verantwortlich. Aus diesem Grund sollen Bindersysteme zugesetzt werden, um den Staubanteil des Granulates zu minimieren und die mechanischen Eigenschaften des Presslings zu optimieren. Die Binder sollen bei den nachfolgenden Verfahrensschritten wie Pressen und Grünkörperbearbeitung den Zusammenhalt der Primärteilchen und die Homogenität der Granalien gewährleisten [Bar_00, Fis_00]. Dieser Hilfsstoff ermöglicht eine ausreichende Einzelgranalienfestigkeit während des Transports und der Lagerung und verbessert ebenfalls auf diese Weise die Rieselfähigkeit des Granulates. Oft führt er jedoch zur Steigerung der Suspensionsviskosität [Sch_98]. Ein Binderzusatz kann auch zu festen Brücken zwischen den Pulverteilchen bei der Trocknung führen, was eine vollständige Redispergierung negativ beeinflussen kann [Maz_93]. Ebenso wird in starkem Maße die Porosität der Granulate damit beeinflusst [Dit_01]. Die beschränkte Verformbarkeit der Granalien durch eine feste Binderwirkung kann mit Weichmacher

jedoch kompensiert werden [Sch_98]. Um Lufteinschlüsse in der Suspension zu verhindern, wird Entschäumer eingesetzt [Zsc_01]. Weitere Additivsysteme, wie Presshilfs- und Gleitmittel dienen zum Erreichen eines optimalen Formgebungsverhaltens der Granulate durch die Gleitung der Feststoffteilchen gegeneinander und gegenüber der Matrizenwand. Dies führt zu der Reduzierung der inneren und äußeren Reibung bei gleichzeitiger Minimierung der Ausstoßkraft [Kle_96, Him_01, Kle_02]. Der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Verarbeitungseigenschaften von Suspensionen kann mit Hilfe der Rheologie beschrieben und gezielt eingestellt werden [Bös_96, Kle_01].

Neben dieser Vielfalt von Anforderungen soll mit dem Organikanteil ein Optimum zwischen der Einzelgranalienfestigkeit, Verpressbarkeit und Redispergierbarkeit erreicht werden [Mor_02, Mor_02/b, Mor_04]. Die erforderliche Organikart und -menge lässt sich dabei nach den Oberflächenladungseigenschaften des entsprechenden Pulvers in Abhängigkeit vom pH-Wert einstellen, die über die Zeta-potentialanalyse optimiert werden kann [Bös_96, Gre_99]. Dabei können die elektrostatischen und die elektrosterischen Wechselwirkungen von anziehenden und abstoßenden Kräften verändert werden. Schulz et al. [Sch_82/a] bietet eine Palette von Organik und deren Einfluss auf die Bildung von Poren im Sprühgranulat an. Ähnlich findet Bertrand et al. [Ber_03] eine Korrelation zwischen den Suspensions-eigenschaften und den Granulat-Charakteristika. Verschiedene Zusatzstoffe und ihre Auswirkungen auf die Granulat-, Grün-, und Sinterkörpereigenschaften stellen Riedel et al. [Rie_96, Rie_96/a] und Schubert [Sch_98] vor.

2.4 Stabilität einer Suspension

Bei der Herstellung einer Suspension steht die Stabilität im Vordergrund. Unter Stabilität ist hier gemeint, dass keine Entmischung von Feststoff- und Liquidphase in Form von Koagulation und/oder Sedimentation auftritt [Int_00]. Erfolgt diese Verteilung homogen, kann die Suspension in makroskopischer Sicht als Kontinuumssystem zwischen den beiden Grenzfällen Feststoff und Flüssigkeit betrachtet werden. So entsteht das Verhalten einer Suspension zwischen viskosem Verhalten eines Liquids und plastisch-elastischem Verhalten eines Feststoffs in Abhängigkeit vom Feststoffvolumen.

$$\phi = \frac{V_{fest}}{V_{liquid} + V_{fest}} \quad (2.1)$$

Je mehr Feststoffpartikel im System zugegeben werden, desto höher ist ihr Einfluss auf das Strömungsprofil des Liquids. Im Fall eines sehr niedrigen Feststoffgehalts, bei dem die Teilchen keine Wechselwirkungen untereinander haben, steigt die Viskosität linear mit der Feststoffbeladung [Gau_00]. Solche Fest-Flüssig-Systeme werden als dünne Suspensionen bezeichnet.

Der Einfluss von Feststoffgehalt und Teilcheneigenschaften auf die Viskosität solcher Suspension beschreibt u.a. Gauckler [Int_00, Gau_00]. Hierbei stehen $\eta_{\text{Susp.}}$ und $\eta_{\text{Flüssig}}$ für die Suspensionsviskosität und die Viskosität der reinen Dispergiertflüssigkeit, k_E für die Einstein-Konstante und ϕ für den Feststoffgehalt.

$$\eta_{\text{Susp.}} = \eta_{\text{Flüssig}} \cdot (1 + k_E \cdot \phi) \quad (2.2)$$

Mit der Erhöhung der Feststoffbeladung steigt der Widerstand durch die Mehrteilcheneffekte in einer Deformation überlinear, da die Feststoffpartikel die Fließbewegung immer mehr stören. Dazu kommen noch in der Suspension die interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, wie die anziehenden und abstoßenden Kräfte, die die Stabilität einer Suspension dominierend beeinflussen. Solche anziehende Kräfte, wie die Van-der-Waals-Wechselwirkung, können zur Bildung von Flocken bzw. Flockennetzwerken führen [Int_00, Zsh_01]. Die Van-der-Waals-Kräfte ergeben sich aufgrund der elektrischen Dipolmomente von Atomen und Molekülen. Diese Kräfte existieren permanent, wenn beispielsweise zwischen den Partikeln die Atome und Moleküle aufeinander wirken. Näherungsweise gilt für die Van-der-Waals-Kraft F_{vdW} zwischen zwei gleichgroßen Kugeln mit Radius a , der effektiven Hamakerkonstante A_H und dem Teilchenabstand D_T die folgende Beziehung [Rum_62, Isr_92]:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_H \cdot a}{12 \cdot D_T^2} \quad (2.3)$$

Zwischen zwei Partikeln mit einem bestimmten Radius kann das van-der-Waals-Wechselwirkungspotential aus der stoffspezifischen Hamakerkonstante ermittelt werden [Isr_92, Hui_94, Anl_01].

$$U_{\text{vdW}} = -\frac{A_H \cdot a}{12 \cdot D_T} \quad (2.4)$$

Die Deformation solcher Systeme verlangt einen erhöhten Kraftaufwand (höhere Schubspannung). Mit dem Feststoffvolumengehalt steigt die Anzahl der Partikel im System und damit eine erhöhte Wahrscheinlichkeit von Kollisionen. Für ein monodisperses System kann der Abstand der Partikeloberfläche l in Abhängigkeit des Feststoffvolumengehaltes und der Partikelgröße d_p berechnet werden [Int_00].

$$l = \left[\left(\frac{\pi}{6 \cdot \phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \cdot d_p \quad (2.5)$$

So kann sich im Fall feinerer Ausgangspulver die Viskosität einer Suspension bei vergleichbaren Bedingungen überlinear erhöhen. Die empirische Berechnung der Viskosität kann durch die Eilers-Beziehung mit Hilfe der Einstein-Konstante k_E ermittelt werden [Int_00, Gau_00].

$$\eta_{Susp.} = \eta_{Flüssig} \cdot \left(1 + \frac{k_E \cdot \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}} \right)^2 \quad (2.6)$$

Aus der Gleichung kann abgeleitet werden, dass die Feststoffkonzentration ϕ_{max} die maximale Packungsdichte darstellt und für die verschiedenen Größen der Viskosität verantwortlich ist. Die Packungsdichte einer Schüttung ist sowohl von der Breite der Partikelgrößenverteilung bei gleicher mittlerer Partikelgröße, als auch von der Form der Partikel beeinflusst. Da die kleineren Teilchen den Raum zwischen den großen Teilchen ausfüllen können, steigt bei einer breiten Teilchengrößenverteilung der Wert für ϕ_{max} . Die Folge ist bei konstantem Feststoffgehalt die Abnahme der Viskosität, unter der Voraussetzung, dass der maximal erreichbare Feststoffgehalt höher liegt. Bei hoher Feststoffbeladung ergibt sich durch bi- oder trimodale Teilchengrößenverteilung eine niedrigere Viskosität. Ändern die Teilchen ihre Kugelgestalt hin zu einer asymmetrischen Form, nimmt der Wert ϕ_{max} gleichzeitig ab [Gau_00].

Im Ruhezustand kann zwischen den Partikeln nur eine so genannte thermische Brownsche Bewegung stattfinden, ohne dass sie eine relative Richtung aufweisen (a). Wenn sich die Bewegungen überlagern, kommt es zu Kollisionen der Teilchen (b), wobei sie zwischen den Nachbarschichten ihren originalen Platz vertauschen und sich in anderen Schichten einordnen können. Dieses Modell stellt Abbildung 2.3 dar. Es kommt aufgrund der Kollisionen der Partikel zu einem Nicht-Newtonschen Verhalten [Gau_00]. Die Intensitätserhöhung dieser Querbewegung führt zu einer Steigerung der Viskosität. Der Fall einer erhöhten Relativgeschwindigkeit zwischen den Partikeln (c) verursacht nicht nur eine Minimierung der Eindringtiefe, sondern vermindert den Impulsaustausch der Partikel, was eine geringere Viskosität zur Folge hat [Int_00].

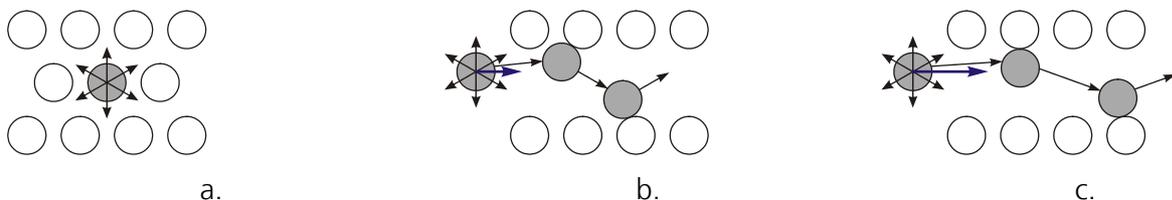


Abb. 2.3 Schematische Darstellung zum Kollisionsverhalten von Partikeln [Int_00]

Aus technologisch relevanten Gesichtspunkten ist es notwendig, bei jeder hergestellten Charge eine Stabilität der Suspension zu gewährleisten. Für die Sedimentation sind Feldkräfte wie die Gravitation

verantwortlich. Die Sedimentationsneigung bzw. -geschwindigkeit kann durch viele Parameter beeinflusst werden. Solche Parameter, wie z.B. hohe Dichteunterschiede, kleine Partikelgrößen, hohe Feststoffvolumengehalte, hohe Dispersionsmittelviskositäten und die thermische Brownsche Bewegung der Partikel, behindern den Sedimentationsvorgang [Dör_94, Int_00]. Bei einem Dichteunterschied zwischen Feststoff und Fluid kommt es durch Sedimentation zur Bildung eines feststofffreien Überstandes und eines Sedimentes mit maximaler Packungsdichte [Ree_88, Hui_94, Hes_99, Int_00]. Die van-der-Waalsschen Anziehungskräfte zwischen den Partikeln verursachen unerwünschte Agglomerationen, die die Sedimentation durch die entstandenen großen Flocken beschleunigen. Im Fall einer durchgehenden Gelbildung der Agglomerate entsteht jedoch ein stabiles System. Ebenfalls führen die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln zu einem Stabilisierungseffekt. Besonders interessant bei nanoskaligem Pulver sind die elektrostatischen Haftkräfte, die besonders bei nicht leitfähigen Materialien zu unerwünschten Haftkräften führen und bei sehr geringen Partikelgrößen im Vergleich zu den van-der-Waals Kräften um eine Größenordnung kleiner sind. Bei kleinen Partikelgrößen treten zudem Agglomerationsprobleme aufgrund oberflächlich absorbierten Wassers auf, was zu einer Ausbildung entsprechender Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln führt.

Zur Einstellung der gewünschten Stabilität bei gleichzeitiger Gewährleistung einer ausreichend niedrigen Viskosität können die Suspensionen elektrostatisch, elektrosterisch oder sterisch durch Einstellung des pH-Wertes, Zugabe organischer Dispergierhilfsmittel, Polyelektrolyte oder Polymere stabilisiert werden [Roo_91, Hui_94]. Elektrostatische Abstoßungskräfte entstehen, wenn Partikel eine Oberflächenladung tragen. Auf der Oberfläche entstandene elektrische Doppelschichten überlappen einander und führen zu einem Abstoßungseffekt, der die Agglomeration der Partikeln verhindert. Eine Bestimmung des elektrostatischen Abstoßungseffekts ist mittels Zetapotentialmessungen möglich. Dies stellen Böse [Bös_96] und Greenwood et al. [Gre_99] in Abhängigkeit von verschiedenen Dispergatoren und Bindern bei ZrO_2 - und TiO_2 -Keramiken dar. Eine Stabilisierung durch sterische Effekte resultiert aus der Wechselwirkung von Polymerketten. Ihre Wirkung auf die Partikelagglomeration und Grünkörpereigenschaften stellt Kerbe [Ker_01] dar. Die funktionellen Gruppen fungieren als Abstandhalter zwischen den Partikeln, die zu einer gleichmäßigen Verteilung der feinen Partikel in der Suspension führt [Int_00]. Infolge der nicht gleichartig geladenen funktionellen Gruppen der Additivsysteme lassen sich die Anziehungs- und Abstoßungseffekte für die Agglomerationsneigung kontrolliert einsetzen [Zsc_01].

2.5 Grundlagen des Dispergierens

Dem Dispergieren ist neben der chemischen Stabilisierung der Teilchen, in Zusammenhang mit der Deagglomeration von keramischen Pulvern eine große Bedeutung beizumessen. Die Deagglomeration und die Destabilisierung kann durch Mahlen, Rühren oder Ultraschall Behandlung erfolgen [Roo_91].

Untersuchungen zum Dispergierverhalten nanoskaliger Materialien durch Ultraschall-Einwirkung stellen Pohl [Poh_03] und Hoge Kamp et al. [Hog_04] dar.

Auf dem Gebiet der flüssig/flüssig Rührtechnik gibt es zahlreiche Forschungsarbeiten, die die Wirkung von Rührprozessen auf die disperse Phase sowie die Strömungsverhältnisse im Rührbehälter analysieren. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit den Einflüssen verschiedener Rührertypen auf zweiphasige Dispersionen. Henzler et al. [Hen_96] führten Modelluntersuchungen zur Partikelbeanspruchung in Reaktoren unter Verwendung verschiedener Rührertypen, wie Scheiben-, Propeller-, Schrägblatt- und Ankerrührer durch. Eine Formulierung der Beziehung zwischen Geometrie und Beanspruchung durch Rührorgane konnte exakt festgestellt werden. Als Maß für die Beanspruchung wurden vor allem Tropfengrößen gemessen.

Ähnliche Zusammenhänge leitete Judat [Jud_75] zwischen Dispergierung durch Rührerleistung und Tropfendurchmesser in Dispersionen ab, wobei Scheiben-, Propeller- und Schrägblattrührer als Rührorgane zum Einsatz gekommen sind. Nach der Beurteilung der Dispergiererergebnisse wurden die Scheiben- und Propellerrührer als sehr gut, der Schrägblattrührer als ungeeignet eingestuft.

Spuhl [Spu_98] betrachtete bei konstantem Leistungseintrag den Einfluss des Rührwerkes auf eine Dispersion. Die verwendeten Scheiben-, Schrägblatt- und Propellerrührer sowie der Einfluss des Verhältnisses zwischen Rührer- und Behälterdurchmesser wurden bezüglich der erzeugten Tropfengröße untersucht.

In der Rührtechnik kommen die unterschiedlichsten Rührwerke zum Einsatz, die aus Rührbehälter und Rührorgan bestehen. Der erzeugten Hauptströmung ist eine von der Rührerart abhängige Sekundärströmung überlagert. Nach der Richtung der Sekundärströmung lassen sich die Rührer in zwei Typen als Axial- und Radialrührer einteilen. Die Abbildungen 2.4 und 2.5 zeigen schematisch das Strömungsprofil der möglichen Sekundärströmungen.

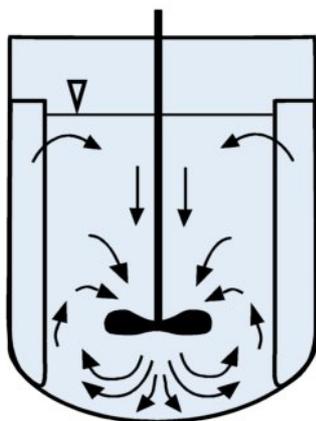


Abb. 2.4 Propellerrührer als Axialrührer [Sch_04]

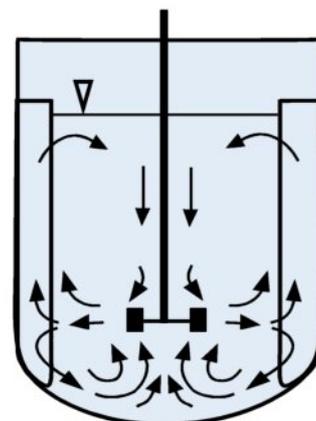


Abb. 2.5 Scheibenrührer als Radialrührer [Sch_04]

Die verschiedenen Rührer können nach dimensionslosen Kennzahlen wie der Newton- bzw. Leistungszahl N_e charakterisiert werden. Sie ergibt sich aus der Rührleistung P , aus der Dichte des Rührmediums ρ_m , aus der Rührerdrehzahl n sowie aus dem eingesetzten Rührerdurchmesser d_R .

$$N_e = \frac{P}{\rho_m \cdot n^3 \cdot d_R^5} \quad (2.7)$$

Zur Beschreibung der Strömung dient die dimensionslose Reynolds-Zahl, die in Funktion mit der Newtonzahl $N_e = f(Re)$ als Leistungscharakteristik bezeichnet wird. Durch die Leistungscharakteristik können unterschiedliche Rührertypen miteinander in einem doppellogarithmischen Diagramm verglichen werden. Die Leistungscharakteristik lässt sich in drei Bereiche rührerspezifisch, jedoch unabhängig vom Fließverhalten des Stoffes, einteilen. Hierbei wird aber vorausgesetzt, dass die geometrischen Verhältnisse der Rührerabmessungen ähnlich bleiben sollen [Sch_04, Spu_98]. Bei $Re < 10$ ergibt sich ein laminarer Stokes-Bereich, bei $Re > 10^4$ ein turbulenter Newton-Bereich. $10 < Re < 10^4$ definiert den Übergangsbereich zwischen den zwei Strömungsarten.

$$Re = \frac{n \cdot d_R^2 \cdot \rho_m}{\eta} \quad (2.8)$$

Für den Dispergierungsprozess wird der notwendige Leistungsbedarf des Rührers berechnet.

$$P = N_e \cdot \rho_m \cdot n^3 \cdot d_R^5 \quad (2.9)$$

Die Rührleistung eines Rührers ist eine Funktion der Rührerdrehzahl n , des Rührerdurchmessers d_R , der dynamischen Viskosität η und der Dichte des Mediums ρ_m [Spu_98, Anl_01, Sch_04]. Die Wechselwirkungen der Strömungsverhältnisse sind allerdings so komplex, dass zurzeit kein mathematisch-physikalisches Modell existiert.

$$P = f(n, d_R, \eta, \rho_m) \quad (2.10)$$

2.6 Granulierungsverfahren

Die Verwendung von nanoskaligen Pulvern eröffnet neue interessante Eigenschaftsfelder für herzustellende Strukturwerkstoffe. Solchen Anwendungen steht jedoch ein Mangel an Möglichkeiten zur vollständigen Beschreibung und Quantifizierung sowie noch unvollständige Technologien der Verarbeitung entgegen [Roc_99]. Ursachen sind bisher bei den technologischen Problemen in der Verarbeitung der Pulver zu suchen.

Bei den nanoskaligen Materialien ist zu beachten, dass die Primärpartikel nie vereinzelt vorliegen, sondern sich vielmehr unmittelbar nach der Herstellung zu größeren Agglomeraten formieren [Jea_88,

Gra_00]. Aus diesem Grund erfordert die Verarbeitung dieser Agglomerate in der Praxis neue Technologien. Aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen Verhältnisses weisen derartige Pulver eine sehr niedrige Schüttdichte, schlechte Rieselfähigkeit sowie unter anderem die gebildeten hochporösen Agglomerate auf, die die kommerzielle Handhabung und Verarbeitung erschweren sowie das Lagern und den Transport dieser Materialien verschlechtern. Aus diesem Grund ergibt sich die Notwendigkeit einer kontrollierten Handhabung. Eine gezielte Agglomeration zur Erzeugung eines Sekundärproduktes mit gewünschten Eigenschaften kann eine Abhilfe für diese Probleme sein [Mor_02].

Die Überführung des Primärproduktes in ein Sekundärprodukt wird in diesem konkreten Fall als Granulation bezeichnet. Granulate sind jedoch so genannte Zwischenprodukte, weil sie die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines Endproduktes im Fall der Weiterverarbeitung maßgeblich beeinflussen. Generell besteht das Grundprinzip eines Granulierungsverfahrens aus dem Trocknen oder dem Entfernen der Gutfeuchte aus der zu granulierenden Suspension durch Veränderung ihres Aggregatzustandes [Bar_98]. Um das für eine Weiterverarbeitung ungeeignete Ausgangspulver in ein Granulat überführen zu können, gibt es zahlreiche Granulierungsmethoden, wobei eine ausführliche Beschreibung der Methoden Bartusch [Bar_98] bietet. Durch die Granulation des Ausgangspulvers wird eine sphärische Granulatform mit ausreichender mechanischer Stabilität, mit einer definierten, konstanten Granulatkornverteilung und einem staubfreiem, reduzierten Lagervolumen, einer deutlich erhöhten Schüttdichte sowie einer verbesserten Rieselfähigkeit erreicht [Bar_00, Mor_02/b]. Die spezifisch eingestellte Kombination dieser Eigenschaften ermöglicht die vielfältige Anwendung der nanoskaligen Stoffsysteme.

2.6.1 Gefriertrocknung

Großtechnisch gewann die Gefriertrocknung zur Zeit des 2. Weltkrieges in den USA durch die Stabilisierung von Blutplasma und die Herstellung von Penicillin an Bedeutung [Nai_93]. Doch auch in der Zukunft wird die Gefriertrocknung weiter an Bedeutung in der Technik, Pharmazie und Medizin hinzugewinnen, wo Materialien unter schonenden Bedingungen unter Vakuum unterhalb des Gefrierpunktes getrocknet werden sollen [Hel_97]. Über die Möglichkeiten für den Einsatz der Gefriertrocknung in der keramischen Industrie berichtet Hausner [Hau_93]. Heutzutage gehört das Verfahren zum Stand der Technik der Verarbeitung von keramischen Pulvern [Rud_88, Ank_98, Sof_00, Nik_01]. Die Trocknung aus dem gefrorenen Zustand vereint die Vorteile von Einfrieren und Dehydratation bei niedriger Temperatur und wird in einem Zyklus, bestehend aus drei aufeinanderfolgenden Teilschritten, wie Abbildung 2.6 es zeigt, durchgeführt:

- Einfrieren durch Abkühlung auf ein niedriges Temperaturniveau
- Haupttrocknung (Primärtrocknung) durch Sublimation des gefrorenen Wassers in Form von Eiskristallen bei niedriger Temperatur und erniedrigtem Druck

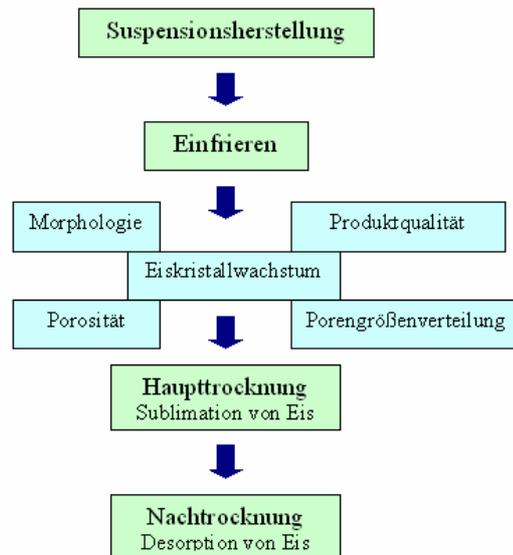


Abb. 2.6 Physikalische Einflussgrößen der Gefriertrocknung [Fra_90]

- Nachttrocknung (Sekundärtrocknung) von „non-frozen“ Wasser, das in der Produktmatrix adsorbiert ist, wird bei hoher Temperatur und erniedrigtem Druck auf die gewünschte Endfeuchte getrocknet.

Mit Hilfe dieses Verfahrens können Materialien ohne größere Veränderungen und Verluste der ursprünglichen Eigenschaften, mit definierter Struktur oder Strukturhaltung des getrockneten Produktes, mit hoher Reinheit und ausgezeichneter Löslichkeit des Trockenproduktes in Wasser getrocknet werden [Oet_99]. Ein weiterer, positiver Aspekt dieses Verfahrens ist, dass die getrockneten Produkte eine poröse Struktur und eine sehr große spezifische Oberfläche zeigen.

2.6.1.1 Einfrieren

Beim Einfrierprozess der Gefriertrocknung wird die flüssige Suspension in den festen Aggregatzustand überführt. Im anschließenden Trocknungsprozess erfolgt die Entfernung der flüssigen Phase, die als Eis vorliegt, durch Sublimation. Abbildung 2.7 stellt die verschiedenen Kristallgittermodifikationen des Wassers dar, wobei die Phasenübergangstemperaturen druckabhängig sind [Koc_97]. Bei Atmosphärendruck nimmt das Eis eine hexagonale Kristallgitterstruktur ein [Oet_97].

Das Eis weist verschiedene Modifikationen in Abhängigkeit des Druckes auf, wie L flüssiges Wasser, I_h hexagonales Eis, II bis IX diverse Kristallformen von Eis [Int_98]. Die thermodynamischen Eigenschaften bei Phasenübergängen von Wasser und Eispolymorphen werden von Koch et al. [Koc_97] angegeben. Beim Einfrieren wächst der Kristallisationskern an seinen Ecken schneller als an seinen Innenstellen, was je nach Abkühlgeschwindigkeit und Unterkühlungsgrad zu einer charakteristischen Größe und Morphologie führt [Fra_90, Nai_93, Car_96, Oet_97]. Abbildung 2.8 stellt dieses Phänomen dar. Die in einer Suspension neben dem Wasser befindlichen Partikel erleichtern jedoch als Kristallisationskeime

diese Eiskristallbildung [Oet_97]. Die möglichen chemischen Wechselwirkungen beim Einfrieren einer Lösung stellt Franks [Fra_90] dar. Das Einfrieren erfolgt speziell für die Produkte in Behältnissen oder in offenen Stellplatten des Gefriertrockners in Abhängigkeit von der erforderlichen Sterilität. Eine ausführliche Beschreibung der Ausstattungsmöglichkeiten wurde bereits an anderer Stelle veröffentlicht [Nag_04].

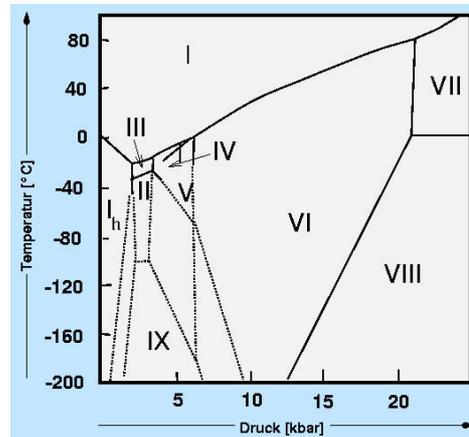


Abb.2.7 Phasendiagramm von Eis [Int_98]

Der Einfluss des Einfrierens auf die Produkteigenschaften wurde von mehreren Autoren diskutiert. Verschiedene Einfrieremethoden sowie dessen Vor- und Nachteile stellt Koch et al. [Koc_97] dar. Heldner [Hel_97] berichtet von zwei bestimmenden Parametern des Einfrierprozesses auf das Trockengut, die Abkühlgeschwindigkeit und die erreichte Endtemperatur. Die durch ein langsames Einfrieren entstehenden großen Eiskristalle sichern ein lockeres Produktgerüst, was für die gute Löslichkeit im Wasser eine Voraussetzung ist. Zusätzlich führt durch die große Struktur der gute Wasserdampftransport zu kurzen Trocknungszeiten [Lia_96]. Dagegen benachteiligt das langsame Einfrieren durch die starke Aufkonzentrierung und die Entmischung der Feststoffteilchen die Homogenität des Trockengutes [Fra_90]. Die Erklärung liefert Nail et al. [Nai_93]. Wenn die Eisbildung in einer unterkühlten Flüssigkeit stattfindet, wird die Kristallisationswärme an die umgebende Flüssigkeit abgegeben, was zu einer ungleichmäßigen Kristallisation führt. Je kleiner die Ausgangskonzentration der Lösung ist, desto größer ist der Aufkonzentrierungsfaktor [Pik_94]. Die Proteine reagieren ganz besonders empfindlich darauf [Lia_96, Fra_98].

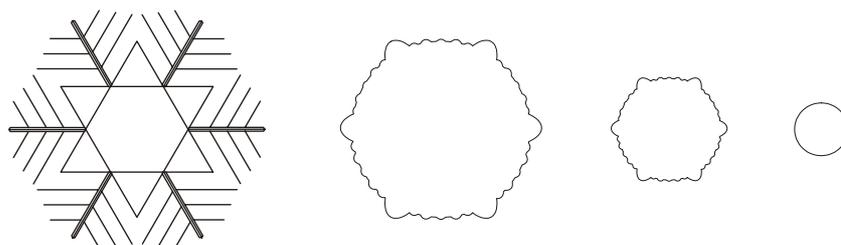


Abb. 2.8 Eiskristallwachstum mit zunehmender Unterkühlung [Oet_97]

Einen weiteren Einfluss hat das Ausmaß der Unterkühlung beim Abkühlen bei den vorgegebenen Produkteigenschaften auf die Struktur des Produktes [Oet_99]. Als zusätzliche Einflussgröße wird die absolute Konzentration von Kim et al. [Kim_98] beschrieben. Die entstandene Struktur bleibt während des ganzen Trocknungsprozesses erhalten und bestimmt die Qualität des Endproduktes. Um den Einfluss des Einfrierens auf die Morphologie, Restfeuchte und Trocknungszeit von getrockneten Lyophilisaten zu ermitteln, hat Kramer [Kra_99] sieben verschiedene Einfriervarianten in Abhängigkeit von der Abkühlrate und das Auftreten von Unterkühlung untersucht. Dabei wurden u.a die Vials mit verschiedenen Abkühlraten auf den Stellplatten bis -40 °C , auf vorgekühlten Stellplatten schnell, durch Eintauchen in Ethanol/Trockeneisbad bis -60 °C sowie unter Ultraschallbehandlung eingefroren. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass während des langsameren Einfrierens ein größeres Eiskristallwachstum stattgefunden hat, was zu großen Porendurchmessern, Kavitäten sowie hohen Restfeuchten führt.

Nach Roth [Rot_00] wurden dazu mit Hilfe eines Mikro-Wägeverfahrens die Sublimationsgeschwindigkeiten der Lyophilisate als Funktion der Trocknungszeit, in Abhängig von der Einfriergeschwindigkeit, Schichtdicke, Zusatzstoffen sowie der Konzentration und der Stellflächentemperatur bestimmt. Es zeigte sich, dass, je höher die Einfriertemperatur, -geschwindigkeit und Wasserkonzentration sind, umso längere Trocknungszeiten erzielt wurden. Das langsame Einfrieren hat eine kürzere Trocknungszeit, jedoch eine schlechte Reproduzierbarkeit zur Folge [Fra_90]. Das Einsetzen von Zusatzstoffen beeinflusste die Wärmeleitfähigkeit deutlich. Der Haupteinflussfaktor für die Trocknungszeitverkürzung war jedoch die Stellflächentemperatur [Rot_00]. Um die Gefriertrocknung wirtschaftlicher zu gestalten, ist es notwendig, das Gefriertrocknen hinsichtlich seiner Prozesszeiten zu optimieren [Nai_93, Car_96, Sad_98]. Eine Kostenbetrachtung des Prozesses führte bei Lebensmittelprodukten Ratti [Rat_01] durch.

Oetjen [Oet_97, Oet_99] hat nachgewiesen, dass durch schnelleres Einfrieren die Gefrierkonzentration vermieden werden kann und die Reproduzierbarkeit gesichert ist. Mit zunehmender Einfriergeschwindigkeit lässt sich die Abnahme des mittleren Porendurchmessers einer gefriergetrockneten Lösung feststellen. Es entstehen kleine Eiskristalle und ein gut rieselfähiges Produkt mit großen spezifischen Produktoberflächen. Jedoch stellt die feinporöse Struktur einen erhöhten Widerstand für den durchströmenden Wasserdampf in der Haupttrocknung dar, was erschwerend wirkt und dadurch die Sublimation verlängert. Einen positiven Einfluss hat sie aber auf die Desorption in der Nachtrocknung [Pik_94]. Generell wird für Nanopartikel ein sehr schnelles Einfrieren gefordert [Oet_97].

Um die Einfriergeschwindigkeit auf $>2\text{ K/min}$ zu beschleunigen, müssen die Stellflächen oder die Behälter bis -60 °C vorgekühlt werden [Oet_99]. Eine Zusammenfassung von alternativen Kühlflüssigkeiten zum Einfrieren der Suspensionen wie gekühltes Hexan (-78 °C) stellt Moritz [Mor_95] vor. Eine noch schnellere Einfriergeschwindigkeit bis 100 K/min lässt sich durch das Übergießen mit flüssigem Stickstoff erzielen. Wenn die einfrierende Suspension in flüssigen Stickstoff eingetropft wird, kann die

Einfriergeschwindigkeit bei 1 mm Tropfendurchmessern auf >500 K/min gesteigert werden [Oet_99]. Geringere Tropfengrößen und ein noch schnellerer Einfrierprozess mit >1000 K/min bietet das Einsprühen der Suspension in flüssigen Stickstoff. Moritz [Mor_91] variierte gezielt die Einfriergeschwindigkeit von Si_3N_4 Suspensionen zwischen 0,8-1000 K/min und untersuchte deren Einfluss auf die Eigenschaften gefriergetrockneter Pulver. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass die Steigerung der Einfriergeschwindigkeit des Trockengutes sowohl die Granulateigenschaften, als auch die Homogenität der Grün- und Sinterkörper verbessert. Dadurch wurde als optimaler Einfrierprozess das Einsprühen der Suspensionen in das Kühlmedium ausgewählt, danach das Kältemittel abgetrennt und das gefrorene Feststoffgemisch der Sublimation unterzogen. Diese Einfriermethode und der nachfolgende Trocknungsprozess werden als Sprüh-Gefrier-Granulation bezeichnet [Mor_95] und im Kapitel 2.6.2 ausführlich beschrieben.

2.6.1.2 Haupttrocknung

Die Haupttrocknung ist die längste Trocknungsphase der Gefriertrocknung. In dieser Trocknungsphase wird das gefrorene Wasser mittels Sublimation direkt vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand überführt [Oet_97].

Die drei durch die Kurven abgegrenzten Gebiete des Phasendiagramms von Wasser geben die Existenzbereiche von Eis (s), flüssigem Wasser (l) und Wasserdampf (g) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck an. An jedem Punkt innerhalb dieser Flächen ist nur eine Phase beständig. Die Aggregatzustände sind jedoch direkt ineinander überführbar (Abbildung 2.9). Die Punkte auf den Kurven entsprechen den Gleichgewichten zwischen den angrenzenden Phasen, wodurch auf der Dampfdruckkurve Flüssigkeit und Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen [Int_03].

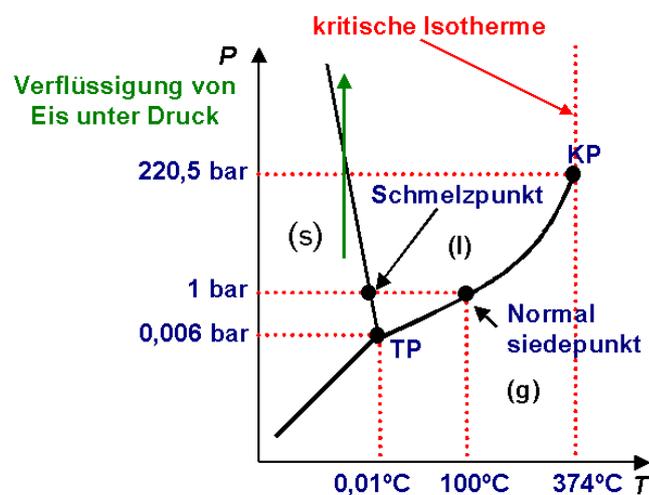


Abb. 2.9 Phasendiagramm des Wassers [Int_03]

Bei einem festen Körper sublimiert so viel Gas, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Während der Gefriertrocknung herrscht Vakuum und es ist daher in dem offenen System eine vollständige Überführung des Eises in Wasserdampf möglich. Da der gasförmige Wasserdampf an der kältesten Stelle des Systems kondensiert, dient der Kondensator eines Gefriertrockners zum Aufnehmen des sublimierten Wasserdampfes. Die Sublimation erfolgt kontinuierlich, wobei die treibende Kraft das Dampfdruckgefälle zwischen dem gefrorenen Produkt und dem wesentlich kälteren Kondensator ist [Kra_99]. Der Druck des Gesamtsystems setzt sich aus den Partialdampfdrücken der beteiligten Gas-komponenten zusammen, wie hier von Eis und Luft.

$$p_{\text{Gesamt}} = p_{\text{Eis}} + p_{\text{Luft}} \quad (2.11)$$

Da der Dampfdruck von Eis mit der Temperatur exponentiell zunimmt, kann bei der Gefriertrocknung durch eine Erhöhung der Temperatur ein Anstieg der Sublimationsrate beschleunigt werden [Rot_00], die durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschrieben werden kann [Kra_99].

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} dT \quad (2.12)$$

Hierbei stehen p_1 und p_2 für den Dampfdruck, T_1 und T_2 für die Temperatur, ΔH für die molare Verdampfungswärme.

Durch die Sublimation wird ständig zur Entfernung des Eises Wärme gebraucht, welche über die erzeugte Wärmeenergie dQ durch die Plattentemperatur nachgeliefert werden muss. Es bildet sich also ein „pseudo-stationären Zustand“, wobei die Sublimationsrate von der zugeführten und verbrauchten Wärmemenge abhängig ist [Pik_94].

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_s \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.13)$$

Aus der Sublimationsgeschwindigkeit dm/dt und der dabei verbrauchten Wärmeenergie dQ lässt sich die nötige Sublimationsenergie ΔH_s von 2805 J/g für ein Gramm Wasser bestimmen [Nai_93, Oet_97]. Die Sublimationsgeschwindigkeit dm/dt ist von der Differenz zwischen dem Dampfdruck des Eises p_0 an der Sublimationsfront und dem Wasserdampfpartialdruck p_c in der Trocknungskammer sowie vom Widerstand des Wasserdampftransportes abhängig [Pik_94]. Die in Gleichung 2.14 dargestellte Form bezieht sich hierbei nur auf verschlossene Flaschen.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{(p_0 - p_c)}{(R_p + R_s)} \quad (2.14)$$

Dabei sind R_p der Transportwiderstand des getrockneten Produktes und R_s der Widerstand des Verschlusses auf dem Produkt. Der Produktwiderstand R_p kann von der Sublimationsfläche und von der Schichtdicke beeinflusst werden. Je höher die Konzentration der Lösung und je kleiner die Porengröße, desto größer der Produktwiderstand [Nai_93]. Die übertragbare Wärmemenge von der Stellplatte auf das Produkt in einer bestimmten Zeit (dQ/dt) lässt sich aus der Differenz zwischen der Stellplattentemperatur T_s und der Produkttemperatur T_p , der Produktbodenfläche A_p und dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten K_v bestimmen [Nai_93].

$$\frac{dQ}{dt} = A_p \cdot K_v \cdot (T_s - T_p) \quad (2.15)$$

Um eine möglichst kurze Trocknungszeit zu erreichen, wird die zur Sublimation benötigte Energie Q auf das Produkt durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung oder Konvektion übergeben [Nai_93]. Dabei sichert der direkte Kontakt zwischen den Stellplattenböden und den Heizplatten eine gute Wärmeübertragung [Chr_00]. Der Wärmeübergang führt zu einer Trocknungsrichtung von außen nach innen im Produkt. Da die bereits getrocknete Schicht eine Barriere für den weiteren Wärmeübergang darstellt, ist es notwendig, die Stellflächentemperatur kontinuierlich zu erhöhen. Dies führt zu der Erwärmung des Produktes. Wenn zum System mehr Energie zugeführt wird, als durch Sublimation abtransportiert werden kann, kommt es bei kristallinen Systemen zur Übertretung der eutektischen Temperatur, bei amorphen Systemen der Glasübergangstemperatur [Mac_75]. Es führt durch das Abtauen zum Verlust der Produktstruktur. Je höher die Plattentemperatur und der Kammerdruck ist (aus Gleichung 2.12 und 2.15), umso schneller wird die Trocknung des eingefrorenen Gutes erfolgen, wie schon Roth [Rot_00] in der Praxis festgestellt hat.

Die Trocknungsmechanismen der Gefriertrocknung werden ausführlich von MacKenzie [Mac_76], Kramer [Kra_99] und Roth [Rot_00] beschrieben. Der entstandene Wasserdampf wird von der Eisoberfläche mittels Sublimation durch die gebildeten Kanäle abgeführt, wobei die Wassermoleküle diffundieren. Bei amorphen Systemen, wo keine Kanäle vorhanden sind, wandern die Wassermoleküle durch die amorphe Matrix bis zu den Poren der bereits getrockneten Matrix. Im Fall von hohen Diffusionswiderständen bricht der hohe Wasserdampfanteil die Feststoffbrücken der Poren in der Matrix, wobei Risse entstehen. Diese bereits entstandenen Kanäle sind neue Wege, die das Entweichen von Wasserdampf ermöglichen und auch den Trocknungsprozess gegenüber dem reinen Diffusionsmechanismus beschleunigen. Die hohe Geschwindigkeit des Wasserdampfstromes führt aber zum Zerreißen der Produktstrukturen.

Oetjen [Oet_97] beschreibt ein Schema zur Bestimmung der Trockenzeit t_{HT} für die Haupttrocknung bei einer plattenförmig unendlich ausgedehnten Produktschicht. Darin stehen ρ_g für die Dichte des gefrorenen Produktes, χ_w für den Anteil des Wassers, LS für die Sublimationswärme des Eises (2805 kJ/kg), K_{ges} für die Wärmedurchgangszahl vom Heizmedium bis zur Sublimationsoberfläche, λ_g für die

Wärmeleitfähigkeit im gefrorenen Produkt, λ_{tr} für die Wärmezufuhr im getrockneten Produkt, d für die Schichtdicke, Δm für den Anteil des gefrorenen Wassers und b/μ für den Bewegungskoeffizienten. Abbildung 2.10 zeigt die schematische Darstellung des Berechnungsprinzips.

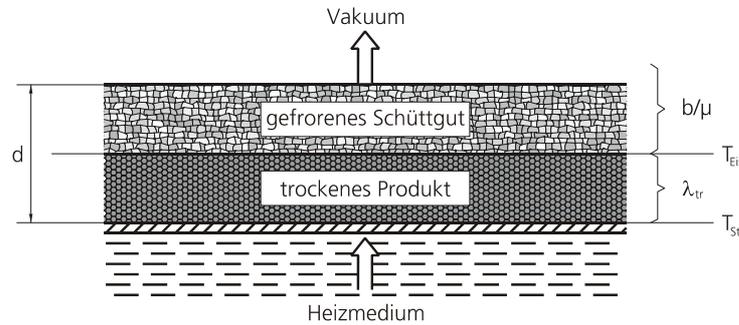


Abb. 2.10 theoretische Berechnung der Trockenzzeit für die Haupttrocknung bei granuliertem Produkt [Oet_97]

$$t_{HT} = (\rho_g \cdot \chi_w \cdot LS \cdot d) / \Delta t \cdot (1/K_{ges} + d/2 \cdot \lambda_{tr} + d/2 \cdot LS \cdot b/\mu) \quad (2.16)$$

2.6.1.3 Nachtrocknung

Bei der Nachtrocknung handelt es sich um das Entfernen des so genannten „non-frozen“ Wassers, das als Hydrat-, Kristall- oder an der Oberfläche als adsorptiv gebundenes Wasser vorliegt und dadurch der Sublimation nicht zugänglich ist [Lia_96]. Der Trocknungsmechanismus dieses am Kristall gebundenen Wassers ist die Desorption und die Verdampfung von Wasser an der Kristalloberfläche. Die Realisierung des Prozesses erfolgt durch das Erhöhen der Stellflächentemperatur und die Einstellung des niedrigsten erreichbaren Kammerdrucks. Bei amorphen Substanzen liegt das Wasser in absorbierter Form vor und diffundiert aus der Glasphase an die Oberfläche [Nai_93, Car_96]. In diesem Fall wird dieser Prozess extrem verlangsamt [Nai_93]. Obwohl die Nachtrocknung bereits während der Haupttrocknung anfängt, kann die Abgrenzung zwischen den Prozessen durch Produkttemperatur, Druckanstiegtest, komparative Druckmessung, Probengewichtskontrolle oder noch existierenden Wasserdampfanteil mittels Gasanalytoren oder Feuchtesensoren bestimmt werden [Pik_94, Lia_96, Oet_97, Chr_00]. Die Restfeuchtekontrolle lässt sich am Beispiel des Druckanstiegtests erklären. Während der Trocknung kann das Zwischenventil manuell für einen definierten Zeitraum geschlossen werden. Hat das Produkt noch mehr als die gewünschte Restfeuchte, kommt es zu einem raschen Druckanstieg in der Kammer. Übersteigt der Druck einen vorher festgelegten Grenzwert, wird die Nachtrocknung fortgesetzt. Es ist sinnvoll, den Grenzwert nicht so hoch zu wählen, weil weiterhin das Risiko besteht, dass ein zu langer oder zu großer Druckanstieg zu einer Erwärmung und damit zu einer Beschädigung des Produktes führt. Im Falle eines Druckanstieges beim Drucktest setzt die Anlage die Trocknung fort [Chr_00].

Da nach der Sublimation keine Selbstkühlung durch das Eis mehr stattfindet, steigt die Temperatur mit parallelem Restfeuchteverlust. Die Wasserabnahme erfolgt am Beginn der Nachtrocknung schnell und

bleibt dann auf einem festen Niveau [Nai_93, Oet_97]. Die Höhe der Restfeuchte ist jedoch von der Plattentemperatur abhängig und kann durch einen Temperaturanstieg minimiert werden. Bei der Anwendung von nanoskaligen Materialien mit großer spezifischer Oberfläche bekommt diese Trocknungsphase eine besondere Bedeutung [Oet_97]. In diesem Prozessschritt ist grundsätzlich die Drucksteuerung abgeschaltet, um einen niedrigen Enddruck und damit eine geringe Restfeuchte zu erzielen. Eine Änderung des Kammerdruckes hat jedoch unter 0,26 mbar keinen entscheidenden Einfluss mehr auf die Trocknungszeit [Nai_93, Oet_97, Sad_98].

2.6.2 Sprüh-Gefrier-Granulierung

Das Verfahren der Sprüh-Gefrier-Granulierung besteht aus der Kombination des Gefriersprühens einer Suspension in ein Kühlmedium und der Sublimationstrocknung im Gefriertrockner. Bei diesem Granulierungstyp werden die Vorteile des schnellen Einfrierens der flüssigen Phase angewendet. Durch das Versprühen in Tropfen- oder Nebelform in ein Kältemittel wird aufgrund der Oberflächenspannung der Suspensionsmittel ein kugelförmiges Granulat erzielt. Der Granulierungsprozess ermöglicht eine Verbesserung der Fließeigenschaften durch die Steigerung der Schüttdichte und den minimierten Staubanteil. Dadurch wird eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit mit vollständiger Zerstörung der Granulaten während der Pressformgebung im Vergleich zum Ausgangspulver gewonnen [Ree_92]. Als Besonderheit der Sprüh-Gefrier-Granalien ist die vollkommene Homogenität zu erwähnen, die sich aber ausschließlich auf die Produktzusammensetzung, nicht auf die Eigenschaften der Granalien bezieht [Müll_86].

Die gute Homogenität der keramischen Grün- und Sinterkörper lässt sich mit der vollständigen Zerstörbarkeit der Sprüh-Gefrier-Granalien erklären [Ree_92, Nyb_91, Nyb_93, Mor_95, Mor_02/b, Run_03, Mor_04]. Dieses Verhalten setzt weiche bildsame Granulate voraus [Him_01]. Das getrocknete Granulat weist infolge der nach dem Verschwinden der Eiskristallstruktur zurückbleibenden Porenkanäle eine sehr lockere sowie homogene Struktur auf. Es existiert weder ein innerer Dichtegradient noch eine Textur in der Struktur [Mor_95]. Dementsprechend besitzen die Sprüh-Gefrier-Granalien geringe Einzelgranalienfestigkeiten < 1 MPa, jedoch behalten sie ihre Form während des Transport- und Lagerprozesses infolge der geringen mechanischen Belastung [Ree_92, Mor_02, Mor_02/b, Mor_04/a, Mor_04]. Schwache Bindekräfte zwischen den Partikeln ermöglichen die Redispergierung der Granalien. Die Kombination des Sprühgefrierens mit der Gefriertrocknung verhindert die Ausbildung festerer Partikelkontakte, die einer Redispergierung im Wege stehen. Ein redispergierbares Granulat weist unter Anwendung der zur Dispergierung des Ausgangsfeststoffes erforderlichen Dispergierbedingungen die gleichen Eigenschaften auf [Mor_01]. Darstellungen von redispergierbaren keramischen Sprüh-Gefrier-Granulaten sind in verschiedenen Publikationen zu finden [Mor_01, Mor_02/a, Mor_02/b, Run_03, Mor_04]. Dabei vergleicht Moritz et al. [Mor_02/b, Mor_04] mit Hilfe von dynamischen

scher Lichtstreuung die Redispergierbarkeit der Sprüh-Gefrier-Granulate mit dem Sprühgranulat und mit der Dispergierung des Ausgangspulvers. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass die zur optimalen Dispergierung erforderliche Zeit infolge der schwachen Bindekräfte beim Sprüh-Gefrier-Granulat die geringste ist. Die Ermittlung der Redispergierbarkeit von Sprüh-Gefrier-Granulaten erfolgte von Rundgren [Run_03] mittels Viskositätsmessungen bei einem Feststoffgehalt von 44-48,4 Vol.%. Als besonders positiv wird das Verfahren für die Granulation von nanoskaligen Materialien angesehen [Run_03].

Als Nachteil bei den beschriebenen Verfahren von Reetz et al. [Ree_92] und Moritz [Mor_95] ist zu sehen, dass das Versprühen mittels einer Sprühpistole zu Schwankungen in der Tropfengrößenverteilung infolge des zyklischen Öffnens und Schließens der Düse führt. Die Reproduzierbarkeit der Produkteigenschaften ist durch die verschiedene Einfriereschwindigkeit und Größe der Tropfen nicht gewährleistet. Mit der Anwendung einer Zweistoffdüse wird ein kontinuierliches Versprühen erreicht, wodurch die Parameter des Sprühprozesses gesteuert werden können [Mor_02]. Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage. Dazu beschreibt Schubert et al. [Sch_90/a] den Flüssigkeitsstrahlzerfall der Druckluftdüsen, die Austrittsgeschwindigkeit sowie die erwartete Tropfengröße der versprühten Suspension. Mit dem kontinuierlichen Versprühen ist es möglich, Granulate mit verbesserter Homogenität der Eigenschaftsverteilung herzustellen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie insbesondere für die Anwendung als „Instant“-Granulate, Inhalationsgranulate und Pressgranulate geeignet sind [Mor_04/a].

Die Technologie der Sprüh-Gefrier-Granulierung hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung bei der Präparation von verschiedensten Materialien gewonnen. Der Einsatz dieses Verfahrens wurde bereits zahlreich publiziert, z.B. bei Al_2O_3 [Mül_86, Uch_02], bei MgO [Yok_01], bei TiO_2 , SiO_2 und Ruß [Mor_01, Mor_02, Mor_04/a, Mor_04], bei Si_3N_4 [Mül_86, Ree_92, Nyb_93, Mor_95, Car_99], bei SiC [Nyb_94], bei Calciumphosphat [Ita_00], bei Perowskit [Zip_97, Kir_99], bei Hormonen [Cle_97], bei Proteinen [Cos_00, Son_02, Yo_04] und bei Inhalationsprotein für die Pharmazie [Maa_99, Adl_99, Maa_01] sowie bei Polymeren [Sof_00]. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Lebensmittelbereich z. B. bei der Erzeugung von löslichem Kaffee [Mum_91].

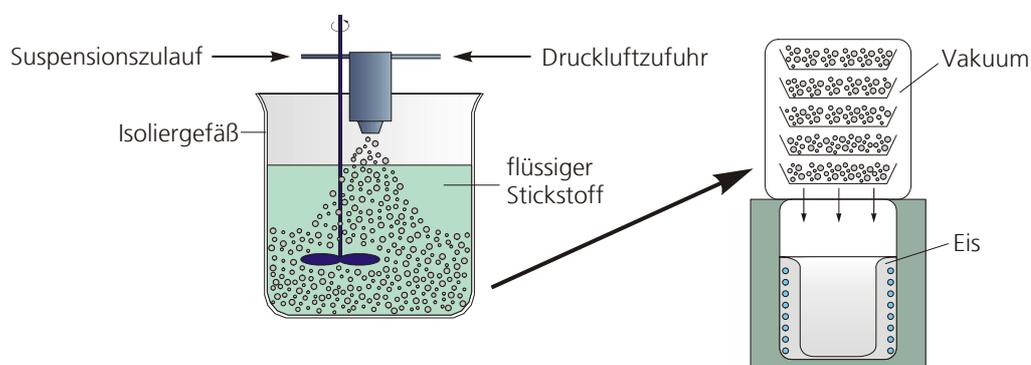


Abb. 2.11 Schematischer Aufbau des Sprüh-Gefrier-Granulierungsprozesses

2.6.3 Jet-Priller-Verfahren

Zunehmende Bedeutung erlangt das Schmelzkristallisationsverfahren sowohl in der chemischen als auch in der Nahrungsmittelindustrie bei der Verfestigung von Produkten in Form von Schuppen, Pastillen oder Prills. Die Firma GMF-Gouda hat den Prozess mit Hilfe von Kühlwalze und Pastillierteller in einem so genannten Jet-Priller-Verfahren weiterentwickelt. Als typische Produkte wurden bis jetzt Fettsäuren, Stearine, Maleinsäure sowie wachsartige Erzeugnisse hergestellt [Jet_03]. Bei der Granulierung keramischer Suspensionen gibt es jedoch noch keine Erfahrungen.

Mit Hilfe eines Vorlaufbehälters wird eine konstante Zufuhr der Suspension bei gleichmäßiger Temperatur und konstantem Vordruck für einen kontinuierlichen Granulierungsprozess gesichert. Das Produkt fließt durch kontrollierten Überdruck durch ein oder mehrere Tropfenbildungssysteme in eine Kammer. Der durch die Düsen gebildete Flüssigkeitsstrahl der Suspension wird bei seinem Austritt aus der Düsenplatte über US-Anregung in einheitliche Tröpfchen eines bestimmten Durchmessers zerteilt. Die Form der Tropfen wird durch die Eindüsung von flüssigem Stickstoff in einem speziell entworfenen Prill-Erstarrungsrohr durch kryogenes Kühlen stabilisiert, um anschließend im Wirbelschichtkühler das Produkt vollständig durchzukristallisieren. Der Flüssigkeitsstrahl wird in gleichmäßige, runde Tropfen, bis zu 200.000 pro Sekunde je Tropfenbildungseinheit, unterteilt. Der Jet-Priller-Prozess ist vor allem dort von Vorteil, wo aus einer Schmelze ein kompaktes kugelförmiges Granulat mit extrem enger Partikelgrößenverteilung und hohem Schüttgewicht bei vollständiger Staubfreiheit gefordert wird. Weitere große Vorteile bietet der inerte Verfahrensablauf innerhalb des Wirbelschichtkühlers, womit der gesamte Prozess von der Suspensionzufuhr durch die Vorverfestigung bis zum Prillaustrag, völlig inert ablaufen kann [Jet_03].

Für den Prozess der Durchkristallisation gibt es zwei Möglichkeiten, das Single Pass sowie das Closed-Loop System, wobei das letztgenannte Verfahren in dieser Arbeit angewendet wurde. Eine schematische Darstellung des Granulierungsverlaufes bei dem Jet-Priller Verfahren gibt Abbildung 2.12 a. und 2.12 b.

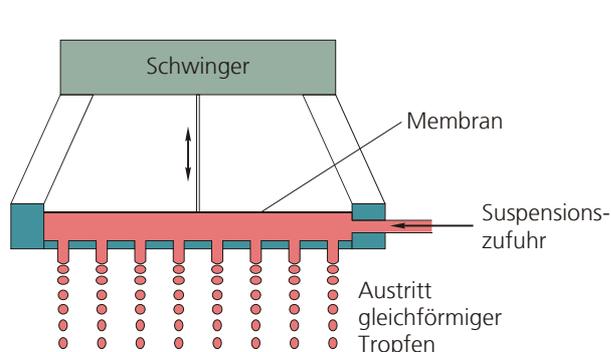


Abb. 2.12 a. schematische Darstellung des Jet-Priller Prozesses [Jet_03]

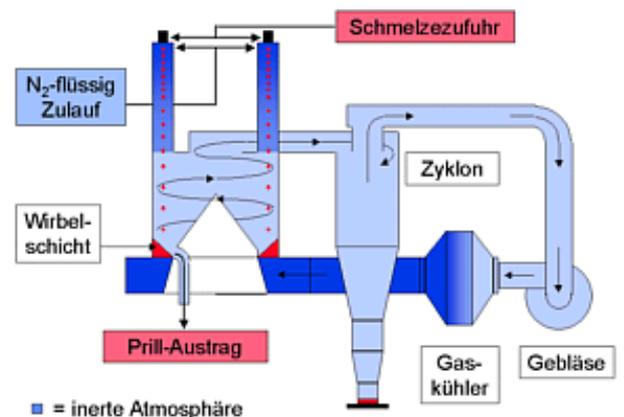


Abb. 2.12 b. Closed-Loop-Verfahren [Jet_03]

Beim Closed-Loop-Verfahren wird als Prozessgas im Wirbelschichtkühler Stickstoff verwendet. Dieser wird über das Einlassgebläse und einen Gaskühler dem Prozess wieder zugeführt. Die Aufbereitung des sogenannten Kreislauf-Stickstoffes erfolgt in den Prill-Erstarrungsrohren, da dort neuer Stickstoff zugeführt wird. Die Menge an Abgasen ist drastisch reduziert.

2.6.4 Sprühtrocknung

Das Verfahren findet seit den 20er Jahren im Lebensmittelbereich seine Anwendung. Neben zahlreichen Anwendungsgebieten besitzt es seit den 50er Jahren eine große kommerzielle technische Bedeutung und Verbreitung in der keramischen Industrie. Die Sprühtrocknung oder die so genannte Zerstäubungstrocknung gehört zu den thermischen Granulierungsverfahren, wobei der Prozess charakteristisch immer bei Umgebungstemperatur durchgeführt wird [Bar_00]. Das breite Anwendungsgebiet der Sprühtrocknung stellt Bartusch [Bar_00] dar. Der Prozessverlauf ist dadurch gekennzeichnet, dass die aus Feststoffteilchen und Flüssigkeit bestehende Suspension in den Trockner zersträubt wird, wobei der Kontakt mit der heißen Atmosphäre als Trocknungsmittel wirkt. Das Verfahrensprinzip lässt sich nach der Art der Zerstäubung in drei Funktionsarten, wie Gleichstrom-, Mischstrom- und Gegenstromprinzip einteilen [Luk_78, Luk_89]. Das heiße Gas, das zwischen 150-600 °C variiert werden kann, sichert die notwendige Energie zur Verdampfung der Tropfenflüssigkeit und zum Transport des entstehenden Dampfs. Die notwendige Triebkraft des Wärmeübergangs und Stoffübergangs stellen die Gleichungen 2.17 und 2.18 dar [Bar_98].

$$Q = \alpha \cdot A \cdot (T_U - T_{Gut}) \quad (2.17)$$

$$m_F \approx \beta \cdot (p_{Dgl} - p_{DU}) \quad (2.18)$$

Hierbei ist Q die Wärmemenge, α der Wärmeübergangskoeffizient, A die Oberfläche sowie T_U und T_{Gut} die Heiß- und Guttemperatur. Der Betrag des Stoffüberganges m_F kann bei bekanntem Stoffübergangskoeffizient β sowie dem Dampfdruck in der Grenzschicht p_{Dgl} und im Heißgas p_{DU} berechnet werden. Mehrere Autoren beschäftigen sich mit der Modellierung und Berechnung des Wärme- und Stoffübergangsprozesses der Sprühtrocknung [Che_86, Luc_89].

Die Sprühgranulate besitzen eine ausreichende mechanische Stabilität, eine definierte Korngrößenverteilung und Restfeuchte sowie eine Kugelform mit guter Rieselfähigkeit [Bar_00]. Die vielfältigen Eigenschaften der Sprühgranulate werden durch organische Additive für die spezielle Anwendung angepasst. Art und Menge der verwendeten Hilfsstoffe steuern die mechanischen Eigenschaften sowie die Porosität und haben einen großen Einfluss auf die weitere Verarbeitung [Maz_93, Rie_96/a, Fis_98]. Die angewendete hohe Temperatur kann sich aber nachteilig durch Migration der Organik an der Granulatoberfläche und Zersetzungserscheinung des temperaturempfindlichen Hilfsmittels auswir-

ken [Bar_93, Cla_91]. Die Ursache liegt in den verschiedenen Verdampfungshöhen des Hilfsstoffes und des Suspensionsmediums, wodurch beim Feuchtetransport eine inhomogene Additivverteilung in der Granalie entsteht. Aufgrund der hohen Temperatur kommt es an der Granulatoberfläche zu einer Verfestigung des Hilfsmittels, was die äußere Schwindung der trockenen Außenschicht beendet und eine weitere Verdunstung der Flüssigkeit im Inneren verhindert [Luc_88]. Durch den entstehenden Überdruck reißt mit der Erhöhung der Temperatur die äußere Schale an einer Stelle auf. Es führt zum Krater bzw. zur so genannten Hohlkornbildung im Sprühgranulat. Im Fall einer erhöhten Hilfsmittelmenge und Sprühtemperatur sowie hohen Tropfen- bzw. Granaliengrößen wird diese Erscheinung verstärkt [Bar_98]. Jedoch ist es nach Bertrand [Ber_03] möglich, durch die Beeinflussung der Suspensionseigenschaften, die Morphologie der Sprühgranulate von Hohl- zum Vollgranulat zu ändern.

Solange die Oberfläche des trocknenden Granulates noch feucht ist, kann es unter bestimmten Bedingungen zur Kollision der Granalien kommen. Die entstandenen Agglomerate besitzen eine unregelmäßige Form und eine inhomogene Restfeuchteverteilung, wodurch sich nicht nur die Rieselfähigkeit, sondern auch die Formgebung des Granulates verschlechtern kann [Sch_82/a].

2.7 Bindemechanismen zwischen den Primärteilchen im Granulat

Der Zusammenhalt der Primärteilchen in einer Granalie erfordert wirkende Haftkräfte zwischen den Partikeln. Diese Kräfte bestimmen sowohl die Festigkeit als auch die mechanische Stabilität der Granalien, die prozessbedingt bei der Sprühtrocknung und Sprüh-Gefrier-Granulierung in verschiedener Form entstehen [Bar_98]. Für die Anwendungsgebiete, wo die Redispergierbarkeit oder die gute Verpressbarkeit im Vordergrund stehen, bekommen die Bindemechanismen unterschiedliche Bedeutung.

Um zu einem vollständig redispergierbaren Granulat zu gelangen, müssen schwache Bindekräfte zwischen den Primärpartikeln wirken [Mor_01, Mor_02/a]. Dies wird durch die Sublimationstrocknung im Gefriertrockner begünstigt, wo aufgrund der in fester Form vorliegenden flüssigen Phase keine Kapillarkräfte zur Wirkung kommen. Nach der Trocknung werden innerhalb der Einzelgranalien letztendlich schwache Adhäsionskräfte wie van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte wirksam [Hau_93, Hel_97]. Die Van-der-Waals-Kräfte können durch Adsorptionsschichten von Gasen und Flüssigkeiten sowohl erhöht, als auch erniedrigt werden. Die van-der-Waals-Kräfte bekommen bei der Agglomeration von Materialien $<100\ \mu\text{m}$ eine außerordentliche Bedeutung, weil sie in dieser Größenordnung konkurrierend zur Gewichtskraft wirken [Bar_98]. Vor allem bei thermischen Granulierungsverfahren wie dem Sprühtrocknen, verursachen die wirkenden Kapillarkräfte infolge des Verdampfens der Suspensionsflüssigkeit neben den van-der-Waals-Kräften sehr feste Haftungen zwischen den Primärpartikeln [Mor_95, Mor_01]. Eine zusätzliche Bindung zwischen den Teilchen ergibt sich aus der Form der Primärteilchen als formschlüssige Bindung.

Im Fall der Dotierung von organischen Zusatzstoffen entstehen zusätzliche Bindungen zwischen den Partikeln durch Festkörperbrücken und organische Makromoleküle, die die Einzelgranalieneigenschaften grundsätzlich beeinflussen. Da einige Organik bei höheren Temperaturen im Fall der Sprühtrocknung aushärtet oder auskristallisiert, steigen die Kohäsionskräfte innerhalb der Bindephase so an, dass im Ergebnis eine sehr hohe Agglomeratfestigkeit erreicht werden kann [Bar_98]. Um diese festen Bindungen in der Granalie auflösen zu können, sind hohe Energien erforderlich. Die Redispergierbarkeit wird dadurch enorm erschwert [Mor_94].

2.8 Mechanische Einzelgranalien-Eigenschaften

Die zahlreichen Granulierungsverfahren bieten eine breite Palette von Granulattypen an, die verschiedene Eigenschaften besitzen [Bar_98]. Die Granulate, die so genannten Zwischenprodukte, verlieren in den nachfolgenden Verarbeitungsschritten durch Auflösen, Aufschmelzen oder Zerdrücken ihre Form als Granulat vollständig [Sch_96/a]. Um ein chargenspezielles Verhaltensprofil für solche Veränderungen des Granulates erstellen zu können, scheinen die allgemeinen Charakterisierungsmethoden der granulometrischen Daten wie Rieselfähigkeit, Schüttdichte, Siebanalyse nicht ausreichend. Sie ermöglichen keine Aussagen über das Deformations- und Bruchverhalten während der Transport-, Lager- oder Formgebungsprozesse. Die Vorhersage des Granulatsverhaltens wird durch das komplexe, untereinander verknüpfte Eigenschaftssystem der Einzelgranalie deutlich erschwert. Zusammenstellungen dieser Einflussparameter sind bei Labisch [Lab_95] und Schubert [Sch_98] zu finden.

Um das Verhalten der Einzelgranalien unter Belastung näher betrachten zu können, werden die Sekundärkörner in einem Druckversuch zwischen zwei planparallelen Platten belastet. Zahlreiche Publikationen berichten über verschiedene Anordnungen zur Durchführung des Versuches. Die vorgestellten Geräte sind teilweise Prototypen in Eigenbau. Es existieren aber auch kommerzielle Apparaturen für die Einzelgranalienprüfung. Eine ausführliche Zusammenfassung der Messausstattungen liefert Schubert [Sch_98]. Generell unterscheiden sich zwei Grundapparaturen mit einer festen oder mit zwei beweglichen Platten. Im ersten Fall erfolgt die Bewegung des Oberstempels mit Hilfe von Hebelkonstruktionen [Kun_82, Cou_92] oder mittels Schrittmotor [Win_85, Sto_92]. Das System kann auch durch eine elektromagnetisch aufgebrachte Kraft ergänzt werden [Gra_93, Tak_96]. Im Fall der zwei beweglichen Platten wird die untere Platte als Biegebalken bezeichnet, gegen den die obere Platte mit Hilfe eines Schrittmotors mit konstanter Geschwindigkeit fährt [Luc_89, Dru_91, Hör_94, Lab_95, Fis_96]. Die Firma etewe GmbH entwickelte ein Granalienprüfgerät, bei dem der Biegebalken als bewegliche Platte von einem Piezotranslator angetrieben wird [Ree_96]. Die Apparatur ist kommerziell verfügbar und wurde mehrfach verwendet [Agn_93, Sch_98, Mor_02, Mor_02/b]. Ein Mikrohärte-Prüfgerät wurde von Kendall et al. [Ken_92] für die Bestimmung der Einzelgranalienfestigkeiten verwendet.

Als Standardmessgrößen werden in festgelegter Zeit die Kraft-Weg-Datenpaare meistens computergestützt ermittelt. Das Einzelgranalienfestigkeitsmessgerät von der Firma etewe registriert den Granaliedurchmesser automatisch. Bei den anderen Messeinrichtungen muss dies manuell vor der Messung erfolgen [Sch_96/a, Sch_96/b]. Generell wird der Durchmesser einer Granalie auf eine Kugelform bezogen. Dabei ermittelten die Autoren nach verschiedenen Berechnungstheorien die Agglomeratfestigkeit sowie die daraus abgeleiteten Einflussgrößen zur Auswertung ihrer Versuche. Allgemein wird die Bruchfestigkeit als Kugeldruckfestigkeit bestimmt. Die Bruchlast wird der Äquatorfläche der Granulate gegenübergestellt [Ken_92, Gra_93, Gla_96, Tak_96, Kam_97]. Die Festigkeit resultiert aus der Steigung der Geraden in der Korrelationsanalyse.

$$\sigma_B = \frac{2,8 \cdot F_B}{\pi \cdot d_G^2} \quad (2.19)$$

Darin stehen F_B für die Bruchlast und d_G für den Granaliedurchmesser. Nach Kendall et al. [Ken_92], Agniel [Agn_93] und Schulle [Sch_95/a] ergibt sich bei einer druckbelasteten Kugel die maximale Zugspannung aus der Belastung der parallelen Äquatorebene. Bei diesen beiden Methoden wird eine Verformung der Granalien vor dem Bruch nicht berücksichtigt.

$$\sigma_B = \frac{4 \cdot F_B}{\pi \cdot d_G^2} \quad (2.20)$$

Wenn die Deformation vor dem Bruch berücksichtigt wird, lässt sich eine unelastische Verformung annehmen. Dadurch ergibt sich die Berührungsfläche aus der Kenntnis der Verringerung des Durchmessers in Belastungsrichtung. Lucke [Luc_89] erarbeitete eine Festigkeitsberechnung ausgehend von einem druckbelasteten Zylinder, dessen Vorderseiten sich aus der Abplattung bei dem Versuch ergeben. Die Berechnung erfolgt unter Einbeziehung der Granaliengröße mit dem Anfangsradius r_G , der Bruchkraft F_B und dem Betrag der Verformung der Granalie in Belastungsrichtung bis zum Bruch s_{Verf} .

$$\sigma_B = \frac{F_B}{\pi \cdot (r_G \cdot s_{Verf} - \frac{s_{Verf}^2}{4})} \quad (2.21)$$

Hör [Hör_94] bezeichnete diese Größe als Normspannung. Beim Vergleich der Berechnungen sind die Granalienfestigkeiten nach Gleichung 2.21 etwa um den Faktor 10 höher als der Wert nach Gleichung 2.20. Für diese Unterschiede sind bei den Methoden unterschiedlich angenommene druckbeanspruchte Flächen der Granalien verantwortlich [Sch_95/a]. Claussen et al. [Cla_73] legt ein Modell zugrunde, nach dem die Festigkeit von den im Kontaktbereich zwischen Granulat und Binder wirkenden Haftkräften bestimmt werden kann. Dabei stehen ε für die Granalienporosität, d_G für den Granalien-

durchmesser, k für die mittlere Koordinationszahl und H für die spezifische Haftkraft in einer Kontaktstelle.

$$\sigma_B = \frac{9}{8} \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\pi \cdot d_G^2} \right) \cdot kH \quad (2.22)$$

Nach Rumpf's Theorie [Rum_62] wird die Einzelgranalienfestigkeit von der van der Waals-Kraft (Gleichung 2.3) zwischen den Primärpartikeln beeinflusst. Dabei wird auch die Wirkung der Primärpartikelgröße untersucht und festgestellt, dass die Einzelgranalienfestigkeit der Granalie mit der Partikelfeinheit kontinuierlich steigt. Aus dem Volumenanteil des Feststoffes Ω lässt sich die Festigkeit einer Granalie bestimmen. Dabei stehen A_H für die Hamakerkonstante, d_{PA} für den Primärpartikelabstand, a_R für den Radius des Partikels.

$$\sigma_B = \frac{1.1 \cdot \Omega \cdot A_H}{12 \cdot (1 - \Omega) \cdot d_{PA}^2 \cdot a_R} \quad (2.23)$$

Das Bruchverhalten einer Granalie wird von Kendall et al. [Ken_88, Ken_92] mit Hilfe von bruchmechanischen Modellen ausgewertet. Er bestimmte die effektive Bruchspannung eines TiO_2 Partikelverbundes und stellte den Zusammenhang zwischen der Festigkeit einer Granalie und der Defektbildung im Grünkörper fest. Hierbei stehen Ω für den Volumenanteil des Feststoffes, Γ_c für die Bruchflächenenergie, Γ für die spezifische Oberflächenenergie zwischen den Primärpartikel, sowie a_R für den Radius eines Partikels und C für die Defektgröße.

$$\sigma_B = 15.6 \cdot \Omega^4 \cdot \Gamma_c^{5/6} \cdot \Gamma^{1/6} \cdot (a_R \cdot C)^{-1/2} \quad (2.24)$$

Die Granulatfestigkeit kommt bei Agniel [Agn_93] modifiziert als Einzelgranalien-Druckfließspannung am Granalienbruch zur Anwendung. Das setzt voraus, dass das Fließen eines eingedrückten Stempels in einer Ebene beginnt, sobald der Kontaktdruck das Dreifache der Materialfließgrenze erreicht hat. Hierbei sind F_B die Bruchkraft, ε_B die Bruchverformung, d_G der Granaliendurchmesser und a_k die Kontaktfläche.

$$\sigma_{YB} = \frac{F_B}{3a_k} = \frac{F_B}{1.5 \cdot \pi \cdot d_G^2 \cdot \varepsilon_B} \quad (2.25)$$

Dabei stellte Verkoijen [Ver_02] fest, dass die Einzelgranalienfestigkeit direkt von der Primärpartikelgröße und -verteilung im Granulat Korn, von der Porosität des Granulates und von der Art und Menge der organischen Hilfsstoffe abhängig ist. Eine zusätzliche Einflussgröße stellt das Granulierungsverfahren durch die Änderung der Granalienstruktur dar [Mor_02, Mor_02b, Mor_04]. Um noch mehr Informationen über eine Granalie zu erhalten, wurde der Verlauf der Kraft-Weg-Kurven nach dem Bruch

fortgesetzt, wobei mehrere Autoren [Win_85, Sto_92, Sch_95/a, Gra_93] Analysen der sich ergebenden Kurvenform durchführten. Bei einer Analyse dieser F-s-Diagramme lassen sich Grundtypen herausstellen, die grundsätzliche Unterschiede des Verlaufes der Kurven in Abhängigkeit der Herstellungsparameter zeigen. Das F-s-Diagramm drückt aus, ob die Granalie zerplatzt, zerfällt oder brikettiert, und wie stark sie elastisch verformbar ist, ehe eine Rissbildung erfolgt, infolge der vorhandenen Bindekräfte und -mechanismen sowie der bei Prüfbedingungen auftretenden Bruchmechanismen und Bruchverläufe [Win_85]. Diese Untersuchungen gestatten detaillierte Aussagen zum Einfluss organischer Additive, der Restfeuchte, der Granaliendichte und der Granaliengröße auf die mechanischen Eigenschaften und das Deformationsverhalten der Granalien.

Stolle [Sto_92] definierte den Verdichtungsarbeitskoeffizient K_{AV} für eine quantitative Auswertung der F-s Diagramme, wobei sowohl die Form der Kurven, als auch die Energieaufnahme der Granalie während des Versuches betrachtet werden. Dies ermöglicht die Erfassung der Bruchkurven in sechs Standardtypen, die von Schulle [Sch_95/a] angewendet wird, und die Zuordnung des dazu gehörigen Wertebereiches der Verdichtungsarbeitskoeffizienten.

$$K_{AV} = \frac{A_V}{s_V \cdot F_B} \quad (2.26)$$

Dabei werden A_V als Verdichtungsarbeit, s_V als Verdichtungsweg sowie F_B als Bruchkraft definiert. Die Verdichtungsarbeit wird benötigt, um die Probe auf ca. ein Drittel der ursprünglichen Dicke zusammenzudrücken [Sch_95/a]. Die Verdichtungsarbeit A_V lässt sich dann als Fläche unter der F-s Kurve bis zum Ende des Verdichtungsweges der Granalie ermitteln. Stolle [Sto_92] belastete die Granalien bis zu einer Stauchung von 67%, woraus s_V nach einer Multiplikation mit der Granaliengröße berechnet werden kann. Diese Art der Auswertung der F-s Kurven wurde auch von Hör [Hör_94] angewendet. Je kleiner K_{AV} desto höher ist allgemein die Sprödigkeit der Granalien. Bei den verschiedenen Granulatchargen lassen sich mit Hilfe dieser Werte die Ursachen für die Gründichte- und Grünfestigkeitsunterschiede ausgehend von den Granulateigenschaften explizieren [Sch_98]. Diese Steifigkeitsuntersuchung kommt bei Riedel et al. [Rie_96] und Schubert [Sch_96/a] in Form der relativen Deformationsarbeit ε_{RD} zur Anwendung, die zusätzlich die mögliche Existenz von Hohlkugeln und das daraus folgende Bruchverhalten beschreibt. Dabei stehen s_{BP} für den Weg bis zum Brikettierpunkt, s_B für den Weg bis zum Bruchpunkt sowie F_B für die Bruchkraft [Sch_98].

$$\varepsilon_{RD} = \frac{\int_{s_B}^{s_{BP}} F(s) \cdot ds}{(s_{BP} - s_B) \cdot F_B} \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_B = \frac{s_B}{d_G} \cdot 100 \quad (2.28)$$

$$E_B = 100 \cdot \int_0^{s_B} F(s) \cdot ds \quad (2.29)$$

Um Proben unterschiedlicher Größe hinsichtlich des Bruchweges s_B und der Bruchkraft F_B vergleichen zu können, wurde die Bruchdeformation ε_B und die daraus berechnete Brucharbeit E_B definiert. Um noch mehr Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Granalie zu erhalten sowie um deren Bruchverlaufstyp nach dem Bruch zu definieren, führte Schubert [Sch_98] als neue physikalische Kenngröße die Steifigkeit und die spezifische Identitätsverlustarbeit des Granulates an, wobei die Identitätsverlustarbeit auf die Granalienmasse bezogen wird. Die Steifigkeit S_G ist der Quotient aus Bruchkraft F_B und Bruchweg s_B . Sie beschreibt die Fähigkeit einer Granalie, ihre Form bei Wirkung einer äußeren Kraft zu bewahren [Sch_98]. Die Identitätsverlustarbeit E_{IV} ergibt sich aus der Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve bis zum Identitätsverlustpunkt s_{IV} .

$$S_G = \frac{F_B}{s_B} \quad (2.30)$$

$$E_{IV} = \int_0^{s_{IV}} F \cdot ds \quad (2.31)$$

Die spezifische Identitätsverlustarbeit E_{IVS} ist die massebezogene Arbeit, die verrichtet werden muss, um eine einzelne Granalie so zu zerstören, dass sie nicht mehr als solche erkennbar ist, die ihre Identität also verloren hat [Sch_98]. Diese Einflussgröße wurde als Maß der Deformationsfähigkeit der Granalien bei den sprüh-gefriergranulierten und den sprühgetrockneten Chargen auch in einer Verteilungskurve dargestellt und zeigt die Auswirkungen der Suspensionseigenschaften, des Granulierungsverfahrens, der Granalienstruktur- und -größe auf das Deformationsverhalten. Zur Berechnung wurden die Einzelgranalienmasse m_G sowie die Identitätsverlustarbeit E_{IV} verwendet.

$$E_{IVS} = \frac{1}{m_G} \cdot \int_0^{s_{IV}} F ds \quad (2.32)$$

Weitere Aussagen zur Beurteilung der Granulateigenschaften unter mechanischer Belastung liefern die Wechsellastuntersuchungen [Luc_89, Agn_93, Cou_92]. Diese Last-Deformations-Kurven lassen Rückschlüsse auf das plastisch-elastische Verhalten der Granalien in Abhängigkeit von den eingesetzten organischen Additiven zu [Sch_98]. Diese Plastizität oder Elastizität der Granalien wird von Coupelle et al. [Cou_92] in einem Modell diskutiert. Dazu simulierte Labisch [Lab_95] das Dehnungsverhalten der Granalien bis zum Bruch mit Hilfe der Finiten Elemente Methode (FEM), wobei festgestellt wurde, dass die Größe des Hohlkugelbereichs die Steifigkeit der Granalie beeinflusst.

2.9 Einfluss der Granulateigenschaften auf das Haufwerk

2.9.1 Instanteigenschaften keramischer Materialien

Für keramische Formgebungsverfahren werden häufig keramische Materialien in Lösungen oder Suspensionen eingebracht und durch Granulierungsprozesse agglomeriert. Die Granulierungsprozesse ermöglichen durch Zusammenfügen von feinen Primärpartikeln sowohl eine Beschleunigung des kapillaren Eindringens der Flüssigkeit in die Agglomeratporen, als auch eine gleichmäßige Durchfeuchtung der Schüttung. Diese Agglomerate werden Instantprodukte genannt, wenn sie sich zur Verwendung oder zur industriellen Weiterverarbeitung in Flüssigkeiten schnell dispergieren oder lösen lassen [Sch_78]. Dabei spielen die Größe und Struktur der Produkte sowie ihre Grenzflächeneigenschaften und Löslichkeitsvermögen eine entscheidende Rolle. Die Instanteigenschaften sind dadurch ein Maß für die Qualität des Produktes.

Nicht alle Granulierungsverfahren erzielen gute Instanteigenschaften. Geeignet sind Agglomerate, die leicht dispergierbare, lockere Strukturen mit ausreichender Einzelgranalienfestigkeit besitzen [Mor_02, Mor_02/b, Mor_04], um den ungünstigen Abrieb für die Befeuchtung in dem Schüttgut zu vermeiden [Hog_99, Hog_99/a, Sch_90].

Unter den charakteristischen Instanteigenschaften eines Agglomerates werden mehrere zeitlich überlagerte Vorgänge zusammengefasst, wie **a.** das Eindringen von Flüssigkeit in das Porensystem (Benetzbarkeit), **b.** das Absinken der Partikel in die Flüssigkeit sowie **c.** das Dispergieren und **d.** das Lösen der Partikel. Alle diese Teilvorgänge laufen ohne gegenseitige Behinderung in dieser Reihenfolge mit eventuellen Überlagerungen ab [Sch_90].

Die Instantisierung entstammt ursprünglich aus der Lebensmittelindustrie, wird aber in verschiedenen technischen Bereichen, wie in der Pharmaindustrie und der Medizintechnik, angewendet. Die Herstellung von bekannten Produkten, wie z.B. Instant-Kaffee, -Kakao oder -Milch sowie Farben und Düngemittel, basieren auf dem Instantisierverfahren. Die Instanteigenschaft bekommt immer größere Bedeutung bei der Verarbeitung nanoskaliger Materialien, da diese sich aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen ohne Granulierung nur mit hohem Energieaufwand dispergieren lassen [Mor_02/a, Run_03]. Die Benetzung solcher feiner Systeme ist sehr problematisch.

Um die Benetzungsfähigkeit pulverförmiger Systeme durch eine Flüssigkeit untersuchen zu können, wurden mehrere Verfahren und Apparaturen entwickelt [Sch_82, Sch_90, Wol_99]. Eine Zusammenfassung bietet Hogeckamp [Hog_04]. Das Verfahrensprinzip der Befeuchtung beruht auf der Art und Weise der Agglomeratzugabe, ob das Material auf die Flüssigkeitsoberfläche geschüttet wird oder sich in einer Messzelle befindet, die von unten durch eine poröse Platte befeuchtet wird. Im ersten Fall erfolgt sowohl ein instationärer als auch ein stationärer Benetzungsvorgang. Wenn eine ausreichende Pulvermenge instationär durchfeuchtet ist, erfolgt das Absinken der Partikel in die Flüssigkeit. Die

restliche Pulvermenge kann dann etwas tiefer einrutschen. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, womit sich eine stationäre Geschwindigkeit bei der Partikelbefeuchtung und beim Absinken ergibt.

Das Verfahrensprinzip der Flüssigkeitsbenetzung beruht auf dem Gleichgewicht zwischen dem auftretenden Kapillardruck der Poren und der Gewichtskraft der Flüssigkeit.

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \gamma}{D_k} \cdot \cos \delta \quad (2.33)$$

Für kugelförmige Partikel in einer Schüttung liefert der zeitliche Benetzungsverlauf nach Gleichung (2.34) eine wichtige Einflussgröße der Instanzeigenschaften. Bei einer bestimmten Schüttungshöhe H_{Sch} kann die Benetzungszeit t mit Hilfe der Porosität der Schüttung ε_{Sch} , der dynamischen Viskosität η , der Agglomeratgröße d_{Aggl} , der Oberflächenspannung γ sowie dem effektiven Randwinkel δ_{eff} ermittelt werden [Sch_90].

$$t = \frac{15 \cdot (1 - \varepsilon_{Sch}) \cdot \eta \cdot H_{Sch}^2}{\varepsilon_{Sch} \cdot d_{Aggl} \cdot \gamma \cdot \cos \delta_{eff}} \quad (2.34)$$

Der in der Gleichung 2.34 befindliche effektive Randwinkel ist eine entscheidende Größe beim Eindringen von Flüssigkeit in das Porensystem, der sowohl von der mikroskopischen als auch von der makroskopischen Porenstruktur des Haufwerkes abhängt [Sch_96]. Bei einer vollständigen Benetzung nimmt δ den Wert 0 an, jedoch bilden pulverförmige Materialien gegen die Befeuchtungsflüssigkeit einen Randwinkel von $\delta > 0$. Die Benetzung kann nur indirekt über die Modellierung eines idealen zylindrischen Kapillarsystems mit einheitlichen Durchmessern erfasst werden. Sie ist deshalb im Fall einer nicht monomodalen Granulatgrößenverteilung nicht bestimmbar. Hierbei sind für eine schnelle Befeuchtung solche Agglomerate erwünscht, die eine sphärische Form mit einem möglichst kleinen effektiven Randwinkel aufweisen. Ecken und Kanten weisen höhere Randwinkel auf, die die Benetzungseigenschaften verschlechtern [Sch_78]. Durch steigende Agglomeratdurchmesser und Schüttungsporositäten erfolgt ein Absinken des effektiven Randwinkels [Dit_01].

Es gibt jedoch bei vielen Materialien eine obere Grenze der Schüttungsporosität (ε_{krit}), mit deren Überschreitung die Durchfeuchtung erheblich verlangsamt wird. Ab einer bestimmten lockeren Porenstruktur kann durch den verschwindenden Kapillardruck der Flüssigkeitstransport nicht mehr stattfinden. Hieraus wird deutlich, dass für eine schnelle Durchfeuchtung eine optimale Agglomeratgröße existiert [Sch_78]. Zu große Agglomerate erfordern trotz der schnellen Durchfeuchtung eine große Eindringzeit der Flüssigkeit in das Porensystem. Sind die Agglomerate kleiner als die optimale Größe, so erfolgt ebenfalls eine Verlangsamung der Befeuchtung [Sch_90]. Die optimale Agglomeratgröße kann bei

einer bestimmten Schüttungshöhe H_{Sch} experimentell bei bekannter Einzelgranalien- und Schüttungs-
porosität ε und ε_{Sch} sowie Primärpartikelgröße d_p berechnet werden [Sch_78].

$$d_{aggl} = \sqrt[3]{\frac{d_p \cdot H_{Sch}^2}{2} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{Sch}}\right)^{2,55}} \quad (2.35)$$

Die Schüttungsporosität ergibt sich aus der Schütt- und Feststoffdichte ρ_{Sch} und ρ_s sowie aus der Einzelgranalienporosität ε [Dit_01].

$$\varepsilon_{Sch} = 1 - \frac{\rho_{Sch}}{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2.36)$$

Während einer schnellen Befeuchtung wird davon ausgegangen, dass sich das Produkt sowie dessen Packungsstruktur nicht verändern. Wenn sich die Materialeigenschaften durch Befeuchtung ändern, dann führen die auftretenden Effekte stets zu einer langsamen bzw. unvollständigen Durchfeuchtung, die das Dispergieren der Partikel verhindern [Sch_90]. Da sich die keramischen Partikel nicht auflösen können, kann das Quellen der Agglomerate den Befeuchtungsprozess abbremsen und zum Erliegen kommen. Bei der Benetzung von nanoskaligen Materialien mit unregelmäßiger Kapillarität kommt dem Klumpeneffekt eine besondere Bedeutung zu, was zu einer langsameren Befeuchtung oder zu einem vollständigen Stillstand führt. Dann wird die noch befeuchtete Höhe als kritische Höhe H_{krit} , und die Zeit bis zum Erreichen dieses Zustandes als kritische Zeit t_{krit} bezeichnet.

2.9.2 Verdichtungsverhalten keramischer Granulate

Die Verarbeitung keramischer Granulate mit organischen Zusatzstoffen erfolgt überwiegend durch die uniaxiale Trockenpresstechnologie [Ree_88, Sch_90/b, Bor_95, Ree_95]. Durch dieses Verfahren wird die Granulatschüttung sowohl verdichtet als auch in eine äußere Form mit definierten Konturen und Geometrien gebracht. Sie findet bei einfachsten, prismatischen Formen mit einer Dicke von $>0,5$ mm Anwendung, wobei Aussparungen sowie Bohrungen in Pressrichtung realisiert werden können. Der Ablauf des Pressens besteht aus drei Teilprozessen, dem Füllen der Form, der Verdichtung und Formgebung sowie dem Ausstoß des Pressteils. Im Wesentlichen gibt es drei Möglichkeiten der verfahrenstechnischen Gestaltung von diesen Pressvorgängen, die sich nach der Art der Ausführung voneinander unterscheiden [Gau_00]. Das uniaxiale Trockenpressverfahren kann in einseitiges Pressen, zweiseitiges Pressen sowie in Pressen mit Zweiseitendruck als Nacheinanderdruck unterteilt werden [Ree_88].

Das Pressverhalten einer Granulatschüttung beschreibt Kennedy et al. [Ken_97], wobei die Verdichtungs- und Verfestigungsfähigkeit als Kompressibilität und Kompaktibilität gekennzeichnet sind. Untersuchungen der Kompressibilität von keramischen Pulver und die Ermittlung von ihren Druck-Dichte-

Beziehungen wurden von Saito et al. [Sai_04], Mort et al. [Mor_94] und Whitman et al. [Whi_95] in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes, der zugesetzten organische Additive und Pressparameter durchgeführt. Sobek et al. [Sob_02] untersuchte systematisch das Verdichtungsverhalten von Feinstpulvern in Abhängigkeit von der relativen Verteilungsbreite der Primärpartikel sowie Partikelfinheit und stellte mit der Verringerung der Partikelgröße eine Verschlechterung der reibspezifischen Kenngrößen beim Pressen fest.

Der Pressvorgang kann in drei Pressdruckstadien der halblogarithmischen Druck-Dichte-Kurve eingeteilt werden, die beim Pressen in der vorgegebenen Reihe durchlaufen werden [Luk_78; Ree_88, Gau_00]. Diese Stadien der Verdichtung und die charakteristischen Punkten repräsentiert Abbildung 2.13. Bereich **a.** der Verdichtung ist gekennzeichnet durch die Verschiebung der keramischen Teilchen in Pressrichtung. Dabei erfolgt eine geringe Verdichtung der Granulate durch Gleit- und Orientierungsvorgänge. In Bereich **b.** der Verdichtung kommt es zur plastischen Verformung und zur Deformation der Granulate. Dieser Teil der Druck-Dichte-Kurve ist durch ihren ausgeprägten, steilen Verlauf charakterisiert und von den mechanischen Einzelgranalieneigenschaften beeinflusst. Es entstehen Granulatrisse, die später zu dichteren Teilchenpackungen führen. Im Bereich **c.** sind nur noch geringe Teilchenbewegungen möglich. Die großen Poren sind gefüllt und es ergibt sich eine Verlangsamung der Verdichtung mit steigendem Pressdruck durch geringere Gleitvorgänge innerhalb der Granulate.

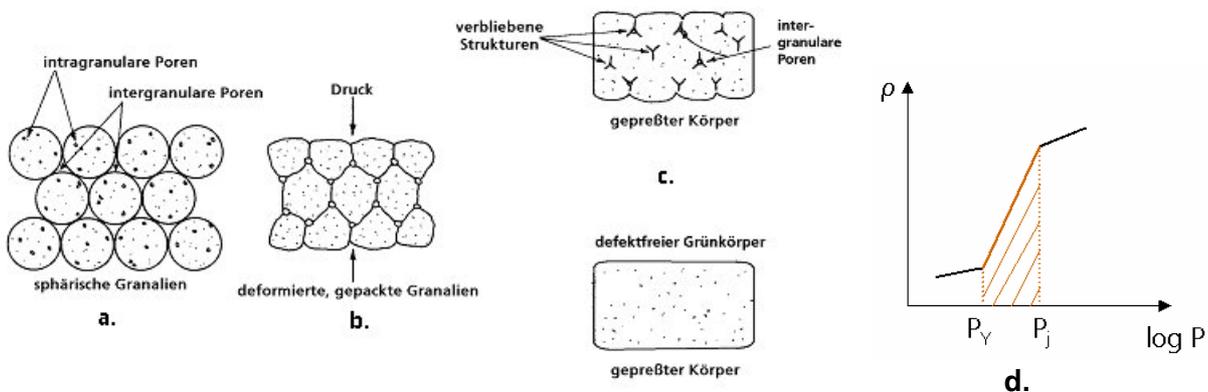


Abb. 2.13 Gestaltsänderung des Granulats beim Pressvorgang a. Packung der Granulate; b. Deformation der Granulate; c. Gleitvorgänge innerhalb der Granulate, d. Verlauf der Druck-Dichte Kurve beim Pressen [Ree_88, Ree_95]

Eine andere Methode zur Korrelation des Pulversystems mit seinen Verdichtungseigenschaften bietet Matsumoto et al. [Mat_90] durch die Analyse der ersten Ableitung der Druck-Dichte-Kurve an.

Nach Lukasiewicz et al. [Luk_78] und Reed [Ree_88, Ree_95] befinden sich charakteristische Punkte des Pressvorganges sowohl im Übergangsbereich von a. zu b. mit dem so genannten Fließdruck p_Y , als auch im Bereich zwischen b. und c. mit dem Brechpunkt p_J (Abb. 2.13 **d.**). Die Dichte des Grünkörpers ρ kann nach der Theorie der Autoren aus der Schüttdichte ρ_{sch} , der Verdichtungskonstante m_k , dem Stempeldruck p_{st} sowie dem mit der Granalienfestigkeit korrelierten Fließdruck p_Y berechnet werden (Gleichung 2.37). Wallner et al. [Wall_99, Wall_99/a] bestimmte genau den Eintritt von p_Y in der

Druck-Dichte-Kurve bei hohlen und vollen Sprühgranalien. Dabei wird berichtet, dass die vollen Sprühgranalien eine geringere Granaliendichte und beim Pressen einen kleineren Fließdruck besitzen. Dies bestätigt Saito et al. [Sai_04] und stellte bei niedrigerer Granulatdichte eine höhere Kompressibilität und die Reduzierung der relativer Pressdichte fest. Balasubramanian et al. [Bal_02] variierte die Granaliendichte durch den Einsatz eines Plastifikators und stellte durch die niedrigerere Granaliendichte einen reduzierten Fließdruck und eine homogenere Verdichtung mit weniger intergranularer Porosität fest. Den Autoren zufolge lassen sich mit einer höheren Homogenität der Grünkörper, aus Granalien mit niedrigerer Dichte, weniger Defekten, höhere Festigkeiten und höhere Sinterdichten erreichen. Kennedy [Ken_97] untersuchte dabei den Einfluss der Granaliendurchmesser, der Granalienfestigkeit und der Granaliendichte auf die Grünfestigkeit. Allgemein gilt: Je höher die Granaliendichte, desto höher ist die Grünfestigkeit.

$$\rho = \rho_{Sch} + m_k \ln \left| \frac{\rho_{St}}{\rho_y} \right| \quad (2.37)$$

Zheng et al. [Zhe_88] betrachtete in der Druck-Dichte-Kurve den Bereich zwischen p_y und p_j und bezeichnet den Anstieg als Verdichtungskoeffizient. Je höher die Granaliendichte, desto geringer ist der Verdichtungskoeffizient. Glass et al. [Gla_96] widmet sich intensiver der Interpretation der Bestimmung des Brechpunktes p_j in Abhängigkeit von der Granulatfestigkeit. Agniel [Agn_93] untersuchte diese Punkte näher und modellierte das Pressverhalten seiner Modellgranulate (Gleichung 2.38) mit Hilfe der abgeleiteten Druckfließspannung am Granalienbruch σ_{yB} aus den Einzelgranalienfestigkeiten. Er bezog durch $\rho^* = \rho / \rho_G$ die Granaliendichte sowie durch B die Korrektur seiner Berechnung ein. Dadurch war es möglich, die Einzelgranalieneigenschaften mit dem Pressverhalten der Granalien zu korrelieren. In Abhängigkeit von den Granalieneigenschaften ergibt sich ein unterschiedliches Pressverhalten der Einzelgranalien [Agn_93]. Wie Abbildung 2.13 c. schematisch zeigt, sind die Gefügehomo­genität der Presslinge und darüber hinaus ihre Eigenschaften deutlich beeinflussbar.

$$\rho = \frac{2}{3} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \rho^*} \right) \cdot \sigma_{yB} \cdot B \quad (2.38)$$

Großen Einfluss haben die verwendeten organischen Additivsysteme auf den Suspensionszustand und darüber hinaus auf die Verarbeitungsfähigkeit der Granulate [Rie_96, Rie_96/a]. Hör [Hör_94] untersuchte den Einfluss des Binder­gehaltes und der Granulatrestfeuchte auf die Einzelgranalien­Eigenschaften und ihr Pressverhalten. Im Ergebnis ermittelte er aus der berechneten Haftspannung zwischen den Einzelgranalien die Grünlingsfestigkeiten, die mit der Steigerung der Haftung zwischen den Einzelgranalien wachsen. Parallel lässt sich bei bestimmten Bindertypen eine Feuchteempfindlichkeit feststellen, die die Lagerstabilität der Granalien beschränkt [Whi_95] sowie den Pressvorgang ver-

ändert [Fis_98]. Nach Shinohara [Shi_99] ändern sich die Granulat- sowie Presslingseigenschaften durch den Einfluss der Umgebung auf die Organik im Sommer und Winter, wodurch im Sommer höhere Sinterdichten und Sinterkörperfestigkeiten erreichbar sind. In der Arbeit von Lucke [Luc_89] erfolgte die Variierung der Einzelgranalieneigenschaften durch die Sprühparameter beim Sprühtrocknungsprozess. Um die Einzelgranalieneigenschaften schon im Zustand der Suspension gezielt verändern zu können, stellte Takahashi [Tak_96] unterschiedlich dispergierte Suspensionen mit verschiedenen pH-Werten her. Daraus zeigte die Charge mit dem höchsten pH-Wert die maximale Granaliedichte und -festigkeit. Ebenfalls stiegen mit den Einzelgranalienfestigkeiten die Grünkörperfestigkeiten. Dadurch wird deutlich, dass sowohl die Einzelgranalien-Festigkeiten, als auch die Deformationsfähigkeiten des Granulates die Grünlingsfestigkeit beeinflussen [Lei_03].

Nach Kamiya et al. [Kam_96, Kam_97] übt der Agglomerationszustand Einfluss auf die Porenstruktur der Grünkörper aus, was durchaus mit der beeinflussten intergranularen Porosität, der Einzelgranalienfestigkeiten und dem isostatischen Pressdruck korreliert. Je größer der Gehalt an Dispergatoren, desto höher ist die Festigkeit des Granulatkorns, und desto geringer ist die Rohdichte des gesinterten Körpers. So spiegelt sich die mechanische Stabilität der Einzelgranalien in den Sinterkörper-Eigenschaften wieder. Durch die höhere Einzelgranalienfestigkeit ergeben sich mehr ungestörte Granulatbruchstücke als Mikrodefekt und dadurch eine Rissquelle im Gefüge [Wal_01]. Durch die Sinterung ist eine Defektkorrektur im Presskörper nicht mehr möglich. Dadurch kann eine erhöhte Granalienfestigkeit eine niedrigere Festigkeit der gesinterten Körper bewirken. Für das Erreichen einer hohen Sinterkörperfestigkeit und einer gleichmäßigen Verdichtung der Grünlinge ist es günstig, die Granalienfestigkeit so gering wie möglich einzustellen [Kam_96, Kam_97]. Die Festigkeit der Granalien ist laut Gauckler [Gau_00] als ideal zu bezeichnen, wenn sie < 1 MPa beträgt.

Für eine homogene Gefügeausbildung formulierte Agniel [Agn_93], dass kleine lockere Granalien mit einer engen Eigenschaftsverteilung optimal sind. Takahashi et al. [Tak_96] sieht ebenfalls lockere Granulate aufgrund defektärmeren Sinterkörper für höhere Sinterkörperfestigkeiten als günstig an. Moritz et al. [Mor_95, Mor_02/b, Mor_04] stellte weiche Sprühgefriergranalien im Vergleich mit Wirbelschicht und Siebgranalien dar, die eine höhere Werkstoffhomogenität begünstigen und dadurch höhere Sinterfestigkeiten besitzen.

Die für die Granalienzerstörung benötigte Arbeit beim Pressen wird nach dem Schubert Modell [Sch_98] ermittelt. Nach seiner Ableitung ergibt sich ein Modell der Verdichtungskurve aus den mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften. Dabei wird E_u als Unterstempelarbeit bezeichnet und aus der Unterstempelkraft F_u und Stempelweg s berechnet. Aufgrund der verschiedenen Füllhöhen der Massen wurde die durch die Masse m normierte Unterstempelarbeit als spezifische Unterstempelarbeit E_{us} angewendet.

$$E_U = \int_{s_1}^{s_2} F_U(s) \cdot ds \quad (2.39)$$

Nach Schubert [Sch_98] ergibt die Darstellung der Unterstempelarbeit über der Unterstempelkraft in erster Näherung eine Gerade, die den Anstieg $1/b$ hat. Im Fall der Anwendung der spezifischen Unterstempelarbeit und des Unterstempeldruckes p_u führt die lineare Regression zum Zusammenhang der Gleichung 2.40, wobei für die Höhe von K_1 und für die Größe der notwendigen spezifischen Unterstempelarbeit die Einzelgranalien-Eigenschaften verantwortlich sind. Für die Korrelation zwischen K_1 und der Einzelgranalien-Eigenschaften wird mit der Hilfe der Gleichung 2.32 die Einflussgröße der spezifischen Identitätsverlustarbeit E_{IVS} angewendet.

$$E_{US} = K_1 \cdot p_u + K_2 \quad (2.40)$$

$$K_1 = \frac{A}{m \cdot b} \quad (2.41)$$

Die Theorie von Schubert [Sch_98] erklärt, dass je höher die für die Granulatzerstörung bis zum Identitätsverlust notwendige Arbeit (Identitätsverlustarbeit E_{IV}) in einem Gramm Granulatschüttung ist, desto mehr Unterstempelarbeit muss bei dem realisierten Unterstempeldruck in dem Pressvorgang verrichtet werden. Bei der Modellgleichung steht A für die Fläche, h_0 für die Füllhöhe, m für die Masse, ρ_p für die Pressdichte und P_a als Stoffkonstante.

$$p_u = P_a \cdot \exp\left(\frac{A \cdot h_0}{K_1 \cdot m} - \frac{1}{K_1 \cdot \rho_p}\right) \quad (2.42)$$

2.10 Instrumentiertes Pressen

Für den Verdichtungsvorgang von Pulvern und Granulaten durch uniaxiales Trockenpressen spielen verschiedene untereinander vernetzte Einflussgrößen eine große Rolle. Eine Zusammenfassung dieser Parameter, wie Materialeigenschaften, organische Additive, klimatische Einflüsse, Verdichtungsparameter bieten Henke et al. [Hen_86] und Klemm et al. [Kle_96]. Um die grundlegenden Zusammenhänge zwischen diesen Parametern der Ausgangsmaterialien und dem Verdichtungsverhalten aufzuklären, sind der Einsatz instrumentierter Presswerkzeuge zum Verständnis der ablaufenden Vorgänge notwendig. Die Konstruktionsmöglichkeiten der Instrumentierung von Presswerkzeugen wurden häufig diskutiert [Tho_81, Dru_91, Agn_93, Fri_94, Che_94, Hör_94, Sch_98]. Die Unterschiede der verschiedenen Vorrichtungen ergeben sich nach der Messungsart von Radialspannungen [Lab_95, Kle_96]. Die Bewertung von Druck-Dichte-Kurven allein als Standardmethode zur Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens gelangt durch eine Verminderung der Primärteilchengröße an seine Grenzen. Dazu verlangen die wachsenden Anforderungen an eine hohe Dichte, einen geringen Dichtegra-

dienten, eine ausreichende Festigkeit sowie eine minimale Defektgröße und –häufigkeit der gepressten Formkörper für die erreichbaren Materialeigenschaften [Kle_02].

Das instrumentierte Presswerkzeug bietet dabei die Möglichkeit alle Kräfte, Spannungen und Bewegungsabläufe während des Pressvorgangs dynamisch zu erfassen und daraus charakteristische Kenngrößen abzuleiten. Dabei lässt sich automatisch die Oberstempelkraft F_1 , die axial zum Unterstempel übertragene Kraft F_2 , die auf die gesamte Matrizenwand wirkende integrale Radialspannung σ_{RAD} über auf der Außenwand des Matrizeneinsatzes angebrachte Dehnmessstreifen sowie der Weg des Oberstempels über alle Phasen des Pressvorganges (Belasten, Pressen, Entlasten, Ausstoßen) ermitteln. Darüber hinaus kann der Grünling nach der Entformung vermessen und seine Festigkeit geprüft werden [Fri_94, Kle_96, Kle_02]. Die Messvorrichtung bietet zusätzlich die Möglichkeit der Ermittlung der Pressdruckabhängigkeit der Formkörperdichte, der Ausbreitung des aufgetragenen Stempeldruckes in axialer und radialer Richtung sowie die Unterscheidung zwischen elastischen und plastischen Anteilen der Deformation [Kle_02]. Das instrumentierte Presswerkzeug der TU Dresden sowie die Messwerterfassung ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Diese Ausstattung wurde in zahlreichen Forschungsarbeiten angewendet [Mor_95, Fis_98, Bar_00].

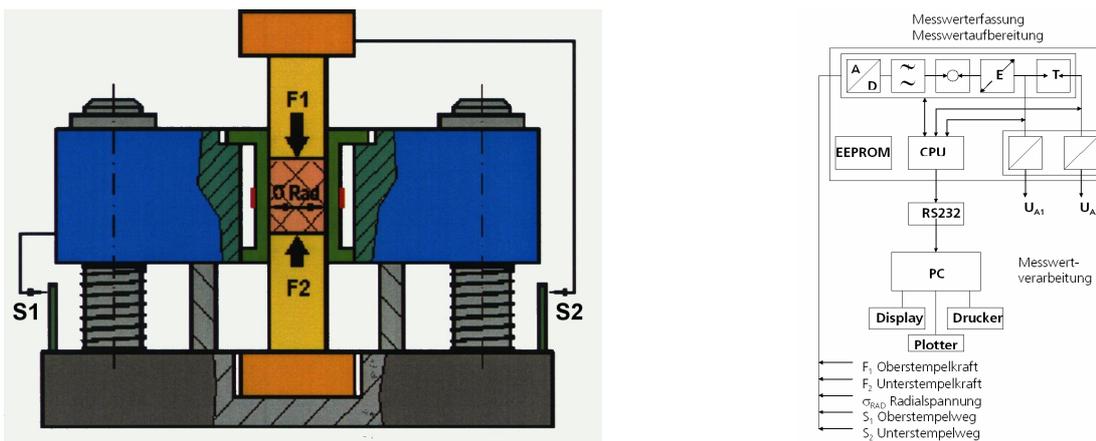


Abb. 2.14 Schematisch Darstellung des instrumentierten Presswerkzeugs

Für das einseitige Trockenpressen wurde von Briscoe et al. [Bri_91] versucht, die Reibungseffekte für das Kräftegleichgewicht durch mathematische Gleichungen zu beschreiben und mit empirischen Werten zu vergleichen. Dabei wurde festgestellt, dass der Reibungskoeffizient aus dem Zusammenhang zwischen der Axialspannung und der Radialspannung mit einem Faktor berechnet werden kann. Die Herleitung dieser Spannungsmessgrößen wurde von Thompson [Tho_81] durchgeführt. Der Begriff Reibungskoeffizient wird von Hör [Hör_94] als Quotient aus Axialspannungsänderung und Radialspannung definiert. Dabei ließ sich eine Steigerung des Reibungskoeffizienten mit zunehmendem Pressdruck erkennen. Thompson [Tho_81] stellt dazu die gesamte Verdichtungsdruckverteilung in der Press-

lingshöhe dar. Es lässt sich die Reibung zwischen Pulver und Wand als Wandreibungskoeffizient μ_W aus den Messwerten der Scherspannung τ und der Radialspannung σ_{RAD} ableiten [Tho_81].

$$\mu_W = \frac{\tau}{\sigma_{RAD}} \quad (2.43)$$

Khasanov et al. [Kha_04] beschreibt eine neue Ausstattung der Pulverpresse mit Ultraschall, womit eine bessere Homogenität der Grünkörper durch die Reduzierung der Reibungen erreichbar ist. Im Fall einer Steigerung der Radialspannung im Grünling wird mit der erhöhten Wandreibung eine Steigerung der Scherspannung verursacht. Dies führt zu einem inhomogenen Gefüge, was häufig mit Rissbildung an den Enden der gepressten Proben und mit dem end-capping Phänomen verbunden ist. Der Wandreibungskoeffizient kann aus dem Höhe-Durchmesser-Verhältnis des Presskörpers abgeleitet werden [Hen_86, Sch_90/b, Bri_91, Ews_03]. Dabei stehen F_2/F_1 für den Kraftdurchgangsquotient, η_{RAD} für den Radialspannungskoeffizienten und μ_W für den Wandreibungskoeffizienten. Wenn der Radialspannungskoeffizient $\eta_{RAD}=1$ beträgt, verhält sich die Pulverschüttung wie ein Fluid [Bri_91, Bor_95].

$$\frac{F_2}{F_1} = \exp\left(-\eta_{RAD} \cdot \mu_W \cdot \frac{4h}{D_M}\right) \quad (2.44)$$

Zum Erreichen von guten Formkörpereigenschaften und einer hohen Qualität sind gute Kraftdurchgänge beim Pressen erforderlich. Um den Wandreibungskoeffizient gezielt untersuchen zu können, wurden Granulate mit und ohne Gleitmittel oder Presshilfsmittel eingesetzt [Hen_86, Fri_94, Kle_97, Sob_02, Kle_02]. Jedoch ist die Anpassung der geeigneten Art und Menge des Hilfsstoffes zum Erreichen eines positiven Effektes erforderlich [Mor_95]. Oft führt die fehlende Schmierung zwischen Wand und Granulat zu ausgeprägten stick-slip-Mechanismen. Diese sind mit Pressgeräuschen verbunden und parallel für die schlechte Oberflächenqualität und makroskopische Pressfehler im Formkörper verantwortlich. Der Grund des Phänomens sind die durch Verspannungen entstandenen radialen Spannungen im Formkörper. Eine weitere Verdichtung der Granulatschüttung ist dadurch beschränkt. Mit der steigenden Presskraft schreitet die Verdichtung fort (slip) und reißt den Formkörper von der Matrizenwand los [Bal_92, Kle_02]. Häufige Fehler und ihre Ursachen in gepressten Bauteilen stellt Gauckler [Gau_00] dar.

Die energetische Ableitung des Kraft-Weg-Diagramms wurde von Henke et al. [Hen_86], Frisch et al. [Fri_94] und Klemm et al. [Kle_96] betrachtet, wobei die Gesamtpressarbeit $A_2=A_3+A_4+A_5$ aus der Summe der drei verschiedenen Pressarbeiten besteht. Hierbei steht A_3 für die elastische Rückwirkungsarbeit, A_4 für die Reibungsarbeit sowie A_5 für die tatsächliche Verdichtungsarbeit. Hör [Hör_94] stellte einen Zusammenhang zwischen dem Pressdruck und der theoretischen Pressarbeit A_1 fest. Die Pressarbeiten sind in Abbildung 2.15 zu sehen.

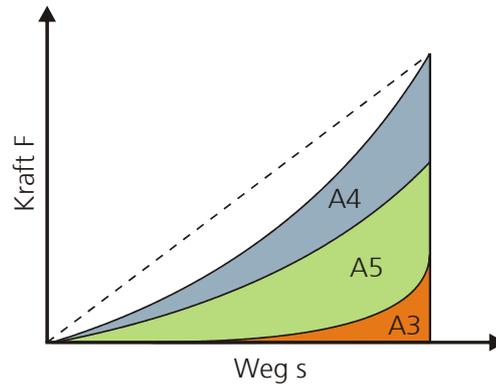


Abb. 2.15 Pressarbeiten nach Klemm [Kle_96]

Durch die inhomogenen Druckspannungen im Formkörper entstehen lokale Dichteunterschiede und -gradienten, die für die unterschiedlichen Schwindungsraten verantwortlich sind [Sob_01]. Bortzmeyer [Bor_95] berechnete im Formkörper die Stellen der maximalen und minimalen Dichte. Für die Simulation eines realitätsnahen Ablaufs des Verdichtungsvorganges und zur Reduzierung der Auswirkungen dieser Schwindungsraten gewinnt die Dichteverteilung im Formkörper durch 3D-Computertomographie an Bedeutung [Rab_97]. Probleme zeigt jedoch die Bestimmung der Dichteverteilung im Randbereich. Dietz et al. [Die_01] nutzte das Ultraschall und Ultraschallkontaktimpedanz-Verfahren zur Ermittlung von Inhomogenitäten in keramischen Grünkörpern. Den Autoren zufolge gelingt es, Defekte oder Dichtegradienten ab einem Durchmesser von 1,5 mm nachzuweisen. Thompson [Tho_81] ermittelte die Druck- und Scherspannungsverteilungen aus den Ergebnissen der instrumentierten Pressversuche im unter maximalem Pressdruck stehenden Presskörper. Dabei stellt der Quotient p_z/p ein Maß für die Vollkommenheit des Presslings dar, mit dem Verhältnis des Zentralachsenpressdruckes p_z und des Pressdruckes p auf dem Oberstempel. Um Druckspannungen σ_D für einen Pressdruck p berechnen zu können, werden Koordinaten des Presskörperradius r gewählt. Für Modellberechnung sind die Einzelwerte der Matrizenwandreibung μ_W , die Reibung η_p der Pulverpartikel untereinander sowie die Presslingshöhe h und Presslingsdurchmesser D_p in der Matrize notwendig.

$$\sigma_D / p = (2 - p_z / p) \cdot r^2 / R^2 \cdot \text{Exp}([-8 \cdot \eta_p \cdot \mu_W \cdot h / D_p] \cdot [1 - z / h]) + (p_z / p) \cdot (1 - r^2 / R^2) \quad (2.45)$$

$$p_z / p = [1/2 + (4 \cdot \eta_p \cdot \mu_W \cdot h / D_p) / (1 - \text{Exp}(-8 \cdot \eta_p \cdot \mu_W \cdot h / D_p))] \quad (2.46)$$

Sobek et al. [Sob_01] bestätigte dieses Schema und führte eine Modifizierung des Modells unter Berücksichtigung der während des Entlastens und Ausstoßens auftretenden axialen und radialen Rückdehnungseffekte durch. Damit stellt das kontinuierliche Rechenmodell eine dreidimensionale Bestimmung der Druckspannungs- sowie der Dichteverteilung in zylinderischen Presskörpern sowohl bei maximal anliegendem Druck, als auch im ausgestoßenen Zustand dar.

3. Experimentelle Untersuchungsmethoden und Versuchsdurchführung

3.1 Überblick

Die Probenherstellung erfolgte nach bekannten Technologien für die Anfertigung von technischen Keramiken. Das Technologieschema ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

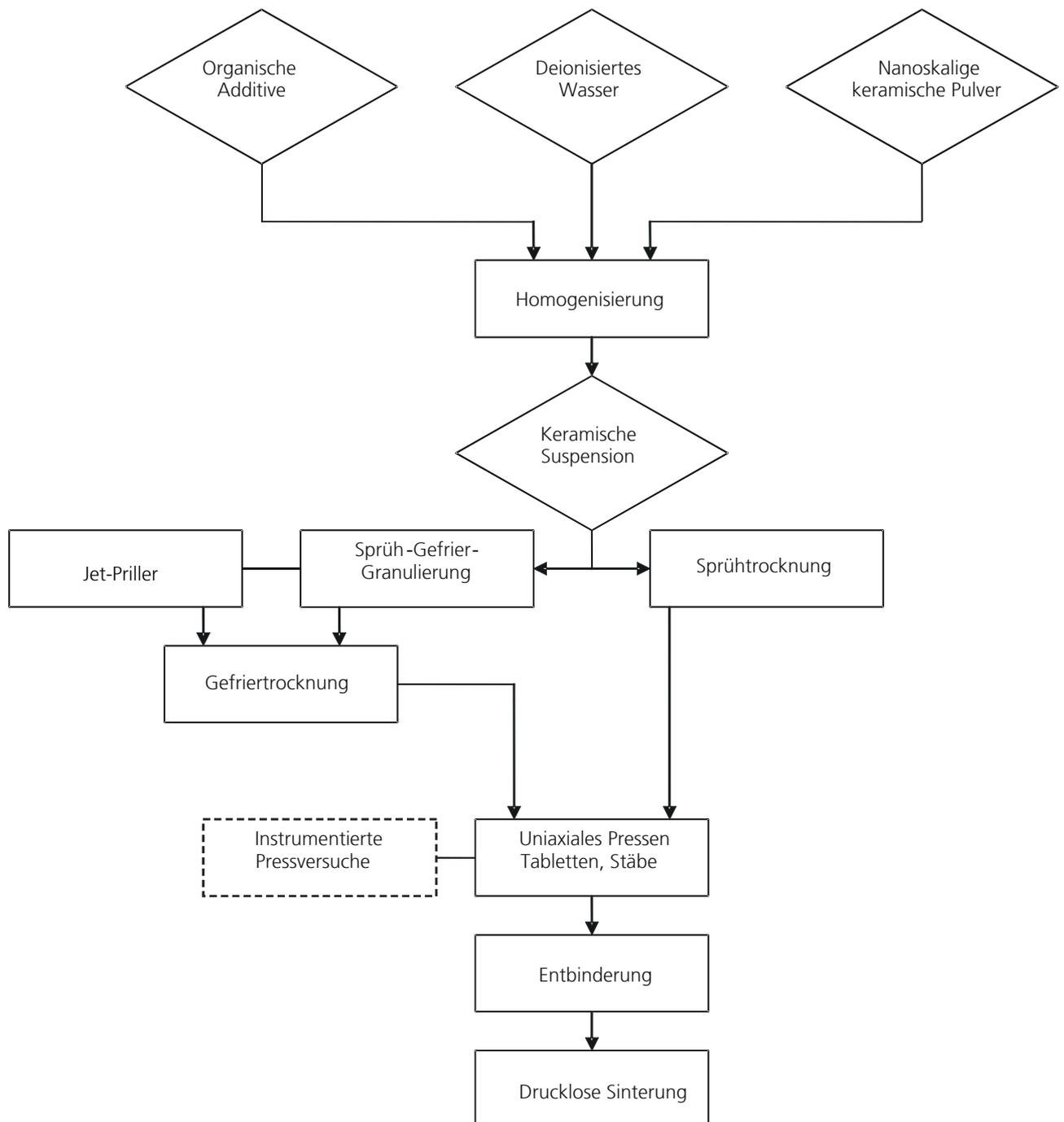


Abb. 3.1 schematische Darstellung des Prozessablaufes

3.2 Charakterisierung des TiO₂ Ausgangspulvers

Das in dieser Arbeit verwendete hochdisperse TiO₂ p25 Pulver wird durch Hochtemperatur-Flammenhydrolyse aus Titan-tetrachlorid hergestellt. Dieses Verfahren wurde von der Firma Degussa als Aerosil®-Verfahren entwickelt und patentiert [Deg_41]. Die Grundlage des Verfahrens ist die Hydrolyse der gasförmigen Metallchloride, die in einer Knallgasflamme durch das sich bildende Wasser unterhalb des Siedepunkts von TiO₂ p25 durchgeführt wird. Der entstehende, in übersättigter Form vorliegende Dampf ist für die simultane Keimbildung verantwortlich. Das Wachstum kann durch die verbliebene Zeit in dem heißen Kern der Flamme bei dem Gastransport beeinflusst werden. Die Reaktion des Titan-dioxid p25 erfolgt schematisch nach der summarischen Gleichung [Deg_00]:



Die chemischen Eigenschaften des Nanopulvers können aus Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1 Chemische Eigenschaften von TiO₂ p25 bezogen auf die bei 1000 °C 2 Stunden geglühte Substanz [Deg_00]

Chemische Kenndaten	Richtwerte [%]
TiO ₂ - Gehalt	>99,5
Al ₂ O ₃ - Gehalt	<0,3
SiO ₂ - Gehalt	<0,2
Fe ₂ O ₃ - Gehalt	<0,01
HCl - Gehalt	<0,3

Das weiße TiO₂ p25-Pulver weist eine Reinheit größer 99% auf, die der leichten Reinigung des Titan-chlorids durch Destillation zu verdanken ist. Mit einer mittleren Primärteilchengröße von 21 nm ist das TiO₂-Pulver wesentlich feiner als die Titandioxide, die nach dem konventionellen Sulfat- oder Chlorid-verfahren für Pigmentanwendungen großtechnisch mit einer mittleren Korngröße von etwa 0,3 µm hergestellt werden können. Daher entstehen im Aerosil®-Verfahren die festen hochdispersen Partikel, die eine starke Neigung zu intensiver Agglomeratbildung zeigen [Deg_00]. Das hochdisperse Oxid verhält sich gegen Wasser hydrophil.

Die physikalischen Eigenschaften von TiO₂ p25 laut Herstellerangabe sind in Tabelle 3.2 enthalten. Die Primärteilchen besitzen keine innere Oberfläche. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von 50 m²/g ergibt sich eine Raumerfüllung von nur etwa 4%. Dieser Wert von TiO₂ p25 ist auch ein 5-mal feinerer Bereich als das konventionell hergestellte Pulver mit ca. 10 m²/g [Deg_00]. Dadurch spielen das anwendungstechnische Verhalten sowie der Transport und die Lagerfähigkeit eine entscheidende Rolle [Mor_02]. Aufgrund dieser großen Oberfläche kann dieses Pulver eine Verwendung als Adsorbens oder Katalysatorträger zur Fixierung gasförmiger, flüssiger oder gelöster fester Substanzen finden [Ród_02, Ano_02, Mey_03].

Tabelle 3.2 Physikalische Eigenschaften von TiO₂ p25 [Deg_00]

Ausgangspulver	Spezifische Oberfläche BET [m ² /g]	mittlere Primärteilchengröße [nm]	Stampfdichte [g/l]
TiO ₂ p25	ca. 50±15	21	ca. 130

Kristallographisch dominiert bei TiO₂ p25 die Anatasform mit etwa 70 %, der Rest besteht aus dem thermodynamisch stabilen Rutil. Bei höheren Temperaturen ab etwa 700°C erfolgt eine merkliche Zunahme des Rutil-Anteils, daher kommt es unmittelbar zur Abnahme der spezifischen Oberfläche.

Die physikalischen Eigenschaften von Anatas und Rutil sind aufgrund ihrer tetragonalen Struktur richtungsabhängig. Rutil hat eine Dichte von 4,26 g/cm³, während Anatas nur eine Dichte von 3,9 g/cm³ besitzt. Dieser Dichteunterschied ist auch für die etwas höhere Mohs Härte von etwa 7 bei Rutil und etwa 6 bei Anatas verantwortlich. Aufgrund der extrem geringen Partikelgröße kann für das TiO₂ p25 keine Mohs Härte definiert werden [Deg_00].

Zur Veranschaulichung der Morphologie der Primärteilchen erfolgten TEM-Untersuchungen am Institut für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg. Abbildung 3.2 zeigt die TEM-Aufnahme des TiO₂ p25 Pulvers. Die Primärteilchen von TiO₂ p25 zeigen unter dem Elektronenmikroskop (CM 30, Philips) kubische Formen mit abgerundeten Ecken. Die TEM-Aufnahmen des Pulvers verdeutlichen die agglomerierten Cluster aus Primärpartikeln.

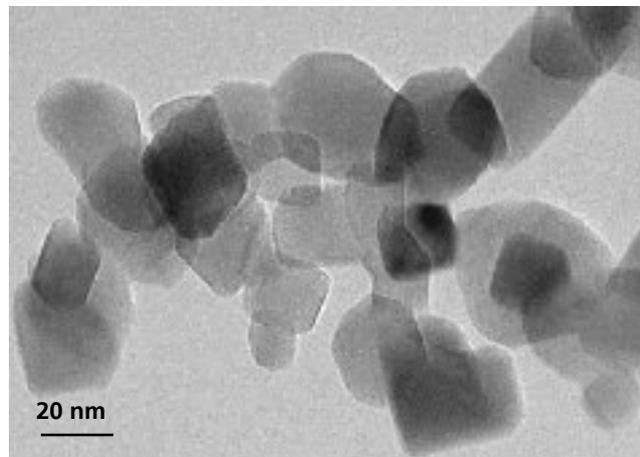


Abb. 3.2 transmissions-elektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahme von TiO₂ p 25 [Deg_04]

Des Weiteren wurden Zetapotentialmessungen von TiO₂ p25 Pulver mittels eines AcoustoSizers vorangestellt. Abbildung 3.3 zeigt die Zetapotentialveränderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Mit der Variierung des pH-Bereiches zwischen 1-11 lässt sich sowohl im saueren als auch im basischen Bereich eine Möglichkeit der Suspensionstabilisierung erreichen. Das Ausgangspulver weist dabei einen pH-Wert von 4,15 auf. Durch die an der Oberfläche existierenden Hydroxydgruppen des TiO₂ p25 können die Titanatome an der Grenzfläche die energetisch günstige Sechserkoordination beibehalten [Deg_00]. Der isoelektrische Punkt der TiO₂ Suspension liegt bei pH 7.

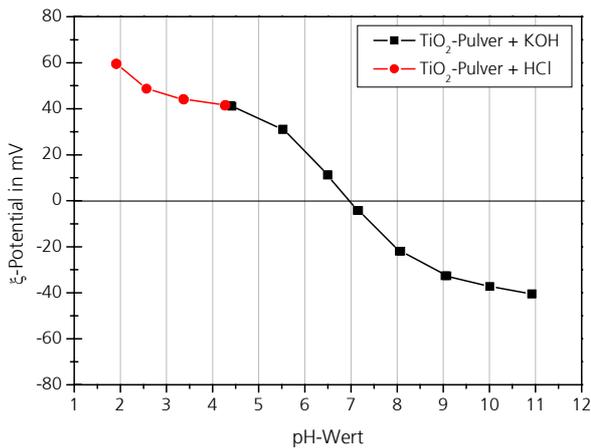


Abb. 3.3 Zetapotentialverlauf der TiO₂ p25 Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert

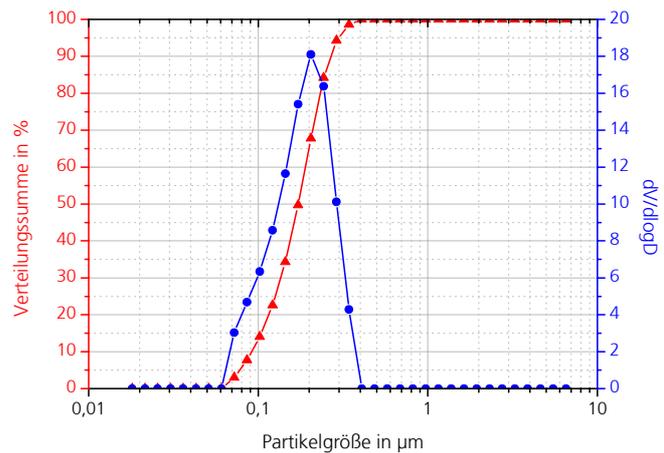


Abb. 3.4 Korngrößenverteilung einer TiO₂ p25 Suspension

Die Korngrößenverteilung der TiO₂ p25 Suspension ist aus Abbildung 3.4 ersichtlich. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines Lasergranulometers (Microtrac X 100, Leeds & Northrup). Die Gegenüberstellung der sichtbaren Abmessungen der Primärteilchen in der TEM-Aufnahme und der ermittelten Korngrößenverteilung der Messsuspension weisen auf eine unzureichende Desagglomeration hin. Der gemessene d_{50} -Wert der Teilchengröße mit 172 nm ist gegenüber der Primärteilchengröße des TiO₂ p25 Pulvers etwa um den Faktor 10 zu größeren Durchmessern verschoben. Trotz der verwendeten Dispergierenergie konnten die Agglomerate der nanoskaligen Primärteilchen nicht vollständig zerstört werden. Parallel zeigten die Suspensionen jedoch eine günstige Langzeitstabilität.

Eine ganze Reihe von Analysewerten von TiO₂ p25 kann aus der Literatur entnommen werden. Lucairelli et al. [Luc_00] untersuchte u. a. die TiO₂ Sorten British Tioxide (Anatas), TiO₂ p25, und British Tioxide (Rutil). Die spezifische Oberfläche, die Partikelgröße, die Porengrößenverteilung und das Hohlraumvolumen der Katalysatoren wurden durch Gas-Adsorption und Hg- porosimetrie ermittelt. Die physikalischen und optischen Eigenschaften von verschiedenen TiO₂ Sorten u. a. von TiO₂ p25 fasst Ród [Ród_02] vergleichend zusammen.

Baraton et al. [Bar_98/a] führte weitere Untersuchungen von TiO₂ p25 mittels einer ausführlichen FTIR spektroskopischen Charakterisierung durch.

Krupp et al. [Kru_02] berichtet von den Perspektiven der Nanotechnologie im Bereich von Oberflächen-Integration. Solche Systeme sind bereits in vielen Bereichen der Industrie im Einsatz. Sie experimentierten mit nanoskaligen TiO₂ p25 beschichteten Oberflächen, die eine hohe Transparenz, eine extreme Abriebbeständigkeit und eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Öl und Chemikalien aufweisen.

3.3 Suspensionsherstellung und Charakterisierung

Das Versuchsprogramm bestand aus zwei Aufbereitungsphasen, aus einer Homogenisierungsphase aller organischen Hilfsmittel und Pulverkomponenten in demineralisiertem Wasser sowie aus dem Granulierungsschritt. Ziel war es, einen gut dispergierten keramischen Schlicker mit möglichst agglomeratfreiem Zustand sowie hohem Feststoffgehalt herzustellen und dadurch eine hohe Packungsdichte der Pulverteilchen im späteren Formkörper zu erreichen. Dabei soll ein geringst möglicher Dispergierenergieeintrag erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Versuche eine Auswahl in der Praxis erprobter Binder und Verflüssiger getroffen. Der genau auf den Anwendungsfall abgestimmte Einsatz geeigneter Hilfsstoffe stellt eine entwickelte Methode zur Optimierung der Schlickereigenschaften dar. Die verwendeten organischen Additive präsentiert Tabelle 3.3. Es wurden sowohl verschiedene Weichmacher als auch Presshilfsmittel sowie Gleitmittel untersucht, um die bei nanoskaligen Materialien häufigen Klebererscheinungen der Pressmasse während des Verdichtungsvorgangs möglichst zu vermeiden. Die ausgewählten organischen Additive wirken in relativ kleinen Mengen und zeichnen sich durch produktspezifische und maßgeschneiderte Eigenschaften aus. In den meisten Fällen werden mehrere Additive als Kombination eingesetzt, die auf unterschiedliche Art und Weise einwirken und dadurch die Parameter beeinflussen, ohne sich gegenseitig zu stören. Zu beachten ist hierbei, dass im Allgemeinen die einzelnen Komponenten des Eigenschaftsvektors nicht unabhängig voneinander geändert werden können [Maz_93, Bös_96, Lei_03].

Tabelle 3.3 verwendete organische Additive

Verflüssiger	Bindemittel	Weichmacher	Presshilfsmittel Gleitmittel
Dolapix CA	PVA 1	Glyzerin	Wachs KST
Polyelektrolyt	Polyvinylalkohol Moviol 20-98	wasserfrei	Montanwachs
	PVA 2		Zusoplast G72
	Polyvinylalkohol Paf 35		Polyoxyethylenzubereitung

Die Fließfähigkeit der Suspensionen wurde dabei mit Hilfe von rheologischen Messungen beurteilt. Um optimale Suspensionseigenschaften durch die möglichst niedrige Suspensionsviskosität zu erzeugen, wurde die Reihenfolge der Zugabe von organischen Additiven prinzipiell bestimmt. Ohne intensive Dispergierung war aus nanoskaligem TiO_2 -Pulver nur die Herstellung mit einem maximalen Feststoffgehalt von 25% möglich, um eine versprühbare aber nicht agglomerierte Suspension zu erhalten. Im Ruhezustand zeigte die Suspension infolge des geringeren Feststoffgehalts eine schnelle Reagglomeration, die durch wiederholten mechanischen Energieeintrag wiederauflösbar war. Über ähnliche Erscheinungen berichtet Dittrich [Dit_01] bei nanoskaligem Aerosil SiO_2 . Ist der Feststoffgehalt in der Suspension zu gering, so wird aufgrund der lockeren Packung der Partikel im Granulat, eine zu hohe Einzelgranalienporosität mit einem zu großen Luftanteil erzielt (Abb. 4.5). Infolge der ungenügenden Festigkeit führt es bei hoher mechanischer Belastung zu einer Zerfallserscheinung, da diese Granalien

keine ausreichende Transport- und Lagerfähigkeit aufweisen. Das Ergebnis beeinflusst durch das hohe Schüttvolumen die Reibungsverhältnisse beim Pressen negativ.

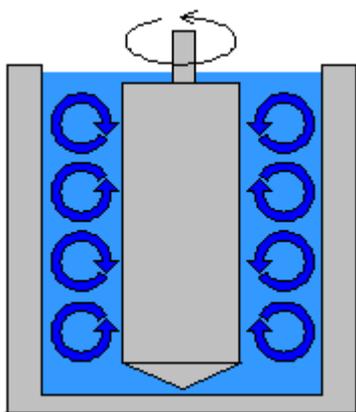
Die rheologischen Messungen erfolgten kurz vor dem Versprühen der Chargen, um ein repräsentatives Ergebnis des Sprühzustandes zu sichern. Sie wurden an einem schubspannungsgesteuerten Rotationsviskosimeter UM/MC der Firma Physika (Zylinder-System, \varnothing 25 mm) durchgeführt. Das Gerät arbeitet nach dem Searle-Prinzip, wobei der äußere Zylinder gleichzeitig als Temperierbehälter ausgelegt ist, der über einen Flüssigkeitsumwälzthermostaten auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die schematische Darstellung des koaxialen Messsystems stellt Abbildung 3.5 dar. Nach dem Einfüllen der zu messenden Suspension in den Zylinder und dem Anflanschen des Zylinders an das Gerät wurde eine definierte Zeit bei festgelegter Drehzahl vorgeschert, bevor mit dem eigentlichen Messprogramm begonnen wurde. Damit konnte eine direkte Homogenisierung der Suspension vor der Messung gesichert werden. Dann erfolgte eine Erhöhung der Drehzahl des Innenzylinders kontinuierlich bis zur festgelegten Obergrenze, die über eine definierte Zeit konstant gehalten wurde. Im letzten Teil des Messprogramms fand eine Drehzahlabnahme bis zum Stillstand des Meßsystems statt.

Das Viskositätsmessprogramm ist in Tabelle 3.4 enthalten.

Tabelle 3.4 Viskositätsmessprogramm

	Drehzahl [1/min]	Zeit [min]
1. Vorscherung	60	2
2. Aufwärtskurve	0-600	5
3. konstante Scherung	600	5
4. Abwärtskurve	600-0	5

Es wurde das Widerstandsmoment der Substanz gemessen und über die Gerätekonstante als Scherspannung τ sowie aus der Drehzahl des Innenzylinders und den Zylinderabmessungen die Schergeschwindigkeit D berechnet. Aus den ermittelten Kenngrößen kann die dynamische Viskosität berechnet werden:



$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (3.2)$$

Abb. 3.5 Messprinzip Rotationsviskosimeter [Int_00/a]

Die konstante Scherung über 5 Minuten im 3. Abschnitt des Messprogramms bietet die Möglichkeit, während das Geschwindigkeitsgefälle auf seinem höchsten Wert gehalten wird, die rheologischen Phänomene, wie Thixotropie und Rheopexie, in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen. Bei thixotropem Verhalten nimmt die Viskosität einer belasteten Substanz mit der Zeit ab, wodurch die Probenstruktur zerstört wird. Bei Entlastung steigt die Viskosität nach einer bestimmten Zeit wieder auf den Anfangswert an [Sch_95]. Es handelt sich um reversible Vorgänge. Die Ursache liegt in der Wirkung der sekundären Bindungskräfte, wie Wasserstoffbrücken und van-der-Waalsche-Kräfte zwischen Molekülen und Partikeln, die für den Wiederaufbau der Struktur verantwortlich sind. Rheopexie Substanzen verhalten sich genau umgekehrt. Diese möglichen Veränderungen des Suspensionszustandes werden durch die Fläche zwischen dem Auf- und Abwärtsbereich der Fließkurve oder der Viskositätskurve angezeigt.

Um die geeigneten Dispergierungsmittel bestimmen zu können, erfolgte die Untersuchung der Einflüsse verschiedener Rührertypen (Zahn-, Scheiben-, Trapez- und Intermigrührer) auf den Dispergierungsgrad einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 25 %. Die ausgewählten Rührwerke lassen sich zunächst in Radial- (Scheibenrührer) und Axialrührer (Zahn-, Trapezzührer) einteilen. Der von der Firma Fluid Misch- und Dispergiertechnik GmbH entwickelte Intermigrührer ist eine Kombination der beiden Rührertypen. Die Beurteilung der Wirkung der eingesetzten Rührwerke erfolgte nach dem Vergleich der Rührerleistung und nach den erzeugten Suspensionsviskositäten. Abbildung 3.6 demonstriert die Ergebnisse. Es lässt sich aussagen, dass Scheiben- und Trapezzührer nahezu gleich gute Dispergierergebnisse liefern, während Zahnrührer eher ungeeignet sind. Der Intermigrührer zeigt jedoch den höchsten Homogenisierungsgrad mit der niedrigsten Viskosität, was die Ergebnisse von Anlauf [Anl_01] bestätigt. Die positive Wirkung von Ultraschallenergie auf die disperse Phase wird aus Abbildung 3.6 ersichtlich, wobei der parallele Einsatz von Intermig-Rührer und Ultraschalltechnik zu einer erheblichen Senkung der Viskosität führt.

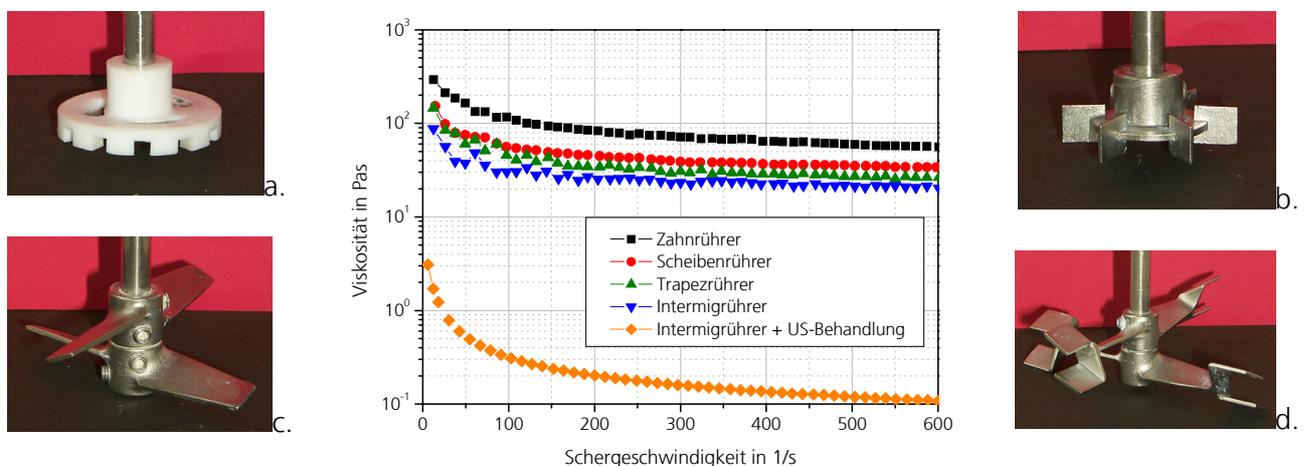


Abb. 3.6 Leistungscharakteristiken in der Viskosität für verschiedene Rührer bei 25% Feststoffgehalt der Suspension
a. Zahnrührer; b. Scheibenrührer, c. Trapezzührer, d. Intermigrührer

Dementsprechend erfolgte die Dispergierung im Ultraschallbad durch intensives Rühren mit dem Inter-mig-Rührorgan sowie unter zusätzlicher zeitweiser Einwirkung (30 min je 2l) einer Ultraschallsonotrode von der Firma Dr. Hielscher. Anhand dieser Dispergierungsschritte und mit Hilfe von Verflüssiger konnte der Feststoffgehalt der Versätze von 25 auf 30, 35 und sogar 40 % erhöht werden. Da die notwendige Rührleistung bei dem erhöhten Feststoffgehalt stieg, war eine zunehmende Energiedichte bei der Dispergierung erforderlich. Die durch diese zusätzliche mechanische Energie verursachte deutliche Erwärmung der Suspensionen wurde mit der parallelen Kühlung des Ultraschallbades kompensiert. Die Auswahl der optimalen Menge an Verflüssiger erfolgte mit Hilfe von Zetapotentialmessungen. Dadurch war eine gute Fließfähigkeit der Suspensionen mit niedrigen Viskositätswerten gesichert. Aufgrund des starken Rührens und der Ultraschallbehandlung musste jedoch darauf geachtet werden, dass es nicht zu einem erhöhten Eintrag von Luftblasen in die Suspension kommt. Eine Entgasung durch Vakuum bei gleichzeitigem Rühren sollte verhindern, dass Lufteinschlüsse das Porositätsergebnis verfälschen. An den fertigen Suspensionen wurden dann die Viskosität, der pH-Wert und der Feststoffgehalt bestimmt. Die hergestellten Chargenzusammensetzungen stellt die Tabelle 3.5 dar.

Tabelle 3.5 hergestellte Chargenzusammensetzungen

Charge	Feststoffgehalt [%]	Gleitmittel [%]	Bindemittel		Weichmacher [%]	Presshilfsmittel [%]	Verflüssiger [ml/100g Feststoff]
			PVA 1	PVA 2			
A35	35	-	-	-	-	-	-
A40	40	-	-	-	-	-	6
B25	25	-	-	-	2	-	6
B30	30	-	-	-	2	-	6
B35	35	-	-	-	2	-	6
C40a	40	0,5	0,5	-	-	-	6
C40b	40	1,5	-	-	-	-	6
C40c	40	5	-	-	-	-	6
C40d	40	7,5	-	-	-	-	6
D40e	40	-	0,5	-	-	-	6
D40f	40	-	-	2	-	1,5	6
D40g	40	-	-	4	-	-	6

Der erste Versuch erfolgte mit dem Ziel, einen hohen Feststoffgehalt ohne Organik, nur aus Feststoff und Wasser herzustellen. Eine noch sprühbare Viskosität der Suspension wurde mit einer Feststoffbeladung von 35 % (A35) erzielt. Ohne ein verflüssigend wirkendes Hilfsmittel war trotz der verwendeten hohen Dispergierenergie, die Herstellung eines höheren Feststoffgehaltes nicht möglich. Nur nach der Anwendung eines Verflüssigers konnte ein Feststoffgehalt von 40% (A40) erreicht werden. Diese Chargen dienten als Nullversuche zum Vergleich der weiteren Versuchsreihen.

Die weiteren Paletten (B25, B30, B35) deckten einen breiten Einzelgranalienporositätsbereich durch Variierung der Feststoffbeladung von Suspensionen mit 2% Binderanteil ab. Der Feststoffgehalt der Chargen betrug 25, 30 sowie 35%. Anschließend wurde bei den Chargen C40a, C40b, C40c, C40d, D40e, D40f und D40g das Verhältnis von verschiedenen Presshilfsmitteln, Gleitmitteln und Bindern mit

unterschiedlichen Mengeanteilen bei konstantem Feststoffanteil von 40% variiert. Generell enthielten diese Chargen zusätzlich 6 ml Verflüssiger auf 100 g Feststoffanteil, um die Stabilisierung der Suspensionen mit diesem hohen Feststoffgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität zu sichern. Durch diese umfangreiche Versuchsanordnung mit 12 Chargenvarianten wurde sichergestellt, dass die hergestellten Versätze ein sehr breites Einzelgranalien-Eigenschaftsfeld besitzen.

Die Suspensionen wurden anschließend getrennt und mit zwei unterschiedlichen Granulierungsverfahren verarbeitet. Ziel war es, Granulate gleicher Zusammensetzung aber nach unterschiedlichen Methoden herzustellen und zu vergleichen.

3.4 Granulatherstellung

Nach der Herstellung und Homogenisierung der Suspensionen wurden diese geteilt und mit zwei unterschiedlichen Granulierungsverfahren, der Sprüh-Gefrier-Granulierung sowie der Sprühtrocknung, verarbeitet. Dadurch ist aus den 12 Suspensionschargen eine Versuchsreihe mit 24 Granulatchargen entstanden. Diese Granulate gleicher keramischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher Aufbereitungsmethode waren nun hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu vergleichen.

Auf dem Markt existiert zurzeit noch keine kommerziell verfügbare Pilotanlage des Sprüh-Gefrier-Verfahrens. Daher erfolgte die Sprüh-Gefrier-Granulierung mit einer Laboranlage, die im Fraunhofer IKTS konstruiert und aufgebaut wurde. Dabei beträgt die Granulierungskapazität 15 l/Tag.

Der Transport der Suspension vom Behälter bis zur Düse erfolgte über einen Kunststoffschlauch mit Hilfe einer Dosierpumpe der Firma Watson-Marlow mit dem Antriebsmodul Typ 505-U/220. Die Anlage verfügt über eine Zweistoffdüse, wodurch die zu granulierende Suspension mit Hilfe der zusätzlichen Luftzufuhr der Düse in das Kühlmedium gesprüht werden kann. Als Kühlmedium wurde flüssiger Stickstoff mit -196 °C verwendet. Um die gewünschte Granulatgrößenverteilung und die optimalen Sprühparameter einstellen zu können, wurden beim Versprühen die Variation des Luft- und Flüssigkeitsdruckes sowie die Düsen- und die Dosierpumpeneinstellung untersucht. Die optimalen Sprühparameter wurden dann durch die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung am Düsenaustritt mit dem Mastersizer 2600 (Fa. Malvern) ausgewählt. Als Zielgröße diente die optimale Agglomeratgröße d_{50} der Tropfen. Durch die ermittelten Ergebnisse dieses Vorversuches wurde ein Druck von 0,5 bar bei einem Düsendurchmesser von 1,2 mm als optimal für ein vollständiges Zersträubungsverhalten der Suspensionen angesehen. Diese Prozessparameter wurden bei allen Chargen konstant gehalten.

Jedoch bietet der erhöhte Luftdruck parallel die Möglichkeit, durch die gesteigerte Zersträubungsenergie die Flüssigkeitstropfen zu verfeinern [Dit_01]. Steigt die Austrittsgeschwindigkeit sowie die Durchflussmenge der Suspension durch einen zunehmenden Flüssigkeitsdruck, kommt es zu dem gleichen Effekt [Ell_94]. Generell sind die entscheidenden Einflussgrößen auf den Prozess die Viskosität sowie die Stabilität der Feststoffsuspension. Eine erhöhte Viskosität könnte sowohl eine Vergrößerung der

Tröpfchengröße verursachen als auch die Suspensionsförderung zur Düse erschweren und die Düse verstopfen.

Das Versprühen der fließfähigen und stabilen Suspension erfolgte kontinuierlich, jedoch separat vom Trocknungsprozess in ein isoliertes Dewargefäß, das eine recht gute Wärmedämmung sichert. Ein schneller Einfrierprozess durch das Einfrieren der flüssigen Phase der eingetauchten Suspensionstropfen in den flüssigen Stickstoff sichert eine unveränderte Feststoffverteilung im Tropfen [Mor_95]. Um vollständig in Stickstoff eingesprühete Tropfen zu erhalten, wurde der Sprühkegel exakt berechnet und die Stickstoffbadhöhe ermittelt. Die an der Dewargefäßwand angelandeten Tropfen hatten einen völlig anderen Einfrierprozess erfahren und besitzen eine unterschiedliche Form sowie Gefügestruktur. Da der Stickstoff sich während des Sprühvorganges erwärmt und dadurch verdampft, wurde die Stickstoffmenge bis zu der erforderlichen Höhe regelmäßig nachgefüllt. Dementsprechend ergibt sich ein Stickstoffverbrauch von ca. 15-20 l pro 1 l Suspension. Bis zur anschließenden Trocknung wurde das eingefrorene Granulat in einem Tiefkühlschrank bei -40°C gelagert.

Die Sublimationstrocknung erfolgte unter Vakuum in einem Laborgefrieretrockner GAMMA 1-20 von der Fa. Christ [Chr_00]. Die Anlage bietet die Möglichkeit max. 12 l eingefrorenes Gut auf 8 offenen Schalen zu trocknen. Vor der Trocknung wurden die Schalen durch Stickstoff zusätzlich abgekühlt, um eine schnelle Erwärmung des eingefrorenen Gutes zu verhindern. Um die Schichtdicke des getrockneten Produktes gleichmäßig halten zu können, wurden auf einer Schale konstant ca. 1,5 l eingefrorene Suspension getrocknet. Die Trocknungsparameter, wie der Druck, die Temperatur und die Trocknungszeit, wurden in Abhängigkeit von der Menge, vom Feststoffgehalt und von der Schichtdicke des auf den Schalen liegenden Granulates ermittelt. Generell besteht bei nanoskaligen Materialien häufig das Problem, dass durch den Auf- bzw. Abbau des Vakuums, durch die Trocknung und durch das Belüften des Behälters die kleineren Granulate aufwirbeln. Sie setzen sich in anderen Behältnissen oder außerhalb davon ab und verursachen eine irreversible Kontamination. Das Ergebnis ist eine Verfälschung der Teilchengrößenverteilung. Um diese Mängel zu beseitigen, wurde eine waschbare und reißfeste Abdeckung auf den offenen Behältern aus einem zellstoff-synthetischen Fasergemisch angefertigt [Nag_04].

Die Durchführung der Vergleichsgranulierung über das konventionelle Verfahren der Sprühtrocknung erfolgte in einem Laborsprühtrockner HI-TECH von der Fa. NIRO-Atomizer bei 160 °C Sprühtemperatur. Der ungewöhnlich niedrige Temperaturbereich sollte die Veränderung der organischen Additivsysteme verhindern. Die Suspensionszerstäubung wurde mittels einer Zweistoffdüse mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,5 mm bei 0,5 bar Düsendruck durchgeführt. Obwohl die Versprühparameter nicht bei allen Chargen als optimal eingestuft werden konnten, wurden sie zur Vergleichbarkeit der Chargen konstant gehalten. Die Suspensionszufuhr erfolgte von unten in den Trockner, wobei das getrocknete Material am Boden des Trockners abgezogen werden konnte. Dies wird als Konusprodukt

bezeichnet. Das Feinprodukt, der Zyklonstaub des Prozesses, ergibt sich am nachgeschalteten Aerozyklon. Zu den weiteren Untersuchungen wurde ausschließlich nur das gröbere Konusprodukt verwendet.

Um die Sprüh-Gefrier-Granulierung aus dem Labormaßstab zu einem Pilotmaßstab überführen zu können und um dafür reproduzierbare Granulate zu erzeugen, wurde eine Granulierungsanlage, der so genannte Jet-Priller (Fa. GMF Gouda) verwendet. Dabei beträgt die Granulierungskapazität 400 l/h. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine Vergleichbarkeitscharakterisierung der Jet-Granulate durchzuführen. Die Zusammensetzung entsprach der Charge B35. Die angewendeten Parameter des Prozesses sind in Tabelle 3.6 zu sehen. Durch die Variierung der Einflussgrößen, wie z.B. Düsendurchmesser, Druck und Amplitude, bestand die Möglichkeit, das Eigenschaftsfeld des JET-Granulates dem Sprüh-Gefrier-Granulat anzupassen.

Tabelle 3.6 Sprühparameter des Jet-Priller Prozesses

Parameter	JET 1	JET 2	JET 3	JET 4
Düsendurchmesser [mm]	0,2	0,2	0,3	0,4
Druck auf Behälter [bar]	0,45	0,38	0,1	0,05
Produktzufuhrtemperatur [°C]	23,2	23,4	27,7	27
Resonanzfrequenz der Membran [Hz]	2190	2190	634	632
Amplitude	6	6	4,6	4,6
Kapazität [kg/hr] pro Düse	0,4	0,33	0,46	0,78
Mustermenge vor der Trocknung [g]	80	250	230	300
Prillabilität	mäßig	mäßig/gut	gut	gut

Das mit dem Closed-Loop-Verfahren granulierte TiO₂ JET-Produkt wurde in einer Tiefkühlbox transportiert und unter den Trocknungsbedingungen der Charge B35 des Gefriertrockners GAMMA 1-20 (Fa. Christ) im Fraunhofer IKTS getrocknet. Die erzeugten Jet-Granulatchargen JET 1-4 wurden hinsichtlich der Eigenschaften der Einzelgranalien, wie Morphologie, Festigkeit, Porosität und Befeuchtung sowie durch ihre Redispergierbarkeit, Rieselfähigkeit, instrumentiertes Verdichtungsverhalten und Spaltzugfestigkeit, charakterisiert.

3.5 Granulatcharakterisierung

An den hergestellten Sprüh-Gefrier-, Sprüh- und JET-Granulaten wurden die technologisch relevanten Granulatparameter, wie die Restfeuchte, die Granulatgrößenverteilung, die Fließfähigkeit, die Morphologie und die Einzelgranalienfestigkeit sowie die Granalienporosität, das Benetzungsverhalten und die Redispergierbarkeit bestimmt. Die Charakterisierungen erfolgten an unausgeheizten Granulaten im originalen Zustand.

3.5.1 Restfeuchte

Zur Bestimmung der Restfeuchte der Granulate durch den Gewichtsverlust beim Trocknen unmittelbar nach ihrer Herstellung diente eine programmierbare Thermowaage (Thermocontrol, Fa. Sartorius). Es wurde eine niedrige Temperatur von 60 °C ausgewählt, um den Restfeuchtenanteil ohne die Beeinflussung der abdampfenden organischen Hilfsmittel zu bestimmen. Im Fall des Sprüh-Gefrier- und JET-Granulates erfolgte die Probenahme von jeder Schale des Gefriertrockners, um einen Mittelwert der Restfeuchte berechnen zu können. Die einmalige Wiederholung der Messungen sollte sicherstellen, dass die relative Feuchte des Raumklimas das Ergebnis des Feuchtegehaltes der Granulate nicht beeinflusst.

3.5.2 Granaliengrößenverteilung

Die Messung der Granulatgrößenverteilung von Sprühgranulaten wurde mit einem Lasergranulometer Mastersizer 2000 (Fa. Malvern) bestimmt, wo eine Vibrationsrinne das Granulat in einen Fallschacht zu einem abwärts gerichteten Luftstrom fördert. Das Granulat fällt in diesem Luftstrom durch den Laserstrahl, und mit Hilfe zweier Leitbleche im oberen Fallschachtteil wird es über die gesamte Linsenbreite verteilt. Um eine statistische Sicherheit zu erzeugen, wurde jede Granulatgrößenanalyse 5-mal wiederholt, woraus hinterher die mittlere Größenverteilung und die Streuung berechnet wurden. Die Granulatgrößenverteilungsanalyse erfolgte bei allen sprühgetrockneten Chargen nur im originalen Zustand ohne vorherige thermische Behandlung.

Die Granulatgrößenverteilung aller hergestellten Sprüh-Gefrier-Granulat- und JET-Chargen wurde manuell auf Grund der extrem niedrigen Einzelgranalienfestigkeiten mittels Siebanalyse nach DIN 66 165 durchgeführt. Die Verwendung einer automatisierten Analysesiebung war durch den hohen Abrieb der Granalien gescheitert. Zu der Granulatgrößenverteilung wurden Prüfsiebe mit den Maschenweiten 25, 36, 45, 63, 80, 100, 125, 160, 200, 250, 315, 400, 500, 630 und 800 µm verwendet und nach ca. 10 min Siebung der Rückstand auf jedem Siebboden gewogen. Mit den nun vorliegenden Werten können die volumen- oder massenbezogene Summenverteilung und die Verteilungsdichte berechnet werden.

Eine direkte Messung zur Bestimmung der Granulatgrößenverteilung bot sich am Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik durch die computergeschützte Bildauswertung der Granulatschüttungsaufnahmen an, die mittels handelsüblicher Flachbettscanner mit Durchlichtaufsatz angefertigt wurden [Hog_97]. Aufgrund der lockeren Struktur der Sprüh-Gefrier-Granulate waren mit dieser Methode bei bestimmten Chargen Kontrollmessungen nach der Siebanalyse erforderlich. Die ermittelten mittleren Durchmesser d_{50} lieferten jedoch vergleichbare Ergebnisse.

3.5.3 Fließfähigkeit

Das Schütt- und Rieselverhalten eines Granulates lässt Aussagen über das Lager- bzw. Transportvolumen sowie über die Dosierung bei der Pressformfüllung zu. Diese direkte Eigenschaft des Granulathaufwerkes lässt sich nach genormten Methoden wie DIN EN 725-8 sowie DIN EN 725-9 eindeutig bestimmen.

Die Schütt- und Klopfdichten, die daraus berechnete Kompressibilität sowie der Schüttwinkel und Spatelwinkel wurden an allen sprühgefriergranulierten, sprühgetrockneten und JET Granulatchargen bestimmt. Die durch die Hosokawa-Pulvertester [May_89] ermittelten Messgrößen bieten eine umfangreiche Analysenmöglichkeit der Granulatschüttungen. Aus den Messergebnissen ergeben sich qualitative Hinweise zur Rieselfähigkeit, zum allgemeinen Fließverhalten des Granulates und bezüglich der Wirkung von erhöhtem Fein- und Grobanteil. Es wurde je Messgröße ein Mittelwert aus je fünf Einzelmessungen berechnet und nach Mayerhauser [May_89] mit einem Indexwert bezeichnet. Zur Ermittlung des qualitativen Fließfähigkeitsverhaltens ergibt sich aus der Summe der einzelnen Indizes die Fließfähigkeit, die sich dann aus dem Geräte-Handbuch zwischen einem Wert von 0-100 in sieben Gruppen von „sehr schlecht“ bis „sehr gut“ fließfähig beurteilen lassen [May_89].

Aufgrund der schnellen Feuchtezunahme des Materials [Deg_00] wurden in längeren Zeitabständen ca. jährlich stichprobenartig die Fließfähigkeitsmessungen wiederholt.

3.5.4 Morphologie der Granalien

Für die fraktographischen Untersuchungen wurde die fraktionisierte Granulatschüttung im REM angeschaut. Das Interesse lag besonders in der Beobachtung der Form, der Struktur und der Oberflächenerscheinungen der Granalien. Ein wesentlicher Punkt ist, in welcher Form die eingesetzten organischen Additive im Granulat vorhanden sind. Beispielsweise können homogene oder inhomogene Binderverteilungen auftreten, Hilfsmittel eine unterschiedliche Wirkung ausüben, Agglomerationen zwischen den Granalien oder keine Klebeerscheinungen existieren.

Neben der Granalienmorphologie sollte dem Granalienaufbau besondere Beachtung geschenkt werden. Die Granalien können als Voll- oder Hohlkugeln vorliegen oder einen Schalenaufbau aufweisen, der sich nachteilig auf die Verdichtungseigenschaften auswirken kann. Für die Betrachtungen zur Granalienmorphologie wurden als qualitative Aussagen keramografisch präparierte Granulate in Verbindung mit licht- und rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen angefertigt. Dafür wurde die Granulatschüttung in Epoxyd-Harz eingegossen und nach dem anschließenden Aushärten bearbeitet. Aufgrund der aufwendigen Schleif- und Polierprozesse zur Darstellung der inneren Struktur wurde die Präparationsmethode nur an ausgewählten Granulatschüttungen durchgeführt.

Anschließend wurden die Bruchflächen der Grünkörper sowie das Gefüge nach der keramografischen Präparation im Sinterkörper auf eventuelle Granulatreste in der Struktur angeschaut, um Aussagen über ihren Einfluss auf die Werkstoffqualität abzuleiten.

3.5.5 Bestimmung der Einzelgranalienfestigkeit

Das mechanische Verhalten der Einzelgranalien wurde mittels uniaxialer Druckbeanspruchung mit einem Granalienprüfgerät (GFP) der Fa. etewe untersucht [Ree_96]. Das Gerät ist zusätzlich mit einer Video-Beobachtungseinrichtung und mit einer pneumatischen Handhabungskanüle zur Positionierung der Granalien ausgestattet. Eine Anordnung des Gerätes auf einem Wägetisch sollte verhindern, dass gleichzeitig auftretende Umgebungseinflüsse das Ergebnis der Einzelgranalienprüfung verfälschen [Gra_93]. Den Aufbau des Granulatfestigkeitsprüfgerätes stellt Abbildung 3.7 dar. Bei dem Gerät befindet sich die Granalie auf dem freien Ende eines Biegebalkens, der während der Prüfung nach oben gegen einen Stempel geschwenkt wird und dabei die Granalie zerdrückt. Dies kann über den Monitor verfolgt werden. Mit Kraftsensoren wird über einen Dehnmessstreifen der Kraftverlauf (F) und der Weg des Belastungsstempels (s), der am Anfangsbereich der Messung gleichzeitig der Deformation der Granalie entspricht, mit induktivem Wegaufnehmer registriert.

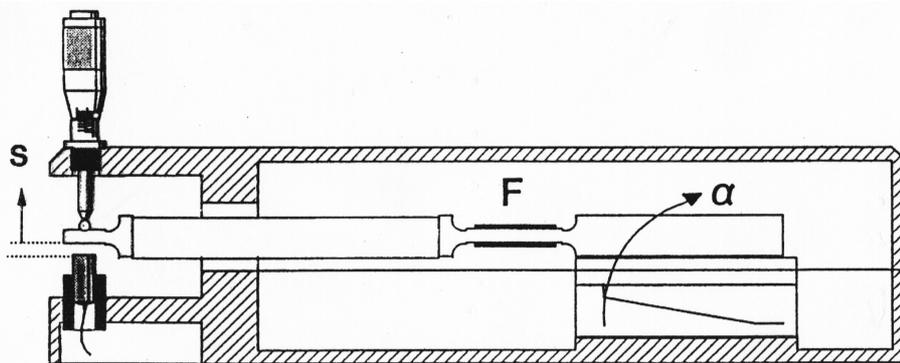


Abb. 3.7 Aufbau des Granulatfestigkeits-Prüfgerätes

Das Gerät ermöglicht eine unabhängige Steuerung der Belastungskinetik nach Kraft, Weg und Geschwindigkeit [Sch_95/a]. Bei dem letztgenannten Modus, der in dieser Arbeit verwendet wurde, bewegt sich der Biegebalken mit konstanter Geschwindigkeit nach oben [Rie_96, Sch_96/a]. Diese Zustellgeschwindigkeit wurde bei jeder Granulatart und Größe auf $0,1 \mu\text{m/s}$ festgelegt. Die eingestellten Messparameter des Gerätes und die Messdatenerfassung erfolgten computergeschützt. Als Messdaten werden während der Messung die Kraft-Weg-Datenpaare, der Durchmesser der Granulate, die Zeit der Messung und die berechnete Einzelgranalienfestigkeit registriert, der Kraftverlauf und die beginnende Verformung als Kraft-Weg Diagramm angezeigt. Der Granaliendurchmesser wird zu Beginn der Messung beim Auftreten der ersten messbaren Kraft als Abstand zwischen Ober- und Unterstempel automatisch ermittelt. Jeder Punkt der Kraft-Weg-Kurve kann angesteuert und der

stempel automatisch ermittelt. Jeder Punkt der Kraft-Weg-Kurve kann angesteuert und der entsprechende Wert für die Festigkeit abgerufen werden.

Eine Besonderheit des Gerätes ist der Kraftmessbereich zwischen 0,5-5000 mN. Der einzigartige Kraftsensor wurde direkt für die extrem weiche Sprüh-Gefrier-Granalien konstruiert und hergestellt. Die kleinste prüfbare Granaliengröße liegt wegen der extrem niedrigen Festigkeiten des Sprüh-Gefrier-Granulates bei etwa 100 µm, bei sprühgetrockneten Chargen beträgt sie jedoch 60 µm. Die Positionierung kleinerer Granalien ist aufgrund des halbautomatisierten Betriebs nicht möglich.

Für die beschriebenen Untersuchungen wurden von jeder Charge 30 Granalien einer bestimmten engen Teilchengrößenfraktion ohne vorherige Trocknung herangezogen, um eine Veränderung der originalen Granalienfeuchte auf die Festigkeitsmessung möglichst auszuschließen. Diese Versuchszahl ergibt schon eine statistische Sicherheit sowie eine unbedeutende Differenz der Messwerte, die in der Literatur oft diskutiert wurde [Luc_89, Agn_93, Hör_94, Fis_96]. Um zu einer Vergleichbarkeit der zwei unterschiedlichen Granulierungsverfahren kommen zu können, wurde eine Fraktionierung der sprühgetrockneten Chargen in drei Bereichen zwischen 100-200 µm und wegen der breiten Granulatgrößenverteilung der sprühgefriergranulierten Chargen, in sieben Teilchengrößenbereichen zwischen 125-630 µm durchgeführt. Dadurch bietet sich der Bereich von 160-200 µm für eine direkte Vergleichbarkeit des Sprüh-Gefrier- und der Sprühgranulate an. Infolge der schmalen Teilchengrößenbereiche des JET-Granulates ergibt sich daher nur zwischen 315-630 µm ein Vergleich in drei Messbereichen. Damit waren die Untersuchungen der Einzelgranalienfestigkeit und des Einflusses der Objektgröße für den ganzen Teilchengrößenbereich bei jeder Granulatart gut abgedeckt. Die untersuchten Größenbereiche sind in Tabelle 3.7 ersichtlich.

Tabelle 3.7 untersuchte Teilchengrößenbereiche

Bereichnummer	Sprüh-Gefrier-Granulat [SGG] [µm]	Sprühgranulat [ST] als Vergleichsgranulat [µm]	JET-Granulat [JET] [µm]
A	-	100 - 125	-
B	-	125 - 160	-
C	160 - 200	160 - 200	-
D	200 - 250	-	-
E	250 - 315	-	-
F	315 - 400	-	315 - 400
G	400 - 500	-	400 - 500
H	500 - 630	-	500 - 630

Für die Auswertung der Versuche wurde ein Kugelmodell zugrunde gelegt (Gleichung 2.20), wobei die Verformung der Granalie vor dem Bruch nicht berücksichtigt wird. Aus diesem Grund wurden grundsätzlich die unregelmäßig geformten Teilchen und die zusammengeklebten Agglomerate nach optischer Beurteilung verworfen. Diese Fehler kamen nur bei den sprühgetrockneten Chargen >200 µm vor, deshalb sind die Messbereiche unter dieser Granulatgröße ermittelt worden. Für von der Kugel-

form abweichende Granalien sollten entsprechend modifizierte Berechnungsmodelle herangezogen werden, die jedoch in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erörtert, welche Möglichkeiten bestehen, aus den Messungen der sprühgetrockneten und sprühgefriergranulierten Einzelgranalienfestigkeiten, Rückschlüsse auf die Redispersierbarkeit, auf die Ausgangsbeschaffenheit von Pressgranulaten, auf ihr unterschiedliches Pressverhalten und auf die Eigenschaften von Presslingen zu ziehen. Voraussetzung dafür ist die Analyse des Bruch- und Nachverdichtungsverhaltens der Granalien durch die Einzelgranalienprüfung.

Mit Hilfe der Mikrokamera des Einzelgranalienfestigkeitsgerätes wurde das Geschehen während der Verformung einer Granalie aufgenommen, so dass der Verlauf bzw. die Daten und die Messkurven qualitativ und quantitativ bewertet werden konnten. Anhand der Kraft-Weg-Diagramme und der beobachteten Brucherscheinungen kann das Bruchverhalten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten sprühgefriergranulierten und sprühgetrockneten Granulate in folgende Gruppen unterteilt werden. Die möglichen Grundtypen stellt Abbildung 3.8 dar. Das weitere Bruchverhalten kann in diese Grundtypen unterteilt werden [Win_85].

Typ 1 Zerplatzen der Granulate

Dieses Verhalten charakterisiert grundsätzlich nur die spröden Granalien, die unter Last schlagartig zerspringen. Das Kraft-Weg Diagramm zeigt einen hohen, steilen Kraftanstieg, einen spitzen Peak des Bruches und dann einen sofortigen Kraftabfall. Bei der planparallelen Druckbelastung entstehen innere Spannungen in den Granalien und aufgrund der hohen elastischen Energie springen die Granulatbruchstücke nach dem Kraftabfall weg. Ursache dieses Verhaltens sind die Axial und Radialspannungen infolge fehlender plastischer Deformation, die nicht abgebaut werden können.

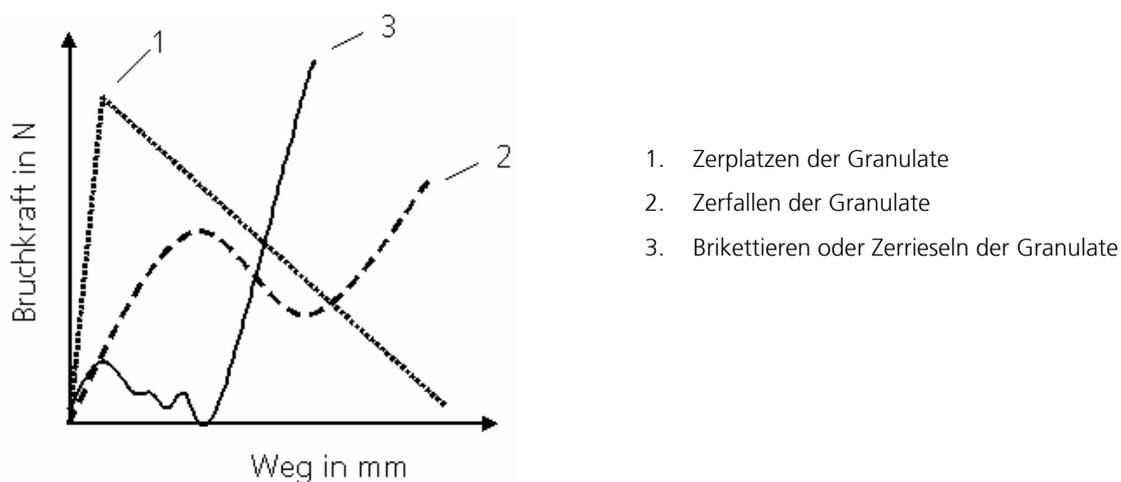


Abb. 3.8 Standard F-s Diagrammtypen [Win_85]

Typ 2 Zerfallen der Granulate

Der zweite Typ des Kraft-Weg-Verlaufs zeigt einen flacheren Kraftanstieg mit einem abgerundeten Bruchpunkt der Granalie, was auch auf ein schwach sprödes Verhalten des Granulates hinweist. Da bei der Druckbelastung Spannungen in axialen und radialen Richtungen entstehen, wird die Granalie irregulär bei geringer plastischer Deformation mit der Ausbildung von Ring und Radialrissen allmählich zerfallen. Die Bruchstücke der Granulateilchen bleiben neben dem Kern liegen, deshalb tritt ein erneuter Kraftanstieg auf, wenn der Druckstempel die Bruchstücke erreicht.

Typ 3 Brikettieren oder Zerrieseln der Granulate

Bei Granulaten die dem Typ 3 entsprechen, bauen sich nur geringe Spannungen im Innern der Granulate auf. Aus diesem Grund erfolgt der Bruch bei sehr niedrigen Bruchkräften ($< 0,001 \text{ N}$) mit plastischer Deformation bei gleichzeitiger radialer Rissbildung. Durch weitere Belastung löst sich die Form der Granalie vollständig auf und die Bruchstücke werden verdichtet. Dieses Bruchverhalten weist auf eine weiche Struktur mit schwachen adhäsiven Bindungen hin.

Da die Kurvenform allein keine ausreichenden Informationen über die mechanischen Eigenschaften eines Granulates liefert, war es notwendig, weitere Analysen zum Bruchverhalten durchzuführen.

3.5.6 Auswertung der Einzelgranaliendaten

Die Auswertung der GFP-Daten erfolgte sowohl mit der Software von etewe als auch mit dem im Fraunhofer IKTS entwickelten Einzelgranalien-Auswertungsprogramm [Sch_98]. Da die etewe-Software die Auswertung nur bis zum Bruchpunkt verfolgt, scheint die Anwendung der IKTS Methode gerechtfertigt. Jedoch erforderte die quantitative Erfassung der Kraft-Weg-Diagramme eine Modifizierung in der Modellierung des Pressverhaltens.

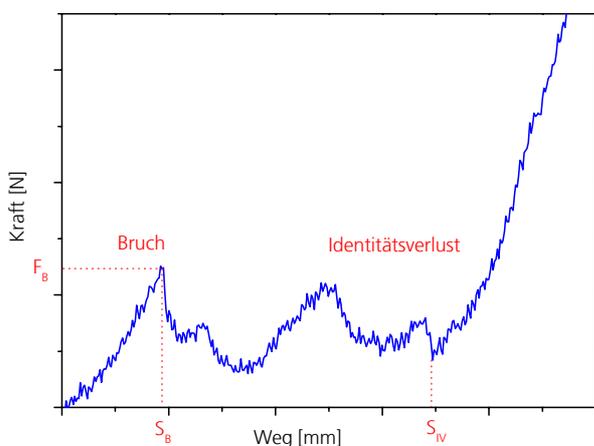


Abb. 3.9 GFP-Messkurve eines Sprüh-Gefrier-Granulates mit charakteristischen Punkten

Abbildung 3.9 zeigt eine gemessene Kraft-Weg-Kurve der sprühgefriergranulierten Einzelgranalien, die nach der im Folgenden beschriebenen Methode ausgewertet wurde. Als Granalienbruch wurde der erste deutliche Peak im Kraft-Weg-Verlauf der Granalienstauchungskurve $x=s_B$; $y=F_B$ festgelegt, wo durch visuelle Beobachtung an der CCD-Kamera verfolgt werden konnte, dass die Granalien in diesem Punkt zerstört wurden. Damit ist der Stauchungsweg s_B der Granalie bis zum Bruch der Weg, den der Prüfstempel des Messgerätes vom ersten Kraftkontakt zur Granalie bis zum Granalienbruch zurücklegt. Da bei den sehr weichen, sprüh-gefriergranulierten Chargen der Bruchpunkt als Maximalkraftwert über dem Weg nicht immer, wegen des großen Rauschens der Messwerte, automatisch ermittelt werden kann, erfolgte deshalb die direkte Eingabe dieses Punktes in einigen Fällen durch visuelle Beobachtung manuell.

Die Parameter der Abbruchkriterien wurden so definiert, dass die Messungen nach der Bestimmung des Bruchpunktes nicht abbrechen, sondern nach dem Zerplatzen, Zerfallen oder nach der eventuellen Brikettierung der Granalien bis zur nachfolgenden Verdichtung fortgeführt wurden. Der Stauchungsweg bis zum Identitätsverlust der Granalie s_{IV} ist der Weg, den der Prüfstempel des Messgerätes vom ersten Kraftkontakt mit der Granalie bis zur völligen Aufgabe der Identität als eigenständiger Körper und zur Kompaktierung der Granalienbruchstücke zurücklegt. Im Kraft-Weg Verlauf der Granalienstauchungskurve wird dieser Punkt als letztes Minimum vor dem steilen, progressiven Kraftanstieg erkennbar.

Eine Kraft-Weg-Kurve der kleineren Teilchengrößenbereiche $< 315 \mu\text{m}$ besteht aus 200-400 Messpaaren, bei den größeren, aufgrund der Verschiebung des s_{IV} Punktes, sind es 400-600 Messpaare. Aus dem Kraft-Weg-Diagramm und der visuellen Beobachtung des Verlaufes eines Granalienbruches können mit der Berechnung der Kraft-Deformations-Kurven Rückschlüsse auf Deformationsvorgänge gezogen werden. Aus den 30 Einzelkurven des d_{50} Teilchengrößenbereiches wurden gemittelte typische Verformungskurven berechnet, die charakteristisch sind für die integralen Deformationseigenschaften der Charge. Bei der Korrelation dieser Verformungskurve im Fall einer breiten Granulatgrößenverteilung mit den weiteren, aus anderen Teilchengrößenbereichen berechneten Deformationskurven, können die Deformationseigenschaften einer Granulatcharge perfekt beschrieben werden. Die Einzelgranalienfestigkeiten der 30 Messungen eines Teilchengrößenbereiches wurden in einer Verteilungskurve dargestellt, wobei das Minimum, das Maximum, der Mittelwert und die Standardabweichung der Festigkeit sowie deren d_{50} -Wert zur weiteren Auswertung ermittelt werden konnten.

3.5.7 Bestimmung der Granalienporosität und scheinbaren Granaliendichte

Eine Bestimmung der Granalienporosität wäre mittels Quecksilberporosimetrie nur bei den sprühgetrockneten Chargen möglich. Dazu steht eine entsprechende Apparatur vom Typ Poresizer 9320 (Fa. Micromeritics) im IKTS zur Verfügung. Die Granaliendichte ρ_G ergibt sich dann aus der Probenmasse m , dem Penetrometervolumen V_p , dem Anfangsfüllvolumen des Quecksilbers V_0 und dem Penetrationsvolumen $V_{1\mu m}$ an Quecksilber.

$$\rho_G = \frac{m}{V_p - V_0 - V_{1\mu m}} \quad (3.3)$$

Bei den außerordentlich weichen Sprüh-Gefriergranulaten scheidet eine Dichtebestimmung von vornherein aus. Daher wurden die Porositätsmessungen durch Bildanalyse in Zusammenarbeit mit dem Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik der Universität Karlsruhe herangezogen. Die Untersuchungen zur Granalienporosität und zum Befeuchtungsverhalten der Versätze erfolgten nach Schubert [Sch_90], Hogeckamp [Hog_97] und Wollny et al. [Wol_99]. Um in einer Granalie den Einfluss der organischen Zusätze untersuchen und durch die Entbinderung entstehende Schwindung vermeiden zu können, wurden diese Porositätsmessungen an unausgebrannten Granalien im Grünzustand durchgeführt. Dabei erfolgte eine direkte Messung an einzelnen Granalien mit der optischen Partikelvolumenbestimmung. Allgemein ist die Agglomeratporosität ε als Quotient des Hohlraums- V_h und des Gesamtvolumens V_{ges} definiert. Bei bekannter Feststoffdichte ρ_s kann dann bei der Angabe des Agglomeratgewichts m_G ihr Volumen V_G berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{V_h}{V_{ges}} = 1 - \frac{m_G}{\rho_s \cdot V_G} \quad (3.4)$$

Die Masse der Einzelgranalien wurde mit einer Präzisionslaborwaage MC 5 (Fa. Sartorius) mit einem Wägefehler von 0,5 μg bestimmt. Als Dichte des Skelettmaterials wurde die Pulverreindichte angesetzt. Für die Volumenbestimmung wurde ein optisches Partikelgrößenmessgerät genutzt, bestehend aus einem Mikroskop SZ40 (Fa. Olympus, Tokio), welches mit einer Video-Kamera ausgestattet ist. Die optische Auflösung des Mikroskops beträgt 5 μm . Nach dem Prinzip wird das Objekt aus drei zueinander orthogonalen Richtungen abgebildet, die durchschnittliche Projektionsfläche bestimmt und daraus das Volumen berechnet. Das auf einem Drehteller liegende Partikel wird von Aufnahme zu Aufnahme jeweils um die z-Achse um 0°, 120° und 240° gedreht und durch die Kamera in 35° zur Horizontalen beobachtet. In den einzelnen Binärbildern können dann die Projektionsfläche gemessen und bei vorheriger Kalibrierung direkt in der Einheit mm^2 bestimmt werden. Den Aufbau des Messsystems stellt Abbildung 3.10 dar.

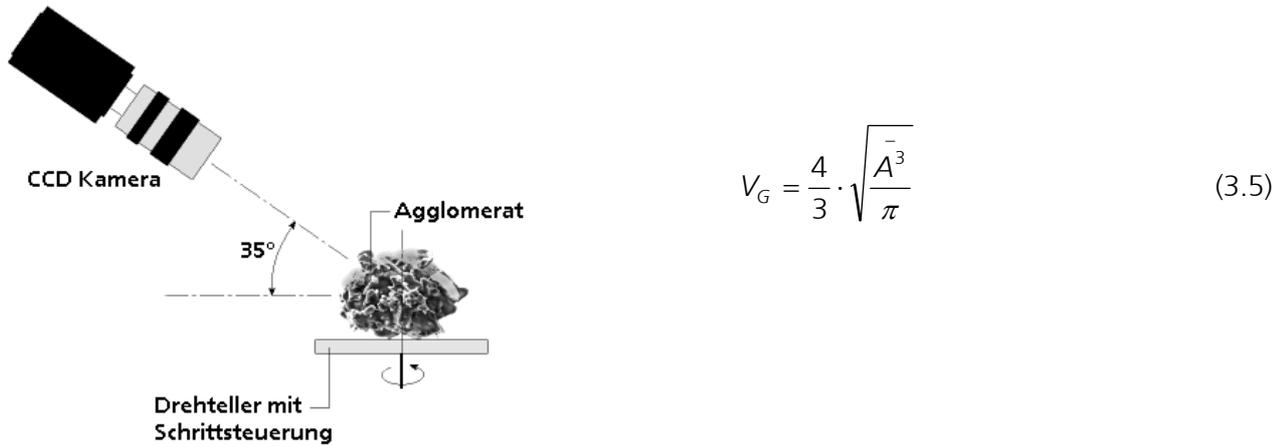


Abb. 3.10 Schematische Darstellung der Porositätsmessung durch Bildanalyse [Hog_97]

Aus der bestimmten Masse und dem ermittelten Volumen wurde anschließend die Porosität der Granalie bzw. ihre scheinbare Dichte berechnet. Zusätzlich zur Porosität kann ebenfalls der Kugeläquivalentdurchmesser bestimmt werden, der eine Größenordnung und den Vergleich der fraktionierten Granulate erleichtert. Diese Messmöglichkeit bietet vergleichende Ergebnisse von der Porosität und der scheinbaren Dichte von Granulaten, deren äußere Form annähernd gleich ist. Ein Vergleich dieses Verfahrens mit anderen Messmethoden zeigt eine recht gute Übereinstimmung [Hog_97].

Das Prinzip erlaubt Messungen an unterschiedlichen Teilchengrößenbereichen zwischen ca. 315-900 μm . Die untere Messgrenze der Apparatur beträgt 315 μm . Um die Granaliendichten sowohl zwischen 160-315 μm des Sprüh-Gefrier-Granulates, als auch von 100 bis 200 μm des Sprühgranulates für das ganze Haufwerk ermitteln zu können, wurde ein einfaches Verfahren angewandt. Es wurden nach Agniel [Agn_93] 30 Einzelgranalien der genannten Größen pro Charge ausgezählt und anschließend zusammen gewogen. Die mittlere Granalienmasse ergibt sich aus der Division der Gesamtmasse durch die Anzahl der Granalien. Als mittlerer Durchmesser der 30 Granalien einer Sorte diente der gemessene mittlere Granaliendurchmesser der Einzelgranalienmessungen. Die erzeugten Ergebnisse dieser vereinfachten Methode zeigten eine recht gute Übereinstimmung mit der Dichtebestimmung durch die Bildanalyse. Die Beziehung 3.6 führte dann zur Granaliendichte ρ_G , wobei m_G für die Einzelgranalienmasse, d_G Granaliendurchmesser und V_G für das mittlere Granulatvolumen stehen.

$$\rho_G = \frac{m_G}{V_G} = \frac{m_G}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_G^3} \quad (3.6)$$

Hör [Hör_94] definierte ähnlich die Vorgehensweise bei der Messung einer mittleren Sekundärkorn-dichte. Diese Dichte wird als Quotient zwischen der Masse der Sekundärkörner und dem von diesen Sekundärkörnern eingenommenen Volumen verstanden. Um das Volumen des Granulates hinreichend

genau zu bestimmen, wurde unbenetzbare Flüssigkeit ermittelt und durch dessen Volumenzunahme das Volumen der Sekundärkörner abgelesen.

Bei der Sprüh-Gefrier-Granulierung lässt sich die theoretisch erreichbare Porosität der Granulate unmittelbar aus dem Feststoffgehalt der Suspension berechnen. Infolge des schwindungsfreien Gefrier-trocknens wird das Wasser durch Luft ersetzt. Weil mit steigender Konzentration die Wassermenge abnimmt und sich mehr Feststoffteilchen in den einzelnen Agglomeraten befinden, sinkt der Abstand der Primärteilchen und damit auch die Porosität der Granalie [Dit_01]. Aus Gleichung 3.7 ergibt sich die theoretische Porosität ε_{th} der Charge, wobei die Raumbfüllung durch die organischen Hilfsstoffe nicht betrachtet werden kann. Hierbei stehen c für die Massenkonzentration der Suspension sowie ρ_S und ρ_L für die Dichten von Feststoff und verwendeter Flüssigkeit.

$$\varepsilon_{th} = \frac{1}{1 + \frac{c}{1-c} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S}} \quad (3.7)$$

3.5.8 Bestimmung des Benetzungsverhaltens

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Instantverhalten keramischer Granalien in Abhängigkeit von den Einzelgranalieneigenschaften im Vergleich zum Ausgangspulver untersucht. Unter den Instanteigenschaften sind die Teilvorgänge der Benetzung sowie der Dispergierung der Granulate näher erläutert, die die Redispergierbarkeit keramischer Materialien charakterisieren.

Das Benetzungsverhalten von den unfraktionierten Granulaten und TiO_2 Ausgangspulver erfolgte im Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik der Universität Karlsruhe nach einer optischen Methode, wobei die instationäre Befeuchtung mit einer Keil-Apparatur vorgenommen wurde. Ihre schematische Darstellung ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Eine Abhängigkeit des Befeuchtungsverhaltens von der Aggregatgröße wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt. Zur schnellen Messung der instationären Befeuchtung wird eine keilförmige Pulverschüttung, die eine kontinuierlich ansteigende Schütthöhe hat, auf einem Siebgewebe abgestützt. Diese Schüttung wird mit einer Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt gebracht, wo die Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften in das Haufwerk dringt. Als Benetzungsflüssigkeit wurde ionisiertes Wasser verwendet. Vom Zeitpunkt des Flüssigkeitskontaktes wird die Schüttung von oben mit einer CCD-Kamera beobachtet, um die Durchfeuchtung des Materials zu registrieren. Bildanalytisch lässt sich die Befeuchtung durch ein Wurzel-Zeit-Gesetz beschreiben, wobei es in der Flüssigkeitsfront der stationären Befeuchtung in eine konstante Geschwindigkeit der Befeuchtungsfront übergeht [Woll_99]. Messgröße ist die Zeit bis zum vollständigen Benetzen aller Partikel, wobei die Benetzungszeit manuell mit einer Stoppuhr ermittelt wird.

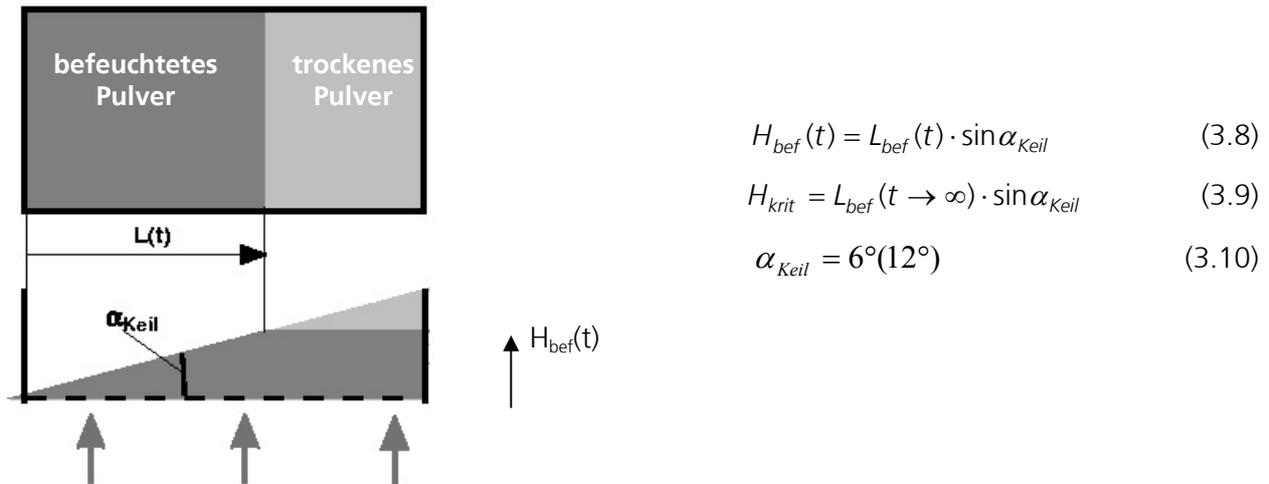


Abb. 3.11 Schematische Darstellung der Bestimmung der Befeuchtungskinetik [Woll_99]

Die befeuchtete Schütthöhe $H_{bef}(t)$ ergibt sich nach Gleichung 3.8 im Falle der keilförmigen Schüttung. Hierbei sind die Messgrößen $L_{bef}(t)$ für die befeuchtete Länge und α_{Keil} für den Schüttungswinkel. Anschließend können die gemessenen Wertepaare Schütthöhe-Benetzungszeit dargestellt werden, um die Befeuchtungsgeschwindigkeit zu ermitteln.

Wichtig für ein Instantprodukt ist, dass die Befeuchtung so schnell erfolgt, dass die stationäre Phase erreicht wird, bevor durch Ändern der Materialeigenschaften wie Quellen oder Viskositätsanstieg ein kritischer Zustand erreicht wird, der eine vollständige Benetzung und ein vollständiges Dispergieren verhindert [Sch_96]. Wenn ein solches Verhalten auftritt, können die kritische Höhe H_{krit} und die dazu korrespondierende kritische Zeit t_{krit} der Befeuchtung aus Gleichung 3.9 ermittelt werden. Der Benetzungsverlauf einer Schüttung führt zum Stillstand, wenn die Schüttung höher, als die maximale kapillare Steighöhe des gegebenen Systems ist.

3.5.9 Redispergierbarkeit der Granulate

Ein Schwerpunkt in der Granulatcharakterisierung liegt in der Beurteilung des Redispergierungsverhaltens von Sprüh-Gefrier-, Sprüh- und JET-Granulaten im Vergleich zum Ausgangspulver. Für diese Untersuchung wurden die ersten beiden Granulattypen mit der Charge A40, sowie das TiO_2 -Ausgangspulver herangezogen. Um die Redispergierbarkeit dreier Verfahren zum Ausgangspulver beurteilen zu können, wurde die Untersuchung bei der B35 durchgeführt. Von einer vollständigen Redispergierbarkeit kann dann ausgegangen werden, wenn die Granulate bei Anwendung derselben Dispergierbedingungen wie das Ausgangspulver, eine vergleichbare Teilchengrößenverteilung annehmen. Eine schematische Darstellung zeigt die Abbildung 3.12.

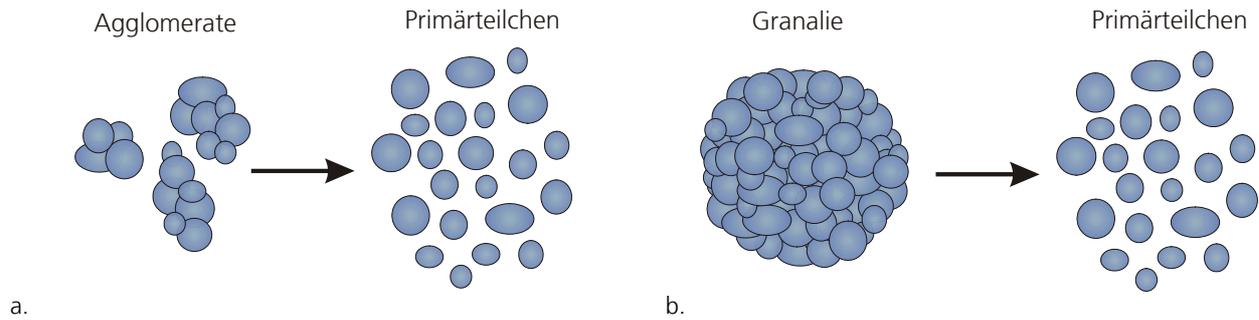


Abb. 3.12 a. Dispergierbarkeit des Ausgangspulvers und b. die Redispergierbarkeit der Granalien

Zur Beurteilung der Redispergierbarkeit wurden die drei Granulate und das TiO_2 -Pulver in Suspensionen überführt. Um die eventuellen Ladungsveränderungen der Granulate infolge der zugegebenen organischen Additive sowie die möglichen Effekte der Granulierung nachweisen zu können, wurden Zetapotentialmessungen an Pulver und Granulat mittels Zetamaster S (Fa. Malvern) durchgeführt. Als Hintergrundelektrolyt diente eine 0,01 n KCl-Lösung. Die Einstellung des pH-Wertes im sauren und basischen Bereich erfolgte durch HCl und KOH-Zugabe. Die Bestimmung des Zetapotenzials an kolloiddispersen Systemen wie Suspensionen basiert auf der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der dispersen Phase unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Die zugrunde liegende elektrokinetische Erscheinung wird als Elektrophorese bezeichnet. Dabei kommt es zur relativen Bewegung einer Phase gegenüber der anderen. Im Falle der Elektrophorese ist die disperse Partikel-Phase mobil. Sie bewegt sich entsprechend ihrer Ladung in Richtung der entgegengesetzten geladenen Elektrode in der stationären liquiden Phase. Dadurch enthält das Teilchen eine Nettoladung, die als Zetapotential gemessen wird. Bei der Entwicklung stabiler Systeme sind die Phänomene der Agglomeration und des Ausflockens Anzeichen einer mangelhaften Dispersionsstabilität. Der herkömmliche Ansatz zur Untersuchung dieser Effekte besteht darin, solche Parameter zu bestimmen, wie z.B. Tensid- oder Zusatzmittelkonzentration, den pH-Wert, die Temperatur und darauf Versuchsrezepte zuzubereiten [Hes_02, Mül_96].

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen erfolgte mittels eines Ultrafine Particle Analysers 150 UPA (Fa. Leeds & Northrup) über dynamische Lichtstreuung. Damit die Flüssigkeit lichtdurchlässig bleibt, muss die Konzentration der Suspensionen während der Messung deutlich unterhalb von 1 Gew. % gehalten werden. Die Suspensionen wurden mit Hilfe eines Ultraschalldesintegrators Topas USD 751 (Fa. Topas Dresden) mit vorgegebener Intensität in Zeitintervallen von jeweils 1 min so lange behandelt, bis ein so genannter Endzustand der Teilchengrößenverteilung ohne weitere Verbesserungsmöglichkeit gegenüber dem vorigen erreicht werden konnte. Bei diesem niedrigen Feststoffgehalt bleiben aber Effekte unberücksichtigt, die bei höheren Konzentrationen zwischen den Teilchen auftreten können. Für die Beurteilung einer Redispergierung, wo nicht die Teilchengröße, sondern eine bestimmte Suspensionseigenschaft zu erreichen ist, gewinnen höhere Feststoffgehalte an Bedeutung.

Als Maß für eine vollständige Redispergierbarkeit bei höheren Feststoffgehalten wie >1 Ma.% dient ein vergleichbares, rheologisches Verhalten der Ausgangspulver- und Granulatsuspension mit gleicher Konzentration und organischen Hilfsmitteln nach definiertem Energieeintrag. Zu diesem Zweck wurden aus den Granulaten B25 mit 25 % sowie aus B30 mit 30 % Feststoffgehalt Suspensionen hergestellt. Zur Vergleichbarkeit wurden die aus dem Ausgangspulver hergestellten Vergleichssuspensionen herangezogen. Die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften erfolgte nach jeweils einminütiger Ultraschall-Behandlung. Die rheologischen Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Messgerät und Programm durchgeführt. Bei der Beurteilung der Ausgangspulver- und Granulatsuspension hinsichtlich ihrer Redispergierbarkeit war nicht nur das Erreichen einer analogen Viskosität bei 200 1/s erforderlich, sondern das Fließverhalten der beiden Suspensionstypen sollte im ganzen Verlauf vergleichbar sein.

3.6 Formkörperherstellung und Charakterisierung

3.6.1 Pressen mittels Handpresse und hydraulischer Presse

Nach der Herstellung der Sprüh-Gefriergranulate und der sprühgetrockneten Vergleichsgranulate wurden über uniaxiales Trockenpressen mittels Handpresse aus allen Chargen jeweils 10 Tabletten mit 10, 15, 20, 30, 40, 50 und 100 MPa gepresst. Bei dem JET-Granulat erfolgte die Formkörperherstellung auf Grund der geringeren Menge nur mit 10 und 40 MPa Presskraft. Da bei Beginn der Pressversuche deutlich erkennbar war, dass sich nicht alle hergestellten Granulatchargen automatisch verpressen lassen, wurden nur an den ausgewählten mit Gleit- und Presshilfsmittel optimierten Granulaten (B25, B30, B35, C40a, C40b, C40c, C40d) Biegebruchstäbe mit 50 und 100 MPa Presskraft angefertigt. Die Ursache der geteilten manuellen und automatisierten Formgebung lag in der geringeren Granulatmenge und dem beschränkten Presskraftbereich der hydraulischen Presse mit einer minimalen Presskraft von 30 MPa begründet.

Bei der Handpresse erfolgte die Befüllung der Form ($\varnothing 10$ mm) nicht volumetrisch, sondern nach der ausgewogenen Masse von 0,5 g. Bei den binderarmen Chargen wurde eine Matrizenschmierung mit Olein verwendet, um die große Reibung zwischen den Teilchen und der Formwand zu minimieren. Dies wirkt sich nach Sobek et al. [Sob_02] besonders positiv durch Gleitmittelschichten auf die erzielbare Reindichte des Granulates aus feinsten Pulvern aus. Die Herstellung der Stäbe (mit 50 MPa und 100 MPa) für die Biegebruchprüfung erfolgte bei der hydraulischen Presse durch eine volumetrische Befüllung. Die Abmessungen betragen 45mm x 6 mm. Die Höhe der Stäbe war von der Presskraft beeinflusst. Nach der Pressformgebung wurden an allen hergestellten Tabletten und Stäben, die Masse und die Abmessungen ermittelt sowie ihre Dichte bestimmt. Der Tablettendurchmesser wurde konstant mit 10 mm festgelegt, da die Tabletten nach mehreren Tagen Lagerungszeit keine Rückdehnung gezeigt haben.

3.6.2 Instrumentierte Pressversuche

Das charakteristische Verdichtungsverhalten der Granulate wurde mit Hilfe der instrumentierten Prüfmaschine UPM Zwick Z250/SN5A an der TU Dresden durchgeführt. Das Presswerkzeug ermöglicht einseitiges Pressen ab besonders kleinen Druckbereichen von 5 MPa, die für die Bestimmung des Pressverhaltens von den weichen Sprüh-Gefrier-Granulaten besonders geeignet sind. Die Durchführung der Pressversuche erfolgte kraftgesteuert bis 100 MPa in einer starren Matrize. Die Form und der Stempel des instrumentierten Presswerkzeuges sind aus gehärtetem Werkzeugstahl gefertigt. Der Durchmesser der Matrize beträgt 20 mm. Die Pressversuche erfolgten mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,4 N/s, wobei jeweils 10 g (C40a, C40b, C40c, D40f) oder 8g (B35) Granulat verwendet wurde. Für die statistische Sicherheit der Daten wurden die Ergebnisse der Messungen aus 6-10 Einzelmessungen herangezogen und ausgewertet. Durch die klimatisierten Bedingungen des Prüflabors erfolgten die Untersuchungen bei 23 °C Raumtemperatur mit 40% rel. Feuchte, um ihren Einfluss auf die organischen Additive und Pulver ausschließen zu können.

3.6.3 Ausheizen der organischen Zusatzstoffe

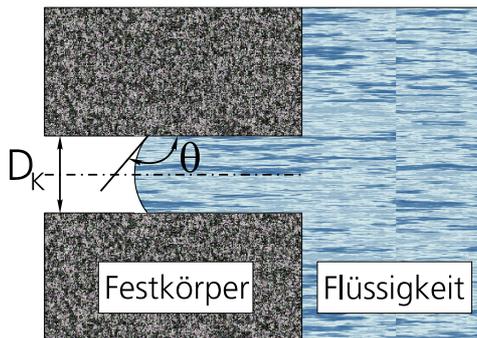
Jeweils die Hälfte der Tabletten wurde für die weitere Verarbeitung und die Analysen von den organischen Zusatzstoffen befreit. Diese sollten sich schnell und ohne Rückstände zersetzen, ohne dabei Gefügeschäden der Keramik zu verursachen. Die Entbinderung erfolgte daher bei 500 °C mit einer 2-stündigen Haltezeit, entsprechend den thermoanalytischen Untersuchungen des Fraunhofer IKTS zu den angewendeten organischen Systemen. Die Hälfte der mit 50 und 100 MPa gepressten Stäbe wurde in γ -Al₂O₃ – Pulver eingebettet, die andere Hälfte frei in den Ofenraum gelegt, um das Schwindungsverhalten kontrolliert untersuchen zu können. Die Steigerung der Temperatur im Ausheizregime erfolgte mit 0,1 K/min auf Grund des hohen Additivgehaltes der Proben (5-7,5%), um eine Rissbildung der gesinterten Formkörper zu verhindern.

Sowohl nach den Pressversuchen als auch nach der Entbinderung erfolgte die Dichtebestimmung der Tabletten über Wägung und Ermittlung der geometrischen Abmessungen. Die Proben zeigten eine deutliche Ausheizschwindung, die neben den Glühverlusten an allen Proben bestimmt wurde.

3.6.4 Porositätsmessung

Je eine ausgeheizte mit 10, 40, 50 und 100 MPa gepresste Tablette pro Granulatcharge und Granulierungsverfahren wurde mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Die physikalische Grundlage des Messverfahrens der Quecksilberporosimetrie ist das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in Kapillaren. Eine ausführliche Beschreibung der Messmethode findet sich bei Klobes et al. [Klo_01], die die Porositätskenngrößen als Charakteristika der Sinterkörper nutzen. Über diese Methode lassen sich unzerstörte Granalienbruchstücke erfassen, worauf die Bimodalität der Porengrößenverteilungsdichte hinweisen

kann. Die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas definiert den Randwinkel θ an der Dreiphasengrenze (Gas, Flüssigkeit und Festkörper) und damit das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit auf dem Festkörper [Sch_82]. Eine schematische Darstellung bietet die Abbildung 3.13. Für den Fall $\theta \geq 90^\circ$ von nichtbenetzenden Flüssigkeiten beschreibt die Washburn-Gleichung das Eindringen einer Flüssigkeit in eine zylindrische Kapillare als Funktion des Kapillardurchmessers D_k sowie der anliegenden Druckdifferenz Δp [DIN 66133, 1993]. Bei bekannter Oberflächenspannung γ sowie Randwinkel des Quecksilbers kann die Druckdifferenz berechnet werden.



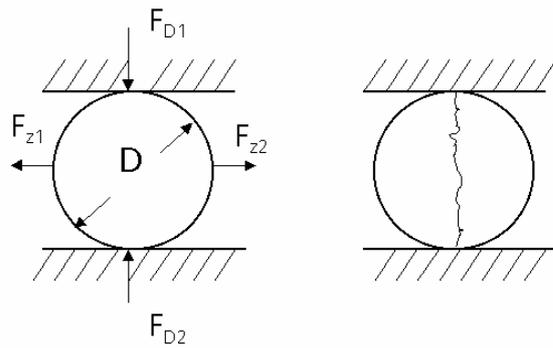
$$\Delta p = \frac{4\gamma}{D_k} \cdot \cos \Theta \quad (3.11)$$

Abb. 3.13 Messprinzip der Quecksilberporosimetrie

Der größte messbare Porendurchmesser beträgt ca. $380 \mu\text{m}$, der kleinste entspricht 4 nm . Der Füllvorgang wird bei maximalem Druck als Intrusionskurve, bei Atmosphärendruck als Extrusionskurve bezeichnet, woraus sich eine Hysterese darstellen lässt. Große Abweichungen zwischen Intrusion und Extrusion weisen auf einen hohen Anteil inhomogener Porenstrukturen hin.

3.6.5 Bestimmung der Spaltzugfestigkeiten

Die Spaltzugfestigkeiten wurden über den sog. Diametralzugversuch bestimmt, bei dem diametral auf den Probenmantel einer zylindrischen Probe eine Druckkraft ausgeübt wird, wodurch im mittleren Bereich des zu untersuchenden Werkstoffs eine mit der Belastung ansteigende Zugspannung entsteht. Diese Methode ist wegen ihrer einfachen Durchführbarkeit zur Festigkeitsmessung spröder Materialien wie Keramik besonders geeignet [Sol_95], bei denen die max. Zugbeanspruchung kleiner, als die max. Druckbeanspruchung ist. Aus den beim Bruch gemessenen Kräften wurden aus je 5 Proben pro Charge und Granulierungsart die Spaltzugfestigkeiten als Maß der Presslingsfestigkeit sowie aus je 5 Proben nach der Entbinderung die so genannte Grünlingsfestigkeit errechnet. Dabei ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit der Bewertung von Volumenfehlern, im Gegensatz zu anderen Prüfverfahren, wie Drei- oder Vier-Punkt-Biegeversuch, die nur eher oberflächen-sensitiv sind [Sol_95].



$$\sigma_{SP} = \frac{F_B}{\pi \cdot r \cdot h} \quad (3.12)$$

Abb. 3.14 Schematische Darstellung des Spaltzugfestigkeitsversuches

Zur Bestimmung der Spaltzugfestigkeit wurden die Proben in der Werkstoffprüfmaschine Instron 4301 am Institut für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg bei einer Maximalkraft der Kraftmessdose von 5000 N mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,3 mm/min bis zum Bruch belastet. Abbildung 3.14 veranschaulicht das Messprinzip schematisch. Die Spaltzugfestigkeit σ_{SP} ergibt sich aus der registrierten Bruchkraft F_B , dem Tablettenradius r und der Tablettenhöhe h .

Die an der Durchmesserlinie gerissenen Tablettenbruchflächen wurden zur REM-Untersuchung herangezogen. Die 200, 500 und 3000 –fachen Vergrößerungen dienten für eine optische Beurteilung der Grünlingshomogenität.

3.7 Charakterisierung der Sinterkörper

3.7.1 Sinterversuche

Für die weitere technologische Verarbeitung wurden Untersuchungen des Einflusses der Sinterbedingungen auf die Dichte und die Werkstoffqualität von TiO_2 durchgeführt. Die Vorversuche der Sinterungen erfolgten mit bei 40 MPa gepressten Tabletten aus beiden Granulierungsverfahren zwischen 1100°C und 1500°C. Um den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften und auf die Qualität der Proben untersuchen zu können, erfolgte bei 1400 °C eine Vergleichsinterung von bei 40 MPa gepressten Proben unter Vakuum. Die untersuchten Regime der Wärmebehandlung sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Nach der Homogenität und der erreichten Sinterdichten der Proben wurde die Sintertemperatur und Regimes ausgewählt. Die entstandenen Gefüge wurden einer REM-Analyse unterworfen.

Tabelle 3.8 Sinterprogrammvariationen

Sinterung	Atmosphäre	Programmteil 1	Haltezeit	Programmteil 2	Haltezeit
1	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1100°C	2h
2	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1200°C	2h
3	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1200°C	4h
4	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1250°C	2h
5	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1300°C	2h
6	Luft	0-1000 °C	1h und 2h	1000-1400°C	2h
7	Luft	0-1000 °C	2h	1000-1500°C	2h
8	Vakuum	0-1000 °C	2h	1000-1400°C	2h

Um die optimalen Sinterparameter bestimmen zu können, wurde die temperaturabhängige Längenänderung und Längenänderungsrate der Sprüh-Gefrier-Granulatproben (A35 bei 10 und 40 MPa, C40a 50 und 100 MPa) mit Hilfe eines Dilatometers (Netzsch DIL 403 E) untersucht.

Für die Sinterungen der mit 50 und 100 MPa gepressten Biegebruchstäbe wurden jeweils 10 Proben pro Charge herangezogen, um eine ausreichende Anzahl an Stäben für eine statistisch gesicherte Biegebruchfestigkeitsprüfung zu erhalten. Die Maßhaltigkeit der Bauteilgeometrie über die gesamte Prozesskette wurde über Masseverlust und Bauteilschwindung nach dem Sintern zu der entbinderten Probengeometrie bestimmt. Die Bestimmung der Sinterrohddichte erfolgte über die hydrostatische Methode.

$$\rho_{SD} = \frac{m_1 \cdot \rho_L}{(m_2 - m_3)} \quad (3.13)$$

Hierbei stehen m_1 für die Masse der gesinterten Körper, m_2 und m_3 für die scheinbare Masse des getränkten Probekörpers in Wasser sowie für die Masse des getränkten Probekörpers und ρ_L für die Dichte des Wassers. Die berechneten Dichten beziehen sich auf die theoretische Dichte des rutilen TiO_2 von $4,26 \text{ g/cm}^3$.

3.7.2 Bestimmung der mechanischen Festigkeit

Die Biegefestigkeit ist der Widerstand eines Prüfkörpers bei Belastung auf Biegung im Augenblick des Bruches. Die Ermittlung der Festigkeit erfolgte über die 3-Punkt-Biegefestigkeitsmessung nach DIN-EN 843-1, die neben der Druck- und Zugfestigkeit eine wesentliche Kenngröße der mechanischen Festigkeit eines Werkstoffes darstellt. Die Biegefestigkeit wird beeinflusst von der chemischen Zusammensetzung und dem Gefüge, wodurch vorhandene Gefügefehler, die von Granulatbruchstückresten herühren, abgeleitet werden können. Die Berechnungsformel der Biegefestigkeit für quadratische Prüfkörper lautet:

$$\sigma_{BF} = \frac{1.5 \cdot F_B \cdot l_A}{b_p \cdot h^2} \quad (3.14)$$

Zur Berechnung der Biegebruchfestigkeit eines Stabes wird dessen Breite b_p , Höhe h und der Abstand zwischen den Auflagern l_A sowie die Bruchkraft benötigt. Aus den gesinterten Proben wurden Stäbe vom Format $35 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ zugeschnitten und allseitig geschliffen. Die Festigkeitsprüfung wurde an jeweils 10 Stäben pro Charge, die bei 50 und 100 MPa gepresst worden waren, mit einem Auflagerabstand von 20 mm durchgeführt. Die Prüfungsgeschwindigkeit lag bei $0,5 \text{ mm/min}$.

4 Darstellung und Diskussion der Messergebnisse

4.1 Einfluss des Feststoffgehaltes und der organischen Additive auf die Suspensionseigenschaften

Um das rheologische Verhalten der Suspensionen und dadurch die mechanischen Eigenschaften der daraus versprühten Granulate gezielt variieren zu können, wurde eine Palette von organischen Additiven eingesetzt. Dabei erfolgte die Stabilisierung elektrostatisch. Die Viskositätskurven der hergestellten Suspensionen zeichneten sich durch ein ähnliches rheologisches Verhalten aus. Sie erniedrigen als Folge einer zunehmenden Schergeschwindigkeit ihre Viskosität, besitzen also ein strukturviskoses oder pseudoplastisches Fließverhalten. Jedoch weisen sie unterschiedliche Viskositätsbeträge in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und von der Auswahl der organischen Zusätze auf.

Als charakteristische Viskositätswerte jeder Messung wurden in der Auf- und Abwärtskurve die Schergeschwindigkeiten mit 200 s^{-1} festgelegt. Die Viskositätswerte der hergestellten Suspensionen mit pH-Wert und Feststoffgehalt sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1 Viskositätswerte der hergestellten Suspensionen

	Charge	Zusammensetzung	FSG [%]	pH-Wert	η_1 Aufwärtskurve [mPas]	η_2 Abwärtskurve [mPas]
1.	A35	ohne Binder	35,44	4,15	230	323
2.	A40	ohne Binder+CA	40,2	8,26	16	16
3.	B25	2% Glyzerin+CA	24,85	8,42	12	11
4.	B30	2% Glyzerin+CA	29,82	8,44	31	24
5.	B35	2%Glyzerin+CA	34,76	8,46	98	72
6.	C40a	0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	39,44	8,19	16	24
7.	C40b	1,5% Zusoplast G72+CA	39,26	8,23	27	114
8.	C40c	5% Zusoplast G 72+CA	40,26	8,51	38	67
9.	C40d	7,5% Zusoplast G72+CA	40,48	8,71	61	97
10.	D40e	0,5% PVA1+CA	40,11	9,11	365	436
11.	D40f	2% PVA2+1,5% Wachs+CA	39,58	7,82	205	164
12.	D40g	4% PVA2+CA	39,98	7,63	134	118

Die Wirkung der Veränderung des Feststoffgehaltes auf die Viskosität ist aus Abbildung 4.1 ersichtlich. Ein Vergleich der Chargen B35 mit A35 mit und ohne organische Hilfsmittel bei 35% Feststoffgehalt lässt die verflüssigende Wirkung von Dolapix CA erkennen. Das Verflüssigungsmittel kommt auf der Basis von Polyelektrolyten durch elektrolitische Wechselwirkungen zur Anwendung. Das Prinzip beruht darauf, dass die funktionellen Gruppen des Additivs mit Oberflächenladungen des keramischen TiO_2 -Partikels wechselwirken. Durch eine Umhüllung der Teilchen wird ein leichteres Vorbeigleiten aneinander und eine bleibende Abstoßung der Teilchen untereinander ermöglicht. Eine Verringerung der Viskosität ist die Folge der Anwendung [Zsch_01]. Bei Feststoffgehalten von 25, 30 sowie 35 % bei den Chargen B25, B30 und B35 lassen sich allgemein viskositätserhöhende Binder neben dem Verflüssiger beliebig einsetzen. Bei einem gleichen Additivgehalt von 2% zeigen die Viskositäten mit der Erhöhung des Feststoffgehaltes eine gleichzeitige Zunahme.

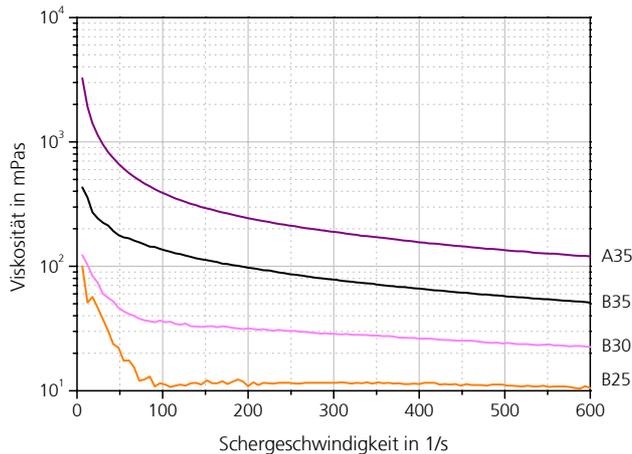


Abb. 4.1 Einfluss der Feststoffgehalte auf die Viskosität (Aufwärtskurven)

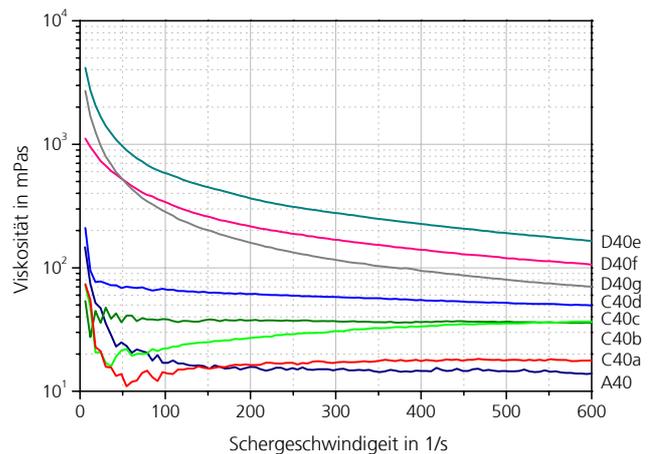


Abb. 4.2 Einfluss der organischen Zusätze auf die Viskosität (Aufwärtskurven)

Der maximal mögliche Feststoffgehalt beträgt 40 %, der nur mit Hilfe der Verflüssigungsmittel und mit Unterstützung von Dispergierenergie hergestellt werden konnte (A40). Bei einem noch höheren Feststoffgehalt von 45 % zeigte die Suspension eine erhöhte Viskosität von 640 mPas, die eine Versprühbarkeit nicht mehr zuließ. Eine weitere Optimierung mit organischen Hilfsmitteln, wie Gleitmittel oder Binder konnte nicht mehr erreicht werden.

In Abbildung 4.2 ist eine deutliche Abhängigkeit von der Art und der Menge der Organik bei gleichem Feststoffgehalt von 40% und gleichzeitiger Zugabe von Verflüssiger erkennbar. Eine Gleitmittelzugabe von 0,5-7,5% (C40a-C40d) führt zu einer Erhöhung der Viskosität auf den vierfachen Wert. Nach der Zugabe von Bindersystemen wie PVA1 und PVA2 ist eine Steigerung im Vergleich zur Charge A40 auf einen teilweise über zehnfachen Wert festzustellen. Der Binder PVA1 zeigte bei einer sehr geringen Zugabe von 0,5% (D40e) die höchste Viskosität mit 365 mPas. Obwohl die Chargen D40f und D40g einen erhöhten Viskositätsverlauf mit PVA2 aufwiesen, kann dies nicht direkt von der ungünstigen Additivwahl abhängen. Indes kann der Effekt zurückgeführt werden auf die pH-Werte von 7,82 und 7,63 der Chargen, also auf die Nähe des isoelektrischen Punktes nach Abbildung 3.3 infolge des Agglomerationszustandes der Suspension.

Bei Betrachtung der zeitlichen Veränderung der Viskosität im 2. und 4. Messabschnitt lassen sich bei einigen Chargen mehr oder weniger große Unterschiede im Verlauf der Auf- (η_1) und Abwärtskurve (η_2) feststellen. Nach der Darstellung der Fließkurven wurde auf Rheopexie (A35, C40a, C40b, C40c, C40d, D40e) und auf Thixotropie (B30, B35, D40f, D40g) geschlossen, wenn eine Abwärtskurve deutlich oberhalb bzw. unterhalb von der Aufwärtskurve registriert wurde. Die zeitliche Betrachtung der Fließkurven im 3. Viskositätsprogramm-Abschnitt stellt Abbildung 4.3 für die Thixotropie sowie die Abbildung 4.4 für die Rheopexie dar.

Wenn keine Additive in der Suspension sind, kommt es schon bei relativ geringen Feststoffgehalten von 35 % bei der Charge A35 zu scheinbaren rheopexen Verhalten. In Scherfeld führt es verstärkt zu Kollisionen und zu Wechselwirkungen, die einen Agglomerataufbau begünstigen. Diese Agglomerate rotieren im Scherfeld und entziehen aus der Suspension Wasser infolge ihrer nicht runden, sondern fraktalen Strukturen. Dadurch liegt die Aufwärtskurve unter der Abwärtskurve und es wird dazwischen die Hysterese fläche gebildet. Einen ähnlichen Effekt bringt ebenfalls der Einsatz von Zusoplast G72 bei den Chargen C40a-d sowie von PVA1 bei der Charge D40e. Da der Nullversatz A40 keinen solchen rheologischen Effekt aufweist, führt offensichtlich die Zugabe von Dispergator zu einer Reagglomeration der Partikel. Die Suspension weißt eine langzeitige Stabilität mit einem Zetapotentialwert von -43 mV auf. Dadurch liegt die Auf- und Abwärtskurve unmittelbar übereinander.

Deutlich wird außerdem, dass sich bei Feststoffgehalten von 25-35% (B25, B30, B35) das strukturviskose Fließverhalten vom nicht-thixotropen ab der Charge B30 zum thixotropen ändert, und der Kurvenverlauf auf das Vorhandensein einer Fließgrenze hindeutet. Dies wird mit häufigeren Berührungen der Partikel in hochkonzentrierten Suspensionen erklärt. Ebenfalls weisen die Chargen D40f und D40g infolge des eingesetzten Binders PVA2 sowie von Wachs ein ähnliches Verhalten auf. Die hohe längere Beanspruchung bei 600 1/s während der Aufnahme der Fließkurven führt zu einer Verringerung der Viskosität. Dadurch können die Strukturen der Suspensionen reversibel zerstört werden.

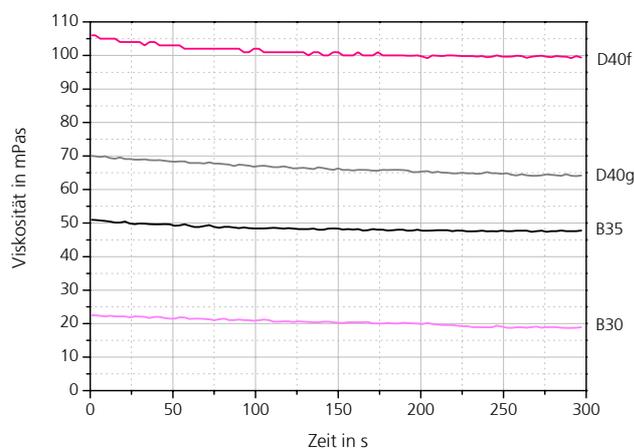


Abb. 4.3 Thixotropieerscheinungen der Versätze im 3. Abschnitt des Viskositätsprogramms

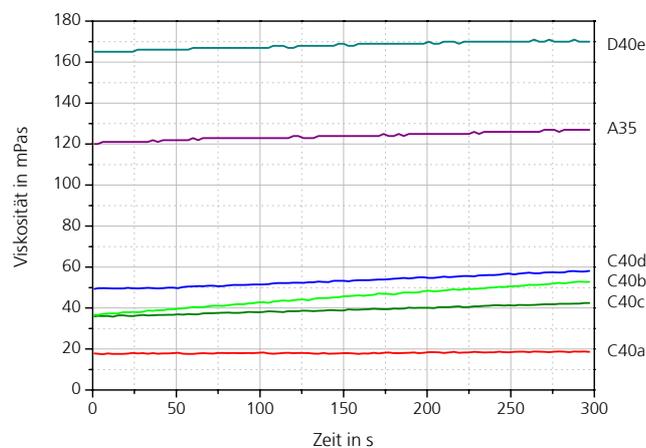


Abb. 4.4 Reopexieerscheinungen der Versätze im 3. Abschnitt des Viskositätsprogramms

4.2 Charakterisierung der Granulateigenschaften

4.2.1 Schüttdichte, Stampfdichte und Rieselfähigkeit

Da an den untersuchten nanoskaligen Ausgangspulvern kein Fließverhalten nachweisbar war, erfolgten Granulierungsversuche mit dem Ziel, riesel- und fließfähiges Material für die weitere Verarbeitung herzustellen. Im Fall einer gleichmäßigen Restfeuchte kann festgestellt werden, dass das Niveau der Fließfähigkeit eine ausschließlich von der Granulatgrößenverteilung, der Granulardichte und der Morphologie direkt beeinflusste Größe ist [Sch_98].

4. DARSTELLUNG UND DISKUSION DER MESSERGEBNISSE

Tabelle 4.2 Granulatparameter der optimierten Sprüh-Gefrier- (SGG) und Sprühgranulierung (ST)

TiO ₂ Charge	Zusammensetzung	Schüttdichte [g/cm ³]	Stampfdichte [g/cm ³]	Schüttwinkel [°]	Fließfähigkeit
Sprüh-Gefrier-Granulatchargen [SGG]					
A35	35% ohne Binder	0,3	0,45	40°	60
A40	40% ohne Binder+CA	0,37	0,44	31°	78,5
B25	25%+2% Glycerin+CA	0,18	0,23	34°	77,5
B30	30%+2% Glycerin+CA	0,23	0,29	32°	77,5
B35	35%+2%Glycerin+CA	0,29	0,35	35°	77
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	0,35	0,44	31°	80
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	0,35	0,45	32°	76
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	0,36	0,42	31°	81,5
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	0,36	0,43	31°	80
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	0,3	0,4	37°	72
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	0,43	0,46	29°	86
D40g	40%+4% PVA2+CA	0,45	0,48	29°	92
Sprühgranulatchargen [ST] als Vergleichsgranulat					
A35	35% ohne Binder	0,67	0,76	33°	81
A40	40% ohne Binder+CA	0,75	0,8	27°	91
B25	25%+2% Glycerin+CA	0,66	0,73	30°	87,5
B30	30%+2% Glycerin+CA	0,68	0,74	24°	89
B35	35%+2%Glycerin+CA	0,73	0,8	29°	91
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	0,72	0,78	28°	91
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	0,73	0,8	26°	90
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	0,68	0,74	29°	91
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	0,67	0,74	29°	90,5
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	0,71	0,77	30°	84,5
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	0,74	0,82	29°	87,5
D40g	40%+4% PVA2+CA	0,76	0,85	29°	90

Die Schüttdichte des Ausgangspulvers beträgt 0,09 g/cm³. Die Tabelle 4.2 verdeutlicht die positive Veränderung der Fließeigenschaften durch die Granulierungsprozesse. Mit dem Erhöhen des Feststoffgehaltes der Suspensionen von 25 auf 30 und 35 % steigen die Schüttdichten des Sprüh-Gefrier-Granulates von 0,18 auf 0,35 g/cm³ an. Aufgrund der höheren Granuliertdichte der Sprühgranulate kommt es zu einer Erhöhung von 0,66 auf 0,73 g/cm³. Das Schüttvolumen konnte also im Vergleich zum Nanopulver auf etwa ein Fünftel des Sprüh-Gefrier-Granulates sowie ein Achtel des Sprühgranulates reduziert werden. Die Ursache ist in den unterschiedlichen Trocknungsverläufen zu suchen. Durch die Verdampfungstrocknung entstehen kompaktere Agglomerate aufgrund der verdampfenden Flüssigkeit in den Tröpfchen, die die Primärteilchen zu einer dichten Packung zusammenzieht. Wegen der fehlenden Kapillarkräfte bei der Gefriertrocknung und der für die Struktur verantwortlichen Eiskristalle beim Versprühen weisen die Sprüh-Gefriergranulate eine weiche, lockere Struktur mit niedrigerer Packungsdichte und damit einen höheren Staubanteil auf. Ihre Schüttdichten zeigten nach dem Aussieben des Fein- und Grobanteiles einen bis 2-5 g/cm³ erhöhten Wert, jedoch keine Änderung im berechneten Fließfähigkeitsindex.

Bei konstantem Feststoffgehalt wirken die organischen Additive nach Art und Menge sehr unterschiedlich. Nach einer Variierung der Suspensionszusammensetzung konnten die Schüttdichten von 0,3 auf 0,45 g/cm³ bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten sowie von 0,64 auf 0,76 g/cm³ bei den Sprühgranulaten verbessert werden. Abhängigkeiten bei unterschiedlicher Hilfsstoffzusatzmenge an Gleit-

mittel zwischen 1,5-7,5 % bei den Sprüh-Gefrierchargen C40b, C40c, C40d sind nicht deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zum Sprüh-Gefrier-Granulat zeigt das Sprühgranulat eine leichte Steigerung der Schüttdichte mit Abnahme der Additivmenge. Die Ursache liegt in der Zunahme der Packungsdichte der Teilchen. Im Fall der Zugabe von PVA1 und PVA2 (C40a und D40e) sind keine deutlichen Verbesserungen der beiden Granulatarten spürbar. Die sprühgefriergranulierten Chargen D40f und D40g zeichnen sich durch eine besonders kleine Kompressibilität mit dem geringsten Unterschied zwischen Schüttdichte und Stampfdichte aus. Sie haben mit 86 und 92 die besten Fließfähigkeiten. Bei den sprühgetrockneten Chargen bewegt sich die Kompressibilität auf einem ziemlich einheitlichen Niveau. Dadurch spielen hier bei der Berechnung der Fließfähigkeit die anderen Einflussgrößen, wie die Schüttwinkel, die Spatelwinkel sowie die Teilchengrößenverteilungen, eine entscheidende Rolle.

Dementsprechend sind alle Sprüh-Gefrier-Granulate mindestens „gut“ (Fließfähigkeit 70-79) „ziemlich gut“ (Fließfähigkeit 80-89) oder „sehr gut“ (Fließfähigkeit 90-100) fließfähig. Ausnahme bilden erwartungsgemäß die beiden Chargen A35, die die schlechtesten Eigenschaften ohne Organik mit niedrigerem Feststoffgehalt von 35% aufweisen. Die Sprühgranulate lassen sich nach der Fließfähigkeit in Gruppen von „ziemlich gut“ bis „sehr gut“ einordnen.

4.2.2 Korngrößenverteilung

Bei der Granulatherstellung mit Hilfe der Sprüh-Gefrier-Granulation und Sprühtrocknung war es nicht möglich, für alle Granalien exakt eine gewünschte Größe zu erzielen. Das Ziel ist eine möglichst enge Größenverteilung, wobei besonders feine Anteile wie $<20 \mu\text{m}$ durch Abrieb, aber auch sehr große Granalien $>600 \mu\text{m}$ durch Zusammenkleben der Teilchen bei Versprühen unerwünscht sind. Wenn die Sprüh-Gefrier-Granalie zu groß ist, kann der noch nicht vollständig eingefrorene Kern Druck verursachen, die die flüssige Phase herauspresst und zu Hohlgranulatform führt [Mor_95]. Durch Optimieren der Rezeptur und des Verfahrens in den Vorversuchen konnten bereits die möglichen Abweichungen der Granulatgrößenverteilung ausreichend klein gehalten werden. Aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Messsysteme sind die Ergebnisse der Granulatgrößenverteilung nur in einem Granulierungsverfahren untereinander vergleichbar. Die Granulatgrößenverteilungen der Chargen sind in Tabelle 4.3 enthalten.

Trotz des einheitlichen Stoffsystems, der konstanten Sprühparameter und der Trocknung wurden große Unterschiede innerhalb eines Granulierungsverfahrens zwischen den einzelnen Durchgangswerten d_{10} , d_{50} und d_{90} festgestellt. Diese können nicht nur auf die verschiedene Tröpfchengrößenverteilung [Spu_98] durch die unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften, sondern auch auf die Zusammensetzung sowie auf das Agglomerations- und Entmischungsverhalten der Schlickerversätze durch Dispergiereinflüsse zurückgeführt werden. Ein längerer Einsatz der US-Dispergierung kann sich auch negativ durch Erwärmung auf die Viskosität auswirken. Die entstandene höhere Viskosität der Suspen-

sion bewirkt bei konstanten Sprühparametern ebenso eine Vergrößerung des Granulates, wie eine Erhöhung des Feststoffgehaltes der Suspension [Sch_98]. Dieser Einfluss kann bei den sprühgefriergranulierten Chargen D40g und D40e gut beobachtet werden.

Allgemein sind die Granulatgrößenverteilungen der Sprüh-Gefrier-Granulate breiter und die d_{50} - sowie d_{90} -Werte auffallend höher. Die Ursache liegt darin begründet, dass die Sprühgranulate durch den Wärmeeintrag beim Trocknen ihr Volumen durch Wasserverlust minimieren. Damit entsteht bei den gleichen Suspensionseigenschaften verfahrensbedingt durch die Sprüh-Gefrier-Granulierung ein größeres Granulathaufwerk.

Tabelle 4.3 Korngrößenverteilung der hergestellten Granulatchargen

TiO ₂ Charge	Zusammensetzung	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]
Sprüh-Gefrier-Granulatchargen [SGG]				
A35	35% ohne Binder	40	110	290
A40	40% ohne Binder+CA	20	120	400
B25	25%+2% Glyzerin+CA	78	140	400
B30	30%+2% Glyzerin+CA	80	150	410
B35	35%+2%Glyzerin+CA	67	165	820
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	36	120	330
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	36	120	350
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	32	155	630
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	42	200	700
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	90	200	580
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	22	120	590
D40g	40%+4% PVA2+CA	38	160	800
Sprühgranulatchargen [ST] als Vergleichsgranulat				
A35	35% ohne Binder	21	32	50
A40	40% ohne Binder+CA	20	80	89
B25	25%+2% Glyzerin+CA	27	48	78
B30	30%+2% Glyzerin+CA	27	50	90
B35	35%+2%Glyzerin+CA	29	58	111
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	26	61	158
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	20	42	95
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	34	79	203
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	31	72	202
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	20	40	80
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	19	48	87
D40g	40%+4% PVA2+CA	20	46	85

4.2.3 Morphologie der Granalien

Die Morphologie der erzeugten Granulatarten wurde an Granalien ohne thermische Behandlung sowie an Granulatanschliffen mittels REM charakterisiert. Die rasterelektromikroskopischen Aufnahmen von Sprüh-Gefrier-Granulaten in den Abbildungen 4.5 bis 4.7 zeigen ausschließlich kugelförmige Vollgranalien, weisen aber eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit trotz des gleichen Stoffsystems und der Herstellungsparameter auf. Die Granalie in Abbildung 4.5 besitzt eine sehr lockere Struktur. Das Erscheinungsbild deutet aufgrund des niedrigen Feststoffgehalts (25 %) nicht nur auf eine niedrige Agglomeratfestigkeit, sondern auf einen hohen Luftanteil mit hoher Einzelgranalienporosität in der

Granulatschüttung hin. Infolge der additivfreien Herstellung existieren keine festigkeitserhöhenden Binderbrücken im Granulat. Als Nachteil wird nach einer mechanischen Belastung der erhöhte Zerfall in der Granulatschüttung gesehen.

Mit der Erhöhung der Feststoffbeladung auf 40 %, die die Abbildung 4.6 zeigt, entsteht schon eine kompaktere Form mit hoher Rauigkeit der Oberfläche, die sich bei der Betrachtung der Granalien in Abbildung 4.7 weiter verbessert. Obwohl es sich um den gleichen Feststoffgehalt handelt, zeigen die Granalien aufgrund der eingesetzten Binder und Gleitmittelsysteme eine glattere Oberfläche. Im Gegensatz zur äußeren Beschaffenheit erreichen sie zwischen den einzelnen Chargen beachtliche Strukturunterschiede, die sich im Ergebnis der Einzelgranalienporositäten und -festigkeiten widerspiegeln. Infolge des Einflusses organischer Hilfsstoffe besitzen sie unterschiedliche mechanische Eigenschaften, womit sie den Pressvorgang sowie die Redispergierbarkeit maßgeblich beeinflussen. Die Granalien sind homogen. Verklebungen sowie Hinweise auf eine Migration der Organik an die Oberfläche sind nicht zu finden. Im Gegensatz zum Sprüh-Gefrier-Granulat zeigt das kugelförmige Sprühgranulat immer glatte, glänzende Oberflächen als Hinweis auf die inhomogene Binderverteilung, teilweise aber Verklebungen, die auf die nicht ideale, zu langsame Trocknung zurückzuführen sind. Offensichtlich erfolgt dadurch eine Migration der organischen Additive nach außen hin an die Granulatoberfläche. Dies ist bei der Charge A40 und bei mit Glycerin versetzten Granulatchargen wie B25, B30 und B35 auffallend. Um eine Vergleichbarkeit der hergestellten Granulate zu sichern, wurden die Herstellungsparameter beim Versprühen immer reproduzierbar ohne eine Anpassung der Rezeptur beibehalten. Dementsprechend besitzen die Chargen immer eine ausgeprägte Hohlkugelform mit einer Kraterbildung, die die Sprühgranulate aufgrund der Verdampfungstrocknung charakterisiert. Nach einer Optimierung der Sprühparameter könnte jedoch eine mögliche Verbesserung der Granulatqualität erwartet werden. In Abhängigkeit des Feststoff- und Organikgehaltes ergeben sich verschiedene Hohlanteile sowie Schalendicken der Granalien.

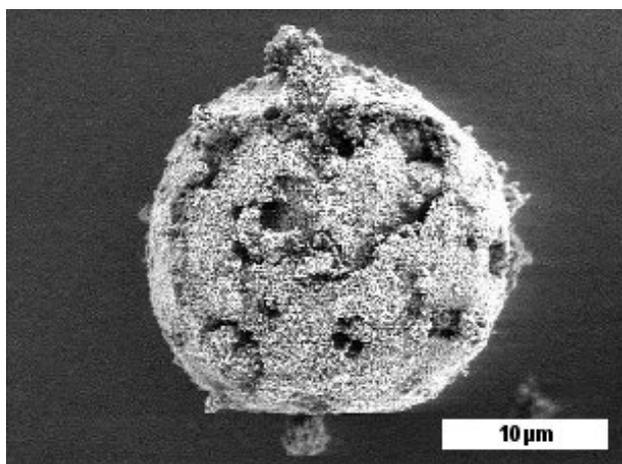


Abb. 4.5 REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat mit 25 % Feststoffgehalt ohne Organik (Vorversuch)

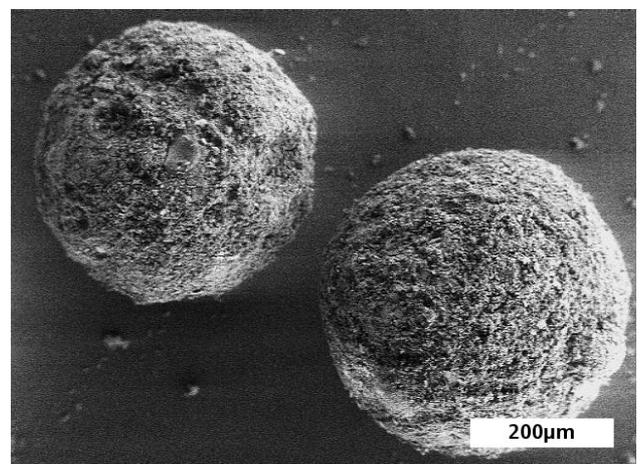


Abb. 4.6 REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat A40 mit 40 % Feststoffgehalt und mit Dispergierhilfsmittel ohne Binder

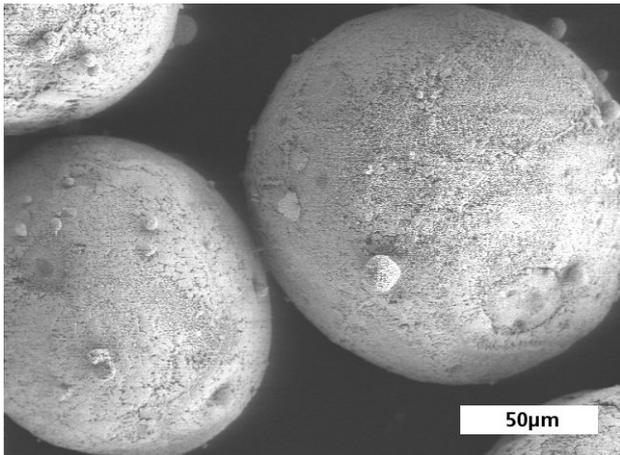


Abb. 4.7 REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat C40d mit 40 % Feststoffgehalt und mit Binder

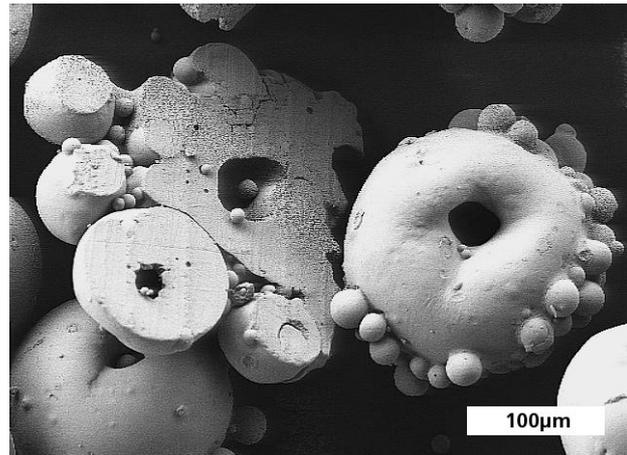


Abb. 4.8 REM-Aufnahme von Sprühgranulat A40 mit 40% Feststoffgehalt und mit Dispergierhilfsmittel ohne Binder

Weitere Kenntnisse der Granulatstruktur liefern die REM-Aufnahmen der Granulatanschliffe, die die inneren Aufbauunterschiede der zwei Granulatsorten deutlich zeigen. Bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten in Abbildung 4.9 ist das durch die tiefe Temperatur und schnelle Einfriergeschwindigkeit verursachte feine Eiskristallwachstum erkennbar. Die kleinen Kristalle verteilen sich homogen in der offenporigen Struktur. Der Porenraum und die Porengröße lassen sich durch den Wassergehalt der Suspension bestimmen. Das Wasser liegt nach dem Einfrieren als amorphes oder kristallines Eis in den Sprühtröpfchen vor und hinterlässt nach der Sublimation eine poröse Struktur [Mor_95]. Harte Schalen sowie Hohlräume existieren nicht. Die Aufnahme der Sprühgranalienstrukturen in Abbildung 4.10 repräsentiert das typische Erscheinungsbild von Hohlgranalien. Dem Betrachter bietet sich eine annähernd sphärische Form. Jedoch war die Inhomogenität des inneren Aufbaus der Granalien aufgrund der nicht optimierten Bedingungen nicht zu vermeiden.

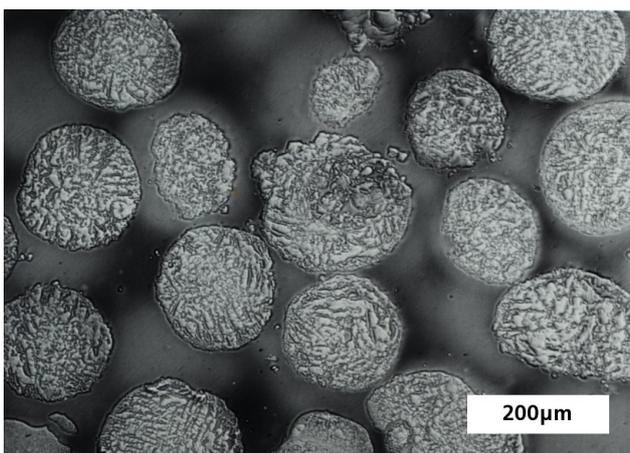


Abb. 4.9 Lichtmikroskopische Aufnahme von der Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur (A40)

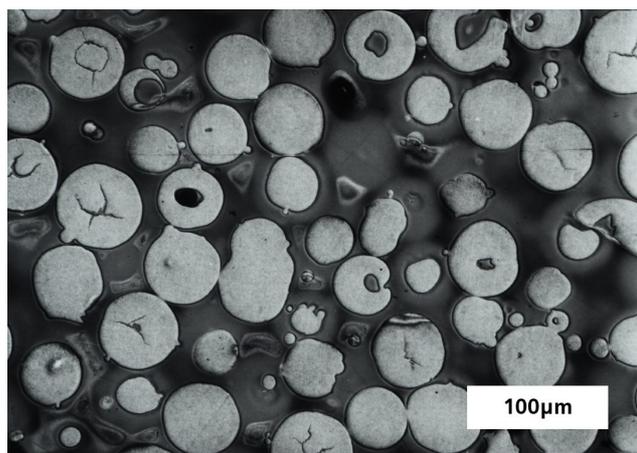


Abb. 4.10 Lichtmikroskopische Aufnahme von der Sprühgranulatstruktur (A40)

4.2.4 Scheinbare Einzelgranalienporosität

Sowohl an Sprüh-Gefrier- als auch an Sprühgranulaten wurden die Einzelgranalien bezüglich der Porosität untersucht, die zudem einen Einfluss auf die Redispergierbarkeit und das Verdichtungsverhalten von Granalien hat. Um eine mögliche Vergleichbarkeit der Einzelgranalienporositäten von beiden Granulierungsverfahren jedoch darstellen zu können, erfolgten parallel die Messungen an den Sprühgranalien. Infolge des inhomogenen Aufbaus der hohlen Sprühgranalien sind die direkten Porositätsmessungen an Einzelgranalien mit einem großen Fehler behaftet.

Aufgrund der gleichen Einfriereschwindigkeit der Sprüh-Gefrier-Granalien konnte das Eiskristallwachstum im gefrorenen Sprühtröpfchen als einzelner Einflussparameter für die Porosität und die Porenform der getrockneten Granalie ausgeschlossen werden. Bei gleichem Stoffsystem und vernachlässigbarer Restfeuchte werden die Einzelgranalienporositäten/Dichten in diesem Fall nur von dem Feststoffgehalt und von der Art und Menge der organischen Additive beeinflusst. Sie sind auf die entstehenden verschiedenen Granalienstrukturen zurückzuführen. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 verdeutlichen, dass die höhere Feststoffbeladung von 25% bis 35% bei den beiden Granulierungsverfahren zur Absenkung der Granalienporosität führt. Aus diesem Grund entsteht bei der Betrachtung der gemessenen Granalienporositäten der Bedarf, möglichst die höchste Konzentration der Ausgangssuspensionen mit der niedrigsten Viskosität für die Granulierungsprozesse herzustellen.

Eine ähnlich deutliche Abhängigkeit der Granalienporosität von der Granaliengröße lässt sich gut nachweisen. Über den gesamten untersuchten Granaliendurchmesserbereich bei allen beiden Granulierungsverfahren betrachtet, nimmt die Porosität mit steigender Teilchengröße zu. Allerdings konnte bei den sprühgetrockneten Chargen B25 und B30 keine Porositätsmessung oberhalb 450 μm durchgeführt werden, wie es die Abbildung 4.12 darstellt, da aufgrund der feineren Sprühgranalien keine Agglomerate mehr in diesen Bereichen lagen.

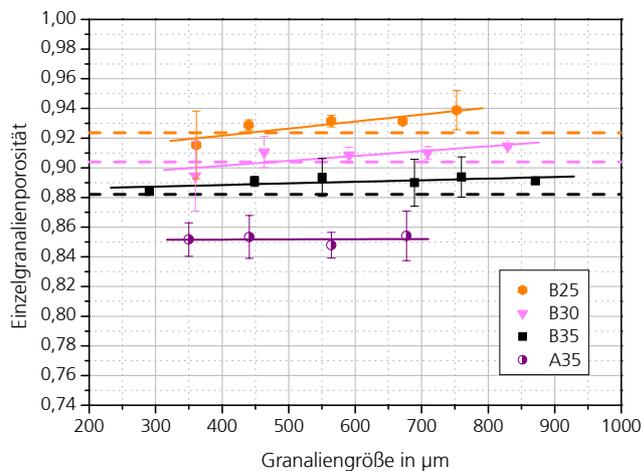


Abb. 4.11 Einfluss des Feststoffgehaltes und der Granaliengröße auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten

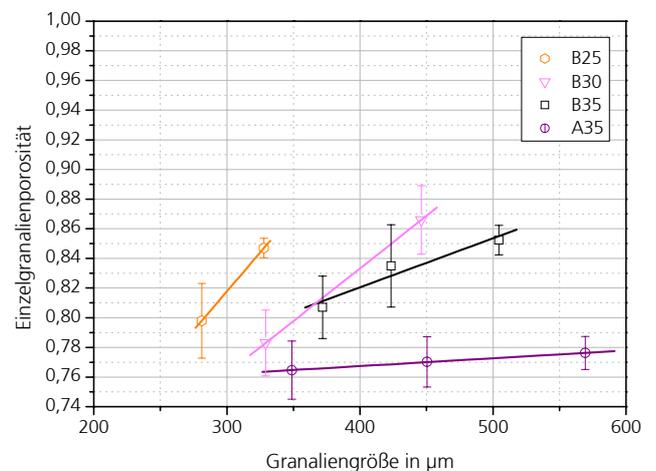


Abb. 4.12 Einfluss des Feststoffgehaltes und der Granaliengröße auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprühgranulaten

Entsprechend den Abbildungen 4.6 und 4.7 weisen die Unterschiede in der Morphologie bei gleichen Festigkeitswerten darauf hin, dass die Granulatversätze bei gleicher Feststoffbeladung durch Zugabe von organischen Hilfsmitteln unterschiedliche Granaliendichten bzw. Porositäten besitzen können. Bei der Betrachtung der Chargen A35 und B35 mit 35% FSG ist der Einfluss organischer Additive zu erkennen, wodurch die Struktur der Granalie durch die Weichmacherzugabe aufgelockert und die Porosität erhöht werden kann. Die ermittelte hohe Einzelgranaliendichte der organikfreien Charge A35 wird dadurch von keinem anderen Granulat in diesem Feststoffgehaltsbereich erreicht.

Obwohl die Größe des Einflusses der eingesetzten organischen Additive auf die Porosität nicht direkt bekannt ist, kann die nach Gleichung 3.7 ermittelte theoretische Porosität aufgetragen werden. Jedoch ist es ohne Berücksichtigung der Granulatgröße prozessbedingt nur auf die homogenen Sprüh-Gefrier-Granulate anwendbar. Deshalb kann die Einzelgranalienporosität der ohne zusätzliche organische Hilfsmittel hergestellten Charge A35 direkt mit der theoretisch berechneten Porosität verglichen werden. Dabei fällt auf, dass die gemessene Porosität etwas niedriger ausfällt, was möglicherweise durch eine leichte Schrumpfung bei der Trocknung hervorgerufen wurde. Aufgrund der nanoskaligen Teilchen liegt die Restfeuchte (+relative Luftfeuchte) in kondensierter Form in den Zwickeln des Gerüsts, die Zugspannung auf die Granulatstruktur ausübt. Es ist aber auch denkbar, dass die herrschenden schwachen van-der-Waals-Kräfte die Schrumpfung begünstigen. Das Fehlen von Binderbrücken erleichtert ebenfalls diesen Prozess. Vermutlich erfolgt durch bestimmte organische Hilfsstoffe wie Glycerin eine Verfestigung der inneren Struktur der Granalien während der Trocknung, die diese Schrumpfung herunterdrücken kann. Dadurch stimmen die ermittelten Einzelgranalienporositäten der Chargen B25, B30 und B35 gut mit den theoretischen Porositäten überein. Ähnlich wie die Charge A35 weicht die additivarme Charge A40 durch die Schrumpfung von der theoretischen Porositätskurve ab. Dies zeigt Abbildung 4.13. Dieser systematische Fehler ist jedoch durch gezielte Zugabe der Binder kompensierbar. Zwischen den theoretischen und gemessenen Werten können die Relationen der Porositätsergebnisse zwischen den Chargen in Anbetracht dieser Erklärung als gerechtfertigt betrachtet werden.

Nicht so eindeutig ist der Effekt, der eintritt, wenn man bei gleicher Partikelbeladung von 40% den Gehalt des Gleitmittels reduziert und durch Zugabe von Binder die Zusammensetzung variiert. Die Ergebnisse stellt Abbildung 4.13 für die Sprüh-Gefrier-Granulat- und Abbildung 4.14 für die Sprühgranulat-Chargen dar. Erwartet worden war ein Abnehmen der Porosität mit sinkendem Organikgehalt. Bei den Chargen C40d und C40c im Fall einer Reduzierung des Gleitmittels G72 von 7,5 auf 5% lässt sich eine Reduzierung der Porosität bestätigen, obwohl sich die Charge C40a jedoch nicht in diese Kette fügt. Dies ist offensichtlich der Zugabe des Binders PVA1 zu zuschreiben. Deutlich wird bei der Charge D40g auch die Tatsache, dass der PVA2-Zusatz bei der Reduzierung des Gleitmittels bis auf 0 zu dichteren Granalien führt. Darauf weist zusätzlich die erreichte höchste Schüttdichte der Charge hin.

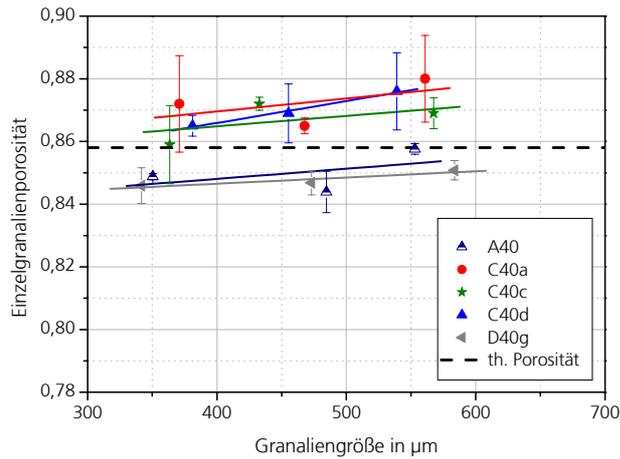


Abb. 4.13 Einfluss des Additivgehaltes auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten

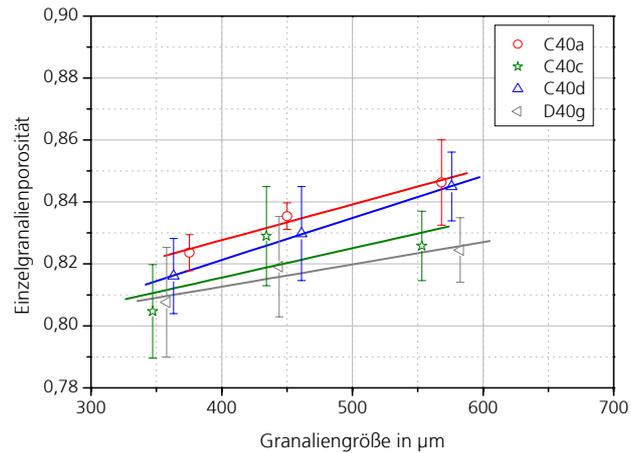


Abb. 4.14 Einfluss des Additivgehaltes auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprühgranulaten

Der verwendete Binder begünstigt wahrscheinlich mit 4% Zugabe die Schrumpfung, was die unter der theoretischen Porosität liegenden sehr niedrigen Einzelgranalienporositätswerte bestätigen. Innerhalb eines Feststoffgehaltes ist es also möglich, durch eine Kopplung von guten Gleiteigenschaften mit oder ohne Binderwirkung die Einzelgranaliedichte, falls gewünscht, zu erhöhen, womit eine Verbesserung der Verdichtung und der Festigkeit der Formkörper erreicht werden kann.

Aufgrund der durch den anderen Trocknungsvorgang entstandenden kompakteren Struktur besitzen alle hergestellten Sprühgranulatchargen im Vergleich mit den Sprüh-Gefrier-Granulaten eine wesentlich niedrigere Granalienporosität. Die direkten Werte können aber infolge der großen Abweichung der Bestimmung nur vorsichtig interpretiert werden. Die Relationen zwischen den Chargen bleiben jedoch bei allen beiden Granulierungsverfahren vergleichbar. Bei der Betrachtung der Porositäten innerhalb einer Charge sind, ähnlich wie bei den Sprüh-Gefrier-Granalien, mit der Steigerung der Granaliengröße erhöhte Porositäten festzustellen. Auf eine Kontrollmessung zum Bestimmen der korrekten Sprühgranulatporosität durch Quecksilberporosimetrie wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

4.2.5 Befeuchtungsverhalten der Granulate

Die hohe offene Porosität der Sprüh-Gefrier-Granalien ermöglicht eine sehr gute Befeuchtung, was wiederum eine notwendige Voraussetzung für ein gutes Redispergierungsverhalten ist. Bei der Betrachtung der Befeuchtungszeiten weisen die granulierten Materialien eine schnellere Befeuchtung auf, als die ungranulierten. Abbildung 4.15 zeigt verbesserte Granulatbefeuchtungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten von 25, 30 und 35 % sowie als Vergleich die Befeuchtung des Ausgangspulvers. Während nach ca. 40 s die Befeuchtung des Ausgangspulvers nahezu zum Stillstand kommt, d. h. eine kritische Befeuchtungshöhe von 7,5 mm erreicht wird, ist bei den anderen drei granulierten Materialien

nach dem Erreichen der maximalen Keilhöhe von 10 mm noch immer kein Übergang zum stationären Befeuchtungsbereich erkennbar. Da das Befeuchtungsverhalten und die Granalienporosität in einem engen Zusammenhang stehen, ist zu erwarten, dass mit steigendem Feststoffgehalt und niedrigerer Einzelgranalienporosität (B25, B30 und B35) die Befeuchtungsgeschwindigkeit abnimmt. Eine Ausnahme bildet die Charge A35, die durchaus eine schlechtere Befeuchtung als das Ausgangspulver mit einer kritischen Befeuchtungshöhe von 7 mm aufweist. Aufgrund dieser organikfreien Struktur berühren sich die Primärpartikel zwangsläufig direkt. Es existieren keine Binderbrücken zwischen den Teilchen, die die Befeuchtung begünstigen würden. Die kompakte Struktur mit hohen Dichtewerten erschwert die Benetzung und dadurch die Redispersierbarkeit. Die durch die ungünstige Primärpackungsordnung verursachte kritische Porosität führt zur Abnahme des Kapillardrucks in der Schüttung. Die Befeuchtungsergebnisse korrespondieren gut mit den Porositätswerten.

Der Einsatz von Dispergierhilfsmitteln im Fall der Charge B35 lieferte den Beweis gegenüber Charge A35, dass eine schneller ablaufende Befeuchtung und damit eine ebenfalls verbesserte Redispersierbarkeit zu erzielen ist. Ein möglicher positiver Einfluss von organischen Hilfsmitteln auf die Befeuchtung wurde von Schubert [Sch_90] bei Lebensmitteln erwähnt. Dadurch kann abgeleitet werden, dass die Zugabe von organischen Additiven sowohl die Oberflächenspannung der Primärteile, als auch die Benetzungseigenschaften der Granulatschüttung ändert.

Neben den bei der Dispergierung des Pulvers zur Granulatherstellung verwendeten organischen Additiven spielt die Restfeuchte auf die Benetzung eine entscheidende Rolle. Infolge einer Befeuchtung der Charge A35, ausgehend von einer unterschiedlichen Restfeuchte von 1,38 und 0,12 % zeigte in den Vorversuchen die höhere Restfeuchte einen ungünstigeren, langsameren Befeuchtungsverlauf. Aufgrund einer besseren Kapillarsaugwirkung der Poren im Fall des Granulates bei niedrigerer Restfeuchte wurde in dieser Arbeit bei allen untersuchten Materialien die Restfeuchte weiterhin konstant unter 1% gehalten, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen.

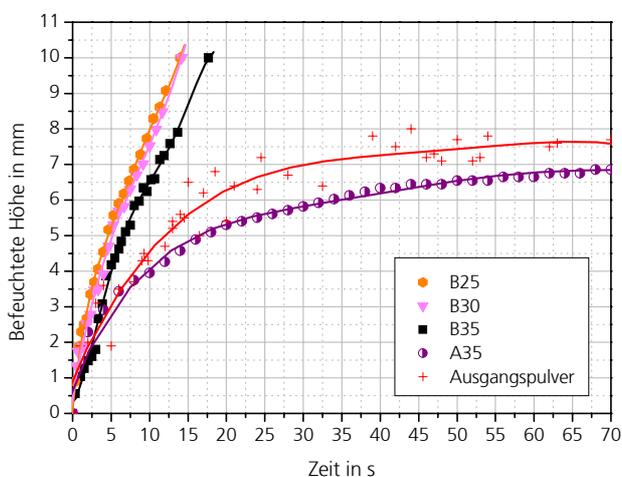


Abb. 4.15 Instationäre Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes im Vergleich zum ungranulierten Ausgangspulver

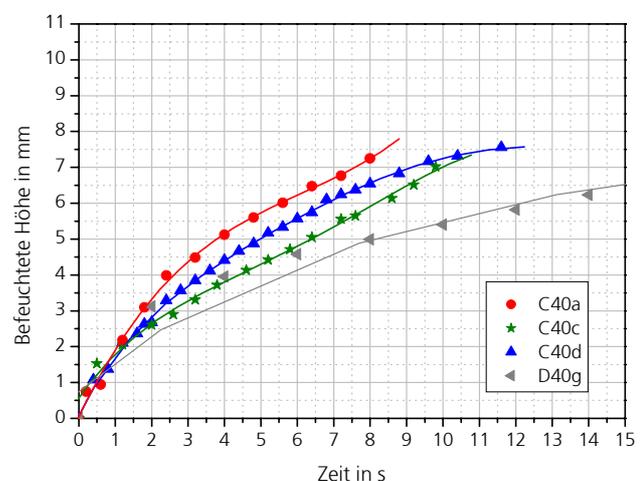


Abb. 4.16 Instationäre Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten in Abhängigkeit des Additivgehaltes

Da die Einzelgranalienporosität eine direkt vom Additivgehalt beeinflusste Größe ist, wurde die Befeuchtung bei gleichem Feststoffgehalt auf den Einfluss der Art und Menge von den Hilfsstoffen untersucht. Dies stellt Abbildung 4.16 dar. Eindeutig fällt die Menge des gleichen Gleitmittels Zusoplast G72 auf das Ergebnis der Befeuchtung aus. Mit wachsender Zugabe von 0,5 bis 7,5 % (C40a-C40d) steigt die befeuchtete Höhe. Die hohe Additivmenge verbessert durch die erhöhte Einzelgranalienporosität die Befeuchtungseigenschaften. Eine Ausnahme bildet die Charge C40a, die mit 1% organischem Hilfsmittelgehalt eine bessere Befeuchtung als C40d aufweist. Verschiedene Ursachen können dafür verantwortlich sein. So wurde bei der Charge C40a nicht nur 0,5% Gleitmittel, sondern auch 0,5% PVA1 als Binder eingesetzt. Für eine sich daraus ergebende mögliche andere Granulatstruktur sprechen auch die ebenfalls schlecht einzuordnenden Werte der Einzelgranalienporositäten der Charge C40a. Nach Schulze [Sch_99] ist es aber auch denkbar, dass die Charge C40a aufgrund ihres höheren d_{50} -Wertes von 160 μm in Vergleich zu Charge C40b mit einem d_{50} -Wert von 60 μm eine steigende Befeuchtungsgeschwindigkeit mit zunehmender Aggregatporosität aufweist.

Aufgrund der relativ niedrigen Einzelgranalienporosität verschlechtert sich erwartungsgemäß das Befeuchtungsverhalten der Charge D40g ebenfalls infolge des Erhöhens der Zugabemenge von PVA2. Hier zeichnet sich die dominierende Wirkung des Binders ab, was sich bei 4% Zugabe nicht nur in der dichteren Granulatstruktur, sondern auch in den niedrigeren Gründichtewerten der Proben widerspiegelt.

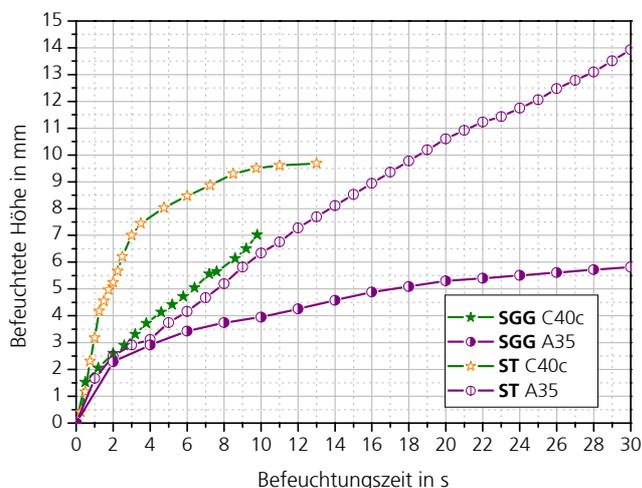


Abb. 4.17 Vergleich der instationären Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten und Sprühgranulaten

Ein Vergleich der Befeuchtungsuntersuchungen der beiden Granulatarten ist in Abbildung 4.17 im Fall der Chargen C40c und A35 dargestellt. Da die Befeuchtungszeit durch ein Vergrößern von Granulaten mit höherer Porosität und durch eine bessere Benetzung mit kleineren δ_{eff} verkürzt werden kann, wird eine bessere Benetzbarkeit der Sprüh-Gefrier-Granulate beim Vergleich der zwei Granulierungsverfahren erwartet. Es fällt auf, dass die sprühgetrockneten Chargen sich trotzdem schneller befeuchten lassen. Die Ursache dafür ist in diesem Fall nicht in der unterschiedlichen Einzelgranalienporosität und

Granulatgrößenverteilung der Schüttungen [Sch_90], sondern lediglich in der unterschiedlichen Granulatstruktur zu suchen. Die Gründe, dass die Sprüh-Gefrier-Granulate im Vergleich zu den Sprühgranulaten vergleichsweise weniger gut befeuchtbar erscheinen, sind sehr komplex, lassen sich aber mit Hilfe einer Modellvorstellung erläutern.

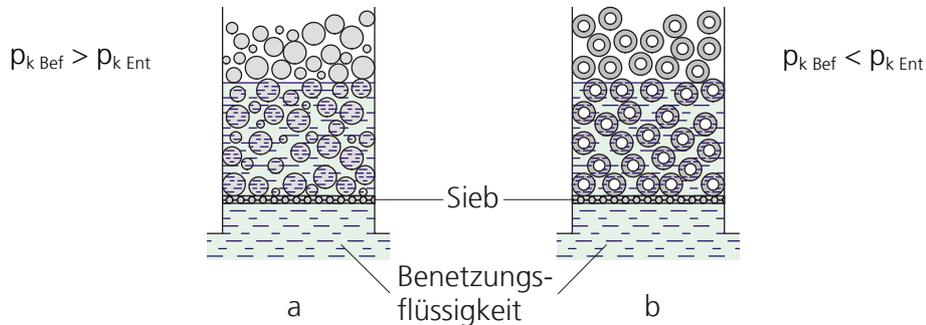


Abb. 4.18 Modellvorstellung des Benetzungsverlaufs a. Sprüh-Gefrier-Granulat; b. Sprühgranulat

Die Befeuchtung einer Schüttung erfolgt durch die Benetzung der einzelnen Granulatoberflächen mit einer anschließenden Durchfeuchtung der Porenräume. Dabei spielt nicht nur der intragranulare Porenraum eine Rolle, sondern auch der intergranulare Raum und die Übergänge zwischen den Granulaten. Jedoch ist bei der Durchführung der Messungen nur die äußere Befeuchtung der Granulate messbar. Poröse Agglomeratschüttungen wie die Sprüh-Gefrier-Granulate zeichnen sich durch eine homogene innere Befeuchtung der einzelnen Granalien mit gleichmäßiger Durchfeuchtung des Porensystems der Schüttung aus. Dieses Prinzip stellt Abbildung 4.18a dar. Ist der Agglomerataufbau der Sprühgranulate durch die Hohlstruktur inhomogen und die Schalen kompakter, so wird durch den örtlich unterschiedlichen Kapillardruck kein vollständiges Eindringen der Flüssigkeit in die Agglomeratporen stattfinden. Die in den Hohlräumen eingeschlossene Luft bleibt nach der Befeuchtung in den Granulaten zurück und täuscht einen schnellen Benetzungsverlauf ohne die Durchfeuchtung des Porensystems vor. Wie Abbildung 4.18b zeigt, ist in diesem Fall der Befeuchtungs-Kapillardruck $p_{k \text{ Bef}}$ kleiner als der Entfeuchtungs-Kapillardruck $p_{k \text{ Ent}}$. Dieser Effekt ist bereits bei den Agglomeraten aus dem Lebensmittelbereich bekannt [Sch_78, Sch_90].

4.2.6 Redispergierbarkeit der Granulate

Für eine weitere Beurteilungsmöglichkeit des Instantsverhaltens bietet sich neben dem Befeuchtungsverhalten das Redispergieren der Granulate an. Die Voraussetzungen zu einer guten Redispergierbarkeit erfüllt das Sprüh-Gefrier-Granulat mit seinen niedrigen Einzelgranalienfestigkeiten, offenporigen Strukturen sowie durch sein gutes Befeuchtungsverhalten. Die so genannten Instant-Produkte ermöglichen dem Pulverhersteller den Transport und die Lagerung der Pulver als volumensparendes Granulat. Die Verarbeitung lässt sich dann in herkömmlicher Weise beim Pulveranwender nach der Redispergierung realisieren.

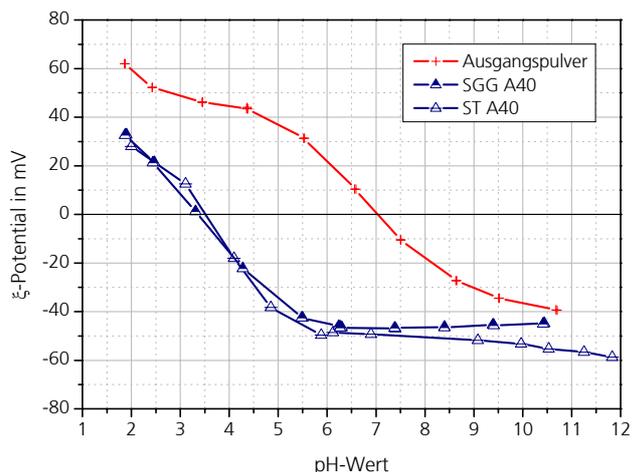


Abb. 4.19 Zetapotential von TiO_2 Ausgangspulver und A40 Sprüh- und Sprüh-Gefrier-Granulat in Abhängigkeit vom pH-Wert

Abbildung 4.19 zeigt die Zetapotentialverläufe der untersuchten Ausgangspulver und der daraus hergestellten Granulate in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es wird erkennbar, dass alle beiden Granulatsorten stark veränderte elektrochemische Oberflächeneigenschaften im Vergleich zum ungranulierten Ausgangspulver aufweisen. Dieser Effekt ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das Ausgangspulver im Anlieferungszustand charakterisiert wurde, die Granulate jedoch Dispergierhilfsmittel enthielten. Dadurch zeigen die A40-Granulate im schwach basischen Bereich eine viel stärkere negative Oberflächenladung als das entsprechende Pulver. Dementsprechend verschieben sich die isoelektrischen Punkte sowohl bei dem Sprühgranulat auf 3,54 als auch bei dem Sprüh-Gefrier-Granulat auf 3,45.

Beim Vergleich der Zetapotentialkurven zeigen die beiden Granulatarten im Bereich pH 2 – pH 7 einen ähnlichen Verlauf. Durch die Kurvenverläufe ist eine Stabilisierung der Granulate im basischen pH-Bereich sinnvoll. Ab pH 7 ist jedoch eine leichte Abweichung der Verläufe zu erkennen. Ob dieser Unterschied aus einem Messfehler oder infolge der Sprühtemperatur von 160°C aus der Veränderung des Dispergierhilfsmittels beim Sprühtrocknungsprozess stammt, kann aus diesen Untersuchungen nicht eindeutig interpretiert werden.

Um die Redispergierungsversuche mit vergleichbaren Bedingungen vorzugeben, wurde das Ausgangspulver bei $\text{pH} < 2,5$ dispergiert, wo das Pulver eine stark positive Oberflächenladung von > 50 mV besitzt und die Granulate nur schwach positiv geladen sind. Die Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate A40 wurden dagegen bei pH 9 redispergiert, wobei eine dem Ausgangspulver betragsmäßig vergleichbar hohe Ladung im negativen Bereich detektiert werden konnte. Die Dispergierungsfortschritte des Ausgangspulvers und der Redispergierung des Sprüh-Gefrier-Granulates erfolgten minutenweise mit Erhöhen der Dispergierungszeit zwischen 1-10 min. Bei der Dispergierung des TiO_2 Ausgangspulvers wurde in einer mit HNO_3 auf $\text{pH} < 2,5$ eingestellten Suspension nach 9 min ein optimales Dispergierergebnis mit einer mittleren Teilchengröße von $0,172 \mu\text{m}$ erzielt. Die Dispergierungsfortschritte sind in

Abbildung 4.20 für eine bessere Vergleichbarkeit nur in 2 minütigen Zeitabständen dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die Aussage in der Degussa-Broschüre [Deg_00], dass die Primärteilchengröße von Titandioxid p25 in einem flüssigen System niemals als isolierte Einheit erreichbar ist. Die Redispergierung des Sprüh-Gefrier-Granulates A40 erreichte dagegen bei pH 9 bereits nach 5 min einen optimalen Dispergierzustand mit einer vergleichbaren mittleren Teilchengröße von 0,174 μm . Die Fortschritte der Redispergierung der sprühgefriergranulierten Charge A40 sind in 2 min Abständen in Abbildung 4.21 enthalten.

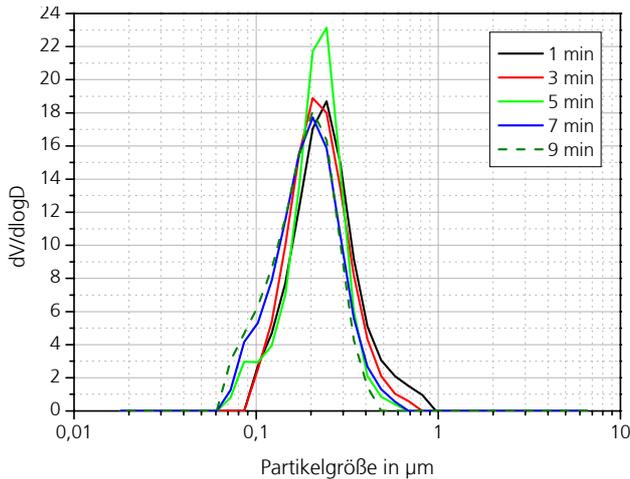


Abb. 4.20 Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des TiO_2 Ausgangspulvers nach unterschiedlichen Dispergierzeiten

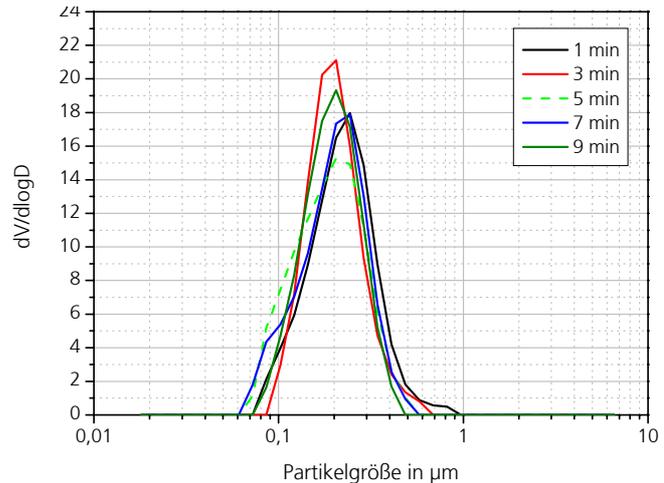


Abb. 4.21 Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des Sprüh-Gefrier-Granulates A40 nach unterschiedlichen Dispergierzeiten

Es ist gut erkennbar, dass die im Sprüh-Gefrier-Granulat wirkenden schwachen Haftkräfte keinen größeren energetischen Aufwand erfordern. Sofern im Ausgangspulver herstellungsbedingt Agglomerate mit stärkeren Bindekräften vorliegen, ist der Energiebetrag für die Redispergierung der Granulate deutlich geringer. Für die Dispergierung der Ausgangspulver ist mehr Dispergierzeit und Energie notwendig, obwohl sich nach dem Einrühren des Pulvers und Granulates gravierende Abweichungen der Teilchengrößenverteilungsdichtefunktionen für den Ausgangszustand ergeben. Nach kurzer Ultraschallbehandlung verringern sich die Unterschiede der Verteilungswerte bis auf einen vergleichbaren Verlauf. Aufgrund der Ergebnisse kann im Falle der Sprüh-Gefrier-Granulate über eine vollständige Redispergierbarkeit gesprochen werden, da bei der erreichten Teilchengrößenverteilung eine vergleichbare Dispergierbarkeit von Ausgangspulver und Sprüh-Gefrier-Granulat A40 gegeben ist.

In der Abbildung 4.22 sind die Teilchengrößenverteilungsdichtefunktionen des Sprühgranulates A40 nach den entsprechenden Dispergierzeiten dargestellt. Im Fall dieses Granulates ist nach 5 min noch keine optimale Dispergierbarkeit im Vergleich zum Sprüh-Gefrier-Granulat erkennbar. Die d_{10} - und d_{50} -Werte liegen noch weit entfernt. Die Ursache liegt in der verschiedenen Granulatstruktur, dessen Einfluss in Abschnitt 4.2.5 in Bezug auf die Befeuchtung der Granulate schon ausführlich diskutiert wur-

de. Die existierenden Kapillarkräfte in den Sprühgranalien verhindern durch die starke Verbindung der Primärteilchen eine schnelle Auflösung der Agglomerate. Mit dem Erhöhen des Energieeintrags ergeben sich nur weitere Fortschritte in der Redispergierung. Nach 10 min konnte ein optimales Dispergierergebnis des Sprühgranulates mit einem d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilungsfunktion von $0,168 \mu\text{m}$ erreicht werden. Jedoch ist die zu der Redispergierung des Sprühgranulates erforderliche Zeit und eingebrachte Ultraschall-Energie doppelt so hoch, als beim Sprüh-Gefrier-Granulat notwendig. Obwohl die Teilchengrößen der redispergierten Granulate eine gewisse Abweichung vom Ausgangspulver zeigen, ist der Unterschied in der Verteilungsfunktion nicht signifikant. Dadurch kann beim konventionell sprühgetrockneten Vergleichsgranulat A40 von einer vollständigen Redispergierbarkeit gesprochen werden. Die optimale Dispergierung des Ausgangspulvers und die optimale Redispergierung der beiden Granulate ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

Für eine Beurteilung der Redispergierbarkeit werden die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen untersucht, wobei als Beurteilungskriterium das Erreichen von bestimmten Suspensionseigenschaften dient. Von Bedeutung war des Weiteren die Fragestellung, inwieweit eine vollständige Redispergierbarkeit bei höheren Feststoffgehalten als 1% durch einen nur möglichst geringen Energieeintrag erfolgen kann. Die zu diesem Zweck verwendeten B25- und B30-Granulate ermöglichen es zusätzlich, den Einfluss des Feststoffgehaltes von 25 sowie 30 % auf die Redispergierbarkeit untersuchen zu können.

Die Viskositätskurven weisen bei allen untersuchten Suspensionen ein ähnliche strukturviskoses Verhalten auf. Im Fall der sprühgefriergranulierten Charge B25 (SGG B25) lässt sich nach 3 min Ultraschall-Dispergierzeit bei der 25%-igen Suspension ein vergleichbarer Viskositätsverlauf mit der 5 min lang dispergierten Ausgangspulversuspension (B25) erzeugen, die den gleichen Feststoffgehalt besitzt. Die Viskositäten sind bei 200 s^{-1} mit 11 mPas im Vergleich zu den originalen Viskositätswerten in Tabelle 4.1 reproduzierbar.

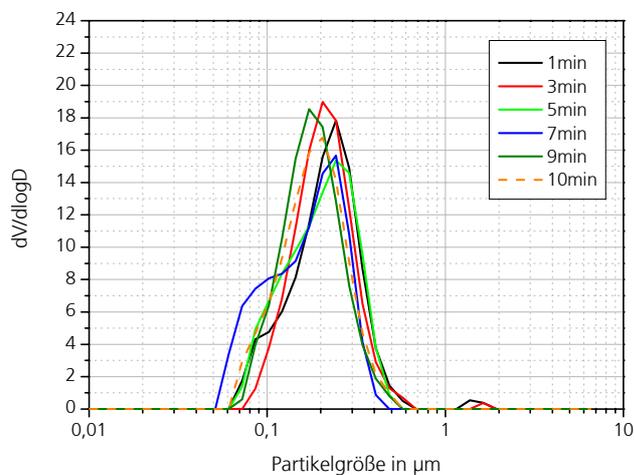


Abb. 4.22 Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des Sprühgranulates A40 nach unterschiedlichen Dispergierzeiten

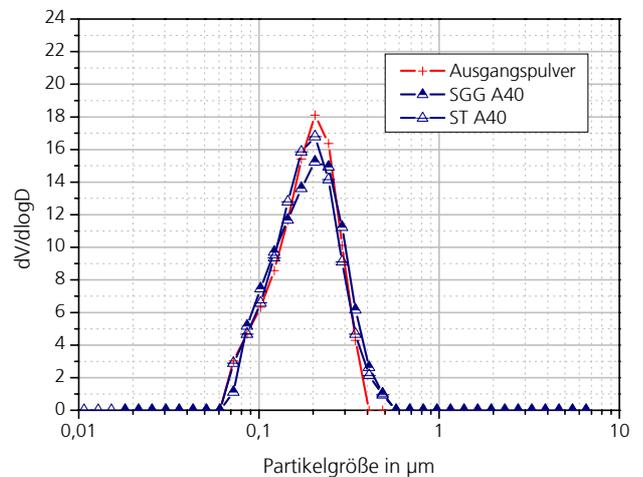


Abb. 4.23 Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate A40 mit dem Ausgangspulver

Bei der sprühgetrockneten Vergleichscharge (ST B25) konnte in der gesamten Dispergierzeit mit 10 min Ultraschall keine vergleichbare Höhe und kein vergleichbarer Verlauf der Viskosität erreicht werden. In diesem Fall kommt besonders der Reaktivierung der Haftung zwischen den Primärteilchen eine große Bedeutung zu. Die Werte liegen in einem ein bis zwei Größenordnungen höheren Bereich. Die Erhöhung der Ultraschall-Zeit bis 10 min zeigt jedoch eine eindeutige Reduzierung der Viskosität. Sie reicht aber nicht von der notwendigen Energiemenge aus. Abbildung 4.24 fasst die Beiträge der Viskositätsverläufe des Sprüh-Gefrier-Granulates B25 nach 3 min, des Sprühgranulates B25 nach 10 min sowie des Ausgangspulvers nach 5 min Ultraschall-Dispergierzeit zusammen.

Mit erhöhter Feststoffbeladung von 30 % bei der Charge B30 treten Dispergierprobleme bei beiden Granulattypen auf. In der 10-minütigen Ultraschall-Behandlungszeit konnte keine reproduzierbare Viskosität der Suspensionen, weder aus den Granulaten noch aus dem Ausgangspulver, nachgewiesen werden. Obwohl die Ultraschall-Behandlung nach jeder Minute niedrigere Viskosität erzielte, bleiben nach 10 min große Tendenzunterschiede zwischen den untersuchten Suspensionsviskositäten. Die Viskositätskurven nach 10 min Ultraschall-Dispergierzeit sind in Abbildung 4.25 zusammengestellt. Offensichtlich werden bei der Redispergierung der Granulate auch noch Agglomerate vorgefunden, die sich gegenseitig bei der Bewegung in der Scherung behindern. Jedoch kann nach längerer Dispergierzeit ebenfalls eine Verbesserung der Redispergierbarkeit erwarten werden.

Damit steht fest, dass die zur Dispergierung notwendige Zeit von der Art des Granulates und von dem Feststoffgehalt der daraus hergestellten Suspension abhängig ist. Die Dispergierzeit verlängert sich, wenn die mechanische Stabilität der Granalien durch thermische Granulierung steigt und/oder der untersuchte Feststoffgehalt erhöht wird.

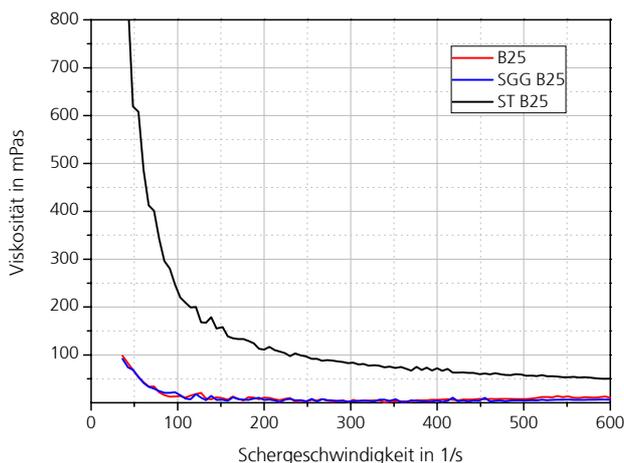


Abb. 4.24 Vergleich der Viskositäten der redispergierten Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate B25 und des dispergierten Ausgangspulvers nach der Rezeptur von B25

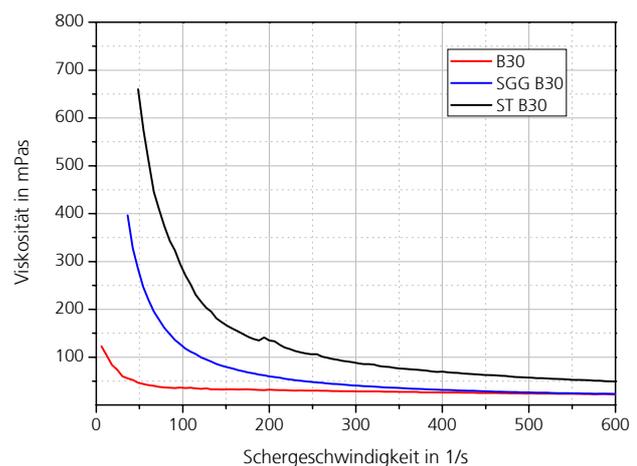


Abb. 4.25 Vergleich der Viskositäten der redispergierten Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate B30 und des dispergierten Ausgangspulvers nach der Rezeptur von B30 nach 10 min US-Dispergierzeit

4.2.7 Auswertung des Bruchverhaltens von Einzelgranalien

Bei den Messungen der Einzelgranalienfestigkeiten wurde jede Granalie bis zur völligen Zerstörung der äußeren Form und der inneren Struktur belastet. Nach der Umordnung der Bruchstücke erfolgte durch deren Verdichtung eine kontinuierliche Brikettierung. Beide Granulatarten lassen sich gut handhaben und in der Prüfzone positionieren.

Das Auftreten verschiedener Bruchformen und damit unterschiedlicher Kraft-Weg Diagrammtypen ist vom Granulierungsverfahren bzw. bei einer Granulierungsmethode von den Zusatzstoffen und -mengen abhängig. Beim Vergleich der beiden Granulierungsverfahren lassen sich verschiedene Arten der Bruchkurven in unterschiedlichen Bruchkraftbereichen feststellen. Zwischen den weichen und härteren Granulatchargen ergeben sich infolge der verschiedenen Granulierungsverfahren extreme Unterschiede bis zu zwei Größenordnungen in den Kraft-Weg-Bruchbereichen. Beispielsweise wurden die weiche Charge C40c und die härtere D40f näher betrachtet. Das unterschiedliche Bruchverhalten in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Granulate repräsentiert Abbildung 4.26 bei den Sprühgefrier- sowie Abbildung 4.27 bei den Sprühgranalien.

Die sprühgefriergranulierten Chargen C40c und D40f zeichnen sich durch ein unterschiedliches Bruchverhalten aus. Die Differenz ist sowohl in der erforderlichen Kraft zum Bruch, als auch in dem Nachbruchverhalten zu finden. Beide Kurven besitzen einen markanten Bruchpunkt mit sichtbarem Kraftabfall, jedoch ist das Nachbruchverhalten bei D40f duktiler. Die entstandenen Bruchstücke werden bei der weiteren Beanspruchung plastisch verformt. Die weicheren Granalien von C40c erfordern gegenüber den D40f-Granalien in etwa um eine Größenordnung weniger Kraft, um die geringfügigen Spannungen im Innern der Granalie abbauen zu können. Die weitere Druckerhöhung nach dem Bruch führt durch Zerfallen bis hin zur völligen Auflösung der Granulatform. Das Nachbruchverhalten zeichnet sich durch die weitere plastische Verdichtung der Bruchstücke aus. Solches Bruchverhalten wird nach Abbildung 3.8 als „Brikettierung“ bezeichnet.

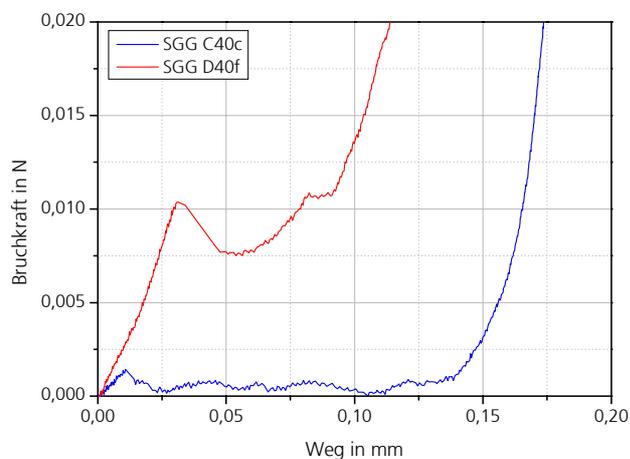


Abb. 4.26 Kraft-Weg-Kurven der Einzelgranalienprüfung für die sprühgefriergranulierten Chargen C40c und D40f

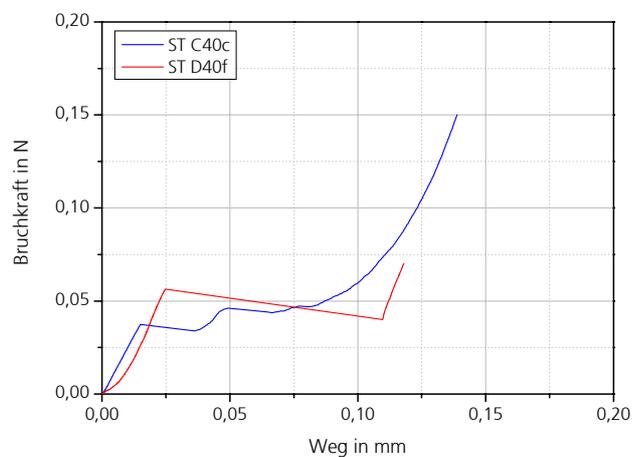


Abb. 4.27 Kraft-Weg-Kurven der Einzelgranalienprüfung für die sprühgetrockneten Chargen C40c und D40f

Bei der Charakterisierung der Sprühgranulat-Bruchkurven lässt sich ein markanter Bruchpunkt mit sichtbarem Kraftabfall erkennen. Die Form der Kraft-Weg-Kurven weist auf hohe Spannungen im Innern der Teilchen hin. Da nach dem schlagartigen Zerspringen des D40f Granulates die Bruchstücke teilweise wegspringen, zeigt die Kurve mit der vollkommen fehlenden plastischen Deformation ein sprödes Bruchverhalten. Das Nachbruchverfahren der einzelnen geprüften Granalien innerhalb einer Charge ist durch die differierende Restgranulatmenge etwas unterschiedlich. Im Fall der Charge C40c fällt nach dem Bruchpunkt die Kraft nur geringfügig ab und die entstandenen spröden Bruchstücke werden weiter etwas plastisch beansprucht. Es lassen sich entsprechend Abbildung 3.8 die Granulatverformungen in die Gruppen „Zerplatzen“ sowie bei weicheren Sprühgranulaten „Zerfallen“ einordnen.

4.2.8 Mechanische Einzelgranalien-Eigenschaften

Trotz des einheitlichen Grundstoffsystems TiO_2 besitzen die hergestellten Granulate ein breites Eigenschaftsspektrum durch die Variation von organischen Substanzen und Feststoffgehalten. Bei der Beurteilung der Auswirkungen dieser Einflussgrößen auf die Pressformgebung wurde die Form der Kraft-Weg Kurven, die Energieaufnahme der Granalie vor und nach dem Bruch sowie die Umordnung und Kompaktierung der Bruchstücke während des Einzelgranalienversuches zugrunde gelegt (siehe Abschnitt 4.2.7). Aus den Einzelkurven wurden Einflussgrößen berechnet, die typisch für die integralen Deformationseigenschaften der Charge sind. Bei den Werten, auf denen die Abbildungen 4.28–4.31 basieren, handelt es sich um die Mittelwerte der Einzelgranalienfestigkeit und -Steifigkeit der ausgewählten Chargen bei Sprüh-Gefrier-Granulaten von 160-200 μm und 315-400 μm sowie bei Sprühgranulaten von 100-125 μm und 160-200 μm . Jeder durch die Chargennummern markierte Punkt repräsentiert den Mittelwert aus 30 Einzelmessungen. Die Abbildungen stellen die Abhängigkeiten der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften von der Granaliengröße und der Probenpräparation dar.

Eine Aussage über die mechanischen Eigenschaften einer Granulatcharge sowie ihren Einfluss auf die Verdichtung nur allein aus den Granalienfestigkeitswerten zu treffen, scheint nicht ausreichend genug, da die Wechselwirkungen zwischen den Einzelteilchen sowie der Pressform nicht berücksichtigt werden können. Diese Vermutung bestätigen die Abbildungen 4.28-4.31, wo die Festigkeiten der dargestellten Chargen einander teilweise überlappen. Trotzdem weisen sie andere energetische Eigenschaften bei der Kraftwirkung auf. Dabei werden die mechanischen Eigenschaften der Granalien maßgeblich von der Granalienporosität/Granaliendichte, der Restfeuchte, dem Gehalt an organischen Additiven und vom Granaliendurchmesser bestimmt. Eindeutig fällt der Effekt auf, dass innerhalb einer Charge mit der Erhöhung der Granaliengröße die Einzelgranalienfestigkeit sinkt und die Steifigkeit steigt. Die geringere Festigkeit der großen Granalien ist auf die niedrige Feststoffbeladung und dadurch auf die höhere Einzelgranalienporosität zurückzuführen. Dieser Effekt ist bei beiden Granu-

latsorten erkennbar, trotzdem kommt die Abhängigkeit deutlicher bei der Sprüh-Gefrier-Granulierung aufgrund ihrer breiten Teilchengrößenverteilung vor.

Ein herausragendes Merkmal von Sprüh-Gefrier-Granulaten ist ihre extrem niedrige Einzelgranalienfestigkeit-Steifigkeit, da prozessbedingt während der Sublimation keine Verfestigung der Struktur durch die wirkende Kapillarkräfte auftreten kann. Dadurch treten als Beispiel im Bereich 160-200 μm ein Maximalwert der Einzelgranalienfestigkeiten von 0,65 MPa sowie Steifigkeiten von 0,66 $\text{mN}/\mu\text{m}$ auf. Trotz der gleichen Zusammensetzung der konventionellen Chargen zeigen die Sprühgranulate höhere Festigkeiten von max. 2,02 MPa sowie Steifigkeiten von max. 3,01 $\text{mN}/\mu\text{m}$. Diese können dazu führen, dass steifere Granalien bei den verwendeten niedrigen Presskräften zwischen 10-40 MPa den Formgebungsprozess nahezu unzerstört überstehen und dann als Gefügefehler im Sinterkörper auftreten. Die Zusammenhänge zwischen Steifigkeit und Einzelgranalienfestigkeit in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt stellen die Abbildung 4.28 bei den Sprüh-Gefrier-Granalien und die Abbildung 4.29 bei den Sprühgranalien dar. Dabei zeigt sich eine eindeutige Korrelation der Steifigkeitswerte der Sprüh-Gefrier-Granalien mit den in Abschnitt 4.2.4 ermittelten Einzelgranalienporositäten. Je höher die Granalienporosität eines Granulates, desto geringer seine Einzelgranalienfestigkeit [Kam_97] und Steifigkeit. Innerhalb eines Granaliengrößenbereichs, wie zwischen 160-200 μm oder 315-400 μm , tritt mit wachsendem Feststoffgehalt von 25 auf 30 und 35% ein höherer Verformungsenergieverbrauch beim Zerstören der Granalien ein.

Trotz der binderfreien Zusammensetzung der Charge A40 lässt sich eine ähnliche Steigerungstendenz der Steifigkeit und der Einzelgranalienfestigkeit vom erhöhten Feststoffgehalt feststellen. Beim Vergleich der binderfreien Charge A35 und der binderhaltigen Charge B35 mit 35 % Feststoffgehalt stellt sich heraus, dass die 2%-ige Glycerin-Zugabe ihre Weichmacher-Funktion mit der Absenkung der Einzelgranalienfestigkeit und Steifigkeit durch Auflockerung der Granalien vollständig erfüllt hat.

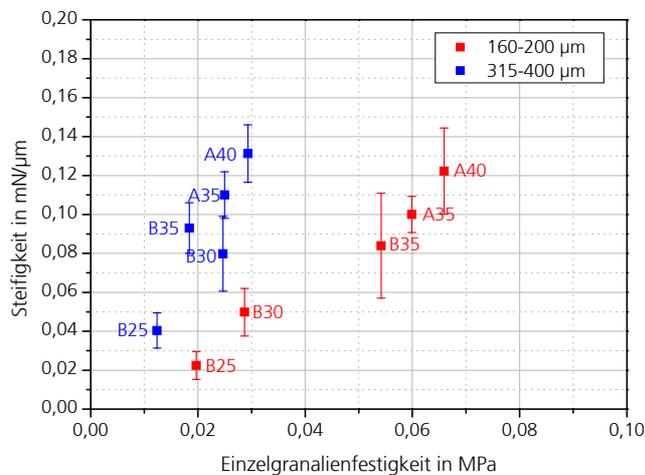


Abb. 4.28 Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprüh-Gefrier-Granulaten

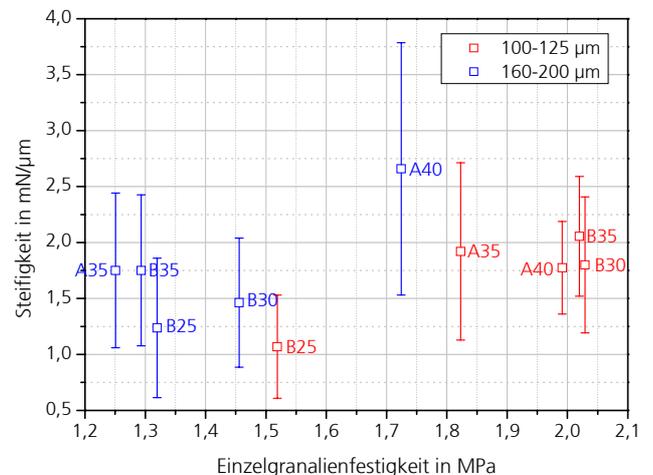


Abb. 4.29 Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprühgranulaten

Die Betrachtung der sprühgetrockneten Vergleichschargen in Abbildung 4.29 ergab bei den Chargen B25, B30 und A40 den gleichen prinzipiellen Zusammenhang zwischen der Einzelgranalienfestigkeit und der Steifigkeit. Jedoch passen die Chargen A35 und B35 nicht ins Bild. Zusätzlich kommt der Einfluss der Granaliengröße undeutlich heraus. Die Ursache ist in dem spröden Granalienbruch und den dadurch verursachten hohen Standardabweichungen zu suchen. Um eine bessere statistische Sicherheit der Ergebnisse zu gewährleisten, wäre die Erhöhung des Probenumfangs der Einzelgranalienfestigkeitsmessung denkbar.

Aufgrund der großen Unterschiede in der Einzelgranalienporosität bei 40 % Feststoffgehalt infolge der organischen Hilfsstoffe wurde bei diesen Chargen kein ähnlicher Steifigkeitsverlauf erwartet. Der Einfluss des Additivgehaltes auf die Steifigkeit und Festigkeit bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten zeigt Abbildung 4.30 sowie bei den Sprühgranulaten Abbildung 4.31. Die binderarmen (C40a, C40b, D40e) und binderreichen Versätze (D40f, D40g) passen gut in diese Theorie. Jedoch bildet die schrittweise Reduzierung des Gleitmittels von 7,5 % auf 0,5% eine Ausnahme dieser Tendenz. Wahrscheinlich handelt es sich somit um keine große Veränderung der gleitmittelspezifischen Verhaltensweise bei gleitmittelreichen und gleitmittelarmen Versätzen. Die ermittelten Tendenzen hätten erhöhte Einzelgranalienfestigkeiten sowie Steifigkeitswerte bei der Charge C40c und C40d ergeben müssen, was nicht eindeutig der Fall ist.

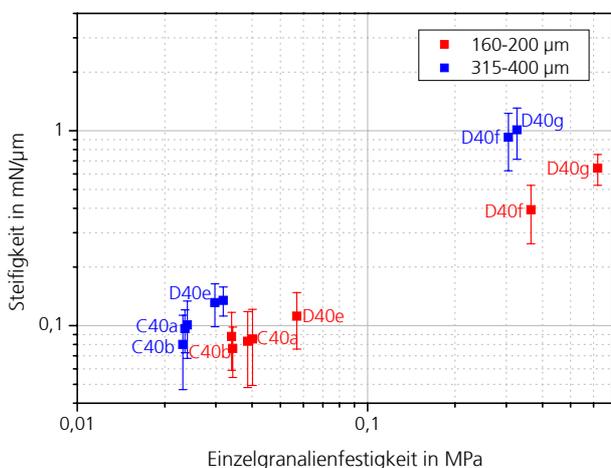


Abb. 4.30 Einfluss des Additivgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprüh-Gefrier-Granulaten

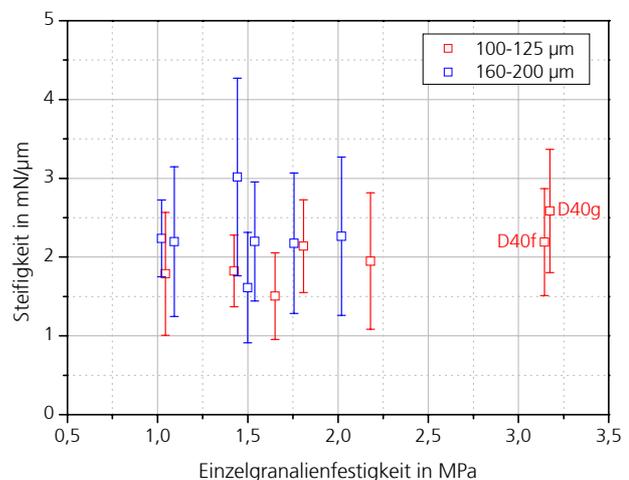


Abb. 4.31 Einfluss des Additivgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprühgranulaten

Außergewöhnlich hohe Steifigkeit- sowie Einzelgranalienfestigkeitswerte ergeben sich im Fall des Binders PVA 2 bei den Chargen D40f und D40g mit 2 und 4% Zugaben, die um eine Größenordnung höhere Festigkeiten innerhalb eines Feststoffgehaltes bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten verursachen. Damit bestätigt sich der Effekt der hohen Einzelgranaliendichten der Chargen D40g infolge dieses Binders. Die sprühgetrockneten Chargen unterscheiden sich untereinander nicht so stark, da hier durch Versprühen bei 160°C bei fast allen Granulaten eine Veränderung sowie eine mögliche Reduzie-

rung der organischen Hilfsstoffe zu einer Nivellierung der Steifigkeit führen kann. Damit lässt sich gut klären, weshalb sich die Verfestigung durch den Binder PVA2 bei den Chargen D40f und D40g nur auf die zwei- bis dreifache Größe reduziert. Jedoch sind beim Vergleich der einzelnen sprühgefriergranulierten und sprühgetrockneten Festigkeit- und Steifigkeitswerte in Abhängigkeit von dem Feststoffgehalt sowie der Zusammensetzung charakteristische Unterschiede feststellbar. Dadurch lässt sich bestätigen, dass die Steifigkeit eine große Bedeutung erlangt, wenn verschiedene gegenläufige Tendenzen die Beurteilungsmöglichkeiten erschweren und begrenzen.

4.3 Herstellung und Charakterisierung der Grünkörper

4.3.1 Dichte

Wie in Abschnitt 2.9.2 bereits ausführlich beschrieben, wurden in zahlreichen Veröffentlichungen die Auswirkungen der Einzelgranalienfestigkeiten auf die Presslingsdichte als charakteristische Einzelgranalien-Eigenschaft diskutiert. Die Abbildungen 4.28-4.31 bestätigen jedoch, dass die Granalien trotz der gleichen Einzelgranalienfestigkeitswerte verschiedene energetische Eigenschaften aufweisen können und dadurch allein aus diesem Kennwert kein Pressverhalten beurteilt werden kann. Trotzdem ergibt die Darstellung der Pressdichte und Einzelgranalienfestigkeit in Abbildung 4.32 und 4.33 innerhalb eines Granulierungsverfahrens eine Zuordnung und einen Vergleich der Chargen untereinander. Um den Einfluss des Granulierungsverfahrens auf Einflussgrößen zu verdeutlichen, wurde ein von beiden Chargen vergleichbarer Teilchengrößenbereich von 160-200 μm näher betrachtet.

Generell steigt durch die Erhöhung des Pressdrucks die Presslingsdichte. Innerhalb eines Granulierungs- und Pressdruckbereiches lässt sich zwischen den Versätzen mit niedrigerer Einzelgranalienfestigkeit eine zusätzliche Steigerung der Presslingsdichte erkennen. Die dargestellten Dichtewerte sind Mittelwerte von 10 Einzeldichtewerten. Auffällig sind die extrem niedrigen Einzelgranalienfestigkeiten der Sprüh-Gefrier-Granalien zwischen 0,02-0,62 MPa. Infolge des thermischen Granulierungsprozesses der Sprühgranulatchargen ergeben sich erhöhte Einzelgranalienfestigkeiten bei gleicher Zusammensetzung von 1,17-2,02 MPa. Bei den Sprüh-Gefrier-Granulat-Chargen lässt sich mit der Steigerung des Pressdruckes zwischen 10 und 100 MPa eine Nivellierung der erreichten Pressdichten feststellen. Generell bleiben jedoch bei Änderung des Pressdruckes die Relationen der Sprühgranulatversätze erhalten, nur eine leichte Veränderung bei 100 MPa ist feststellbar. Obwohl sie ein bis zwei Größenordnungen höhere Einzelgranalienfestigkeiten als die Sprüh-Gefrier-Granalien aufweisen, liegen die erreichten Pressdichtewerte bei 100 MPa auf dem gleichen Niveau. Auffällig sind die höheren Pressdichten der Sprühgranulatchargen in niedrigeren Presskraftbereichen zwischen 10-40 MPa. Eine weitere Interpretation des Pressverhaltens aus den Einzelgranalienfestigkeiten allein ist nicht möglich. Die Notwendigkeit einer erweiterten Auswertung der Einzelgranalienfestigkeiten für eine bessere Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des Granulathaufwerkes scheint gerechtfertigt.

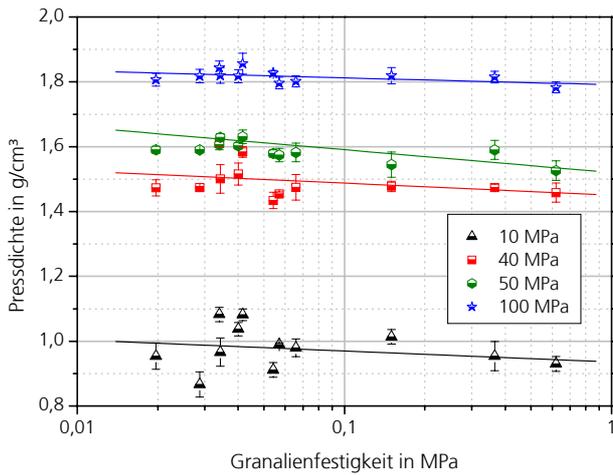


Abb. 4.32 Einfluss der Einzelgranalienfestigkeit auf die Presslingsdichte bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten im Bereich 160-200 µm

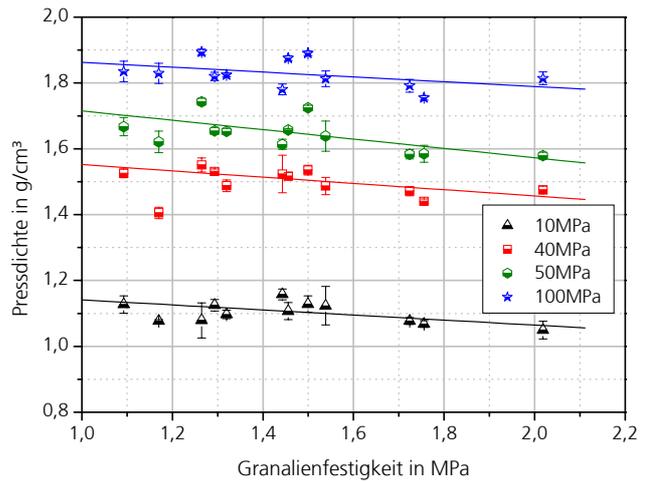


Abb. 4.33 Einfluss der Einzelgranalienfestigkeit auf die Presslingsdichte bei den Sprühgranulaten im Bereich 160-200 µm

Im Fall einer parallelen Darstellung der beiden Granulatarten in Abbildung 4.34 und 4.35 lässt sich weiterhin ein Zusammenhang zwischen der Presslingsdichte und der Granaliendichte konkretisieren. Je höher die Dichte der Granalien ist, desto größer wird die Pressdichte innerhalb eines Pressdruckes, wie es von Schubert [Sch_98] für die Sprühgranalien schon beschrieben worden ist. Es resultiert eine höhere Packungsdichte. Für die hohen Pressdichtewerte der Sprühgranalien ist ihre deutlich höhere Einzelgranaliendichte im Vergleich zu den Sprüh-Gefrier-Granulaten verantwortlich. Dies lässt sich bei 10 MPa Presskraft deutlich erkennen, wobei die Sprühgranalien noch keine Verdichtung erreicht haben und die Pressdichte allein von der Granaliendichte beeinflusst wird. Dieser Einfluss ist bei höheren Presskräften nicht so signifikant. Die Relationen der Einzelgranalienporositäten zwischen den Chargen und Granulatarten sind in Abschnitt 4.2.4 ausführlich beschrieben.

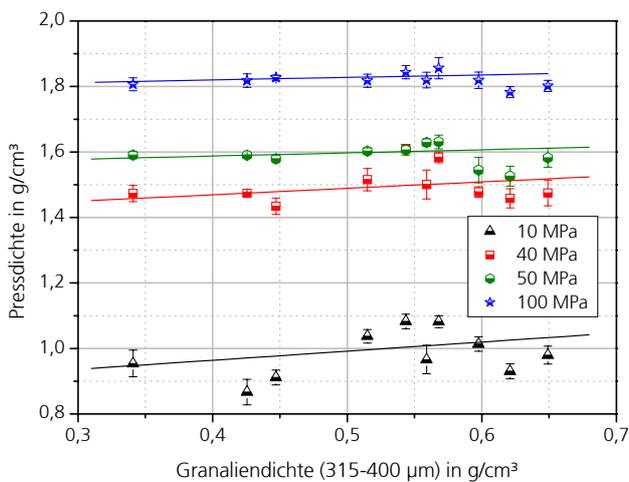


Abb. 4.34 Einfluss der Einzelgranaliendichte auf die Pressdichte bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten

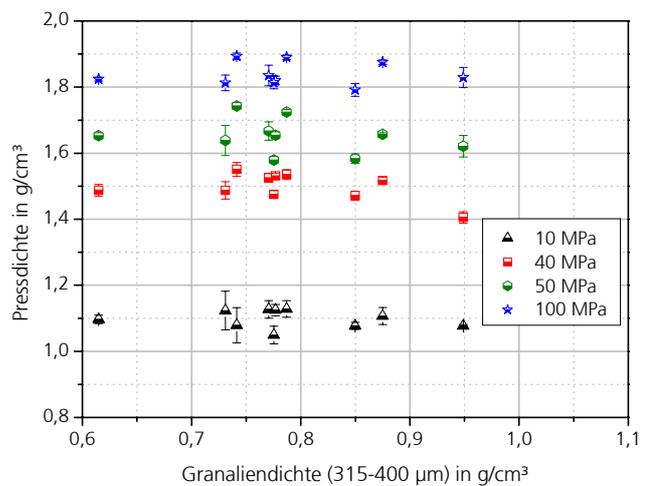


Abb. 4.35 Einfluss der Einzelgranaliendichte auf die Pressdichte bei den Sprühgranulaten

Gleichzeitig beeinflussen also die mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften die Granulatzerstörung in der Schüttung. Im vorangegangenen Abschnitt 4.2.8 wurden die energetischen Eigenschaften der Granalien bei einer Kraftwirkung mit Hilfe der Steifigkeit analysiert. Da die Steifigkeit nur bis zum erreichten Bruchpunkt die Granalien betrachtet wird, scheint eine Beurteilung bis zum Ende der Nachverdichtungsphase durch die massebezogene, spezifische Identitätsverlustarbeit geeigneter. Dies wird in den Abbildungen 4.36 und 4.37 bei den Sprüh-Gefrier- sowie Sprühgranulaten demonstriert.

Es fällt auf, dass die spezifische Identitätsverlustarbeit bei Sprühgranulaten, die zu einer vollständigen Zerstörung der Granalie verbraucht wird, um zwei Größenordnungen höher liegt, als bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten. Die Ursache dafür ist in dem unterschiedlichen Aufbau der Granulate zu suchen. Jedoch lässt sich auf diese Weise nach Schubert [Sch_98] auch eine eindeutige Abhängigkeit der Grünlingsdichte von der Granalienstabilität bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten feststellen. Dieser Betrag ist umso größer, je instabiler die Einzelgranalien sind. Damit steht fest, dass die Dichte der gepressten Formkörper von den Sprüh-Gefrier-Granulatenparameter direkt beeinflusst wird. Aus diesem Grunde besitzt die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Einzelgranalien durch die spezifische Identitätsverlustarbeit eine große technologische Relevanz und Aussagekraft.

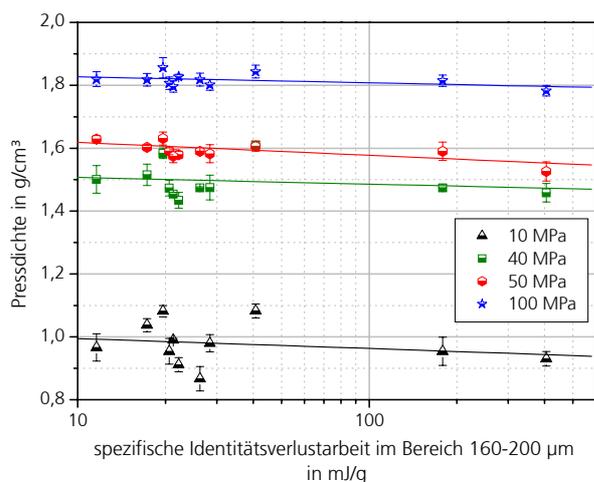


Abb. 4.36 Einfluss der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften auf die Pressdichte bei Sprüh-Gefrier-Granulaten

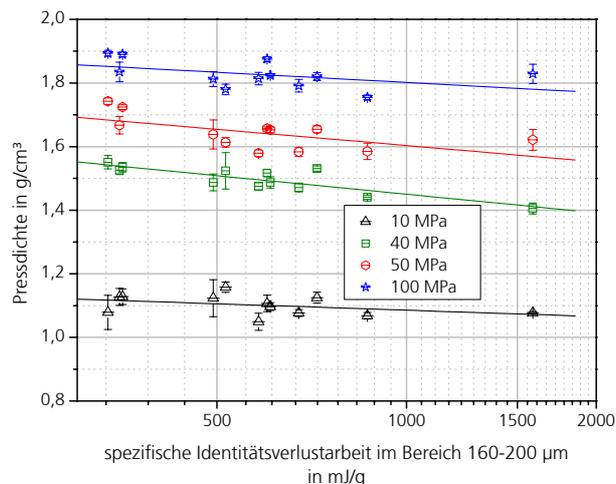


Abb. 4.37 Einfluss der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften auf die Pressdichte bei Sprühgranulaten

4.3.2 Instrumentierte Pressversuche zur Beurteilung der Pressfähigkeit

In Fortführung der experimentellen Arbeiten zur Verdichtung sprühgefriergranulierter TiO_2 Granulate wurden die mit Presshilfsmittel optimierten Chargen C40a, C40b C40c sowie als Vergleichsbeispiel beider Granulierungsverfahren die Charge D40f im Rahmen von instrumentierten Pressversuchen untersucht. Für das Erreichen eines aus messtechnischen Gründen zweckmäßigen Länge/Durchmesser – Verhältnisses von 1:1, wurde aufgrund des hohen Füllraumvolumens die einzuwiegende Granulatmasse auf ca. 10 g festgelegt. Die Krafterhöhung bei den Pressversuchen erfolgte systematisch bei jeder Probe bis 100 MPa.

In dem allgemeinen Verdichtungsverhalten trat bei den Granulaten der Typen C40b, C40c, SGG D40f und ST D40f keinerlei Kleben an den Stirnflächen der Stempel auf. Die ersten Versuche zur Verdichtung des Granulates C40a ergaben noch punktförmige Anhaftungen am Stempel, die aber mit fortschreitender Versuchszahl offensichtlich durch ausgebildete Gleitschichten von der Kombination PVA1 und Zusoplast am Stempel verschwanden. Obwohl alle Granulate als „pressbar“ bezeichnet werden konnten, ergeben sich große Unterschiede in der Oberflächenqualität der Formkörper. Das Granulat C40c erscheint aufgrund des höheren Gleitmittelgehaltes der Formkörper (5%) mit glänzenden Mantelflächen, das Granulat C40a mit 0,5% Gleitmittelgehalt zeigt dagegen matte Oberflächen. Eine Mittelstellung nimmt das Material C40b mit 1,5% Gleitmittelanteil ein. Dadurch können nach der Oberflächenqualität der Formkörper grundsätzliche Aussagen zur Pressbarkeit der Granulate getroffen werden. Die beiden Granulatarten der Charge D40f lassen sich ohne jede Klebeerscheinungen verpressen. Bei der Betrachtung der Mantelflächen der gepressten Formkörper sind Rauigkeiten mit bräunlichen Verfärbungen kennzeichnend, die wahrscheinlich infolge zu hoher Temperaturbelastung des Additivsystems von PVA2 und Wachs durch die Reibung beim Ausstoßen erfolgen kann.

Die dynamisch gemessenen Druck-Dichte-Kurven sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Das Ziel der Pressvorgänge war die Herstellung von Formkörpern mit einer ausreichenden Festigkeit. Im Hinblick auf die Kompressibilitätsfähigkeit der Granulate ergeben sich eindeutige Vorteile für das Granulat C40c. Die hohe Zugabe an Gleitmittel mit 5% unterstützt die Verdichtung und vermindert die Kohäsion der Partikel. Dadurch weisen die Formkörper der Charge C40c die höchsten Reindichten mit $1,84 \text{ g/cm}^3$ und Spaltzugfestigkeiten von $0,74 \text{ MPa}$ auf. Mit der Abnahme der Gleitmittelmenge bei der Charge C40b ist eine Verschlechterung der erreichten Pressdichte von $1,69 \text{ g/cm}^3$ sowie Festigkeit von $0,26 \text{ MPa}$ feststellbar. Auffallend ist, dass das im Granulat C40a zugesetzte, als Binder bekannte PVA1 keine nennenswerte Wirkung auf die Dichten ($1,68 \text{ g/cm}^3$) und Festigkeiten ($0,29 \text{ MPa}$) von Formkörpern zeigt. Der Diametraldruckversuch bestätigt durch die Abnahme der mechanischen Eigenschaften das Vorhandensein makroskopischer Defekte in diesem Formkörper.

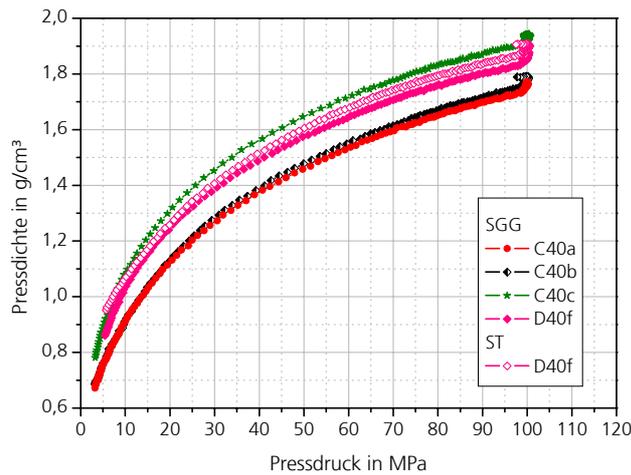


Abb. 4.38 Druck-Dichte Verläufe der untersuchten Granulate

Die verwendeten Kombinationen der wachsartigen Gleit- und PVA2-Bindersysteme führen allgemein durch die Bindungsmechanismen der organischen Makromoleküle zu hohen Pressdichten bei beiden Granulierungsarten. Beim Vergleich der beiden Pressverhalten weist die sprühgetrocknete Variante von D40f eine geringfügig höhere Kompressibilität auf (SGG D40f 1,86 g/cm³, ST D40f 1,88 g/cm³). Die Ursache liegt in der höheren Einzelgranuliedichte des Sprühgranulats. Aufgrund des engeren Primärteilchenkontakts der Granalien ergeben sich in diesen Formkörpern höhere Packungsdichten. Obwohl die Pressdichten von beiden Granulattypen D40f in einer vergleichbaren Höhe liegen, zeigen die Festigkeitswerte (SGG D40f 0,7 MPa, ST D40f 0,4 MPa) infolge der offensichtlich verschiedenen Presslingsqualitäten große Unterschiede. Aufgrund der höheren Einzelgranulienfestigkeiten entstehen in den sprühgetrockneten Formkörper kleinere, formschlüssige Bindungen an den Granaliengrenzen, die die Absenkung der Presslingsfestigkeit im Vergleich der sprühgefriergranulierten Charge D40f erklären kann. Andererseits ist zu überlegen, dass sich die Organik durch die zwei Sprühprozesse unterschiedlich auf die Adhäsionskräfte zwischen den Pulverteilchen auswirken kann.

Dadurch wird erkennbar, dass sich sowohl der Anteil an 5% Zusoplast bei der Charge C40c als auch der Anteil an 1,5% Wachs sowie 2% PVA2 bei der Charge D40f äußerst positiv auf die Verdichtungseigenschaften der Granulate auswirkt. Dieses Ergebnis verstärkt die Schlussfolgerung, dass bereits kleinere Bindermengen zum Erreichen einer akzeptablen Presslingsfestigkeit ausreichend sind, wenn die Reibungsverhältnisse im Granulat durch Gleitmittel/Presshilfsmittel reduziert werden. Jedoch ergeben sich bei der Verdichtung aller Granulate charakteristische stick-slip-Mechanismen ab 10 kN in allen Phasen des Belastens, Druckhaltens, Entlastens und Ausstoßens. Diese Pressgeräusche sind Hinweise auf die unzureichende Reibungsverminderung des nanoskaligen Pulvers an der Matrizenwand. Bei der Steigerung der Amplitude und der radialen Verspannung der Pressversuche verstärken sich diese Pressgeräusche, wobei bis zur Druckhaltezeit keine Veränderung erreicht werden konnte. Um die stick-slip-Mechanismen vermindern zu können, scheint eine drastische Reduzierung der Reibungsverluste durch eine weitere Verbesserung des Abgleitens der Pressmasse an der Matrizenwand notwendig.

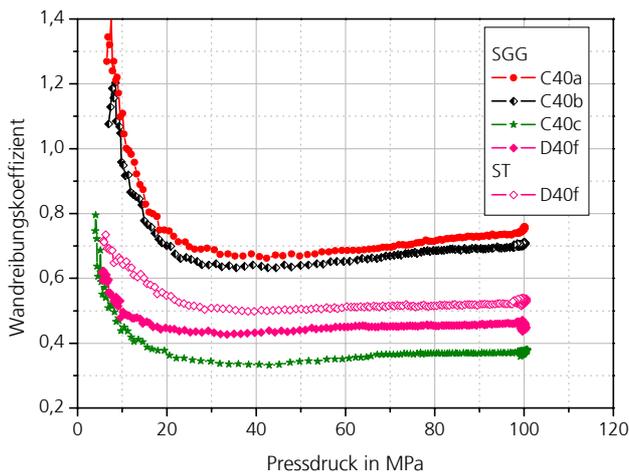


Abb. 4.39 Abhängigkeiten der Wandreibungskoeffizienten vom Pressdruck und vom Granulierungsverfahren

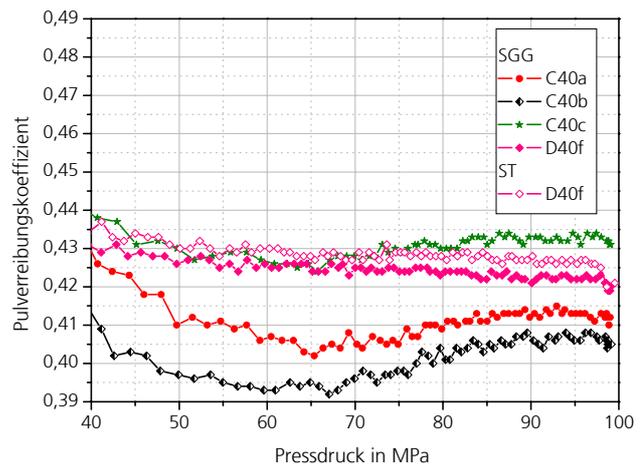


Abb. 4.40 Abhängigkeiten der Pulverreibungskoeffizienten vom Pressdruck und vom Granulierungsverfahren

Bei der Betrachtung der reibspezifischen Parameter unter Maximaldruck zeigen die Chargen C40a und C40b Kraftdurchgangskoeffizienten von ca. 25%, die auf die großen Dichtegradienten in den Grünkörpern hinweisen. Es lässt die Schlussfolgerung zu, dass die zugesetzte Gleitmittelmenge an Zusoplast G72 mit 0,5 und 1,5 % noch unzureichend ist, um diese Granulate beim Trockenpressen zu verdichten. Es ergeben sich nur mit der Steigerung des Gleitmittelgehaltes auf 5% bei Granulat C40c Erhöhungen des Kraftdurchgangsquotienten auf über den doppelten Wert mit 57,2%. Der Kraftdurchgang ist bei der sprühgefriergranulierten Charge D40f spürbar höher mit 50% als bei dem sprühgetrockneten Vergleichsgranulat. Dabei beträgt er unter 44%, was die verschiedenen Spaltzugfestigkeitswerte der beiden Granulattypen bestätigen. Aufgrund der verringerten Reibung der sprühgefriergranulierten Variante der Charge D40f lässt sich eine verbesserte Homogenität des Presslings im Vergleich zu der sprühgetrockneten Variante der Charge D40f erwarten. Die leicht niedrigeren Kraftdurchgangsquotienten dieser Granulate gegenüber der Charge C40c sind auf die noch unzureichende Menge der Kombination des Binders PVA2 und des Presshilfsmittels Wachs zurückzuführen. Eine weiterhin erhöhte Organikmenge wäre viel versprechend. Dadurch ist die Vermutung bestätigt, dass bei Materialien mit sehr geringen Primärteilchengrößen, um eine Reibungsverminderung erreichen zu können, nur zugegebene Additivmengen erheblich über der konventionellen Größenordnung möglich sind.

Dies bestätigt die dynamischen Verläufe der Wand- und Pulverreibungskoeffizienten aller untersuchten Granulatchargen in Abhängigkeit von der Presskraft, die in Abbildung 4.39 und 4.40 dargestellt sind. Beim Vergleich der Wandreibungskoeffizienten untereinander ist die Wirkung des erhöhten Gleitmittelgehaltes mit 5% bei der Charge C40c sichtbar. Die Wandreibungswerte der übrigen, nur gleitmitelenthaltenden Versätze C40b und C40a liegen deutlich darüber. Die sprühgefriergranulierte und sprühgetrocknete Charge D40f nimmt eine Zwischenposition an, die anhand der gemessenen Kraftdurchgangskoeffizienten schon vermutet werden konnte. Lediglich die Wandreibungskoeffizienten der

Sprüh-Gefrier-Granulatchargen steigen leicht ab 40 MPa mit zunehmendem Pressdruck an. Infolge der dichteren Granulatstruktur und der eventuell geänderten Funktion der Organik in der sprühgetrockneten Variante der Charge D40f durch die Sprühtrocknung lässt sich eine Linearität der Wandreibungskoeffizienten zwischen 40 und 100 MPa feststellen. Da der Pulverreibungskoeffizient weitgehend durch die Ausgangsmaterialeigenschaften festgelegt wird und durch organische Additive nur in geringerem Umfang verändert werden kann [Kle_02, Sob_02], liegen deshalb die gemessenen Werte bei allen untersuchten Granulaten in der gleichen Größenordnung. Aus diesem Grund zeigen die Chargen geringere Abweichungen bei der inneren Reibung von 0,411 bis 0,441. Die außerordentlich hohen Werte sind in dem nanoskaligen Material begründet. Damit trägt vor allem die Reduzierung der Wandreibung bei der Verdichtung nanoskaliger Pulver eine besondere Bedeutung für ein positives Verdichtungsergebnis [Sob_02].

Zwischen den reibspezifischen Parametern sind additivbedingt die Ausstoßkräfte, sowohl hinsichtlich ihrer absoluten Beiträge, als auch ihrer Verläufe, am stärksten beeinflusst. Im Fall der niedrigeren Gleitmittelzugabe bei den Chargen C40a und C40b ergeben sich erhebliche Haftkräfte von 9,7 sowie 10 kN. Die Werte lassen die Schlussfolgerung zu, dass die zugegebenen Gleitmittel keinen festen, dauerhaften Gleitmittelfilm an der Matrizenwand gewährleisten konnten. Im Ergebnis entstehen dadurch mangelhafte Oberflächenqualitäten der gepressten Körper. Durch die Erhöhung des Gleitmittelgehaltes bei der Charge C40c auf 5% konnte die Haftreibungskraft, die zum Abtrennen des Formkörpers von der Matrizenwand erforderlich war, auf 4,2 kN vermindert werden. Diese Tatsache ist nach der guten Schmierung der Berührungsfläche Pulver-Wand zuzuschreiben. Die Tendenz der gemessenen Haftkräfte entspricht dadurch den Verhältnissen der Wandreibungskoeffizienten zwischen den Chargen. Mit wachsendem Gleitmittelgehalt wurde aber auch die Reduzierung der Gleitreibungskräfte erwartet, die auf die erforderliche Schmierung des Ausstoßweges hinweist. Jedoch ist dies gerade umgekehrt der Fall. Die höchsten, haftkraftreduzierten Chargen C40c und beide Varianten der Charge D40f zeigen eine erhöhte Gleitreibung über 10 kN gegenüber der Chargen C40a und C40b mit 8,5 sowie 8,78 kN. Offensichtlich ist der erfolgte Anstieg eine logische Nachfolge dieser feuchteempfindlichen Gleitmittel.

In Hinblick auf alle reibspezifischen Parameter wurden mit dem Granulat C40c erhebliche Verbesserungen gegenüber C40b, C40a und der beiden Chargen D40f erreicht. Der Zusatz reibungsvermindernder Presshilfsmittel wie Wachs mit der Kombination von PVA2 scheint aber bei beiden Varianten der Charge D40f eine effektivere Gleitwirkung im Vergleich zu Zusoplast G72 im Fall einer kleineren Zugabe bei den Chargen C40b und C40a mit PVA1 auszuüben. Die Reibungsverhältnisse von Pulver und Matrizenwand sind sowohl für die Reibungs- und Verlustarbeit, als auch für die gesamte Pressarbeit verantwortlich. Während der Druckhaltezeit wurden jedoch unterschiedliche Amplituden und Frequenzen in Abhängigkeit vom Gleit- sowie Bindermittelgehalt der Chargen beobachtet. Überraschender Weise werden diese Erscheinungen, entgegen der Erwartung, in der Druckhaltezeit mit der

Zunahme des Gleitmittelgehaltes von 0,5% auf 5% deutlicher. Dadurch sind bei der Charge C40c mit 5% Gleitmittelgehalt hohe, vereinzelt Amplituden aufgetreten. Die Ursache kann in dem höheren Feuchtegehalt von 0,61% dieses Granulattyps liegen, welcher mit den hohen Ausstoßkräften der Charge korreliert. Das Phänomen, dass die Gleitmittelwirkung durch Feuchte negativ beeinträchtigt wird, ist durch zahlreiche Ergebnisse an anderen Materialien belegbar [Him_01]. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurde auf eine nähere Betrachtung der Wechselwirkung von Restfeuchte und Gleitmittel verzichtet.

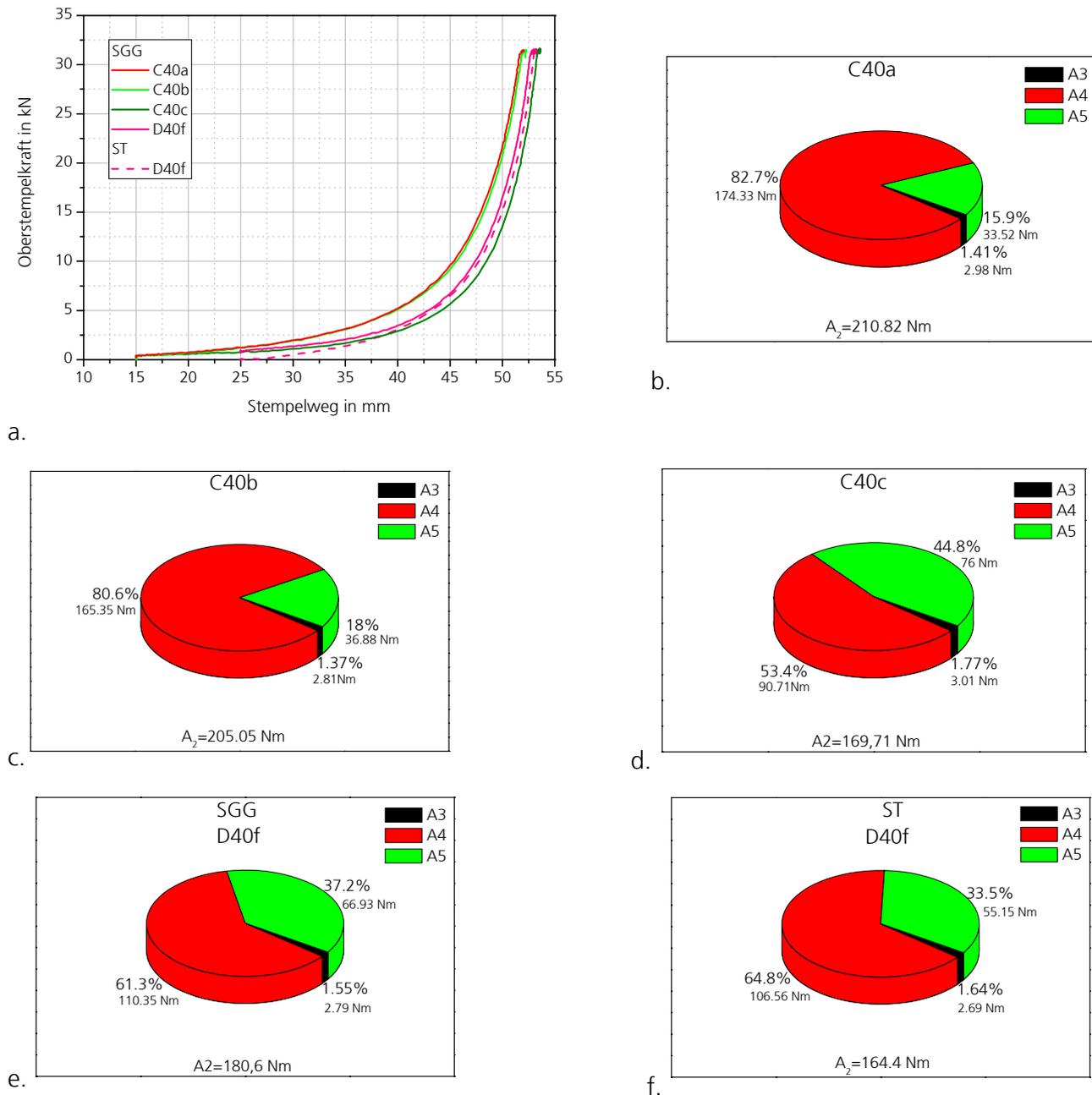


Abb. 4.41 Oberstempelkraft-Stempelweg Verläufe sowie Anteile der Gesamtverdichtungsarbeit durch unterschiedliche Art und Mengen von Additivsystemen der Granalien

a. Oberstempelkraft-Stempelweg; b. C40a; c. C40b; d. C40c; e. D40f sprühgefriergranuliert; f. D40f sprühgetrocknet

Aus der niedrigen Schüttdichte von Sprüh-Gefrier-Granulaten, hervorgerufen durch den hohen Luftanteil der Schüttungen, resultieren frühzeitige Kraftanstiege der Verdichtungsverläufe, die vom Deformationsverhalten der Granulate bestimmt werden. Dies zeigt Abbildung 4.41a. Bei den sprühgefriergranulierten Chargen ergeben sich untereinander jedoch erhebliche Unterschiede. Die Zusammenstellung der ermittelten Pressenergien ist in Abbildung 4.41b.-f. enthalten. Die Chargen C40a und C40b weisen einen weitaus flacheren Kraftanstieg mit zunehmendem Stempelweg auf, woraus die hohen Gesamtverdichtungsarbeiten A_2 resultieren. Zur Überwindung der Reibung in der Matrize stehen die Verlustenergieanteile A_4 von über 80% der Gesamtverdichtungsarbeit zur Verfügung. Dadurch sind für diese Chargen die niedrigsten Gründichten charakteristisch. Dank des zugesetzten höheren Gleitmittelzusatzes bei der Charge C40c ergibt sich trotz des fast 1,5 mm langen Stempelweges eine steilere Verdichtungskurve mit deutlich reduzierter Gesamtpressarbeit. Demzufolge wirkt die aufgewendete Verdichtungsarbeit hauptsächlich bei der Pulverkontaktierung. Jedoch kann der steile Anstieg der Kraft-Weg-Kurve für das Phänomen der Überpresserscheinungen verantwortlich sein [Kle_96, Kle_02]. Auffallend ist der geringere prozentuale Anteil der Verlustenergie A_4 und der dadurch verursachte hohe aufgenommene Anteil von der tatsächlichen Verdichtungsarbeit A_5 , der in Zusammenhang mit den höchsten Dichten und Festigkeiten von C40c steht.

Bei der Analyse der sprühgefriergranulierten und sprühgetrockneten Varianten der Charge D40f zeigen die Kraft-Weg-Kurven unterschiedliche Deformationsmechanismen. Aufgrund der höheren Schüttdichte des Sprühgranulats ergibt sich eine höhere Grünkörperdichte und eine geringere Gesamtverdichtungsarbeit bei gleichem Endpressdruck. Es erfolgt ein völlig anderes Verdichtungsverhalten mit einem späteren Kraftanstieg und einem flacheren Verlauf der Kraft-Weg-Kurve. Auf die noch nicht vollständig gelöste Reibung zwischen Pulver und Matrize infolge der unzureichenden Gleitmittelwirkung weisen die Verlustenergieanteile A_4 der beiden Arten von über 60% hin. Um eine optimale Verteilung der Verdichtungsarbeiten jedoch zu erreichen, erscheint bei allen beiden Granulatarten ein Handlungsbedarf noch notwendig.

Bei den Be- und Entlastungsversuchen aller Chargen weisen die hohen radialen Restverspannungen (6,9-14,1 MPa) bzw. -kräfte (2,4-6 kN) darauf hin, dass dessen Abbau bei der Druckverminderung im Formkörper innerhalb der Matrize nicht erfolgen konnte. Die radialen Restverspannungen bzw. -kräfte verbleiben auf dem Unterstempel und sind für die hohen Ausstoßkräfte verantwortlich. Der Abbau dieser Restspannungen kann beim Ausstoßen nur in die radiale Richtung erfolgen. Durch diesen Effekt entstehen die charakteristischen end-capping Phänomene, wie die latenten makroskopischen Defekte und die Laminierungen zeigen, die sich spontan bei den Chargen C40a, C40b und schwächer bei der sprühgefriergranulierten Charge D40f bei 100 MPa Presskraft ausbilden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Formkörper überpresst sind. Die aus der zu hohen Presskraft folgenden Defekte, geringe Kantenabplatzungen und niedrigeren mechanischen Festigkeiten werden dadurch vorausbe-

stimmt [Tho_81, Sob_02]. Vom äußeren Anschein her kann über eine Fehlerfreiheit nur bei den aus dem Granulat C40c gepressten Formkörpern gesprochen werden. Im Fall der sprühgetrockneten Charge D40f tritt dieses Defekt-Phänomen aufgrund der deutlich höheren mechanischen Steifigkeitswerte nicht so sichtbar auf.

Aufgrund dieses Anzeignens resultieren daraus bei der Ermittlung der geometrischen Abmessungen der Formkörper Messungenauigkeiten, wodurch die Absolutbeiträge der axialen elastischen Rückdehnung für diese Chargen nur mit gewisser Vorsicht betrachtet werden können. Die Ermittlung dieser Kenngrößen ergab einen repräsentativen Wert von 0,64 mm für die fehlerfreie Charge C40c. Eine Betrachtung aller mit oder ohne Fehler gemessenen Gesamtbeträge der axialen elastischen Rückdehnung (C40b 0,72mm; C40a 0,65mm; SGG D40f 0,67mm und ST D40f 0,57mm) weist darauf hin, dass sie in dem für den angewandten Pressdruck normalen Bereich liegen. Ein Abreißen des Formkörpers von der Matrizenwand war dadurch bei keiner Charge zu registrieren.

Tabelle 4.4 Druck- und Scherspannungsverteilungen der Presslinge

Charge	obere Druckspannung σ_o [MPa]	untere Druckspannung σ_u [MPa]	mittlere Druckspannung σ_M [MPa]	obere Scherspannung τ_o [MPa]	untere Scherspannung τ_u [MPa]
C40a SGG	145,88	12,74	54,61	49,25	4,3
C40b SGG	143,95	14,70	56,64	46,17	4,71
C40c SGG	125,37	41,98	76,22	20,83	6,98
D40f SGG	129,75	33,58	71,15	25,87	6,69
D40f ST	133,77	27,68	67,34	31,47	6,51

Zu dem weiteren Vergleich der untersuchten Granulate sind in Tabelle 4.4 die Spannungsverteilungen der Radial- und Scherspannung der Presslinge erfasst. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ergibt sich nach Sobek et al. [Sob_01]. Prinzipiell ist für die untersuchten Granulate sowohl bei der Scherspannung als auch bei der Druckspannung von der Unterseite hin zur Oberseite des Presslings eine Steigerung feststellbar. Die großen Unterschiede der Druck- und Scherspannungsverteilungen im oberen und unteren Bereich der Formkörper weisen schon bei den Chargen C40b, C40a und beiden D40f auf die nachfolgenden end-capping Effekte hin. Der Pressling aus dem Granulat C40c zeigt durch den zugesetzten höheren Gleitmittelgehalt im Vergleich zu C40a und b eine Reduzierung um das fast 2,5-fache der fehlerrelevanten Scherspannungen. Die geringeren Spannungsgradienten in axialer und radialer Richtung bei dieser Charge lassen den Einfluss eines gleitfördernden Zusatzes erkennen und deuten auf eine gleichmäßige Dichteverteilung im Pressling hin. Das Ergebnis sind fehlerlose, handhabbare Formkörper. Beim Vergleich von C40b und C40a sind nahezu identische Spannungsverteilungen sowohl am oberen als auch am unteren Bereich der Formkörper feststellbar. Die viel größeren Verhältnisse des Spannungsunterschiedes gegenüber C40c weisen auf die hohe Wandreibung in der Matrize hin, die auf eine Verschlechterung der Presslingsqualität schließen lässt. Dies ist ein möglicher Auslöser von Pressfehlern und Rissen, die sich negativ auf den weiteren Sintervorgang auswirken. Die Chargen C40b und C40a verdeutlichen nochmals die Schwierigkeiten der hohen

Spannungen beim Verdichtungsvorgang von Nanopulver bei unzureichendem Zusatz an organischen Additiven. Bei C40a kommt verstärkt in Betracht, dass an der unteren Kante des Formkörpers kaum noch etwas vom angelegten Pressdruck ankommt.

Beim Vergleich der beiden Varianten der Charge D40f zeigen die sprühgetrockneten Presslinge erhöhte Druck- und Scherspannungsverteilungen. Trotz der parallelen Zugabe von Gleit- und Bindemitteln in dieser Rezeptur konnten die Spannungen im Pressling nicht wirklich reduziert werden. Sie sind für einen Pressdruck von 100 MPa in beiden untersuchten Granulattypen, aber insbesondere bei der sprühgefriergranulierten Variante von D40f, viel zu hoch. Offensichtlich bringt das eingesetzte als Lösung vorliegende Montanwachs als Presshilfsmittel allgemein nicht in dieser Wirkungsweise und Mengenzugabe die erwartete Reibungsverminderung. Die Verringerung der Pulverkontakte durch die mit einer Wachsschicht umhüllten Pulverpartikel reicht nicht aus.

Allgemein betrachtet konnten die in dieser Arbeit erarbeiteten Erkenntnisse zum Granulat-Pressverhalten durch die instrumentierten Pressversuche weitgehend vertieft werden. Obwohl die Ergebnisse mit den Handpressversuchen korrelieren, ist ein direkter Vergleich der einzelnen Werte infolge der verschiedenen Probengeometrien und Presswerkzeuge nicht möglich.

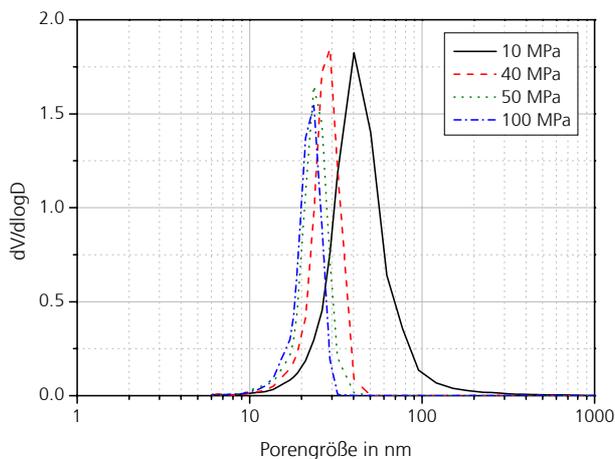
4.3.3 Charakterisierung der Grünlingsporositäten

Ziel aller pulvertechnologischen Formgebungsverfahren ist ein Grünkörper hoher Dichte mit gleichmäßig verteilter Porosität, geringen Porengrößen, hoher Festigkeit und geringen Dichte- und Spannungsgradienten im Volumen. Zu beachten ist hierbei, dass dieses Vorhaben bei der uniaxialen Pressformgebung erreicht werden kann, wenn die keramischen Materialien durch optimierte Schlickerrezepturen und Aufbereitungstechnologien zu homogenen Pressgranulat-Zwischenprodukten umgewandelt werden [Lei_03].

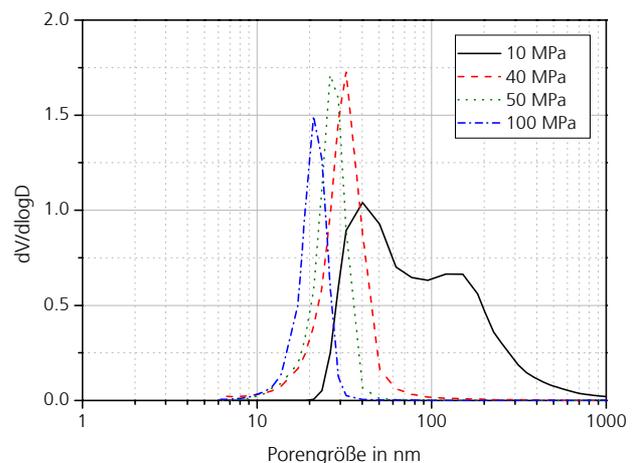
Aus den quecksilberporosimetrischen Messungen lässt sich ableiten, dass die untersuchten Proben auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaftsspektren, Granulierungsverfahren, Einzelgranalienfestigkeiten sowie Presskräften sehr unterschiedliche Porenverteilungsdichtenfunktionen zeigen. Sie dienen als Maß der Homogenität der Formkörper. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Sprühgefriergranulat-Grünkörper schon bei 10 MPa Pressdruck monomodale Verteilungen sowie eine homogene Struktur aufweisen können. Ein Beispiel dafür stellt die Charge C40c in Abbildung 4.42 a. dar. Die niedrige Einzelgranalienfestigkeit sowie spezifische Identitätsverlustarbeit der Charge weisen auf eine vollständige Granalienzerstörung sogar bei niedrigen Presskräften hin. Ausnahmen stellen die Chargen D40f und D40g dar, wo aufgrund der zum Granulatzerstören notwendigen höheren spezifischen Identitätsverlustarbeit, noch bei 10 MPa neben den intragranularen Poren, zusätzlich wenig intergranulare Porosität (Bimodalität) erscheint. Die Verteilungsdichtenfunktion der Charge D40f ist in Abbildung 4.42 b zu sehen. Dieses stabilere Granulat zeichnet sich durch eine breite Porengrößenver-

teilung aus. Da die verschiedenen Granulatgrößen innerhalb der Charge eine unterschiedliche spezifische Identitätsverlustarbeit zur völligen Zerstörung benötigen, weist diese Abbildung zusätzlich darauf hin, dass für die kleineren aber härteren Granalienklassen in der Schüttung eine Presskraft von 10 MPa nicht ausreichend ist. Die bimodale Verteilung der Porenverteilungsdichte in Abbildung 4.42 b ist die logische Folge dieses Effekts. Einen ähnlichen Effekt weisen die Chargen B25, B30 und B35 auf.

Mit der Erhöhung der Presskraft auf 40, 50 sowie auf 100 MPa verschieben sich die Verteilungsdichten nach links. Der Intergranulatanteil verschwindet und die Verteilungsbreite der Porengrößenverteilung nimmt ab, was auf eine höhere Verdichtung der Grünkörper hinweist. Das gesamte eingedrungene Hg-Volumen nimmt erwartungsgemäß mit dichteren Proben ab.



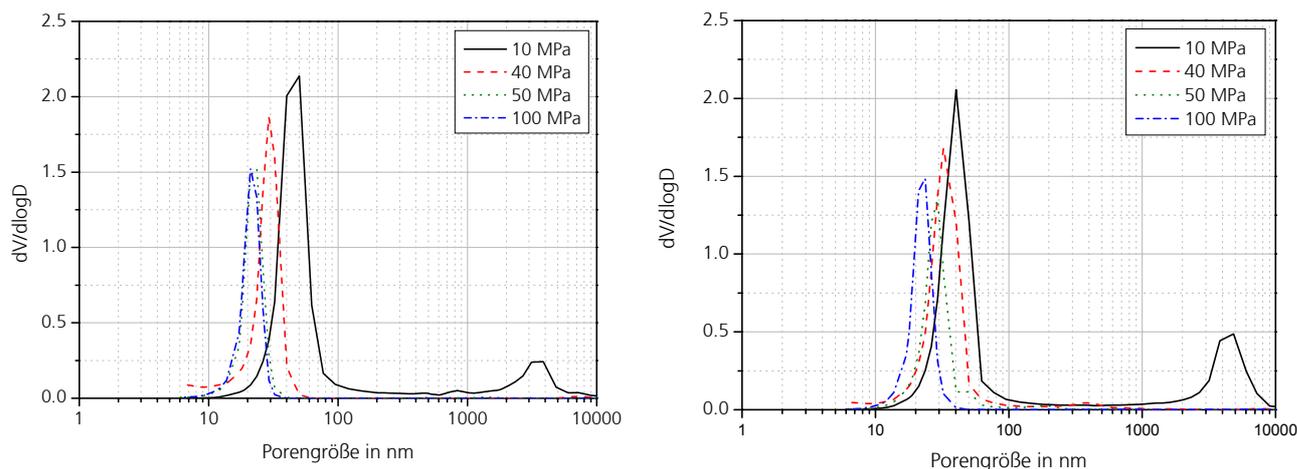
a. Porenverteilungsdichtefunktion von C40c



b. Porenverteilungsdichtefunktion von D40f

Abb. 4.42 Abhängigkeit der Porenverteilungsdichtefunktion der aus Sprüh-Gefrier-Granulat C40c links sowie D40f rechts hergestellten Proben in Abhängigkeit des angewendeten Pressdrucks

Das Sprühgranulat weist wesentlich härtere, dichtere Einzelgranalien als das Sprüh-Gefrier-Granulat auf. Jedoch zeigt dieser Granulattyp das Vorhandensein von Hohlkugeln (siehe Abbildung 4.6). Bei allen Vergleichsgranulatproben ergeben sich bei niedrigen Presskräften von 10 und 40 MPa ausgeprägte, bimodale Verteilungsdichten und breite Verteilungskurven infolge der unzerstörten Granalienrelikte im Gefüge. Abbildung 4.43 stellt im Vergleich zu Abbildung 4.42 die sprühgetrockneten Chargen C40c und D40f dar. In diesem Fall handelt es sich neben den intragranularen Poren immer noch um eine zusätzliche, intergranulare Porosität (ab Porendurchmesser 3500 nm) im Pressling. Dies ist sowohl bei Versätzen mit niedrigen (C40c), als auch mit höheren Einzelgranalienfestigkeiten (D40f) bemerkbar. Die Bimodalität verschwindet jedoch bei steigendem Pressdruck, wenn dieser in jedem Granulatgrößenbereich für die vollständige Zerstörung ausreicht. Mit der Erhöhung der Presskraft auf 50 MPa sowie 100 MPa überdeckt bei den Sprühgranulat-Grünkörpern der Intra- den Interanteil, was in der Größe der Poren zu sehen ist. Dies führt bei höheren Pressdrücken von ca. 50 MPa zu einer Monomodalität der Porenverteilungsdichtefunktion. Sie bestätigen den Sachverhalt, dass die Sprühgranalien zum Erreichen eines homogenen Gefüges höhere Pressdrücke erfordern.



a. Porenverteilungsdichtefunktion von C40c

b. Porenverteilungsdichtefunktion von D40f

Abb. 4.43 Abhängigkeit der Porenverteilungsdichtefunktionen der aus Sprühgranulat C40c links sowie D40f rechts hergestellten Proben in Abhängigkeit des angewendeten Pressdrucks

Es kann geschlussfolgert werden, dass die Porengrößenverteilungsfunktionen direkte, von den Granulatparametern beeinflusste Größen sind.

Zur Vergleichbarkeit der untersuchten Tabletten wurden die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte der Porengrößenverteilungen in Tabelle 4.5 aufgetragen. Aus den Messwerten folgt, dass sich zwischen den zwei Granulierungsverfahren grundsätzliche Unterschiede ergeben. Die Relationen zwischen den Versätzen bleiben aber bei der Änderung des Pressdruckes erhalten. Bei einem Pressdruck von 10 MPa liegen die d_{10} -Werte der Sprüh-Gefrier-Granulatproben um ca. eine Größenordnung niedriger als bei den Vergleichsgranulatproben. Infolge der niedrigeren Einzelgranalienfestigkeit des Sprüh-Gefrier-Granulates lassen sich die Porenräume bei extrem kleinen Kräften reduzieren. Aufgrund der hohen Restporengröße des Sprühgranulats werden bei diesem Durchmesser die intergranularen Lücken sofort von Hg gefüllt. Da innerhalb eines Granulates die Einzelgranalieneigenschaften in Abhängigkeit von der Granulatgröße sehr unterschiedlich sind, zeigen die Sprüh-Gefrier-Granulatproben bei 10 MPa infolge der breiten Granulatgrößenverteilung eine breitere Verteilungsdichtefunktion. Dementsprechend verschieben sich die d_{50} -Werte nach links. Mit dem Erhöhen des Pressdruckes lassen sich die Ergebnisse der Porositätsmessungen bei beiden Granulatarten auf dem gleichen Niveau ausgleichen.

4. DARSTELLUNG UND DISKUSION DER MESSERGEBNISSE

Tabelle 4.5 Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und der vereinfachten Pressversuche

Sprüh-Gefrierprodukt				10 MPa	Sprühprodukt			
Charge	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	Ausheizdichte [g/cm ³]	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	Ausheizdichte [g/cm ³]
A35	0,17	0,05	0,03	0,970	2,6	0,05	0,038	1,065
A40	0,25	0,05	0,032	0,970	3,5	0,05	0,035	1,070
B25	0,33	0,07	0,032	0,747	3	0,045	0,032	0,999
B30	0,43	0,08	0,03	0,885	6	0,045	0,031	0,963
B35	0,26	0,07	0,036	0,925	3	0,051	0,03	1,050
C40a	0,14	0,053	0,028	1,062	2,8	0,052	0,032	1,140
C40b	0,165	0,055	0,031	0,975	0,4	0,047	0,03	1,148
C40c	0,12	0,052	0,031	1,098	3,7	0,049	0,041	1,013
C40d	0,1	0,053	0,031	1,086	0,6	0,055	0,04	1,115
D40e	0,19	0,062	0,037	1,030	4	0,055	0,038	1,090
D40f	0,28	0,08	0,043	0,866	6	0,055	0,038	0,997
D40g	0,4	0,085	0,03	0,809	6,3	0,05	0,032	1,063
Sprüh-Gefrierprodukt				40 MPa	Sprühprodukt			
A35	0,045	0,035	0,023	1,488	0,055	0,04	0,028	1,486
A40	0,04	0,032	0,022	1,506	0,051	0,037	0,025	1,560
B25	0,054	0,04	0,023	1,496	0,052	0,031	0,023	1,511
B30	0,048	0,037	0,025	1,514	0,042	0,03	0,02	1,522
B35	0,05	0,038	0,027	1,475	0,037	0,028	0,018	1,604
C40a	0,043	0,031	0,023	1,594	0,046	0,033	0,027	1,549
C40b	0,041	0,031	0,024	1,564	0,055	0,033	0,025	1,569
C40c	0,041	0,031	0,024	1,636	0,047	0,032	0,018	1,634
C40d	0,042	0,031	0,024	1,640	0,045	0,031	0,025	1,626
D40e	0,086	0,029	0,018	1,480	0,065	0,042	0,027	1,554
D40f	0,056	0,039	0,024	1,498	0,065	0,038	0,025	1,481
D40g	0,06	0,042	0,025	1,469	0,095	0,038	0,025	1,430
Sprüh-Gefrierprodukt				50 MPa	Sprühprodukt			
A35	0,030	0,027	0,021	1,511	0,03	0,026	0,02	1,619
A40	0,038	0,03	0,023	1,541	0,03	0,026	0,02	1,608
B25	0,035	0,025	0,018	1,838	0,031	0,026	0,018	1,814
B30	0,033	0,028	0,021	1,559	0,031	0,027	0,019	1,869
B35	0,031	0,028	0,021	1,646	0,028	0,025	0,018	1,835
C40a	0,035	0,028	0,018	1,666	0,033	0,027	0,021	1,700
C40b	0,032	0,027	0,02	1,644	0,03	0,026	0,021	1,743
C40c	0,028	0,025	0,019	1,739	0,026	0,022	0,018	1,854
C40d	0,037	0,026	0,019	1,753	0,03	0,027	0,021	1,822
D40e	0,033	0,028	0,02	1,563	0,032	0,027	0,022	1,623
D40f	0,031	0,028	0,02	1,571	0,045	0,029	0,021	1,534
D40g	0,042	0,031	0,02	1,508	0,039	0,029	0,02	1,549
Sprüh-Gefrierprodukt				100 MPa	Sprühprodukt			
A35	0,027	0,025	0,016	1,751	0,025	0,023	0,016	1,821
A40	0,025	0,022	0,017	1,808	0,026	0,022	0,017	1,822
B25	0,026	0,021	0,016	1,838	0,025	0,021	0,017	1,839
B30	0,026	0,021	0,017	1,858	0,025	0,022	0,017	1,838
B35	0,025	0,021	0,016	1,898	0,025	0,02	0,016	1,838
C40a	0,026	0,023	0,018	1,871	0,026	0,022	0,017	1,806
C40b	0,025	0,022	0,018	1,885	0,026	0,022	0,018	1,828
C40c	0,026	0,023	0,017	1,871	0,026	0,022	0,017	1,929
C40d	0,026	0,022	0,018	1,897	0,025	0,021	0,018	1,887
D40e	0,031	0,028	0,02	1,747	0,026	0,023	0,018	1,865
D40f	0,026	0,022	0,017	1,831	0,028	0,022	0,018	1,808
D40g	0,025	0,023	0,017	1,804	0,028	0,023	0,018	1,795

Bei der Auswertung des Porengröße-Ausheizdichte-Verhältnisses (Abbildung 4.44) wurde der mittlere Porendurchmesser d_{50Hg} über der Ausheizdichte aller hergestellten Sprüh-Gefrier-Granulat und Sprühgranulat Chargen aufgetragen. Es lässt sich eine direkte Linearität innerhalb eines Granulierungsverfahrens nachweisen, wobei die mittlere Porosität der Proben mit steigender Ausheizdichte abnimmt. Auffällig ist die Übereinstimmung des Punktverlaufes der zwei Granulationstypen im Porengrößenbereich zwischen 0,02-0,055 μm . Eine Ausnahme bilden die erhöhten d_{50} -Werte der Sprüh-Gefrier-Granalien oberhalb von 0,06 μm , die sich infolge der höheren Einzelgranalienporosität verschieben. Der im vorangegangenen Abschnitt festgestellte Zusammenhang zwischen der Pressdichte der Granalien und der spezifischen Identitätsverlust-Arbeit, als auch die Abbildung 4.45 deuten darauf hin, dass der mittlere Porendurchmesser auch eine von den mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften beeinflusste Größe ist. Dieser Zusammenhang ist sowohl bei den Sprühgranalien [Sch_98] als auch durch diese Arbeit bei den Sprüh-Gefrier-Granalien nachweisbar. Über den gesamten untersuchten mechanischen Granulateigenschaftsbereich betrachtet, nimmt der mittlere Porendurchmesser innerhalb eines Presskraftbereiches mit steigender Granulatstabilität zu. Die Tendenz ist zwischen den Versätzen bei der Steigerung des Pressdruckes jedoch undeutlicher. Bei 100 MPa Pressdruck erfolgt ein Ausgleich der d_{50} -Werte der Sprüh-Gefrier-Granulatchargen.

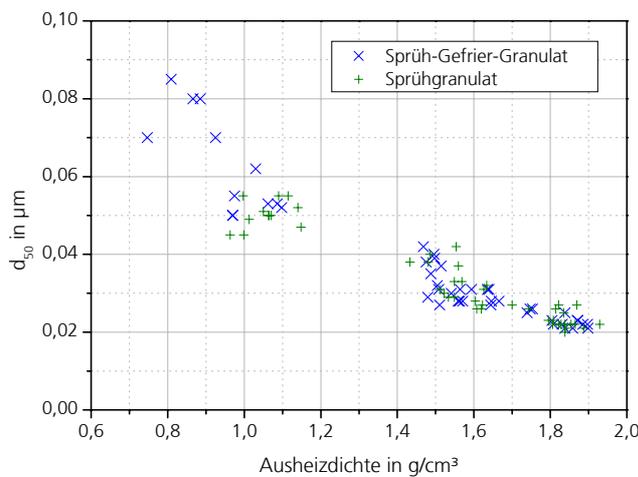


Abb. 4.44 Zusammenhang zwischen mittlerer Porengröße und Ausheizdichte bei Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulat

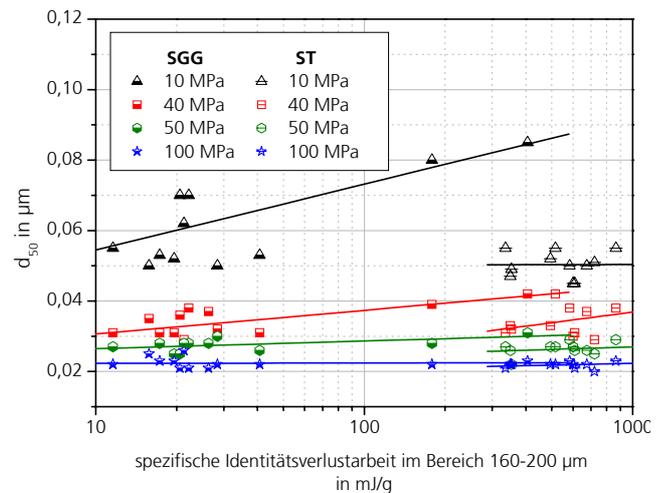


Abb. 4.45 Zusammenhang zwischen der Porengröße und der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate im Bereich 160-200 μm

4.3.4 Spaltzugfestigkeit und Gefüge

In Tabelle 4.6 sind die gemessenen Spaltzugfestigkeiten an gepressten Tabletten von 10 und 40 MPa mit den entsprechenden Pressdichten bei 40 MPa enthalten. Die Steigerung der Grünfestigkeit durch die erhöhte Presskraft ist bei jeder Charge und allen Granulattypen charakteristisch. Die Spaltzugfestigkeiten bei allen gemessenen Formkörpern der beiden Granulierungsverfahren steigen gegenüber dem Pressling nach dem Ausbrennen der organischen Zusatzstoffe auf höhere Werte an. Die ausgewählten Spaltzugfestigkeiten vor und nach dem Ausbrennen der organischen Additive stellt bei 40 MPa Pressdruck die Abbildung 4.46 bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten sowie die Abbildung 4.47 bei den Sprühgranulaten dar. Bei geringeren Pressdrücken, in diesem Fall von 40 MPa, ist jedoch der Einfluss der Bindung über Festkörperbrücken im Formkörper auszuschließen. Bei dem Vergleich der demonstrierten sprühgefriergranulierten Chargen kommt die festigkeitssteigernde Wirkung der besseren Verdichtung durch organische Makromoleküle des Gleitmittels bei der Charge C40d gegenüber der binderfreien Charge A40 zum Tragen. Aufgrund der kombinierten Auswirkung des Bindemittels mit Presshilfswirkung bei der Charge D40g lässt sich eine weitere Steigerung der Presslingsfestigkeit feststellen. Jedoch gleichen sich nach dem Ausbrennen der Additive die Spaltzugfestigkeiten aus. Wenn die festigkeitssteigernde oder -mindernde Wirkung der organischen Hilfsmittel verschwunden ist, wird die Spaltzugfestigkeit allein von der erreichten Grünlingsdichte beeinflusst. Die in Tabelle 4.6 enthaltenen Dichtewerte bestätigen diese Erklärung.

Tabelle 4.6 Spaltzugfestigkeiten und Pressdichten von den hergestellten Tabletten vor dem Binderausbrand

Charge		Spaltzugfestigkeit [MPa] bei 10 MPa	Spaltzugfestigkeit [MPa] bei 40 MPa	Pressdichte [g/cm ³] bei 40 MPa
Sprüh-Gefrier-Granulatchargen [SGG]				
A35	35% ohne Binder	0,16	0,46	1,478
A40	40% ohne Binder+CA	0,12	0,49	1,475
B25	25%+2% Glycerin+CA	0,09	0,74	1,473
B30	30%+2% Glycerin+CA	0,14	0,59	1,474
B35	35%+2%Glycerin+CA	0,12	0,52	1,434
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	0,19	0,54	1,516
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	0,1	0,55	1,501
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	0,19	0,57	1,584
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	0,14	0,66	1,611
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	0,11	0,46	1,454
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	0,19	0,9	1,474
D40g	40%+4% PVA2+CA	0,18	1,33	1,458
Sprühgranulatchargen [ST] als Vergleichsgranulat				
A35	35% ohne Binder	0,06	0,28	1,405
A40	40% ohne Binder+CA	0,05	0,3	1,471
B25	25%+2% Glycerin+CA	0,05	0,46	1,488
B30	30%+2% Glycerin+CA	0,04	0,42	1,517
B35	35%+2%Glycerin+CA	0,05	0,5	1,531
C40a	40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA	0,16	0,44	1,487
C40b	40%+1,5% Zusoplast G72+CA	0,08	0,41	1,525
C40c	40%+5% Zusoplast G 72+CA	0,08	0,42	1,535
C40d	40%+7,5% Zusoplast G72+CA	0,13	0,55	1,551
D40e	40%+0,5% PVA1+CA	0,03	0,32	1,524
D40f	40%+2% PVA2+1,5% Wachs+CA	0,03	0,43	1,441
D40g	40%+4% PVA2+CA	0,03	0,35	1,475

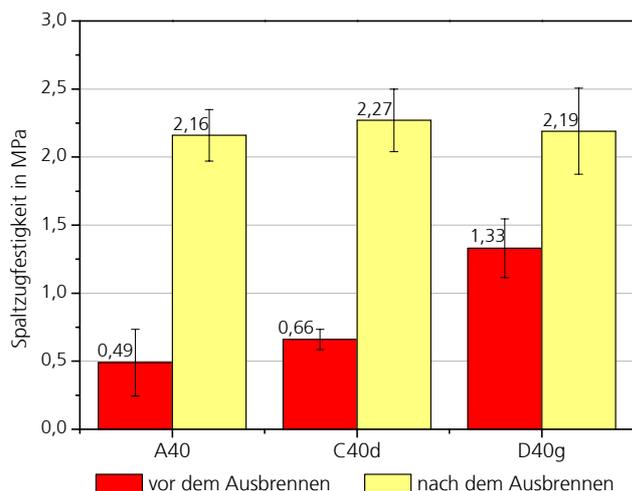


Abb. 4.46 Gegenüberstellung der Spaltzugfestigkeiten der Formkörper aus den Sprüh-Gefrier-Granulaten vor und nach dem Ausbrennen der organischen Hilfsstoffe bei 40 MPa Presskraft

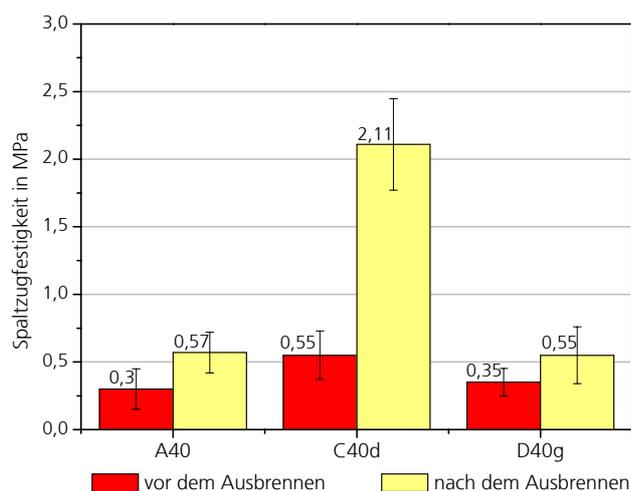


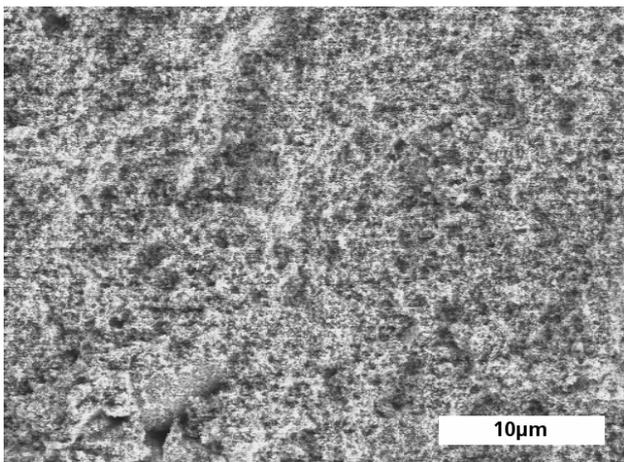
Abb. 4.47 Gegenüberstellung der Spaltzugfestigkeiten der Formkörper aus den Sprühgranulaten vor und nach dem Ausbrennen der organischen Hilfsstoffe bei 40 MPa Presskraft

Da die beiden Granulattypen aus derselben Teilchenmorphologie bestehen, lässt sich der Einfluss der formschlüssigen Bindungen auf die Spaltzugfestigkeit ausschließen. Bei Betrachtung des Einflusses der Granulierungsverfahren auf das Verdichtungsverhalten ist zu erkennen, dass die sprühgetrockneten Granalien trotz der ähnlichen Dichtewerte bei 40 MPa wesentlich kleinere Spaltzugfestigkeiten als die Formkörper aus den Sprüh-Gefrier-Granalien zeigen. Hier zeichnet sich nur das Presshilfsmittel bei der Charge C40d durch seine positive Wirkung auf die Spaltzugfestigkeit aus. Die erwartete positive Binderwirkung geht bei D40g aber verloren. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass das temperaturempfindliche Bindemittel in der Sprühtrocknung offensichtlich nicht unbeschadet verarbeitet werden konnte. Nach dem Ausbrennen weisen die Festigkeitswerte zwischen den sprühgetrockneten Chargen drastische Unterschiede auf. Es bleibt nur bei C40d ein ähnliches Festigkeitsniveau zurück wie bei den Sprüh-Gefrier-Granulatproben. Da beim Pressen eine hohe Pressdichte im Vergleich zu A40 und D40g erreicht werden konnte, sichert der enge Teilchenkontakt nach dem Ausbrennen der Organik eine hohe Bauteilfestigkeit. Dies begünstigt möglicherweise während des Ausheizens eine frühzeitig beginnende Ausbildung von Feststoffbrücken zwischen den Primärpartikeln.

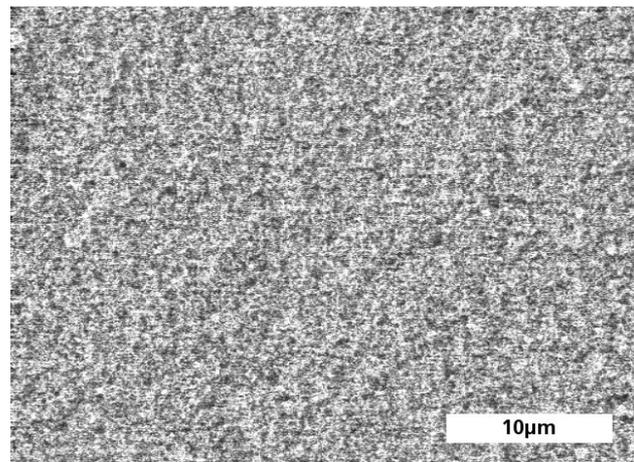
Jedoch findet Schubert [Sch_98] keinen direkten Zusammenhang zwischen der Spaltzugfestigkeit und der Formkörperdichte. Da nach Tabelle 4.6 kein großer Unterschied in der Pressdichte der beiden Granulatsorten im Fall der Chargen A40 und D40g festgestellt werden konnte, kommt die unterschiedliche Gefügehomoogenität als festigkeitssteigernde oder –mindernde Wirkung zum Tragen. Dies lässt sich nach dem Vergleich der Abbildung 4.48 bestätigen. Eine deutlichere Abhängigkeit entsteht dagegen zwischen der Einzelgranalienfestigkeit und Presslingsfestigkeit [Fis_96, Sch_96, Fri_91, Hör_94, Luc_89, Sch_98]. Je höher die Einzelgranalienfestigkeit, desto höher die erreichte Spaltzugfestigkeit. Jedoch ist dieses Phänomen nur innerhalb eines Granulierungsverfahrens gültig. Möglicherweise kön-

nen die niedrigeren Spaltzugfestigkeiten der sprühgetrockneten Granulate aufgrund der vorhandenen makroskopischen Pressfehler eine festigkeitsmindernde Wirkung ausüben. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass bei diesen niedrigen Presskräften die sprühgetrockneten Granalien aufgrund der höheren Einzelgranalienfestigkeiten keine vollständige Zerstörung aufweisen. Es lässt sich also nachweisen, dass in erster Linie die mechanischen Einzelgranalieneigenschaften für die Spaltzugfestigkeit der Presslinge verantwortlich sind.

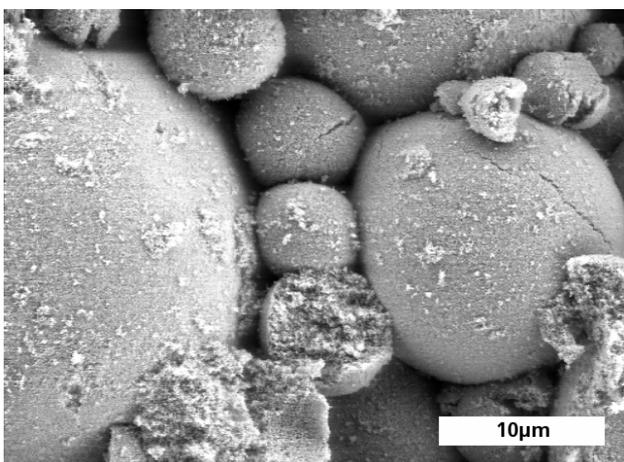
Aus den Festigkeitsuntersuchungen der Einzelgranalien konnte abgeleitet werden, dass die Sprüh-Gefrier-Granulate aufgrund des weichen und porösen Strukturaufbaus bereits bei sehr geringen Kräften ab 0,0004 mN durch radiale Rissbildung und die gleichzeitige plastische Deformation zerstört werden können. Als Vergleich dazu benötigen die Sprühgranalien in diesem Größenbereich von 160-200 μm Bruchkräfte von mindestens 0,03 mN zur Bruchauslösung. Sie erfordern wesentlich höhere Energien, um deformiert werden zu können. Es ergeben sich dadurch bei niedrigen Presskräften wie 10 und 40 MPa deutliche Unterschiede in der Homogenität der beiden Granulatformkörper. Die nachfolgenden Spaltzugfestigkeitsunterschiede sind eine logische Folge der verschiedenen Strukturen.



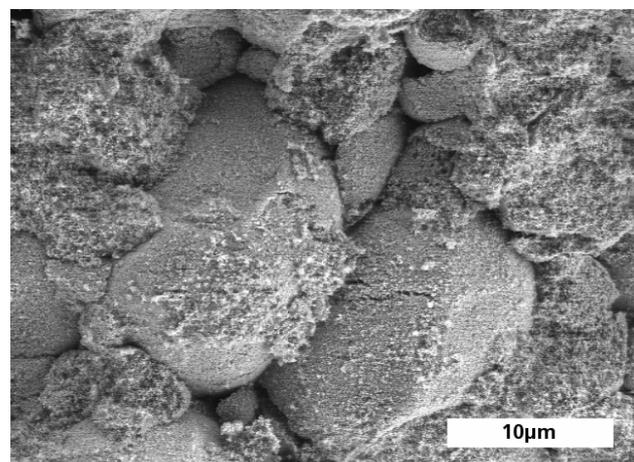
a, Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur (10 MPa Presskraft)



b, Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur (40 MPa Presskraft)



c, Sprühgranulatgefüge (10 MPa Presskraft)



d, Sprühgranulatgefüge (40 MPa Presskraft)

Abb. 4.48 REM-Aufnahmen von den Grünkörperbruchflächen bei 10 und 40 MPa Presskraft

Bereits bei einem sehr niedrigen Pressdruck von 10 MPa sind die Sprühgefriergranulate in Abbildung 4.48 a. vollständig zerstört. Es beginnt sich eine homogene Presslingsstruktur durch das Verdichten des inter- und intragranularen Porenraumes auszubilden. Bei 40 MPa Pressdruck in der Abbildung 4.48 b. ist eine vollständige Homogenität der Struktur feststellbar. Bei den Sprühgranulaten werden die wesentlich festeren Granalien nur plastisch deformiert. Sie bleiben fast unverändert, nur eine leichte Vorverdichtung kann festgestellt werden. Abbildung 4.48 c. und d. zeigen die Strukturen nach einer Verdichtung von 10 und 40 MPa Pressdruck. Gegenüber dem Sprüh-Gefrier-Granulat ergeben sich in der Sprühgranulatstruktur weiterhin noch vereinzelte Reststrukturen mit unzerstörten oder nur teilweise zerstörten Granalien. Da die Grünlingsfestigkeit von der Anzahl der Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln des Grünkörpers und den Bindungskräften bestimmt wird, führt die Existenz von Granulatreststrukturen und die Grenzflächen in der Anwendung zu einer geringeren Festigkeit der Presslinge. Dies wird auch von Kamiya et al. [Kam_97] im Fall von sprühgetrockneten Si_3N_4 geschlussfolgert.

4.4 Modellierung des Verdichtungsverhaltens von Granulaten

Die Modellierung des Verdichtungsverhaltens von Granulaten wurde prinzipiell nach Schubert [Sch_98] durchgeführt. Die Einbeziehung der spezifischen Identitätsverlustarbeit als Einzelgranalieneigenschaft in das Modell führt zu einer guten Näherung des Pressverhaltens im zweiten Pressabschnitt zwischen p_v und p_j . In dem Modell von Schubert [Sch_98] wird der Teilchengrößenbereich, wo der d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung liegt, zur Charakterisierung der Einzelgranalieneigenschaften verwendet. Die in diesem Bereich gemessenen spezifischen Identitätsverlustarbeiten können als Verteilung dargestellt werden, womit der d_{50} -Wert als charakteristische Identitätsverlustarbeit der Charge zur Verfügung steht. Da die Sprüh-Gefrier-Granulate eine wesentlich breitere Teilchengrößenverteilung als das Sprühgranulat besitzen, erschien eine Modifizierung des Schubert-Modells [Sch_98] für die Anwendung auf diese Granulatart notwendig. Im Fall der Sprüh-Gefrier-Granulate eröffnet die Bestimmung der spezifischen Identitätsverlustarbeit in 6 Teilchengrößenbereiche der Charge die Möglichkeit, fast den ganzen Teilchengrößenbereich damit problemlos abzudecken. Die Identitätsverlustarbeiten wurden innerhalb eines engen Teilchengrößenbereichs als d_{50} -Wert der Verteilung aus 30 Messungen ermittelt. Die Abbildung 4.49 stellt die zu der Zerstörung der Granalien notwendige Identitätsverlustarbeit in verschiedenen Teilchengrößenbereichen bei den Chargen B35, C40a, C40, und C40c dar.

Sehr eindeutig fällt der Größeneinfluss auf die Identitätsverlustarbeit aus. Je größer die Granalien sind, desto später tritt der Identitätsverlustpunkt S_{iv} bei der Zerstörung auf. Aus diesem Grund ergeben sich bei dem späteren Identitätsverlust nach Gleichung 2.31 erhöhte Identitätsverlustarbeiten. Abbildung 4.50 zeigt die großen Unterschiede in den Identitätsverlustarbeiten der sprühgetrockneten und der sprühgefriergranulierten Varianten der Charge D40f.

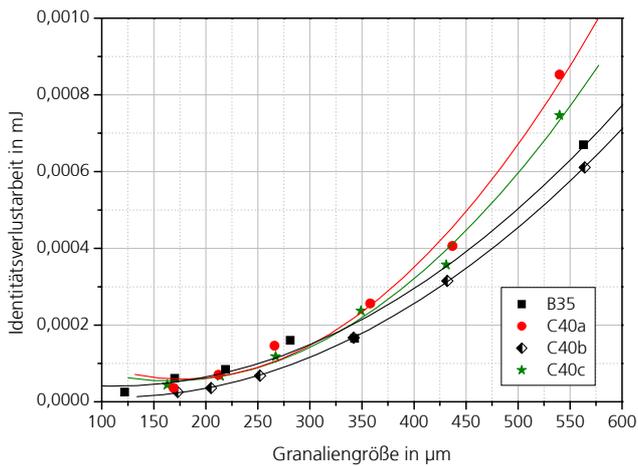


Abb. 4.49 Identitätsverlustarbeit der Sprüh-Gefrier-Granulate der Chargen B35, C40a, C40b, C40c

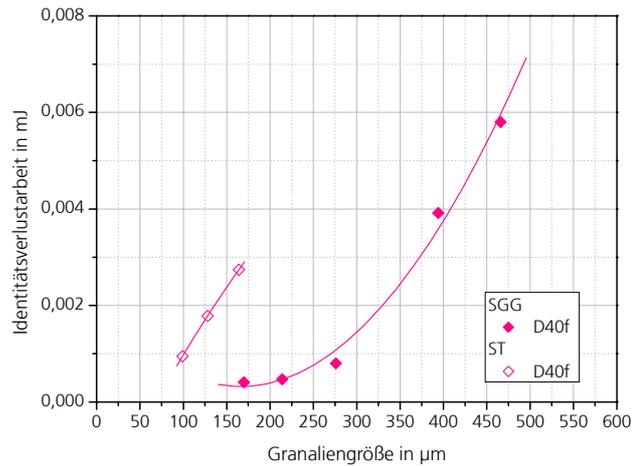


Abb. 4.50 Vergleich der Identitätsverlustarbeit der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate von der Charge D40f

Nach einer Division der Identitätsverlustarbeiten mit den gemessenen Granalienmassen pro Granulatkörnungsbereich ergibt sich dann die massebezogene spezifische Identitätsverlustarbeit für die 6 Teilchengrößenbereiche pro Charge. Aus diesen Daten lassen sich, unter Hinzuziehung der Granaliengrößenverteilungsdichte, die Einflüsse der Teilchengrößenbereiche anteilmäßig in der Schüttung für eine Modellierung nähern. Dadurch können die verschiedenen mechanischen Eigenschaften der Granalien gleichzeitig betrachtet werden. Nachfolgend wird die erzeugte Kurve nach d_G integriert. Die ermittelte Fläche ergibt dann die charakteristische spezifische Identitätsverlustarbeit einer Charge. Dementsprechend konnten die Einzelgranalieneigenschaften als repräsentativer Wert des Granulathaufwerkes analytisch bestimmt werden.

Für die Berechnung der Invarianz K_1 nach Gleichung 2.41 wurden die Unterstempelarbeit-Unterstempelkraft-Diagramme der instrumentierten Pressversuche herangezogen. Die hier verwendeten Geometrien der Werkzeuge zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Schubert Modell [Sch_98]. Jedoch ist dieses Modell unabhängig von der Formgeometrie, der Füllhöhe und dem Stoffsystem. Ob eine Abhängigkeit von dem Granulierungsverfahren festgestellt werden kann, wird in diesem Abschnitt noch geklärt.

Durch lineare Regression der Unterstempelarbeit-Unterstempelkraft-Kurven ergibt sich in erster Näherung eine Gerade mit dem Anstieg $1/b$. Der Anstieg der dargestellten Geraden und ihr Standardfehler wurden für die Berechnung von K_1 mit Hilfe der Auswertesoftware Origin exakt ermittelt. Allerdings mussten die Ausgangskurven vor der Regression beim Maximaldruck geglättet werden. Die lineare Regression weist mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,99 auf eine gute Anpassung der Messkurven hin. Abbildung 4.51 demonstriert für drei Beispiele den Sachverhalt.

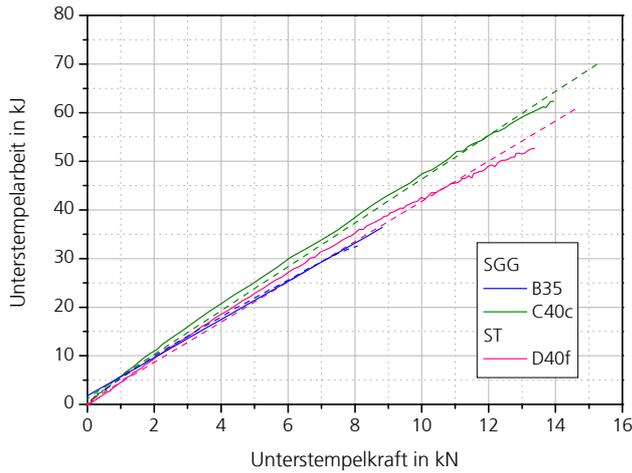


Abb. 4.51 Verlauf und Näherung der Unterstempelkraft über der Unterstempelarbeit bei den Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulaten

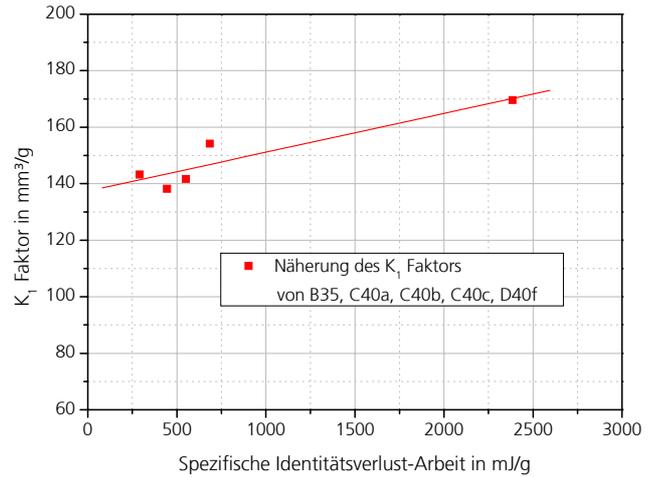


Abb. 4.52 Näherung des K_1 Faktors von allen gemessenen Sprüh-Gefrier-Granulatchargen

Die Darstellung des Faktors K_1 der spezifischen Identitätsverlustarbeit ergibt sich aus der Näherung aller berechneten Granulatchargen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.52 zu sehen. Ein gutes Ergebnis mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,92 wurde aus der linearen Regression von 5 Chargen erzielt. Dementsprechend erscheint der Faktor K_1 für die Modellierung der Sprüh-Gefrier-Granulatchargen gerechtfertigt. Die ermittelte Beziehung ist nur für das TiO_2 Werkstoffsystem gültig.

$$K_1 = 0,014 \cdot SE_{IV} + 137,39 \quad (4.1)$$

Damit steht fest, dass K_1 eine direkt von den untersuchten Sprüh-Gefrier-Granulateigenschaften beeinflusste Größe ist, wie sie von Schubert in [Sch_98] für die Sprühgranulate beschrieben worden ist. Daraus und aus dem durch Abbildung 4.52 demonstrierten Sachverhalt folgt, dass mit der Steigerung der spezifischen Unterstempelarbeit der Faktor K_1 wächst. Je mehr Arbeit bei einem bestimmten Unterstempeldruck zur Zerstörung der Granalien bis zum Identitätsverlust in der Schüttung notwendig ist, desto höher muss die Unterstempelarbeit sein [Sch_98]. Die Modifizierung des Modells bietet gleichzeitig eine hervorragende Möglichkeit, die mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften einer Charge exakt zu bestimmen. Werden die mechanischen Einzelgranalieneigenschaften der sprühgefriergranulierten und sprühgetrockneten Variante der Charge D40f miteinander verglichen, so lassen sich die K_1 Bestimmungen nicht zusammen auswerten. Die Ursache liegt in der niedrigeren Einzelgranalienfestigkeit des Sprüh-Gefrier-Granulates. Solche Granulate beginnen schon vor dem Fließdruck p_f bei niedrigen Pressdrücken zu brechen [Jam_72]. Dadurch entstehen extrem kleine spezifische Identitätsverlustarbeiten. Danach wird auch deutlich, dass der Faktor K_1 eine ausschließlich vom Granulierungsverfahren direkt abhängige Größe ist.

Um eine statistische Sicherheit der Näherung zu bekommen, wären zusätzliche Granulatchargen für die Bewertung der Formulierung notwendig. Aufgrund des erhöhten Aufwandes wurde nur eine re-

duzierte Probenanzahl für die Untersuchungen ausgewählt. Jedoch existiert mit den zur Verfügung stehenden Ergebnissen die Möglichkeit, die Verdichtungskurve im zweiten Pressabschnitt zu modellieren.

Durch die Verwendung der Gleichung 2.42 kann die Presskraft-Pressweg Kurve sowie die Pressdichte-Unterstempeldruck Kurve vorausgesagt werden. Die Abbildungen 4.53 und 4.54 stellen für das Beispiel der weichen C40c Granulatcharge die berechneten Kraft-Weg sowie die Verdichtungskurven im Vergleich mit den tatsächlich gemessenen dar. Diese Ergebnisse ermöglichen die Aussage, dass durch dieses modifizierte Schubert-Modell [Sch_98] aus den Einzelgranalien-Eigenschaften eine Modellierung des Verdichtungsverlaufes der Sprüh-Gefrier-Granulate gelungen ist.

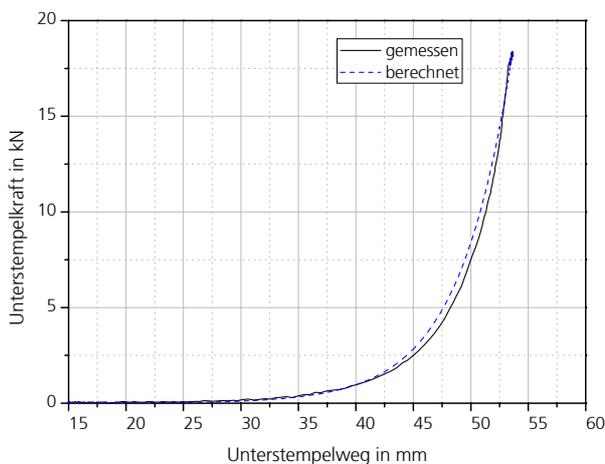


Abb. 4.53 Annäherung der Kraft-Weg-Kurve des Granulates C40c durch das modifizierte Schubert-Modell

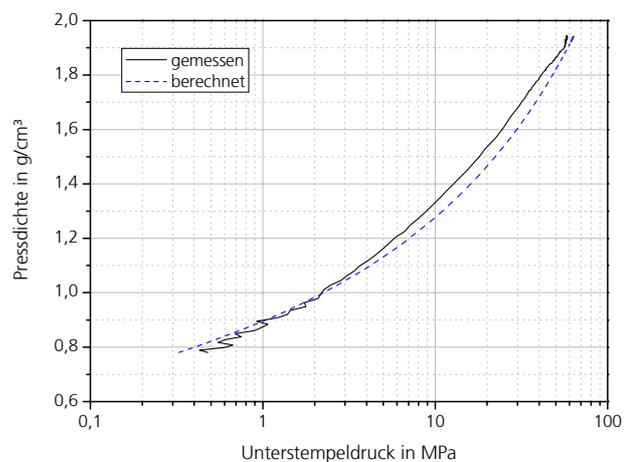


Abb. 4.54 Annäherung der Verdichtungskurve des Granulates C40c durch das modifizierte Schubert-Modell

4.5 Sinterkörpereigenschaften

4.5.1 Auswahl der Sinterparameter

Obwohl die Entbinderung bei der Hälfte der Proben in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Einbettpulver erfolgte, die eine höhere Temperaturstabilität sichert, zeigten die Probenqualitäten nach der Sinterung innerhalb einer Charge keine signifikanten Unterschiede.

Bei der Untersuchung der Sinterparameter dienten als Auswahlkriterien die erreichbaren höchsten Dichten und die Rissfreiheit der Proben. Dies konnte bei 1200 °C/1250 °C Sintertemperatur unter Luft realisiert werden. Mit der weiteren Steigerung der Temperatur war eine deutliche Absenkung der Dichte bemerkbar. Die REM-Aufnahmen bestätigten optisch die Steigerung der Porositäten. Die Versuche mit unterschiedlichen Haltezeiten von 2 und 4h ergaben jedoch bei 1200 °C keine weitere Beeinflussung der Dichtewerte. Aus diesem Grund erfolgte die Sinterung nach dem Sinterregime 2 aus Tabelle 3.8. Die Veränderung der Sinterdichte in Prozent der theoretischen Dichte kann aus Abbildung 4.55 in Abhängigkeit der Sinterparameter entnommen werden.

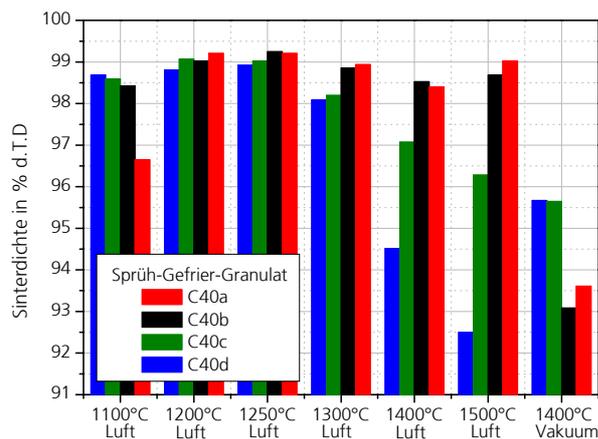


Abb. 4.55 Auswahl von Sinterparameter in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und Atmosphäre

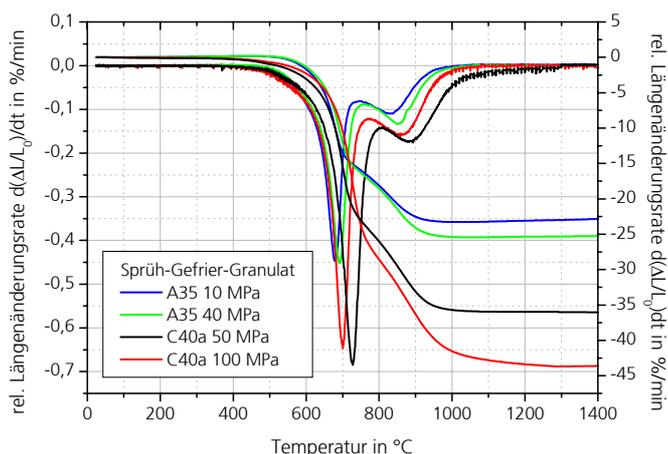


Abb. 4.56 Schwindungsverhalten von Sprüh-Gefrier-Granulatproben unter Luft in Abhängigkeit der Pressdrücke

Die unter Ar-Atmosphäre bei 1400 °C gesinterten Proben zeigten eine blaue Verfärbung und deutlich niedrigere Dichten sowie Biegebruchfestigkeiten, deshalb wurden keine weiteren Varianten in diese Richtung untersucht.

Das Schwindungsverhalten der untersuchten Proben der Chargen A35 und C40a in Abbildung 4.56 bestätigt, dass die Proben die maximale Sinterrate und die höchste Verdichtung bei 1200 °C aufweisen. Oberhalb von 1200°C steigt die Länge der Proben wieder an. Dieser Effekt ist vermutlich auf Korngrößenwachstum zurückzuführen.

4.5.2 Dichte und Festigkeit

Die Eigenschaften der aus den beiden Granulattypen bei 1200 °C gesinterten Proben, wie die Sinterdichte, die Mittelwerte der 3-Punkt-Biegebruchfestigkeiten und der E-Modul, sind nach der angewendeten Presskraft von 50 und 100 MPa in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Biegebruchfestigkeitsversuche wurden nur an Stäben der Chargen B25, B30, B35 sowie C40a, C40b, C40c und C40d durchgeführt, da bereits zu Beginn der Versuche erkennbar war, dass sich nicht alle Granulatchargen uniaxial zu Biegeprüfstäben verpressen lassen würden. Um eine Vergleichbarkeit der Sinterdichte bei allen hergestellten Chargen zu leisten, wurden mit der Handpresse Tabletten bei Pressdrücken von 10, 40, 50 und 100 MPa angefertigt und gesintert.

Ausgehend von einer theoretischen Dichte der TiO_2 -Keramik von $4,26 \text{ g/cm}^3$ bei der Modifikation Rutil, konnten so über das angewendete Sinterregime hinweg relative Sinterrohndichten im Bereich zwischen 96,81 und 98,95% bei Sprüh-Gefrier-Granulat Proben sowie von 96,48 bis 98,45% bei Sprühgranulat Proben erzielt werden. Wie die Ergebnisse zeigen, erreichten die Formkörper der verpressten Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate ähnliche Sinterrohndichten.

4. DARSTELLUNG UND DISKUSION DER MESSERGEBNISSE

Tabelle 4.7 Eigenschaften der gesinterten Stäbe

Granulierungsart	Presskraft [MPa]	Gesamtschwindung [%]	Sinterdichte [% th. D.]	$\sigma_{3\text{-Punkt}}$ [MPa]	E-Modul [GPa]
B25 25%+2% Glyzerin+CA					
SGG	50	32,19	98,83	231±27	237±12
ST	50	27,99	97,99	168±14	
SGG	100	28,32	98,15	221±54	238±10
ST	100	25,46	97,17	149±39	
B30 30%+2% Glyzerin+CA					
SGG	50	30,56	98,95	204±49	246±26
ST	50	27,96	97,98	163±35	
SGG	100	28,06	98,07	194±47	257±8
ST	100	25,34	97,22	191±32	
B35 35%+2% Glyzerin+CA					
SGG	50	30,07	98,87	170±27	255±8
ST	50	27,84	97,91	165±21	
SGG	100	27,06	98,07	187±26	239±13
ST	100	25,30	97,41	155±29	
C40a 40%+ 0,5% Zusoplast G72+0,5% PVA1+CA					
SGG	50	30,7	98,84	276±36	258±9
ST	50	29	98,33	249±22	
SGG	100	28,37	98,52	245±66	245±18
ST	100	26,33	98,09	231±44	
C40b 40%+1,5% Zusoplast G72+CA					
SGG	50	30,45	98,9	241±81	244±15
ST	50	28,23	98,04	259±10	
SGG	100	27,52	98,34	249±48	252±5
ST	100	25,99	97,99	216±49	
C40c 40%+5% Zusoplast G 72+CA					
SGG	50	28,81	98,39	242±38	235±13
ST	50	27,05	98,45	257±26	
SGG	100	26,95	97,2	221±51	221±18
ST	100	24,53	97,06	247±37	
C40d 40%+7,5% Zusoplast G72+CA					
SGG	50	28,31	98,34	233±22	236±9
ST	50	27,15	98,2	204±42	
SGG	100	25,43	96,81	203±32	216±13
ST	100	24,27	96,48	174±25	

Die geringfügigen Unterschiede der Dichten beim Vergleich der einzelnen sprühgefriergranulierten und sprühgetrockneten Chargen können durch die unterschiedlichen Einzelgranalien-Eigenschaften verursacht worden sein. Die Sinterdichte der Sprüh-Gefrier-Granalien liegt bei allen Chargen in einem höheren Bereich, was auf eine bessere Verdichtung und die niedrigeren Einzelgranalienfestigkeiten zurückzuführen ist. Das widerspiegelt sich in besseren Grünkörpereigenschaften und höheren Spaltzugfestigkeiten im Sinterkörper. Die hohlen Sprühgranalien mit hohen Einzelgranalienfestigkeiten und Dichten führen bei ihrer unvollständigen Zerstörung zu Inhomogenitäten durch Granulatbruchstücke im Presskörper. Aufgrund der unterschiedlichen Sinterfähigkeit der dichteren und porösen Stellen erfolgt eine ungleichmäßige Schwindung. Nach der Sinterung sind Dichtegradienten feststellbar, die für die Bildung von Rissen, Porensäumen sowie für die Abnahme der Sinterdichte der sprühgetrockneten Chargen verantwortlich sind [Lei_03]. Eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Sinterkörper ist dadurch vorausbestimmt. Auf diese Schlussfolgerung weist Walker et al. [Wall_99,

Wal_01] im Fall von vollen und hohlen Sprühgranalien mit verschiedenen Morphologien, Granaliedichten und Festigkeiten hin. Dass sich die genannten Erscheinungen bei vergleichbarer Sinterrohddichte negativ auf die sprühgetrocknete Sinterkörperfestigkeit auswirken können, bestätigt beispielsweise die geringere Biegebruchfestigkeit der Proben von der Charge B25 bei 50MPa Presskraft mit 168 MPa. Darauf weist der Vergleich der Sprüh-Gefrier-Granulatcharge 231 MPa hin. Allgemein ergeben sich jedoch höhere Sinterkörperfestigkeiten aus den Sprüh-Gefrier-Granulaten. Eine Ausnahme bilden die Chargen C40b und C40c, wobei deren Werte infolge der durch end-capping verursachten hohen Standardabweichungen mit gewisser Vorsicht betrachtet werden sollten.

Bei den eingebetteten und nicht eingebetteten Proben ergeben sich nach der Entbinderung geringe Unterschiede. Durch die Einbettung waren die Werte des Glühverlustes und der Längenschwindung reduziert. Diese Proben zeigten jedoch einen erhöhten Masseverlust und eine erhöhte Sinterschwindung nach der Sinterung im Vergleich zu den nicht eingebetteten Proben. Die gesamten Änderungen der Masse und der Schwindung vom Grünbauteil bis hin zur Sinterprobe betrachtet, lässt ein Ausgleich der eingebetteten und nicht eingebetteten Proben erkennen. Dadurch wurden in Tabelle 4.7 die Gesamtbeträge der Längenschwindung und Sinterschwindung aufgelistet, die als Gesamtschwindung bezeichnet wurde. Mit der Steigerung des Feststoffgehaltes von 25 auf 35% bei den Proben B25, B30, B35 erfolgte eine deutliche Abnahme der Gesamtschwindung. Aufgrund des höheren Feststoffgehaltes dieser Proben ergeben sich höhere Gründichten, was wiederum eine geringere Sinterschwindung nach sich zieht. Bei den Proben der Chargen C40a, C40b, C40c und C40d hängen die Gesamtschwindungswerte von der Art und Menge der Organik ab. Innerhalb einer Charge betrachtet, sinkt die Gesamtschwindung nach der Sinterung mit wachsendem Pressdruck. Obwohl die Tendenzen bei allen beiden Granulierungsarten vergleichbar sind, weisen die sprühgetrockneten Proben immer niedrigere Gesamtschwindungen infolge ihrer höheren Gründichten auf.

Deutlich erkennbar wird in Abbildung 4.57 der Einfluss des mittleren Porendurchmessers auf die Sinterrohddichte. Da der d_{50} -Wert von dem Pressdruck, der Granaliengröße und der Granalienstabilität beeinflusst wird (siehe 4.3.1 und 4.3.3), kann abgeleitet werden, dass zwischen der Dichte der gesinterten Formkörper und dem mittleren Porendurchmesser ein linearer Zusammenhang besteht. Daraus folgt, dass mit dem steigenden mittleren Porendurchmesser die Sinterdichte und die Längenschwindung abnehmen. Infolge der besseren Homogenität der Sprüh-Gefrier-Granalien lässt sich eine höhere Sinterdichte nachweisen. Aus diesem Sachverhalt kann abgeleitet werden, dass auch die Sinterrohddichte direkt von den Granalienkennwerten abhängig ist. Innerhalb einer Charge ist eine Zunahme der Sinterdichte mit erhöhtem Pressdruck feststellbar. Die Erhöhung erfolgt zwischen 10, 40 und 50 MPa signifikant, jedoch bildet die Sinterdichte bei 100 MPa Presskraft eine Ausnahme bei jeder Charge. Durch die Erhöhung von 50 auf 100 MPa wurde eine Steigerung der Sinterdichte erwartet. Obwohl die Grünlings- und Presslingsdichten die Vermutung bestätigen, ist dies bei der Sinterdichte nicht der Fall. Die gesinterten Proben zeigen niedrigere Werte in der Sinterdichte, wodurch eine Abnahme der

Festigkeiten vorausgesagt ist. Die Ursache kann in den durch zu hohe Presskraft verursachten Überpresserscheinungen liegen. Anhand der Porenstruktur der Bruchflächen lassen sich Hinweise auf end-capping nachweisen, wie sie von Thompson und Sobek et al. [Tho_81, Sob_02] beschrieben worden sind. Die binderlose Charge A40 und die binderarme Charge A35 zeigen aufgrund ihrer extrem niedrigeren Einzelgranalienfestigkeit schon bei 50 MPa unabhängig von dem Granulierungsverfahren den gleichen Effekt. Das wird sichtbar an Rissen und Laminierungen quer zur Pressrichtung.

Beim Vergleich der erreichten mechanischen Festigkeiten zeigt trotz des end-capping Effekts die Charge C40a durch den optimierten Zusatz von Gleitmittel und Binder den höchsten Festigkeitswert und E-Modul.

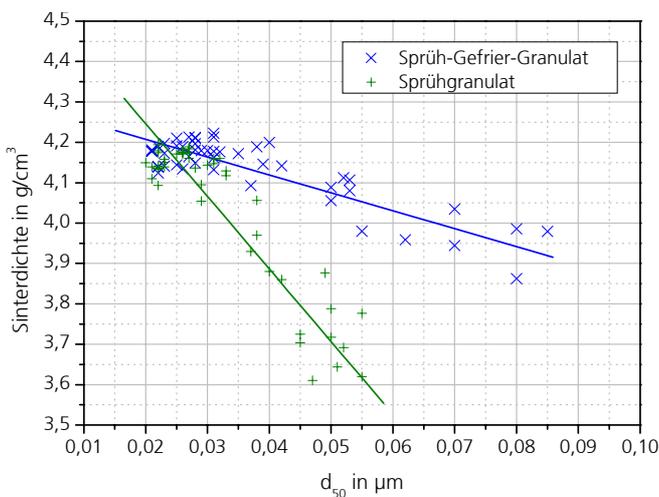


Abb. 4.57 Auswirkungen der Grünkörper – Porenstruktur auf den Sinterkörper bei allen Proben aus Sprüh-Gefrier-Granulat und Sprühgranulat bei 10, 40, 50 und 100 MPa Presskraft

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.58 verdeutlichen die Bedeutung der Granulatreste im Gefüge beim Vergleich der zwei Granulierungsverfahren. Bei den Proben aus Sprüh-Gefrier-Granulat (Abb. 4.58 a und c) sind keine Granulatgrenzen, Risse oder Porensäume mehr erkennbar, was auf ein homogenes Gefüge schließen lässt. Dies bestätigt den Sachverhalt der Abbildung 4.57. Die Anschliffaufnahmen der sprühgefriergranulierten Varianten der Chargen D40e, D40f, D40g zeigen bei 40 MPa Presskraft trotz der höheren Einzelgranalienfestigkeit eine granulatrestlose Struktur. Deutlich erkennbar werden aber der Einfluss der hohen Einzelgranalienfestigkeiten der sprühgetrockneten Chargen sowie die fehlende Energie, die zum Zerstören der Sprühgranulate in dem Gefüge verbraucht wird. Die Proben weisen eine höhere Porosität und damit eine geringere Sinterrohndichte und mechanische Festigkeit auf. Aufgrund der inhomogenen Gefüge brechen bei der Anschliffpräparation viele kleine Sinterstücke heraus, die in Abbildung 4.58 b und d deutlich zu erkennen sind. Bei den unpressbaren Chargen (A35, A40, D40e, D40f, D40g) lassen sich prozessbedingt mehrere Zeichen von Fehlern, wie Dichteinhomogenitäten infolge des nicht optimalen Handpressprozesses, nachweisen. Dementsprechend wurden zum Gefügevergleich nur die automatisch gepressten Chargen dargestellt.

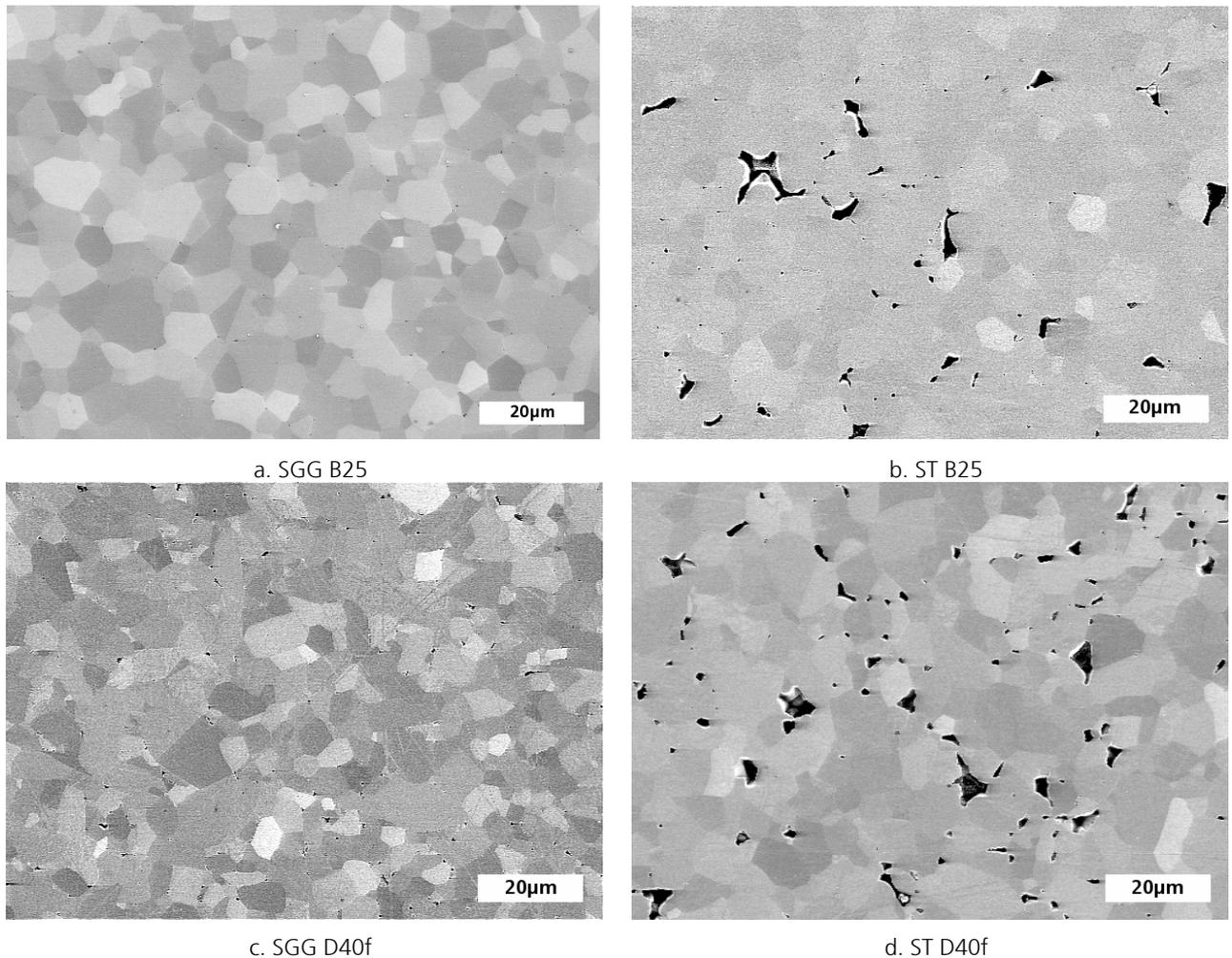


Abb. 4.58 Einfluss der Einzelgranalienfestigkeiten auf die Granulatverdichtung bei 40 MPa Pressdruck
 a .Anschliffaufnahmen von Gefügen aus weichem Sprühgefriergranulat B25
 b. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus weichem Sprühgranulat B25
 c. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus hartem Sprühgefriergranulat D40f
 d. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus hartem Sprühgranulat D40f

4.6 Up-scaling der Sprüh-Gefrier-Granulierung mit dem Jet-Priller-Verfahren

Ein Vergleich der Sprüh-Gefrier-Granulierung mit dem Jet-Priller-Verfahren konnte jedoch innerhalb dieser Arbeit für das angestrebte up-scaling lediglich qualitativ beschrieben werden. Eine kostenintensive Verfahrensentwicklung war zur Optimierung der benötigten Kälteleistung, der Verweilzeit im Trockner sowie der durchgesetzten Massenströme der Jet-Anlage für keramische Materialien keineswegs möglich. Eine solch exakte Formulierung der Parameteranpassung sowie summarische Angaben zu Energie- und Zeitbedarf beider Verfahren könnten mit Hilfe eines statistischen Versuchsplanes Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

4.6.1 Charakterisierung der Jet-Granulate

Da bei der JET-Granulation die verwendeten Düsendurchmesser von 0,2 (Charge JET-1-2); 0,3 (Charge JET-3) und 0,4 mm (Charge JET-4) eine größere Versprühmöglichkeit bieten, entstehen in diesem Ver-

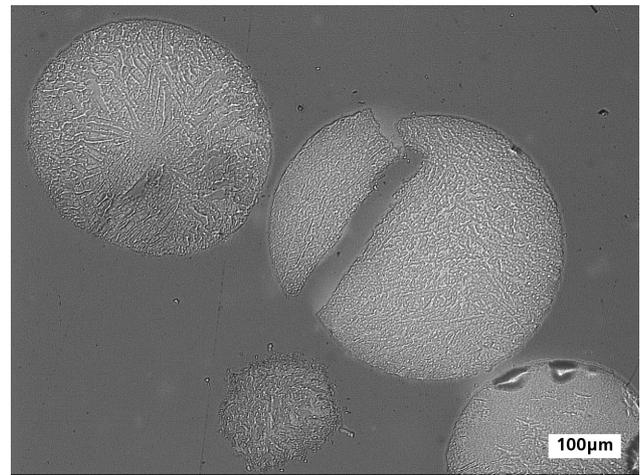
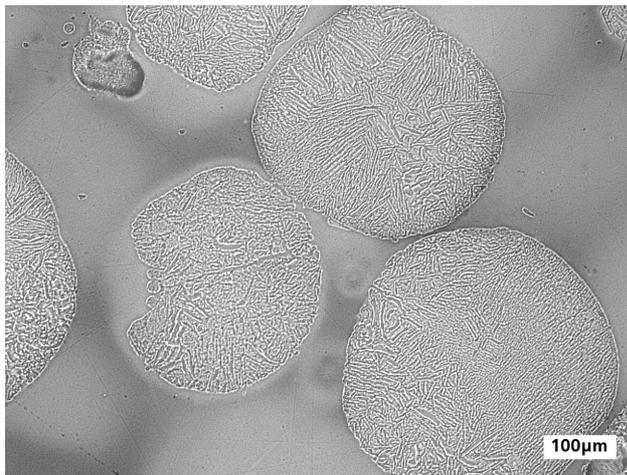
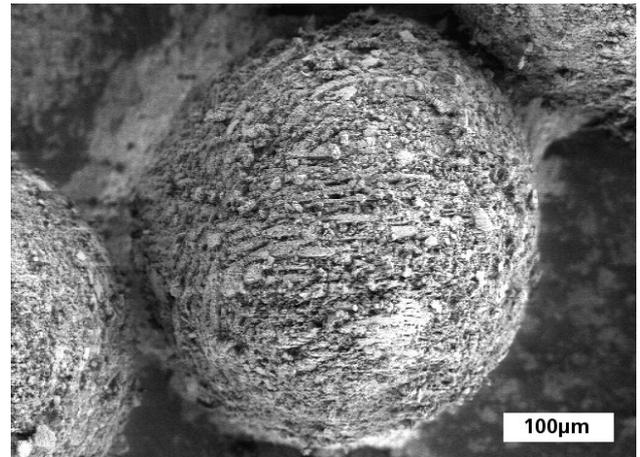
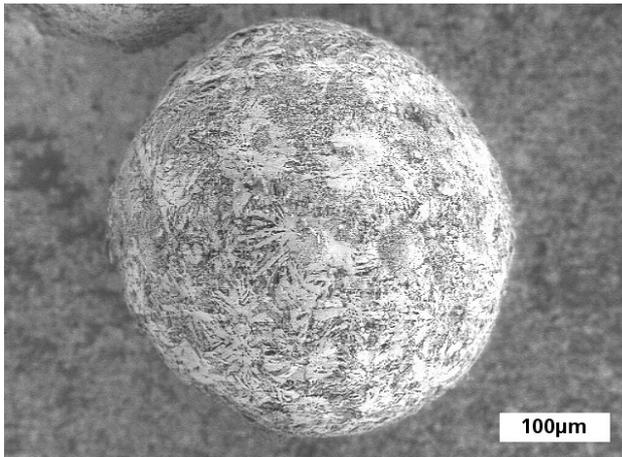
fahren größere Granalien aus der gleichen Suspension als bei der Sprüh-Gefrier-Granulierung der Charge B35. Die Charakterisierung der Fließfähigkeit und der Teilchengröße ist in Tabelle 4.8 enthalten. Bei den Vergleichsuntersuchungen der Fließeigenschaften wurden jedoch ähnliche Schüttdichten (B35-SGG 0,29 g/cm³ und JET-4 0,26 g/cm³), Stampfdichten (SGG 0,35 g/cm³ und JET-4 0,33 g/cm³) sowie Schüttwinkel von 35° gemessen, die auf die Ähnlichkeit der beiden Granulatprodukte hinweist. Aufgrund der erzeugten gleichmäßigen Tröpfchengröße zeigt das JET-Granulat eine engere monomodale Teilchengrößenverteilung im Vergleich zu dem Sprüh-Gefrier-Granulat. Dies erklärt den geringen Unterschied in den Fließeigenschaften der beiden Granulattypen. Die Beurteilung des Fließverhaltens ergibt, dass trotz der verschiedenen Teilchengröße sowohl das Material B35 als auch das JET-4-Granulat mindestens „gut“ (Fließfähigkeit 70-79) fließfähig ist. Beim Vergleich von JET-4 und JET-2, weist mit 33° Schüttwinkel das letztgenannte Granulat aufgrund des kleineren Teilchengrößenbereichs eine bessere Fließeigenschaft auf.

Die Fließfähigkeit mit einem Index von 82 bestätigt dies. Bei den Messungen der Stampfdichte erfolgte durch die zyklische mechanische Belastung eine leichte Zerfallerscheinung der großen Granalien (>500 µm) in der Schüttung. Dadurch wurde die für die Fließfähigkeitsuntersuchungen gebrauchte Schüttung separat zurückgestellt und aufbewahrt und für die weitere Charakterisierung nicht verwendet. Infolge der geringeren Granulatmenge von JET-1 und JET-3 musste auf eine solche Charakterisierung verzichtet werden. Dadurch war die Anwendung dieser Chargen für die Befeuchtung und Redispersierbarkeitsuntersuchung nicht gefährdet.

Tabelle 4.8 Charakteristische Daten der Sprüh-Gefrier und Jet-Granulate

TiO ₂ Charge	Schüttdichte [g/cm ³]	Stampfdichte [g/cm ³]	Schüttwinkel [°]	Fließfähigkeit	d ₁₀ [µm]	d ₅₀ [µm]	d ₉₀ [µm]	Restfeuchte [%]
JET-1	0,26	-	-	-	420	665	920	1,65
JET-2	0,26	0,31	33	82	370	580	850	1,52
JET-3	0,26	-	-	-	500	725	950	1,84
JET-4	0,26	0,33	35	76	480	800	960	1,75
SGG B35	0,29	0,35	35	73	22	150	662	0,83

Aus der Charakterisierung der Einzelgranalieneigenschaften ergibt sich, dass die Materialien JET-1-JET-3 und B35 nahezu gleiche Einzelgranalienfestigkeiten besitzen. Jedoch wurden im Bereich 315-400 µm noch etwas größere Jet-Granulatfestigkeiten (SGG 0,02 MPa, JET 0,028 MPa) bestimmt. Die Erklärung kann in der Restfeuchte liegen. Laut den Messprotokollen lag am Prüftag eine erhöhte Luftfeuchtigkeit vor, die die Restfeuchte der geprüften Materialien leicht beeinflussen kann. Granalien, die eine höhere Restfeuchte besitzen, weisen aufgrund der existierenden höheren Zahl von Wasser-Brücken eine erhöhte Granalienfestigkeit auf [Luc_89]. Das beschriebene Verhältnis von Restfeuchte-Festigkeitsunterschied der sprühgefriergranulierten Aerosil-Granulate in Moritz et al. [Mor_02] ist jedoch mit den Ergebnissen von Charge B35 und JET-Granulat vergleichbar.



a. Sprüh-Gefrier-Granalie

b. JET-Granalie

Abb. 4.59 REM Aufnahme und Anschliffpräparation von Sprüh-Gefrier-Granulat B35

Abb. 4.60 REM Aufnahme und Anschliffpräparation von JET-4 Granulat

Eine mögliche qualitative Übereinstimmung der Morphologie wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und Anschliffpräparation betrachtet. Zu diesen Untersuchungen wurden Granalien mit der gleichen Granaliengröße zugrunde gelegt, um den Einflussfaktor der Granalienporosität auszuschließen. Sowohl Abbildung 4.59 bei Sprühgefriergranulat als auch Abbildung 4.60 bei Jet-Granulat verdeutlicht, dass alle beiden Granulatsorten ein ähnliches äußeres Erscheinungsbild aufweisen.

Es handelt sich bei allen beiden Granulierungsarten um eine Vollkugelform. Sie behalten ihre Gestalt während der Prozessschritte Gefrieren und Trocknen, die sie beim Versprühen der sich ähnlichen Verfahrensweisen annehmen. Eine zusätzliche Agglomeration sowie Kompaktierung ist nicht festzustellen. Die Granalien zeigen eine hohe Oberflächenrauigkeit mit homogener Gefügebildung ohne Migration der eingesetzten organischen Hilfsmittel. Generell führt die Glycerin Zugabe zu einer Auflockerung der Granulatstruktur. Die Anschliffaufnahmen bieten dem Betrachter folglich eine optisch identische Struktur durch das erzeugte poröse Eiskristallwachstum, die auf eine vergleichmäßigte Einfriereschwindigkeit der beiden Verfahren hinweist. Die BET-Oberflächen (SGG 54,5 m²/g; JET-2 53,6

m²/g) verstärken den Sachverhalt, dass die beiden Granulattypen reproduzierbare Oberflächeneigenschaften aufweisen. Die spezifische Oberfläche der sprühgetrockneten Probe von Charge B35 beträgt zum Vergleich 35,97 m²/g.

Ein weiteres Detail für die Vergleichbarkeit der Granulatstruktur liefern die Einzelgranalienporositäten im Bereich von 300-900 µm sowie die Befeuchtungseigenschaften der originalen Chargen ohne Konfektionierung. Die gemessenen Porositäten der beiden Chargen in Abbildung 4.61 liegen mit der theoretisch berechneten Porosität übereinander.

Die Befeuchtungsverläufe für die Gesamtgranulate sind in Abbildung 4.62 aufgezeichnet. Deutlich zu erkennen ist nach 4 s Befeuchtungszeit das von einander abweichende Befeuchtungsverhalten der beiden Granulate. Obwohl mit zunehmender Agglomeratgröße eine steigende Befeuchtungsgeschwindigkeit des JET-Granulates zu erwarten wäre, zeigt das Sprüh-Gefrier-Granulat eine schnellere Befeuchtung. Einerseits kann die Ursache in der verschiedenen Granaliengröße liegen, die sich durch die breite Verteilung des Sprüh-Gefrier-Granulates einen besseren Kapillarkontakt der Teilchen als die monomodale Verteilung des JET-Granulates bietet. Andererseits aber spielt bei der Befeuchtung die niedrigere Restfeuchte des Sprüh-Gefrier-Granulates mit 0,83% durch eine bessere Saugwirkung eine entscheidende Rolle. Es ist aber auch zu überlegen, dass der mittlere Teilchengrößenbereich des JET Granulates nach Gleichung 2.35 weit oberhalb der zur Befeuchtung optimalen JET-Granulatgröße von ca. 176 µm liegt. Dadurch kann das Eindringen des Wassers in die Granulattiefe sowie der nachfolgende Zerfall ebenfalls verlangsamt werden, wie es von Schubert [Sch_78] beschrieben worden ist. Eine Kontrollmessung mit einer vergleichbaren Teilchengröße des Sprüh-Gefrier-Granulates in dem JET Granulatbereich wurde jedoch in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

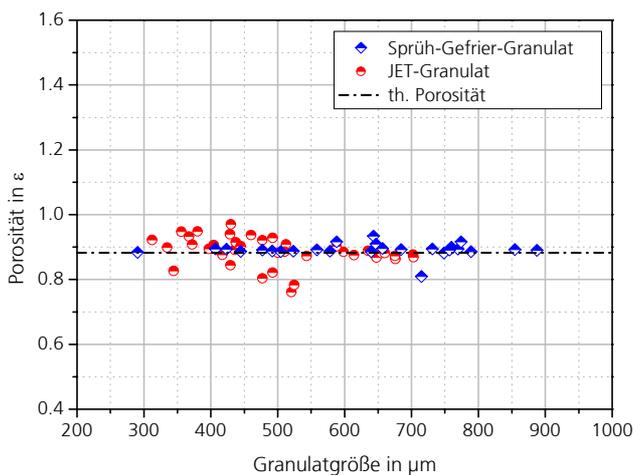


Abb. 4.61 Vergleich der Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier- und JET-3 Granulaten

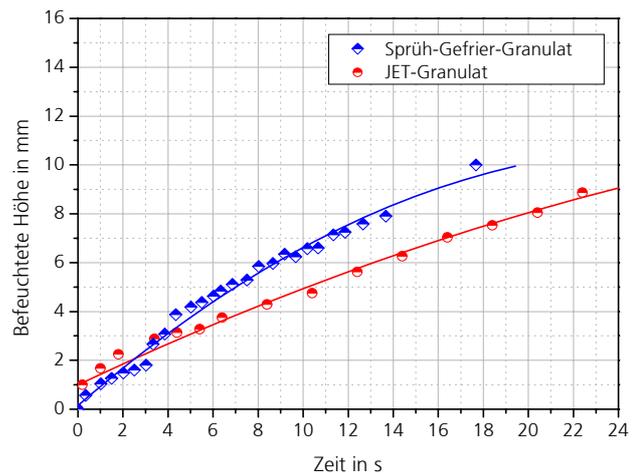


Abb. 4.62 Vergleich des instationären Befeuchtungsverhaltens bei den Sprüh-Gefrier- und JET-3 Granulaten

4.6.2 Vergleichuntersuchung der Verdichtungseigenschaften

Die vereinfachten Pressversuche ergeben vergleichbare Pressdichten der JET-Granulate im Pressbereich von 10-40 MPa unabhängig vom unterschiedlichen Teilchengrößenbereich. Trotz des Unterschiedes in den Einzelgranalienfestigkeiten liegen die Grünkörperdichten der beiden Granulatarten im gleichen Bereich. Um eine Aussage über die Vergleichbarkeit des komplexen Verdichtungsverhaltens von Sprüh-Gefrier- und Jet-Granulat treffen zu können, wurden instrumentierte Pressversuche herangezogen. Die sich aufgrund der niedrigeren Feststoffbeladung von 35 % ergebenden Schüttdichten verursachten sofort messtechnische Probleme. Das zu hohe Schüttvolumen von 10 g Granulat würde die Anfertigung einer speziellen neuen Messmatrize mit veränderter Instrumentierung erfordern. Um die Untersuchungen der Vergleichbarkeit dieser voluminösen Granulate durchführen zu können, wurde die eingewogene Granulatmasse auf 8 g reduziert, was ein Länge/Durchmesser-Verhältnis der Formkörper von nur 0,7 ergibt. Damit resultieren aus der sehr niedrigen axialen Druckübertragung konstante Verschiebungen der Absolutwerte der gemessenen Radialspannungen. Dadurch kann keine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit in Abschnitt 4.3.2 dargestellten Werten abgeleitet werden.

Bei der Verdichtung des JET-Granulates treten schon bei niedrigen Pressdrücken charakteristische stick-slip –Mechanismen auf, die mit zunehmender Versuchsanzahl abnehmen. Sie sind bei Überschreiten einer Presskraft von 10 kN in den großen Amplituden der Verdichtungskurven zu erkennen. Ursache für solche Tendenzen sind in der Regel sich an der Matrizenwand aufbauende Schichten. Der bei dem Jet-Granulat zu erkennende Trend sinkender Kraftdurchgangsquotienten mit wachsender Versuchsanzahl hängt mit diesen sich kontinuierlich in Amplitude und Frequenz verändernden stick-slip-Mechanismen zusammen. Die hohen Amplituden ergeben ein hohes F_2/F_1 Verhältnis (SGG 34,57%; JET-36,82%). Beim Pressen des Sprühgefriergranulates treten weder Geräusche noch inhomogene Presskurven auf. Klebeerscheinungen an Stempelstirnflächen oder der Matrizenwand wurden bei beiden Granulaten nicht festgestellt. Die Oberflächenqualität der ausgestoßenen Formkörper weist keinerlei Inhomogenitäten, weder in den Seiten- noch in den Stirnflächen, auf. Die visuelle Betrachtung zeigt das Fehlen makroskopischer Defekte. Auch Kantenabplatzungen wurden nicht beobachtet, die eine hohe Grünkörperfestigkeit aufgrund der niedrigeren Einzelgranalienfestigkeit sichern. Prinzipiell sind beide Granulattypen zu äußerlich intakten und handhabbaren Formkörpern pressbar. Da die Oberflächenbeschaffenheit der Tabletten von den Granulateigenschaften abhängig ist, liefern sie keinen bemerkbaren Unterschied bei beiden Granulierungsverfahren. Obwohl die Schüttungen verschiedene Granaliengrößenverteilungen aufweisen, kommt es zu keiner Verbesserung der Oberflächenqualität des Sprüh-Gefrier-Granulates durch seinen feineren Granaliengrößenanteil. Die Kompressibilität und Pressbarkeit sind als Druck-Dichte-Verlauf in Abbildung 4.63 dargestellt. Da beide Granulate identische Zusammensetzungen enthalten, kann aus dem Diagramm abgeleitet werden, dass zwischen den beiden Granulatvarianten keinerlei Unterschiede in diesen Messgrößen erkennbar sind.

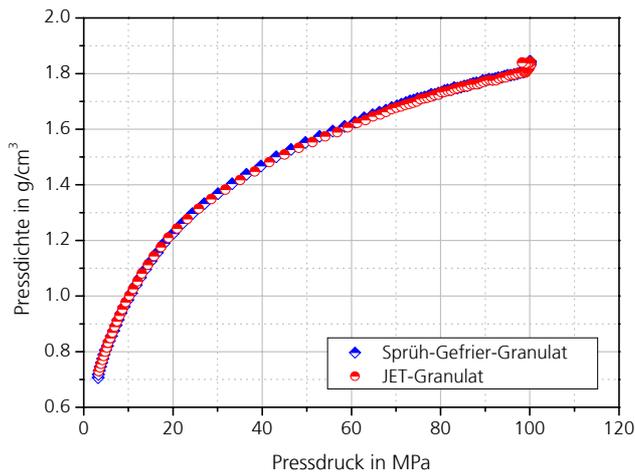


Abb. 4.63 Dynamisch aufgezeichnete Druck-Dichte-Verläufe der Sprüh-Gefrier- (B35) und JET-2 Granulate

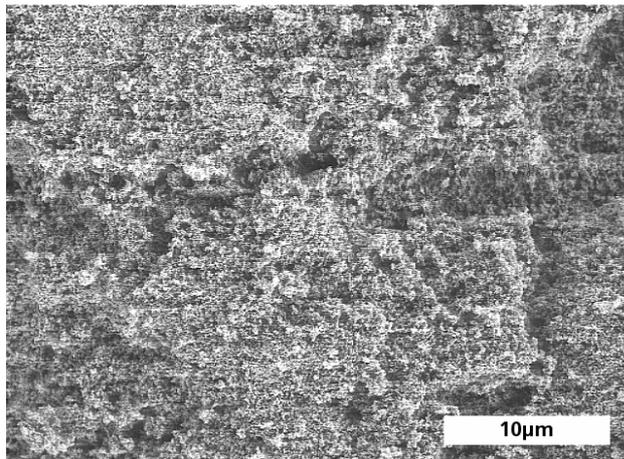
Unter Berücksichtigung der gemessenen Radialspannung (SGG 26,26 N/mm²; JET-25,75 N/mm²) liegen die Wandreibungskoeffizienten in einem für das uniaxiale Matrizenpressen großformatigeren Teil in einem höheren Bereich. Angesichts dieser hohen Absolutwerte erscheint keine Notwendigkeit einer Diskussion der minimalen Unterschiede in den Reibkoeffizienten zwischen beiden Granulaten bei Maximalpressdruck. Anhand der Vergleichbarkeitsuntersuchungen kann sowohl der Wandreibungskoeffizient (SGG 0,902; JET 0,891) als auch der Pulverreibungskoeffizient (SGG 0,501; JET 0,524) als „reproduzierbar“ eingestuft werden. Da die Versuchsgranulate nicht für das Pressen optimiert, sondern für die Variierung der mechanischen Eigenschaften der Chargen hergestellt wurden, sind diese Werte als akzeptabel zu bewerten. Zusätzlich kommen noch die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Verdichtung von Granulaten, die aus Pulvern mit sehr geringer Primärteilchengröße hergestellt wurden, zur Problematik hinzu.

Eine Betrachtung der zur Überwindung der Haftreibung erforderlichen Ausstoßkräfte (SGG 7,26 kN; JET 7,38 kN), die eine weitere Aussage zu den Reibungsverhältnissen liefern, führt ebenfalls zu der Einschätzung, dass kaum Unterschiede zwischen den beiden Granulaten existieren.

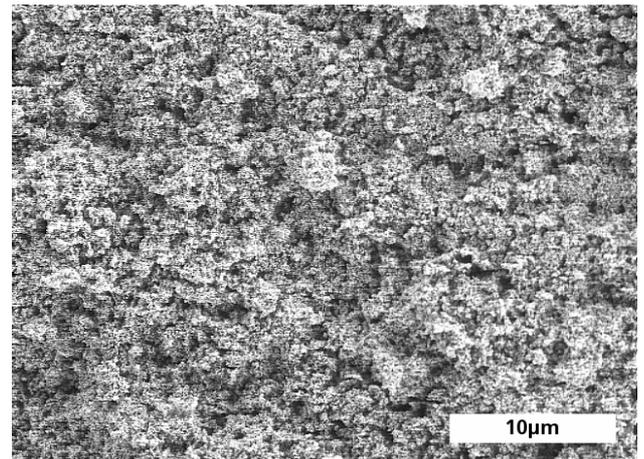
Die minimalen Differenzen in den Mittelwerten der Gesamtverdichtungsarbeiten A_2 (SGG 152,82 Nm; JET-154,25 Nm) unterstützen die Hypothese identischer Struktur- und Additivsysteme. Ein Vergleich charakteristischer Kraft-Weg-Diagramme lässt keine Unterschiede im Verdichtungsverhalten hinsichtlich verschiedener Deformationsmechanismen erkennen. Die gemessenen Verlustenergien A_4 (SGG 112,16 Nm; JET-110,78 Nm) betragen mehr als 70 %, womit eine Notwendigkeit zur Verbesserung der Reibungsverhältnisse an der Matrizenwand entsteht. Grundsätzlich kann bei beiden Chargen von annähernd gleicher Rückdehnungsenergie A_3 (SGG und JET-2,3 Nm) sowie tatsächlicher Verdichtungsarbeit A_5 (SGG 39,79 Nm; JET-39,74 Nm) zur Verdichtung ausgegangen werden.

Auf diese Reibungsprobleme deutet der vergleichsweise geringe Absolutbetrag der axialen elastischen Relaxation (SGG 0,37 mm; JET 0,38 mm) hin. Die konkreten Auswirkungen der hohen inneren Span-

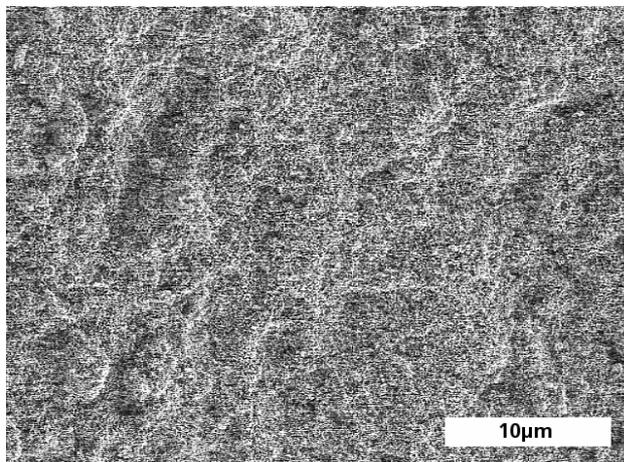
nungen sind die vorhandenen makroskopischen Defekte der unregelmäßigen Bruchbilder in Form von Rissen und Laminierungen bei der Spaltzugfestigkeitsmessung. Die Aufnahmen weisen darauf hin, dass die Grünkörper mit dem gewählten Pressdruck überpresst waren und die Defekte dem end-capping-Effekt zu verdanken sind. Damit lässt sich gut erklären, weshalb die Festigkeitswerte bei 100 MPa Presskraft innerhalb einer Granulatsorte stark streuen (SGG $0,657 \pm 0,095$ N/mm²; JET $0,514 \pm 0,088$ N/mm²), obwohl sich die Gründichten der Vergleichchargen (SGG $1,767$ g/cm³; JET- $1,768$ g/cm³) wiederholen.



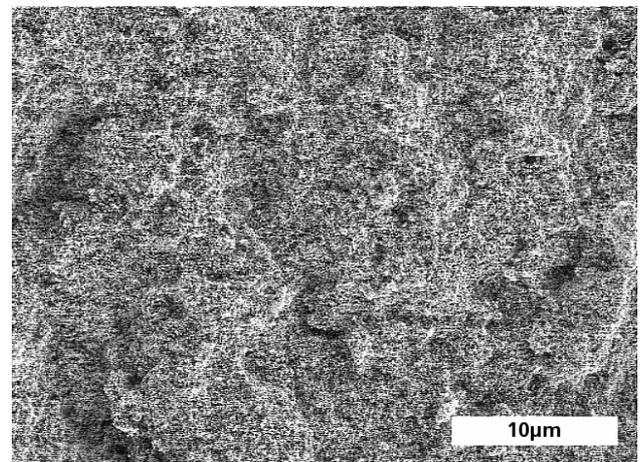
a. 10 MPa Presskraft Sprüh-Gefrier-Granulat B35



b. 10 MPa Presskraft JET-Granulat B35



c. 40 MPa Presskraft Sprüh-Gefrier-Granulat B35



d. 40 MPa Presskraft JET-Granulat B35

Abb. 4.64 REM-Bruchflächenaufnahmen ungesinterter Tabletten (10 und 40 MPa)
a. und c. Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur, b. und d. JET-Granulatstruktur

Beim Vergleich der Druck- und Scherspannungsverteilungen der beiden Chargen liegen die Werte in einem nahezu identischen Bereich, die erwartungsgemäß ungünstig aufgrund der nicht optimierten Additivzugabe einzuschätzen sind. Vom Unterstempel hin zum Oberstempel kann eine Steigerung der gemessenen Spannungen festgestellt werden. Sowohl die hohen Scherspannungen (SGG $47,96$ MPa; JET- $39,07$ MPa) an der am meisten belasteten Stelle des Formkörpers als auch die großen axialen und radialen Druckspannungsunterschiede sind für die sich nach dem Sintern einstellende starke Schwin-

dung verantwortlich. Aufgrund der Spannungsverteilungen ist in den Formkörpern der beiden Chargen mit Dichtegradienten zu rechnen.

Um bei der Betrachtung der Tablettenstruktur die durch end-capping verursachten Störungen ausschließen zu können, wurden die mit 10 und 40 MPa gepressten Bruchflächenqualitäten der Chargen B35 und JET-2 mit dem REM analysiert. Aus Abbildung 4.64 kann entnommen werden, dass die beiden Granulierungstypen identische Tablettenstrukturen aufweisen. Die Gesamtheit aller erhaltenen Ergebnisse zeigt keine durch das Granulationsverfahren verursachten gravierenden Unterschiede im Verdichtungsverhalten und den Formkörpereigenschaften zwischen den beiden untersuchten Granulaten.

4.6.3 Redispergierbarkeitsversuche

Zur vollständigen Vergleichbarkeit der Jet-Priller-Granulate und der Sprüh-Gefrier-Granulate wurden Untersuchungen zur Redispergierbarkeit herangezogen. Von einer vollständigen Redispergierbarkeit kann dann gesprochen werden, wenn beide dispergierten Granulate unter den zur Dispergierung des Ausgangspulvers notwendigen Bedingungen die gleiche Partikelgrößenverteilung erreichen.

Die Analysenproben der beiden Granulatarten wurden mittels Ultraschall redispergiert. Dazu ist eine Dispergiervorschrift für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung für TiO_2 Ausgangspulver und Sprüh-Gefrier-Granulat in Abschnitt 4.2.6 erarbeitet worden. Aufgrund der möglichst gleichmäßigen Vorgehensweise wurden die Dispergierversuche des Jet-Granulats analog mit dem TiO_2 -Sprüh-Gefrier-Granulat B35 mittels der erarbeiteten optimalen Dispergierzeit von 5 min durchgeführt.

Da die Untersuchungen des Einflusses der Granuliengröße auf das Redispergierverhalten nach den Voruntersuchungen am Beispiel eines Aerosil 90 Sprüh-Gefrier-Granulates keine signifikanten Unterschiede zeigten, wurde das Redispergierverhalten in dieser Arbeit trotz der sehr unterschiedlichen Granuliengrößen der zwei Granulate ohne Konfektionisierung untersucht.

Die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungsummen und Partikelverteilungsdichtefunktionen sind in Abbildung 4.65 und 4.66 dargestellt.

Die d_{50} -Werte der Teilchengrößenverteilungen liegen bei $0,171 \mu\text{m}$ bei dem Sprüh-Gefrier-Granulat B35 und bei $0,174 \mu\text{m}$ bei dem Jet-Granulat. Die Unterschiede in den ermittelten Werten sind nicht signifikant. Beim Vergleich der Ergebnisse mit der in Abschnitt 4.2.6 ermittelten Teilchengrößenverteilung des Ausgangspulvers weisen die Kurven einen identischen Verlauf auf. Aufgrund der dargestellten Partikelgrößenverteilung kann sowohl beim Sprüh-Gefrier-Granulat B35 als auch beim Jet-Priller Versuchsgranulat von einer vollständigen Redispergierbarkeit und Vergleichbarkeit gesprochen werden.

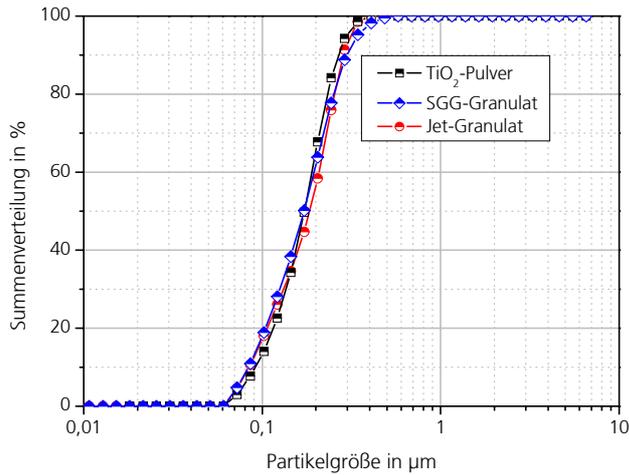


Abb. 4.65 Partikelgrößenverteilungssummen der Sprüh-Gefrier- (B35), JET-1 Granulate und des Ausgangspulvers

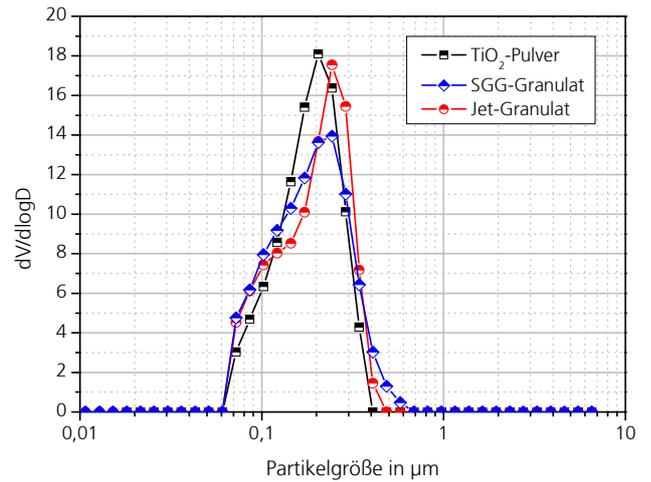


Abb. 4.66 Partikelverteilungsdichtefunktionen der Sprüh-Gefrier- (B35), JET-1 Granulate und des Ausgangspulvers

Aus den Untersuchungen folgt, dass eine Redispergierbarkeit nicht nur im Fall der Dotierung von Verflüssiger (A40), sondern auch bei der zusätzlichen Zugabe von anderen organischen Hilfsmitteln, wie z.B. der Zugabe von 2 % Glycerin bei der Charge B35, möglich ist. Die außer den schwächeren Haftkräften wirkenden zusätzlichen Bindemechanismen, die sich infolge von organischen Makromolekülen, hochviskosen Bindemitteln oder Feststoffbrücken im Granulat befinden, erschweren die Redispergierbarkeit des Sprühgefriergranulates nicht. Damit kann die Aussage einer Redispergierbarkeit nach gleichem Verlauf der Befeuchtungswege bei den Chargen A40 und B35 in Abschnitt 4.2.5 bestätigt werden.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das nanoskalige Titandioxid p25 als Modellpulver mit Hilfe der Sprüh-Gefrier-Granulierung verarbeitet. Als Vergleichgranulate dienten konventionelle Sprühgranulate. Bei der Überführung des Nanopulvers in die Suspensionsform wurde der Einfluss des Feststoffgehaltes zwischen 25 und 40 % sowie der Einfluss der organischen Additive auf die rheologischen Suspensions-eigenschaften untersucht. Für die Herstellung hochfeststoffhaltiger Suspensionen war der Einsatz von Dispergierhilfsmittel erforderlich. Die Kombination mit weiteren Additiven diente zur Einstellung der Granulateigenschaften. Dabei spielte die Dispergierung des Nanopulvers und die Stabilisierung der Suspensionen eine entscheidende Rolle. Für eine agglomeratfreie und versprühbare Suspension waren der Einsatz einer Ultraschallsonotrode und eine intensive Homogenisierung mit Rührorganen notwendig.

Durch die Granulierungsprozesse wurde eine drastische Verbesserung der Fließeigenschaften erzielt sowie eine wesentlich bessere Handhabung des Nanopulvers ermöglicht. Die Staubfreiheit war gesichert. Durch die Variierung des Feststoffgehaltes und der Suspensionszusammensetzung konnte die Schüttdichte des Nanopulvers von $0,09 \text{ g/cm}^3$ auf $0,3-0,45 \text{ g/cm}^3$ bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten sowie auf $0,64-0,76 \text{ g/cm}^3$ bei den Sprühgranulaten verbessert werden. Dementsprechend sind nach Mayerhauser [May_89] alle Sprüh-Gefrier-Granulate mindestens „gut“, „ziemlich gut“, oder „sehr gut“ fließfähig. Die Fließfähigkeit der Sprühgranulate ist als „ziemlich gut“ bis „sehr gut“ einzuordnen.

Die beiden Granulierungsverfahren ergeben prozessbedingt jedoch völlig unterschiedliche Granulatstrukturen. Die Sprüh-Gefrier-Granulierung bietet durch die Kombination einer extrem hohen Einfrier-geschwindigkeit mit anschließender Sublimationstrocknung die Möglichkeit, kugelförmige Vollgranalien mit extrem hohen Granalienporositäten und niedrigen Granalienfestigkeiten zu erzeugen. Als Vergleich dazu besitzen die Sprühgranulate eine kompaktere Hohlkugelform mit deutlich niedrigeren Einzelgranalienporositäten und höheren Einzelgranalienfestigkeiten. Diese Parameter sind in Abhängigkeit der Granaliengröße, des Feststoffgehaltes und der organischen Additive variierbar. Mit der Steigerung der Granaliengröße wurden erhöhte Porositäten und reduzierte Festigkeiten der Granalien festgestellt. Ein höherer Feststoffgehalt der Suspension bei der gleichen Additivzugabe spiegelt sich gleichzeitig in einer niedrigeren Granalienporosität und höheren Granalienfestigkeit wider. Innerhalb eines Feststoffgehaltes waren durch eine Kopplung von guten Gleiteigenschaften mit oder ohne Binderwirkung die mechanischen Einzelgranalieneigenschaften, falls gewünscht, variierbar, womit eine Reduzierung der Reibung, Verbesserung der Verdichtung und der hohen Festigkeit der Formkörper erreicht werden konnten. Für die Granulaterstörung und dadurch für die Sinterkörpereigenschaften verantwortlichere mechanischen Einzelgranalieneigenschaften waren in Form der Steifigkeit der Gra-

nalien sowie der spezifischen Identitätsverlustarbeiten aus der Granalienfestigkeitsmessung charakterisierbar. Für ein defektärmeres Gefüge waren die lockeren Sprüh-Gefrier-Granalien mit niedrigen spezifischen Identitätsverlustarbeiten vorteilhaft. Während des Pressvorgangs konnten sie bereits bei niedrigen Pressdrücken ab 10 MPa vollständig zerstört werden, so dass keine Granulatrelikte im Formteil zurückgeblieben sind. Dies führte zu fehlerfreien Sinterkörperstrukturen und höheren Sinterkörperfestigkeiten. Infolge der hohen Steifigkeit der Sprühgranalien waren bei der Formgebung hohe Pressdrücke erforderlich, um eine vollständige Zerstörung der Hohlkugeln und eine Ausfüllung der Hohlräume mit Bruchstücken zu gewährleisten. Die geringeren Festigkeiten daraus hergestellter Sinterkörper sind die Folge der noch vorliegenden Granulatrelikte.

Für die Berechnung der Druck-Dichte-Kurven von Sprüh-Gefrier-Granulaten erfolgte die Modifizierung des vorliegenden Modells zur Beschreibung der Zusammenhänge bei Sprühgranulaten mit Hilfe der spezifischen Identitätsverlustarbeit.

Die hohen Porositäten und niedrigen Festigkeiten der Sprüh-Gefrier-Granalien ermöglichten eine sehr gute Befeuchtung. Aufgrund der geringeren Einzelgranalienfestigkeit und den guten Befeuchtungseigenschaften waren die Sprüh-Gefrier-Granulate vollständig redispergierbar und erreichten Teilchengrößenverteilungen, die mit denen der dispergierten Ausgangspulver vergleichbar waren. Die Dispergierungszeit betrug dabei etwa die Hälfte der des Ausgangspulvers. Infolge der kompakteren Struktur und niedrigen Porosität der Sprühgranalien war hier jedoch eine längere Dispergierungszeit als beim Ausgangspulver notwendig, um alle Granalien zu redispergieren. Die Redispergierbarkeit der Sprüh-Gefrier-Granalien konnte zusätzlich im Fall der sparsamen Verwendung niedrigviskoser organischer Binder nachgewiesen werden.

Ferner konnte gezeigt werden, dass über das Jet-Priller-Verfahren eine qualitative Maßstabsübertragung der Sprühgefriergranulierung vom Labor in eine Technikums- oder auch großtechnische Anwendung prinzipiell möglich ist. Dabei kann das besondere Eigenschaftsspektrum der Granulate, wie die extrem niedrigen Einzelgranalienfestigkeiten und die hohen Einzelgranalienporositäten und BET-Werte, beibehalten werden. Obwohl die Jet-Granalien infolge des einzigartigen Tropfengenerators eine engere Granulatgrößenverteilung und einen höheren d_{50} -Wert als die Sprüh-Gefrier-Granalien zeigen, weisen die Jet-Granalien die gleiche Granalienstruktur und vergleichbare Fließeigenschaften auf. Nach identischer Dispergierungszeit kann sowohl beim Sprüh-Gefrier-Granulat als auch beim Jet-Priller Versuchsgranulat von einer vollständigen Redispergierbarkeit gesprochen werden. Beim Vergleich der Verdichtungseigenschaften lässt sich ein identisches Verdichtungsverhalten der beiden Granulattypen feststellen.

6. Literaturverzeichnis

- [Adl_99] M. Adler.
Sprüheinbettung von Proteinen in Gerüstbildner: Stabilität und Oberflächenanalyse. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1999)
- [Agn_93] Y. Agniel
Bedeutung der Einzelgranalieneigenschaften zur Defektvermeidung in trockengepressten keramischen Modellpulvern. Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- [Ank_98] R. M. Anklekar, S. A. Borkar, S. Bhattacharjee, C. H. Page, A. K. Chatterjee.
Rheologie of concentrated alumina suspension to improve the milling output in production of high purity alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 133, 41-47, (1998)
- [Anl_01] H. Anlauf.
Mischen und Rühren. Institut für mechanische Verfahrenstechnik u. Mechanik Universität Karlsruhe (TH), WS 2001/2002 (2001)
http://www.ciw.uni-karlsruhe.de/mvm/bib/skripten/misch/M+R_a-n.pdf
- [Ano_02] Anonym.
Nanoceramics-Completely New Dimensions. *Reports. cfi/Ber. DKG 79, No. 10* (2002)
- [Bal_92] P. Balakrishna, K. P. Chakraborty, P. S. A. Narayanan, P. Ramakrishnan.
Cracking, End-Capping and Other Defects in pressed Ceramic Compacts. *Interceram*, Vol. 41, No. 3, (1992)
- [Bal_02] S. Balasubramanian, D. J. Shanefield, D. E. Niesz.
Effect of Externally Applied Plasticizer on Compaction Behavior of Spray-Dried Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, [4], 749-754, (2002)
- [Bar_93] R. Bartusch.
Wege zur Gefügeverbesserung isostatisch gepresster Geschirrkemik. *cfi/Ber.* [3] 326-330 (1993)
- [Bar_98] R. Bartusch.
Granulieren keramischer Massen. *Das Keramiker Jahrbuch 1998*, S. 24-41 (1998)
- [Bar_98/a] M. I. Baraton, L. Merhari
Surface Property Control of Semiconducting Metal Oxide Nanoparticles. *NanoStructured Materials*, Vol. 10, No 5. pp. 699-713 (1998)
- [Bar_00] R. Bartusch
Pressgranulate „nach Maß“ durch Sprühtrocknung. *Keramische Zeitschrift* 52 [9] (2000)
- [Ber_03] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet.
Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. *Journal of the European Ceramic Society* 23, S. 263-271, (2003)

- [Bor_95] D. Bortzmeyer.
Dry pressing of ceramic powders. Ceramic Processing Kapitel 4, 102-142, Chapman & Hall, London, (1995)
- [Bös_96] H. Böse
Anwendungsgerechte Einstellung von Suspensionseigenschaften Werkstoff Woche DGM - Informationsgesellschaft Verlag (1996)
- [Bri_91] B. J. Briscoe, P. D. Evans.
Wall Friction in the Compaction of Agglomerated Ceramic Powders. Powder Technology, 65, 7-20, (1991)
- [Car_96] J. F. Carpenter, B. S. Chang.
Lyophilisation of Protein Pharmaceuticals aus Biotechnology and Biopharmaceutical, Manufacturing, Processing and Preservation (Avis, K. E., Wu, V. L.), Interpharm Press Inc., 199-264, Buffalo Grove (1996)
- [Car_99] L. Carlinger, E. Carlström.
The Influence of the Granule Structure on the Strength of Pressed and Sintered Si_3N_4 , pp. 43-44 in Sixth ECerS Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Extended Abstracts Volume 2, British Ceramic Proceedings No. 60, IOM Communications Ltd (1999)
- [Che_86] H. W. Cheong, G. V. Jeffreys, C. J. Mumford.
A receding interface model for the drying of slurry droplets. A. I. Ch. E. Journal 32 [8] 1334-1346 (1986)
- [Che_94] W. Chen, A. Pechenik, S. Dapkunas, G. J. Piermarin, G. M. Subhas.
Novel equipment for the study of the compaction of fine powders. J. Am. Ceram. Soc., 77 (4): 1005-1010, (1994)
- [Chr_00] Martin Christ.
Bedienungsanleitung der Gefriertrocknungsanlage GAMMA 1-20 mit Anlagesteuerung LMC-2 (2000)
- [Cla_73] N. Claussen, G. Petzow.
Kugelherstellung durch Pressagglomeration. Z.f. Werkstofftechnik/J. of Mat. Tech. 4 [3], 148-156 (1973)
- [Cla_91] U. Clauß, E. Seifert, D. Häßlich, R. Bartusch, W. Schulle.
Erkenntnisse beim isostatischen Pressen von Porzellanflachgeschirr. Keramische Zeitschrift 43, [1] 19-21 und [2] 89-93 (1991)
- [Cle_97] J. L. Cleland, O. L. Johnson, S. Putney, A. J. S. Jones.
Recombinant human growth hormone poly (lactic-co-glycolic acid) microsphere formulation development. Advanced Drug Delivery Reviews 28, 71-84, (1997)
- [Cou_92] Ph. Coupelle, J. Destermes, F. Miglioretti, J. F. Baumard.
Verformung sprühgetrockneter Granalien unter uniaxialer Belastung. Keramische Zeitschrift 44, Nr. 3, (1992)

- [Cos_00] H. R. Costantino, L. Firouzabadian, K. Hogeland, C. Wu, C. Beganski, K. G. Carrasquillo, M. Córdoba, K. Griebenow, S. E. Zale, M. Tracy.
Protein Spray-Freeze Drying. Effect of Automization Conditions on Particle Size and Stability. *Pharmaceutical Research*, Vol. 17, No. 11 (2000)
- [Dee_91] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman.
An Introduction to Rock-Forming Minerals. Wiley&Sons, (New York, USA), 17.ed., (1991)
- [Deg_41] H. Klopfer.
Verfahren zum Verdicken von Flüssigkeiten. DE-PS 870 242 Degussa, (1941)
- [Deg_00] Schriftenreihe Fine Particles. Titanoxid P25, Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen. Nummer 80. Degussa, (2000)
- [Deg_04] Improved air quality and hygiene with photocatalytic surface coating on car interior. Dr. Frank Menzel, Vortrag am 23. Juni 2004, (2004)
- [Die_01] M. Dietz, H.-D. Tietz, T. Hölig.
Ermittlung von Inhomogenitäten in keramischen Grünkörpern mittels Ultraschall und UCI-Verfahren.
Fortschrittberichte der DKG, S. 93-101, (2001)
- [Dit_01] R. Dittrich.
Instantieren nanoskaliger Pulver. Diplomarbeit, Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik Universität Karlsruhe, (2001)
- [Dör_94] H.D. Dörfler.
Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH Weinheim, (1994)
- [Dru_91] R. Drumm, B. Frisch, T. Hör, W. R. Thiele, Mechanische Eigenschaften von Einzelsekundärkörnern und das Axial –Radialdruckverhalten von keramischen Presskörpern. *cfi/Ber.* 68, No. 7/8, 332-337 (1991)
- [Eil_94] B. Eilhaus.
Einfluss der Betriebsparameter auf die Sprühkegelströmung in berandeter Umgebung. Dissertation Universität Bremen (1994)
- [Ews_03] K.G. Ewsuk, J. G. Arguello, D. N. Bencoe, D. T. Ellerby, S. J. Glass, D. H. Zeuch, J. Anderson.
Characterizing Powders for Dry Pressing, Sintering. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 82, No. 5, (2003)
- [Fal_92] J. Falbe, M. Regitz.
Römpf Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 9. Auflage, Stuttgart, (1989-1992)
- [Fis_96] A. Fischer, W. Schule, R. Lucke.
Optimierte Beurteilung von Zn-Ferrit-Granulaten. *DKG* 73, No. 10, 589-593 (1996)
- [Fis_98] A. Fischer, U. Jansen
Erzielung spezieller Eigenschaften von Pressgranulaten durch Coating mit Additiven. *cfi/Ber.* DKG 75 No. 8 (1998)

- [Fis_00] A. Fischer
Verbesserung der Oberfläche von isostatisch gepresstem Porzellangeschirr Keramische Zeitschrift 52 [1] (2000)
- [Foc_95] Focus.
Spezialkeramik tötet Bakterien ab.
Nachrichtenmagazin Focus, 18, 204, (1995)
- [Fra_90] F. Franks.
Freeze drying: From Empiricism to Predictability. Cryo-Letters. 7. Wootton Way. Cambridge CB3 9LX, U.K. (1990)
- [Fra_98] F. Franks.
Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice (Review Article). European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 45, 221-229, (1998)
- [Fri_94] B. Frisch, T. Hör, W. R. Thiele, U. Klemm, D. Sobek, W. Stolle.
Characterization of Ceramic Dry Pressed Bodies-Measurement Techniques and Evaluation. cfi/Ber. DKG 71 No. 1/2, (1994)
- [Gau_00] L. J. Gauckler.
Herstellung von Keramik. Ingenieurkeramik I.-II., ETH-Zürich Vorlesungsverzeichnis (2000)
- [Gla_96] S. J. Glass, C. Newton
A comparison of pressure compaction and diametral compression tests for determining granule strengths. 203-215 in Science Technology and Commercialization of powder synthesis and Shape Forming Processes, Ceramic Transactions, vol. 62. Edited by J. J. Kingsley, C. H. Schilling and J. H. Adair. The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1996)
- [Gou_01] P. Gouma, M. Mills.
Anatas-to Rutile Transformation in Titania Powders.
J. Am. Ceram. Soc., 84, [3], S. 619-622, (2001)
- [Gra_93] B. Grauheer, W. Kollenberg.
Festigkeitsuntersuchungen an Granulaten
Keramische Zeitschrift 45, Nr. 6. (1993)
- [Gra_00] J. Grabis, I. Zalite, U. Reichel.
Vorteile und Besonderheiten plasmatechnisch hergestellter Nanopulver. Cfi/Ber. DKG 77, No.7 (2000)
- [Gre_99] R. Greenwood, K. Kendall.
Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. Journal of the European Ceramic Society 19, 479-488, (1998)
- [Hah_90] H. Hahn, J. Logas, R. S. Averbach.
Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO₂. J. Mater. Res., 5, (3), 609-614, (1990)

- [Hau_93] H. Hausner.
Die Gefriertrocknung in der keramischen Verfahrenstechnik. Fortschrittberichte DKG, 8, S. 107-121 (1993)
- [Hel_97] M. Heldner.
Pharmazeutische Gefriertrocknungsanlagen. Vakuum in Forschung und Praxis, 4, 281-288 (1997)
- [Hen_86] M. Henke, U. Klemm, D. Sobek.
Determination of Specific Parameters in dry Pressing of Ceramic Powders. Journal of Powder & Bulk Solids Technology, [10], 1, 9-14, (1986)
- [Hen_96] H.-J. Henzler, A. Biedermann. Modelluntersuchungen zur Partikelbeanspruchung in Reaktoren. Chem. Ing. Tech. 68, S. 1546-1561, (1996)
- [Hes_99] D. Hesselbarth.
Quellfähige Polymerbinder in Aluminiumoxid-Suspensionen. Dissertation, Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, (1999)
- [Hes_02] R. Hessemann.
Das Zetapotential. Eine Messgröße zur Bestimmung der Stabilität disperser Systeme; Coating Band 35 Heft 8, S. 284-286 (2002)
- [Him_01] G. Himpel, D. Sobek, U. Klem.
Verdichtung keramischer Pulver wachsender Partikelfeinheit zu defektarmen Formkörpern als Voraussetzung für hochfeste Keramik. Keramische Zeitschrift 53 [1] S. 18-23, (2001)
- [Hog_97] S. Hogekamp.
Über eine modifizierte Strahlagglomerationsanlage zur Herstellung schnell dispergierbarer Pulver. Dissertation, Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik Universität Karlsruhe (1997)
- [Hog_99] S. Hogekamp.
Stahlagglomeration-Teil 1: Herstellung redispergierbarer Agglomerate durch Stahlagglomeration. Chemie Ingenieur Technik (71), 1+2199, (1999)
- [Hog_99/a] S. Hogekamp.
Stahlagglomeration-Teil 2: Modellierung der Aufbauagglomeration in einer modifizierten Strahlagglomerationsanlage. Chemie Ingenieur Technik (71), 3199 (1999)
- [Hog_04] S. Hogekamp, M. Pohl.
Methoden zur Beurteilung des Befeuchtungs- und Dispergierverhaltens von Pulvern. Chemie Ingenieur Technik, 76, No. 4 (2004)
- [Hör_94] T. Hör.
Zur Charakterisierung von keramischen Sekundärkornpressmassen. Dissertation, Universität Saarbrücken (1994)
- [Hui_94] W. J. Huisman. Zentrifugalguss von Strukturkeramik. Dissertation der Eidgenössischen technischen Hochschule Zürich (1994)
- [Int_98] www.ruby.chemie.uni-freiburg.de/vorlesung/oxide_2.html

- [Int_00] <http://home.t-online.de/home/mattke/kurs6.htm>
- [Int_00/a] <http://homepages.computerserve.de/ctmattke/kurs2.html>
- [Int_03] http://www.vsc.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/vlu/phasendiagramme_reiner_stoffe.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/kap7_2/kap7_2a.vscml.html
- [Isr_92] J. N. Israelachvile.
Intermolecular and surface forces. 2nd Edition, Academic Press, London, 117, (1992)
- [Ita_00] K. Itatani, K. Iwafune, F. S. Howel, M. Aizawa.
Preparation of various calcium-phosphate powders by ultrasonic spray freeze-drying technique. Materials Research Bulletin 35, 575-585 (2000)
- [Jam_72] P. J. James.
Fundamental aspects of the consolidation of powders. Powder Metallurgy International, Vol. 4, N° 2, p. 82-85, N° 3, p. 145-149, N°4, p. 193-198 (1972)
- [Jan_03] P. A. Janeway.
Nanotechnology. It's More Than Size. Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 82, No. 4., 31-38, (2003)
- [Jea_88] J. H. Jean, D. M. Goy, T. A. Ring.
Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated TiO₂ Powders. Am. Ceram. Soc. Bull., 66, (10), 1517-1520, (1988)
- [Jet_03] <http://www.gmfgouda.com/jet-priller/jet-priller-nl.html>
<http://www.gmfgouda.de/jetpriller2.htm>
- [Jud_75] H. Judat.
Der Einfluss des Rührertyps auf die Teilchengrößenverteilung im System flüssig/flüssig. VDI Berichte 232, S. 363-370, (1975)
- [Kam_96] H. Kamiya, H. Suzuki, D. Kato, G. Jimbo.
Influence of Viscous Deformation at the Contact Point of Primary Particles on Compaction of Alkoxide-Derived Fine SiO₂ Granules under Ultrahigh Isostatic Pressure. Journal of the American Ceramic Society, 79, 9, 2257-2265, (1996)
- [Kam_97] H. Kamiya, M. Naito, T. Hotta, K. Isomura, J. Tsubaki, K. Uematsu.
Powder processing for fabricating Si₃N₄ ceramics. American Ceramic Society Bulletin, Band 76, Heft 10, 79-82, (1997)
- [Ken_88] K. Kendall.
Agglomerate strength. Powder Metallurgy. Vol. 31, No. 1, (1988)
- [Ken_92] K. Kendall, T. P. Weis.
Adhesion of nanoparticles within spray dried agglomerates. J. Phys. D: Appl. Phys., 25: A3 – A8, (1992)
- [Ken_97] T. Kennedy, S. Hampshire, Y. Yaginuma.
A Study of the Compaction Mechanism of Granulated Materials. Journal of the European Ceramic Society, 17, 133-139, (1997)

- [Ker_01] F. Kerbe.
Nanotechnologie auf der DKG-Jahrestagung. cfi/Ber. DKG 78 (2001)
- [Kha_04] O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, V.M.Sokolov, P. Pokholkov Yu.
Ceramic Powder Dry Compaction Under Powerful Ultrasound Action. Key Engineering Materials Vols. 264-268, S. 73-76, (2004)
- [Kim_98] A. I. Kim, M. J. Akers, S. L. Nail.
The physical state of Mannitol after Freeze-Drying: Effects of Mannitol Concentration, Freezing- Rate and a noncrystallizing Cosolute, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 87, No. 8, 931-935, (1998)
- [Kir_99] J. Kirchnerova, D. Klvana.
Synthesis and characterization of perovskite catalysts. Solid State Ionics 123, 307-317, (1999)
- [Kla_99] M. Klare.
Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂. Dissertation der TU-Dortmund (1999)
- [Kle_96] U. Klemm, D. Sobek, B. Schöne.
Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes instrumentierter Presswerkzeuge bei der Entwicklung und Beurteilung von Pressgranulaten. Fortschrittberichte der DKG, 11 (1), S. 103-113 (1996)
- [Kle_01] G. Klein.
Rheologische Bewertung und Beurteilung keramischer Suspensionen.
Teil II. Keramische Zeitschrift 53 [8] (2001)
- [Kle_02] U. Klemm, D. Sobek, B. Schöne, S. Vieth, D. Linke.
Instrumentierte Pressverdichtung und Formkörpereigenschaften. Technische keramische Werkstoffe, Kapitel 3.4.3.4, November (2002)
- [Klo_01] P. Klobes, B. Röhl-Kuhn, K. Meyer, J.J. Lannutti, D. Minor.
Grünkörpercharakterisierung mittels Quecksilberporosimetrie: Aussagemöglichkeiten, Grenzen, Perspektiven
Fortschrittsberichte der DKG, S. 102-112, 28.-29. Mai (2001)
- [Koc_97] H. Koch, Prof. Dr. D. Knorr.
Nur kleine Eiskristalle. Mit Druckwechsel schonend gefrieren. Lebensmitteltechnik 4, pp. 37-41 (1997)
- [Kra_99] M. Kramer.
Innovatives Einfrierverfahren zur Minimierung der Prozesszeit von Gefriertrocknungszyklen. Dissertation, Universität Stuttgart (1999)
- [Kru_02] M. Krupp, H. Scheitenberger.
Status und Perspektive der Nanotechnologie im Bereich Oberflächen-Integration neuer Technologien in bestehende Produktionsprozesse. Keramische Zeitschrift 54 [12] (2002)

- [Kun_82] H. Kuno, J. Okada.
The compaction process and the deformability of granules. *Powder Technologie* 18, 73-79 (1982)
- [Lab_95] S. Labisch.
Untersuchung des Kaltpressens pulverförmiger Stoffe mit Hilfe der Methode der Enden Elemente unter besonderer Berücksichtigung der Trockenpressung von Sekundärkornmassen. Dissertation der Universität des Saarlandes (1995)
- [Lei_03] G. Leitner, U. Gerlach, H. Friedrich, M. Nebelung, P. Obenaus
Anwendungsorientierte Charakterisierung für pulvertechnologische Werkstoffe und Verfahren, *cfi/Ber. DKG* 80 No. 4. (2003)
- [Lev_64] E. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie
Phase Diagrams for Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Inc.* (1964)
- [Lia_96] A. I. Liapis, M. J. Pikal, R. Bruttini.
Research and Development needs and opportunities in Freeze Drying. *Drying Technology*, 14(6), 1265-1300 (1996)
- [Luc_88] R. Lucke, W. Schulle, R. Reiner.
Beeinflussung der Pressgranulateigenschaften durch verschiedene durch verschiedene Sprühtrocknungsbedingungen. *Silikattechnik* 39, 4, 122-123, (1988)
- [Luc_89] R. Lucke.
Einfluss der am Einzelkorn einer keramischen Pressmasse bestimmten Parameter auf die Eigenschaften von Presslingen. Dissertation, TU Freiberg, (1989)
- [Luc_00] Lucarelli, L., Nadtochenko, V. und Kiwi, J.
Environmental Photochemistry of Surfaces: Adsorption Studies and Quantitative FTIR Spectroscopy During Photo-catalyzed Degradation of Azo-dye Orange II on TiO₂ surfaces. *Langmuir* (16), 1102-1108, (2000)
- [Luk_78] S.J. Lukasiewicz, J.S. Reed
Character and compaction response of spray dried agglomerates. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57:798-801, (1978)
- [Luk_89] S. J. Lukasiewicz.
Spray-Drying ceramic powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, [4] 617-624 (1989)
- [Maa_99] Y. F. Maa, P. A. Nguyen, T. Sweeney, S. J. Shire, C. C. Hsu
Protein Inhalation Powders: Spray Drying vs Spray Freeze Drying. *Pharm. Res.* 16 (2) 249-254 (1999)
- [Maa_01] Y. F. Maa, P. A. Nguyen.
Method of spray Freeze Drying proteins for pharmaceutical administration. *US* 6.284.282 B1
- [Mac_75] A. P. MacKenzie.
Collaps during freeze-drying-qualitative and quantitative aspects in: *Freeze Drying and Advanced Food Technology*, ed. by S. A. Goldblith. L. Rey, W. W. Rothmayr, Academic Press London, 227-307, (1975)

- [Mac_76] A. P. MacKenzie.
Principles of Freeze-Drying, Transplantation Proceedings, Vol. 8, No. 2, Suppl. 1, 181-188, (1976)
- [Mat_90] R.L.K. Matsumoto.
Analysis of Power Compaction Using a Compaction Rate Diagram. J. American Ceramic Society, 73, [2], 465-468, (1990)
- [May_89] D. Mayerhauser.
Der Hosokawa-Pulvertester. Alpine AG, Nr. 57 (1989)
- [Maz_93] J. Mazanek, U. v. Gizycki, Z. Khwaja
Steuerung der Eigenschaften von Sprühgranulaten durch organische Additive DKG 70 No. 6 (1993)
- [Mey_03] www.neumaterialen.de
- [Moo_95] Y. T. Moon, D. K. Kim, C. H. Kim.
Preparation of Monodisperse ZrO₂ by the Microwave Heating of Zirconyl Chloride Solutions. J. Am. Ceram. Soc., 78, (4), 1103-1106, (1995)
- [Mor_91] T. Moritz.
Granulierung unter Einfluss der Gefriertrocknung. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, (1991)
- [Mor_94] P. R. Mort, R. Sabia, D. E. Niesz, R. E. Riman.
Automated generation and analysis of powder compaction diagrams. Powder Technology 79, 111, (1994)
- [Mor_95] T. Moritz.
Sprühgefriergranulierung von Siliziumnitridpulvern aus nichtwässrigen Suspensionen. Dissertation Freiberg (1995)
- [Mor_01] T. Moritz, T. Reetz, K. Deller, A. Gutsch, M. Krämer, M. Günther.
Redispergierbares Granulat, Europäische Patentanmeldung EP 1 136 119, Veröffentlichungstag 26.09.2001
- [Mor_02] T. Moritz, A. Nagy.
Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing. Journal of Nanoparticle Research 4: 439-448, (2002)
- [Mor_02/a] T. Moritz, A. Nagy, R. Schumann.
Production of very soft and redispersible granules by spray freezing. 8th ICCPS in Hamburg, Vortrag, 2.-5. 09.2002
- [Mor_02/b] T. Moritz, A. Nagy.
Sprühgefriergranulierung von nanoskaligen Pulvern. Fortschrittberichte der DKG, Band 17, Heft 1 (2002)
- [Mor_03] T. Moritz, R. Lenk, K. Schindler.
Highly porous ceramic wash coats for applications in micro reaction technology. VDI-Bericht, Band 1803, 165-168, (2003)

- [Mor_04] T. Moritz, A. Nagy.
Sprühgefriergranulierung von nanoskaligen keramischen Pulvern. Keramische Werkstoffe, Kapitel 3.3.3.4, 1-26, (2004)
- [Mor_04/a] T. Moritz, A. Nagy, R. Lenk.
Sprühgefriergranulate mit verbesserter Homogenität der Eigenschaftsverteilung und Verfahren zu deren Herstellung. Offenlegungsschrift DE 103 20 609 A1
- [Mül_86] A. Müller-Zell, T. Reiner.
Verfahren zum Herstellen von Gemischen aus pulverförmigen keramischen Rohstoffen. EP 0 191 125
- [Mül_96] R.H. Müller.
Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. -Einführung in die Theorie. Praktische Messdurchführung. Dateninterpretation.-; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1996)
- [Mül_02] E. Müller.
Gasphasensynthesen von nanoskaligen Teilchen. Fortschrittberichte der DKG, Band 17, Heft 1, (2002)
- [Mum_91] M. Mumenthaler, H. Leuenberger.
Atmospheric spray-freeze drying: a suitable alternative in freeze-drying technology. International Journal of Pharmaceutics 72, 97-100 (1991)
- [Nai_93] S. L. Nail, L. A. Gatlin.
Freeze Drying: Principles and Practices aus Pharmaceutical Dosage Forms, Volume 2 (Avis, K. E.; Liebermann, H. A.; Lachmann, L.), Marcel Dekker, Inc. 163-233, New York (1993)
- [Nag_04] A. Nagy.
Einrichtung zur Verhinderung der Kontamination bei der Gefriertrocknung. Deutsches Gebrauchsmuster 20 2004 005 145.1
- [Nik_01] N. Nikolic, L. Mancic, Z. Marinkovic, O. Milosevic, M. M. Ristic.
Preparation of fine oxide ceramic powders by freeze drying. Ann. Chim. Sci. Mat, 26, (5), 35-41, (2001)
- [Nyb_91] B. Nyberg, E. Carlström, R. Carlsson.
Granulation of Ceramic Powders for Pressing by Spray-Freezing and Freeze-Drying. Proceeding of the European Ceramic Society Second Conference. Augsburg (1991)
- [Nyb_93] B. Nyberg, E. Carlström, R. Carström.
Granulation of Ceramic Powders for Processing by Spray- Freezing and Freeze-Drying, pp. 447-451 in Euro-Ceramics II. Vol. 1 Basic Science and Processing of Ceramics, ed. By G. Ziegler and H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft (1993)
- [Nyb_94] B. Nyberg, E. Carlström, R. Carström.
Freeze Granulation of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide. Pp. 107-113 in Ceramic Transactions, Vol. 42 Silicon-Based Structural Ceramics, ed. by B.W. Sheldon and S.C. Danforth, American Ceramic Society (1994)

- [Oet_97] G. W. Oetjen.
Gefriertrocknen. ISBN 3-527-28821-X, (1997)
- [Oet_99] G. W. Oetjen.
Kälte und Vakuum richtig dosiert. Gefriertrocknen-Stand der Technik. Pharma+Food, Band 2, Heft 5, S. 34-36, 39 (1999)
- [Ogi_89] T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato, N. Mizutani.
Continous Processing of Monodispersed Titania Powders. J. Am. Ceram. Soc., 72, (9), 1598-1601, (1989)
- [Pik_94] M. Pikal.
Freeze-Drying of Proteins. Process, Formulation, and Stability. American Chemical Society, (1994)
- [Pit_05] C. Pithan, D. Henning, R. Waser.
Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC. Int. J. Appl. Ceram. Techn. 2, [1], S. 1-14 (2005)
- [Poh_03] M. Pohl.
Untersuchungen zum Dispergierverhalten nanoskaliger Pulver. Chemie Ingenieur Technik (75), 8, S. 1111-1112, (2003)
- [Rab_97] T. Rabe, U. Mücke, K. w. Harbich, J. Goebbels.
Alternative Verfahren zum Nachweis von Porositätsunterschieden. cfi/Ber. DKG 74, No.1 (1997)
- [Rat_01] C. Ratti.
Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. Journal of Food Engineering 49, 311-319, (2001)
- [Ree_88] J. S. Reed.
Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley New York (1988)
- [Ree_92] T. Reetz, T. Moritz.
Sinterfähiges keramisches Sprühgranulat und Verfahren zu dessen Herstellung. Patentanmeldung DE 41 18 752, (1992)
- [Ree_95] J. S. Reed.
Principles of Ceramic Processing. 2nd. Ed., S. 425-33. Wiley, New York, (1995)
- [Ree_96] A. Reetz.
Automatisierte Einzelgranalienprüfung. Fortschrittberichte der DKG, Band 11, Heft 1 (1996)
- [Reh_03] H. Reh.
Nanokeramik-völlig neue Dimensionen. Das Keramiker-Jahrbuch. (2003)
- [Rie_96] G. Riedel, J. Schubert
Einfluss des Binders auf die Granulat-, Grün-, und Sinterkörpereigenschaften von trockengepresstem Siliziumnitrid (Teil 1 und Teil 2), Keramische Zeitschrift 48, [4]-[5], (1996)

- [Rie_96/a] G. Riedel.
Acrylate als Binder für trockengepresste Si₃N₄-Strukturkeramik. *Keramische Zeitschrift* 48, [3], (1996)
- [Ritt_02] M. N. Rittner.
Market Analysis of Nanostructured Materials. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 81, No. 3 (2002)
- [Roc_99] M. C. Roco.
Nanoparticles and Nanotechnology Research. *J. of Nanoparticle Research* 1, pp. 1-6 (1999)
- [Ród_02] R. P Ayala.
Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation, Technische Universität Berlin (2002)
- [Roo_91] A. Roosen.
Organische Additive in der keramischen Fertigung. *cfi/Ber. DKG* 68, No.10/11, S. 519-527, (1991)
- [Rot_00] C. Roth.
Ein Mikro-Waageverfahren zur kontinuierlichen Bestimmung der Sublimationsgeschwindigkeit während der Gefriertrocknung. Universität Erlangen (2000)
- [Rud_88] D. Rudolph, T. Reetz.
Herstellung feindisperser anorganischer Materialien durch Gefriertrocknung. *Chem. Techn.* 40, Heft 10 (1988)
- [Rum_62] H. Rumpf.
p. 379 in *Proceedings of the International Symposium on Agglomeration*, Edited by W. A. Knepper, Interscience, London, U.K. (1962)
- [Run_03] K. Rundgren, O. Lyckfeldt, M. Sjöstedt.
Improving Powders with Freeze Granulation. *Ceramic Industry* 4 (2003)
- [Sad_98] H. Sadikoglu, A. J. Liapis, O. K. Crosser.
Optimal control of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze drying in trays. *Drying Technology*, 16 (3-5), 399-431, (1998)
- [Sai_04] M. Saito, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu.
Influence of Granules Properties on the Pressing. *Key Engineering Materials* Vols. 264-268, S. 289-292, 2004
- [Sch_78] H. Schubert.
Optimierung der Größe und Porosität von Instantagglomeraten in Bezug auf eine schnelle Durchfeuchtung. *Verfahrenstechnik*, Band 12, Nr. 5. S. 296-301 (1978)
- [Sch_82] H. Schubert.
Kapillarität in porösen Feststoffsystemen. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1982)

- [Sch_82/a] P. Schulz, E. Pfaff, C. Zografafou.
Der Einfluss des Bindergehaltes auf Bildung und Eigenschaften von Sprühgranulat. Keramische Zeitschrift 34. Jahrgang Nr. 10 (1982)
- [Sch_90] H. Schubert.
Instantieren pulverförmiger Lebensmittel. Chem. Ing. Tech. 2 11, S. 892-906 (1990)
- [Sch_90/a] H. Schubert, E. Heidenreich, F. Liepe, Th. Neeße.
Mechanische Verfahrenstechnik, -3, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [Sch_90/b] W. Schule.
Trockenpressen. Keramische Zeitschrift, 42, [1] (1990)
- [Sch_95] G. Schramm.
Einführung in die Rheologie und Rheometrie. Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe (1995)
- [Sch_95/a] W. Schulle.
Beurteilung der Festigkeit von Einzelgranalien und Auswirkungen auf das Pressverhalten von Granulaten. Keramische Zeitschrift 47, [7] (1995)
- [Sch_96] H. Schubert.
Grundlagen des Instantisierens und Dispergierens von Pulvern. Fortschrittsberichte der DKG, Band 11 Heft 1, S. 55-74 (1996)
- [Sch_96/a] J. Schubert.
Kritische Betrachtung der Einzelgranalienprüfung als Bestandteil einer komplexen Granulatcharakterisierung. Fortschrittberichte der DKG 11, (1), S. 127-135 (1996)
- [Sch_96/b] W. Schulle.
Anforderungen und prüftechnische Beurteilung von keramischen Pressgranulaten. Fortschrittberichte der DKG, Band 11, Heft 1 (1996)
- [Sch_98] J. Schubert
Der Einfluss von Struktur und Verarbeitungseigenschaften keramischer Granulate auf die Werkstoffqualität Dissertation TU Dresden (1998)
- [Sch_99] K. Schulze.
Untersuchungen zur Befeuchtung einzelner Agglomerate. Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik Universität Karlsruhe (1999)
- [Sch_02] E. Schüller, R. Vaßen, D. Stöver.
Herstellung von Suspensionen aus nanoskaligen Pulver. Fortschrittberichte der DKG, Band 17, Heft 1 (2002)
- [Sch_04] H. Schmidt, K.P.Schmitt, T. Tabellion, R. Drumm.
Potential of Ceramic Nanoparticles. Ceramic World-New Ceramic Spheres. S. 47-56, cfi-Yearbook (2004)
- [Sha_65] R. D. Shannon, J. A. Pask.
Kinetics of the Anatas-Rutile Transformation. Am. Ceram. Soc. 48 (8), 391-398, (1965)

- [Shi_99] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hota, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu.
Effect of Seasons on Density, Strength of Alumina. The American Ceramic Society Bulletin, February, (1999)
- [Sim_67] P. Y. Simons, F. Dachille.
The Structure of TiO₂-II, a High-Pressure Phase of TiO₂. Acta Cryst. A, 23, 334-336, (1967)
- [Sme_98] G. P. Smeastad, M. Grätzel.
Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter. Journal of Chemical Education, Vol. 75, No.6, (1998)
- [Smi_86] D. M. Smith.
Titanium Products. Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 744-745, (1986)
- [Sob_01] D. Sobek, G. Himpel, U. Klemm, T. Rabe.
Methode zur Bestimmung der 3D-Dichteverteilung in Presskörpern. Keramische Zeitschrift 53 [3], S.198-201, (2001)
- [Sob_02] D. Sobek, G. Himpel.
Besonderheiten des Trockenpressens von Feinstteilchen. Fortschrittberichte der DKG, Band 17, Heft 1, (2002)
- [Sof_00] S. W. Sofie.
Ceramic shape forming by freeze drying of aqueous and non-aqueous slurries. Ceramic Transactions 108, 235-243
- [Sol_95] U. Soltesz, G. Bernauer, R. Schäfer.
Spaltzugsversuch-Eignung zur Zugfestigkeits-Ermittlung sprödbrechender Materialien. cfi/Ber. DKG, 72 (9) 553-555 (1995)
- [Son_02] C. Sonner. Protein Loaded Powders Produced by Spray Freeze Drying. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2002)
- [Spu_98] O. Spuhl.
Untersuchungen zum Einfluss der Rührergeometrie auf die Tropfengrößenverteilung in gerührten Flüssig/Flüssig System. Studienarbeit, TU Berlin, (1998)
- [Sto_92] W. Stolle.
Druckfestigkeitsbestimmungen von einzelnen Granalien. cfi/Ber. DKG 69 No.9 (1992)
- [Tak_96] H. Takahashi, N. Shinohara, K. Uematsu, T. Junichiro.
Influence of granule character and compaction on the mechanical properties of sintered silicon nitride. J. Am. Ceram. Soc., 79 (4), 843-848 (1996)
- [Tho_81] R. A. Thompson.
Mechanics of Powder Pressing Analysis of End-Capping in Pressed Green Powders. Ceramic Society Bulletin, Vol. 60, No. 2 (1981)
- [Uch_02] N. Uchida, T. Hiranami, S. Tanaka, K. Uematsu.
Spray-Freeze-Dried Granules for Ceramics Fabrication. American Ceramic Society Bulletin, Vol. 81, No. 2 (2002)

- [Ver_02] D. Verkoeyen, G. M. H. Meesters, P. H. W. Vercoulen, B. Scarlett.
Determining granule strength as a function of moisture content. Powder Technology 124, 195-200 (2002)
- [Wal_99] W. J. Walker, Jr., J. S. Reed.
Influence of Granule Character on Strength and Weibull Modulus of Sintered Alumina. J. Am. Ceram. Soc., 82, [1], S. 50-56, (1999)
- [Wal_99/a] W. J. Walker, Jr., J. S. Reed.
Granule Fracture During Dry Pressing. The American Ceramic Society Bulletin, [6], (1999)
- [Wal_01] W. J. Walker, Jr.
Granule related strength-limiting defects in dry compacted alumina. 121-132 in Fractography of Glass and Ceramics IV, Ceramic Transactions, vol. 122. Edited by J.R. Varner and G. D. Quinn. The American Ceramic Society, Inc., Westerville OH (2001)
- [Whi_95] D. W. Whitman, D. I. Cumbers, X. K. Wu.
Humidity Sensitivity of Dry-Press-Binders. American Ceramic Society Bulletin, 74, 8, 76, (1995)
- [Win_85] R. Winkler, M. Henke.
Bestimmung der Druckfestigkeit von keramischen Granulaten für die Charakterisierung ihres Verdichtungsverhaltens. Silikattechnik 36, Heft 5 (1985)
- [Witt_96] R. Wittmann.
Hydrothermalsynthese und Sinterverhalten von Titandioxidpulvern. Einfluss der Prozessparameter auf die Pulvereigenschaften. Fortschrittberichte VDI, Reihe 5, Nr. 455. Düsseldorf: VDI Verlag (1996)
- [Woll_99] M. Wollny, H. Schubert. Eine neue Methode zur Bestimmung des zeitlichen Benetzungsverhaltens von Partikelschüttungen. DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden, Kurzfassung Band II. S. 369-371 (1999)
- [Yok_01] T. Yokota, Y. Takahata, T. Katsuyama, Y. Matsuda.
A new technique for preparing ceramics for catalyst support exhibiting high porosity and high heat resistance. Catalysis Today 69 11-15 (2001)
- [Yu_04] Z. Yu, A. S. Garcia, K. P. Johnston, R. O. Williams.
Spray freezing into liquid nitrogen for highly stable protein nanostructured microparticles. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 58, 3, 529-537, (2004)
- [Zip_97] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H. D. Wiemhöfer.
Improved preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me=Sr, Ca) and analysis of oxide ion conductivity with ion conducting microcontacts. Solid State Ionics 101-103, 1015-1023, (1997)
- [Zhe_88] J. Zheng, J. S. Reed.
Particle and granule parameters affecting compaction efficiency in dry pressing. J. Am. Ceram. Soc., 71 (11): 456-458 (1988)
- [Zsh_01] Zschimmer&Schwarz. Hilfsmittel für die Hochleistungskeramik (2001)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1 Modifikationen von TiO₂ a. Rutil, b. Anatas [Kla_99].....12

Abb. 2.2 Phasendiagramm des binären Systems Ti-TiO₂ [Lev_64].....12

Abb. 2.3 Schematische Darstellung zum Kollisionsverhalten von Partikeln [Int_00].....17

Abb. 2.4 Propellerrührer als Axialrührer [Sch_04].....19

Abb. 2.5 Scheibenrührer als Radialrührer [Sch_04].....19

Abb. 2.6 Physikalische Einflussgrößen der Gefriertrocknung [Fra_90].....22

Abb. 2.7 Phasendiagramm von Eis [Int_98].....23

Abb. 2.8 Eiskristallwachstum mit zunehmender Unterkühlung [Oet_97].....23

Abb. 2.9 Phasendiagramm des Wassers [Int_03].....25

Abb. 2.10 Theoretische Berechnung der Trockenzeit für die Haupttrocknung bei granuliertem Produkt [Oet_97].....28

Abb. 2.11 Schematischer Aufbau des Sprüh-Gefrier-Granulierungsprozesses.....30

Abb. 2.12 a. schematische Darstellung des Jet-Priller Prozesses [Jet_03].....31

Abb. 2.12 b. Closed-Loop-Verfahren [Jet_03].....31

Abb. 2.13 Gestaltsänderung des Granulats beim Pressvorgang a. Packung der Granulate; b. Deformation der Granulate; c. Gleitvorgänge innerhalb der Granulate, d. Verlauf der Druck-Dichte Kurve beim Pressen [Ree_88, Ree_95].....42

Abb. 2.14 Schematisch Darstellung des instrumentierten Presswerkzeugs.....46

Abb. 2.15 Pressarbeiten nach Klemm [Kle_96].....48

Abb. 3.1 schematische Darstellung des Prozessablaufes.....49

Abb. 3.2 transmissions-elektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahme von TiO₂ p 25 [Deg_04].....51

Abb. 3.3 Zetapotentialverlauf der TiO₂ p25 Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert.....52

Abb. 3.4 Korngrößenverteilung einer TiO₂ p25 Suspension.....52

Abb. 3.5 Messprinzip Rotationsviskosimeter [Int_00/a].....54

Abb. 3.6 Leistungscharakteristiken in der Viskosität für verschiedene Rührer bei 25% Feststoffgehalt der Suspension.....55
a. Zahnrührer; b. Scheibenrührer, c. Trapezrührer, d. Intermigrührer

Abb. 3.7 Aufbau des Granulatfestigkeits-Prüfgerätes.....62

Abb. 3.8 Standard F-s Diagrammtypen [Win_85].....64

Abb. 3.9 GFP-Messkurve eines Sprüh-Gefrier-Granulates mit charakteristischen Punkten.....65

Abb. 3.10 Schematische Darstellung der Porositätsmessung durch Bildanalyse [Hog_97].....68

Abb. 3.11 Schematische Darstellung der Bestimmung der Befeuchtungskinetik [Woll_99].....70

Abb. 3.12	a. Dispergierbarkeit des Ausgangspulvers und b. die Redispergierbarkeit der Granalien.....	71
Abb. 3.13	Messprinzip der Quecksilberporosimetrie.....	74
Abb. 3.14	Schematische Darstellung des Spaltzugfestigkeitsversuches.....	75
Abb. 4.1	Einfluss der Feststoffgehalte auf die Viskosität (Aufwärtskurven).....	78
Abb. 4.2	Einfluss der organischen Zusätze auf die Viskosität (Aufwärtskurven).....	78
Abb. 4.3	Thixotropieerscheinungen der Versätze im 3 Abschnitt des Viskositätsprogramms....	79
Abb. 4.4	Reopexieerscheinungen der Versätze im 3 Abschnitt des Viskositätsprogramms.....	79
Abb. 4.5	REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat mit 25 % Feststoffgehalt ohne Organik (Vorversuch).....	83
Abb. 4.6	REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat A40 mit 40 % Feststoffgehalt und mit Dispergierhilfsmittel ohne Binder.....	83
Abb. 4.7	REM-Aufnahme von Sprüh-Gefrier-Granulat C40d mit 40 % Feststoffgehalt und mit Binder.....	84
Abb. 4.8	REM-Aufnahme von Sprühgranulat A40 mit 40% Feststoffgehalt und mit Dispergierhilfsmittel ohne Binder.....	84
Abb. 4.9	Lichtmikroskopische Aufnahme von der Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur (A40).....	84
Abb. 4.10	Lichtmikroskopische Aufnahme von der Sprühgranulatstruktur (A40).....	84
Abb. 4.11	Einfluss des Feststoffgehaltes und der Granaliengröße auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	85
Abb. 4.12	Einfluss des Feststoffgehaltes und der Granaliengröße auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprühgranulaten.....	85
Abb. 4.13	Einfluss des Additivgehaltes auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	87
Abb. 4.14	Einfluss des Additivgehaltes auf die Einzelgranalienporosität bei den Sprühgranulaten.....	87
Abb. 4.15	Instationäre Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes im Vergleich zum ungranulierten Ausgangspulver.....	88
Abb. 4.16	Instationäre Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten in Abhängigkeit des Additivgehaltes.....	88
Abb. 4.17	Vergleich der instationären Befeuchtung von Sprüh-Gefrier-Granulaten und Sprühgranulaten.....	89
Abb. 4.18	Modellvorstellung des Benetzungsverlaufs a. Sprüh-Gefrier-Granulat; b. Sprühgranulat.....	90

Abb. 4.19	Zetapotential von TiO ₂ Ausgangspulver und A40 Sprüh- und Sprüh-Gefrier-Granulat in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	91
Abb. 4.20	Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des TiO ₂ Ausgangspulvers nach unterschiedlichen Dispergierzeiten.....	92
Abb. 4.21	Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des Sprüh-Gefrier-Granulates A40 nach unterschiedlichen Dispergierzeiten.....	92
Abb. 4.22	Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion des Sprühgranulates A40 nach unterschiedlichen Dispergierzeiten.....	93
Abb. 4.23	Teilchengrößenverteilungsdichtefunktion der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate A40 mit dem Ausgangspulver.....	93
Abb. 4.24	Vergleich der Viskositäten der redispergierten Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate B25 und des dispergierten Ausgangspulvers nach der Rezeptur von B25.....	94
Abb. 4.25	Vergleich der Viskositäten der redispergierten Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate B30 und des dispergierten Ausgangspulvers nach der Rezeptur von B30 nach 10 min US-Dispergierzeit.....	94
Abb. 4.26	Kraft-Weg-Kurven der Einzelgranalienprüfung für die sprühgefriergranulierten Chargen C40c und D40f.....	95
Abb. 4.27	Kraft-Weg-Kurven der Einzelgranalienprüfung für die sprühgetrockneten Chargen C40c und D40f.....	95
Abb. 4.28	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	97
Abb. 4.29	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprühgranulaten.....	97
Abb. 4.30	Einfluss des Additivgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	98
Abb. 4.31	Einfluss des Additivgehaltes auf die Steifigkeit bei Sprühgranulaten.....	98
Abb. 4.32	Einfluss der Einzelgranalienfestigkeit auf die Presslingsdichte bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten im Bereich 160-200 µm.....	100
Abb. 4.33	Einfluss der Einzelgranalienfestigkeit auf die Presslingsdichte bei den Sprühgranulaten im Bereich 160-200 µm.....	100
Abb. 4.34	Einfluss der Einzelgranaliendichte auf die Pressdichte bei den Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	100
Abb. 4.35	Einfluss der Einzelgranaliendichte auf die Pressdichte bei den Sprühgranulaten.....	100
Abb. 4.36	Einfluss der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften auf die Pressdichte bei Sprüh-Gefrier-Granulaten.....	101
Abb. 4.37	Einfluss der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften auf die Pressdichte bei Sprühgranulaten.....	101
Abb. 4.38	Druck-Dichte Verläufe der untersuchten Granulate.....	103

Abb. 4.39	Abhängigkeiten der Wandreibungskoeffizienten vom Pressdruck und vom Granulierungsverfahren.....	104
Abb. 4.40	Abhängigkeiten der Pulverreibungskoeffizienten vom Pressdruck und vom Granulierungsverfahren.....	104
Abb. 4.41	Oberstempelkraft-Stempelweg Verläufe sowie Anteile der Gesamtverdichtungsenergie durch unterschiedliche Art und Mengen von Additivsystemen der Granalien.....	106
	a. Oberstempelkraft-Stempelweg; b. C40a; c. C40b; d. C40c; e. D40f sprühgefriergranuliert; f. D40f sprühgetrocknet	
Abb. 4.42	Abhängigkeit der Porenverteilungsdichtefunktion der aus Sprüh-Gefrier-Granulat C40c links sowie D40f rechst hergestellten Proben in Abhängigkeit des angewendeten Pressdrucks.....	110
Abb. 4.43	Abhängigkeit der Porenverteilungsdichtefunktionen der aus Sprühgranulat C40c links sowie D40f rechst hergestellten Proben in Abhängigkeit des angewendeten Pressdrucks.....	111
Abb. 4.44	Zusammenhang zwischen mittlerer Porengröße und Ausheizdichte bei Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulat.....	113
Abb. 4.45	Zusammenhang zwischen der Porengröße und der mechanischen Einzelgranalien-Eigenschaften der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate im Bereich 160-200 μm	113
Abb. 4.46	Gegenüberstellung der Spaltzugfestigkeiten der Formkörper aus den Sprüh-Gefrier-Granulaten vor und nach dem Ausbrennen der organischen Hilfsstoffe bei 40 MPa Presskraft.....	115
Abb. 4.47	Gegenüberstellung der Spaltzugfestigkeiten der Formkörper aus den Sprühgranulaten vor und nach dem Ausbrennen der organischen Hilfsstoffe bei 40 MPa Presskraft.....	115
Abb. 4.48	REM-Aufnahmen von den Grünkörperbruchflächen bei 10 und 40 MPa Presskraft..	116
Abb. 4.49	Identitätsverlustarbeit der Sprüh-Gefrier-Granulate der Chargen B35, C40a, C40b, C40c.....	118
Abb. 4.50	Vergleich der Identitätsverlustarbeit der Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulate von der Charge D40f	118
Abb. 4.51	Verlauf und Näherung der Unterstempelkraft über der Unterstempelarbeit bei den Sprüh-Gefrier- und Sprühgranulaten.....	119
Abb. 4.52	Näherung des K_1 Faktors von allen gemessenen Sprüh-Gefrier-Granulatchargen.....	119
Abb. 4.53	Annäherung der Kraft-Weg-Kurve des Granulates C40c durch das modifizierte Schubert-Modell.....	120

Abb. 4.54	Annäherung der Verdichtungskurve des Granulates C40c durch das modifizierte Schubert-Modell.....	120
Abb. 4.55	Auswahl von Sinterparameter in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur und Atmosphäre.....	121
Abb. 4.56	Schwindungsverhalten von Sprüh-Gefrier-Granulatproben unter Luft in Abhängigkeit der Pressdrücke.....	121
Abb. 4.57	Auswirkungen der Grünkörper-Porenstruktur auf den Sinterkörper bei allen Proben aus Sprüh-Gefrier-Granulat und Sprühgranulat bei 10, 40, 50 und 100 MPa Presskraft.....	124
Abb. 4.58	Einfluss der Einzelgranalienfestigkeiten auf die Granulatverdichtung bei 40 MPa a. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus weichem Sprühgefriergranulat B25 b. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus weichem Sprühgranulat B25 c. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus hartem Sprühgefriergranulat D40f d. Anschliffaufnahmen von Gefügen aus hartem Sprühgranulat D40f	125
Abb. 4.59	REM Aufnahme und Anschliffpräparation von Sprüh-Gefrier-Granulat B35.....	127
Abb. 4.60	REM Aufnahme und Anschliffpräparation von JET-4 Granulat.....	127
Abb. 4.61	Vergleich der Einzelgranalienporosität bei den Sprüh-Gefrier- und JET-3 Granulaten.....	128
Abb. 4.62	Vergleich des instationären Befeuchtungsverhaltens bei den Sprüh-Gefrier- und JET-3 Granulaten.....	128
Abb. 4.63	Dynamisch aufgezeichnete Druck-Dichte-Verläufe der Sprüh-Gefrier- (B35) und JET-2 Granulate.....	130
Abb. 4.64	REM-Bruchflächenaufnahmen ungesinterter Tabletten (10 und 40 MPa) a. und c. Sprüh-Gefrier-Granulatstruktur, b. und d. JET-Granulatstruktur.....	131
Abb. 4.65	Partikelgrößenverteilungssummen der Sprüh-Gefrier- (B35), JET-1 Granulate und des Ausgangspulvers.....	133
Abb. 4.66	Partikelverteilungsdichtefunktionen der Sprüh-Gefrier- (B35), JET-1 Granulate und des Ausgangspulvers.....	133

Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Eigenschaften von TiO ₂ p25 bezogen auf die bei 1000 °C 2 Stunden und geglühte Substanz.....	50
3.2	Physikalische Eigenschaften von TiO ₂ p25.....	51
3.3	verwendete organische Additive.....	53
3.4	Viskositätsmessprogramm.....	54
3.5	Liste der hergestellten Chargenzusammensetzungen.....	56
3.6	Sprühparameter des Jet-Priller Prozesses.....	59
3.7	Die untersuchten Teilchengrößenbereiche.....	63
3.8	Sinterprogrammvariationen.....	75
4.1	Viskositätswerte der hergestellten Suspensionen.....	77
4.2	Granulatparameter der optimierten Sprüh-Gefrier- (SGG) und Sprühgranulierung (ST).....	80
4.3	Korngrößenverteilung der hergestellten Granulatchargen.....	82
4.4	Spannungsverteilungen der Radial- und Scherspannungen der Presslinge.....	108
4.5	Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und die vereinfachte Pressversuche.....	112
4.6	Spaltzugfestigkeiten von den hergestellten Tabletten vor dem Binderausbrand.....	114
4.7	Eigenschaften der gesinterten Proben.....	122
4.8	Charakteristische Daten der Sprüh-Gefrier und Jet-Granulaten.....	126