



Doctoral Thesis

Zentrifugalguss von Strukturkeramik

Author(s):

Huisman, Willem Jurjen

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001435850> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 10921

Zentrifugalguss von Strukturkeramik

ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DES TITELS

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

VORGELEGT VON

Willem Jurjen Huisman

Dipl. Chem. ETH

geboren am 18. Mai 1967

von Langnau am Albis ZH

ANGENOMMEN AUF ANTRAG VON:

Prof. Dr. L. J. Gauckler, Referent

Dr. W. Rieger, Korreferent

Prof. Dr. G. Bayer, Korreferent

Zürich 1994

Zusammenfassung

Nassformgebungsverfahren von Keramikgrünlingen über Pulversuspensionen zeigen gegenüber den herkömmlichen Trockenpressverfahren klare Vorteile in bezug auf Gefügehomogenität und maximale Fehlergrösse der hergestellten Bauteile. Zentrifugalguss ist ein relativ neuer Vertreter dieser Verfahrensklasse, der in dieser Arbeit auf seine Möglichkeiten als endformnahes Formgebungsverfahren zur Herstellung von Hochleistungskeramik untersucht wurde. Um eine bestmögliche Teilchenpackung bei gleichzeitiger Verhinderung der differentiellen Sedimentation zu erreichen, wurde mit hochfeststoffhaltigen, dispergierten Systemen gearbeitet.

Die wichtigsten Prozessparameter wie Eigenschaften des Ausgangspulvers, Desagglomeration, optimaler Feststoffgehalt, Formen-, Zentrifugier- und Trocknungsbedingungen wurden am Beispiel von Aluminiumoxid erarbeitet. Die Auswirkungen des optimierten Prozesses am gesinterten Bauteil wurden anhand von Festigkeitsmessungen überprüft und mit Ergebnissen isostatisch gepresster Bauteile verglichen.

Vier unterschiedliche Al_2O_3 -Pulver wurden in Wasser bei pH 4 elektrostatisch stabilisiert. Der in der Suspension einzubringende Feststoffgehalt bei einer gegebenen Viskosität erwies sich als stark pulverabhängig und variierte beträchtlich. Bimodale Pulver erreichen viel höhere Feststoffanteile als Pulver mit enger Partikelgrössenverteilung, zerfliessen aber nach der Zentrifugation unter ihrem Eigengewicht, d.h. diese Pulverpackungen weisen einen schlechten Zusammenhalt auf. Hohe Grünfestigkeiten in nassen, zentrifugierten Körpern werden dagegen bevorzugt mit gut dispergierbaren Pulver mit einer engen Partikelgrössenverteilung um einen mittleren Durchmesser von $\leq 0.5 \mu\text{m}$ erhalten.

Bei der Zentrifugation von Pulversuspensionen unterschiedlicher Teilchengrösse ist mit einer örtlichen Auftrennung der gleichmässig verteilten Partikel zu rechnen. Diese preferentielle Sedimentation kann jedoch durch hohe Packungsdichten in der Suspension weitgehend verhindert werden.

Um die Grenzen der gehinderten Sedimentation zu definieren, wurden Schlicker mit verschiedenen Feststoffanteilen in zylindrischen Formen zentrifugiert. Die getrockneten Körper wurden horizontal segmentiert und Gründichte und Porositäten verglichen. Bei einem gut dispergierbaren Pulver mit einem Feststoffgehalt von weniger als 50 Vol% bzw. einer Viskosität $< 0.04 \text{ Pas}$ tritt differentielle Sedimentation auf, bei einer Viskosität über 0.04 Pas nicht.

Die Gründichten sind mit bis zu 68% der theoretischen Dichte (TD) sehr hoch und zeugen von einer guten Packung. Zentrifugiertes Al_2O_3 weist eine kleine mittlere Porengrösse mit einer engen Verteilung auf. Dies führt zu einem ausgezeichneten Sinterverhalten und hohen Enddichten bei reduzierten Temperaturen. Homogene Gefüge mit weniger und

Sinterverhalten und hohen Enddichten bei reduzierten Temperaturen. Homogene Gefüge mit weniger und kleineren Fehlern als in isostatisch verpresstem Material werden erhalten. Diese Eigenschaften führen zu einer hohen mittleren Festigkeit von 540 MPa und einem stark gesteigertem Weibull-Modul m von 24 im Vergleich zu isostatisch gepresstem Al_2O_3 (405 MPa, $m=7.5$).

Anhand von drei Betriebsserien zur Herstellung von Al_2O_3 -Hüftgelenkskugeln wurde die Prozessstauglichkeit des Zentrifugalgusses überprüft. In der Oberflächengüte und in den Abdruckversuchen der gefertigten Implantate wurden, im Vergleich zu konventionell produzierten, sehr hohe Werte erreicht. Obwohl die hergestellten Bauteile bzgl. der mechanischen Kennwerte sehr zu überzeugen vermochten, war der Ausschuss dieser Serien noch wesentlich höher als bei der konventionellen Produktion. Die Bearbeitung über Zentrifugalguss hergestellter Grünkörper ist wegen der hohen Sprödigkeit ein sehr schwieriges Unterfangen und führt zu hohem Werkzeugverschleiss und Ausschuss.

Das mit Al_2O_3 erarbeitete Wissen wurde auf andere Oxidsysteme wie Zirkonoxid (TZP: tetragonal zirconia polycrystals) und zirkonoxidverstärktes Al_2O_3 (ZTA: zirconia toughened alumina) erfolgreich angewendet. Diese Systeme wurden im Basischen mit einem Verflüssiger stabilisiert. Im Falle des TZP ergab der Verflüssigerzusatz höhere Feststoffanteile und disperse Schlicker. Beim ZTA wurde durch den Verflüssigerzusatz eine Assimilation zwischen den beiden Oberflächenladungscharakteristiken von TZP und Al_2O_3 erreicht. Die gute Teilchenpackung führte wiederum zu exzellentem Sinterverhalten und hohen Enddichten bei gleichzeitig feinen und homogenen Gefügen. Beim ZTA konnte, trotz der unterschiedlichen spezifischen Dichten der Komponenten, keine Phasentrennung festgestellt werden.

Der Zentrifugalguss von hochfeststoffhaltigen Keramischlickern führt als endformnahes Verfahren zu Bauteilen hoher Qualität in bezug auf Dichte, Gefügehomoogenität, Fehlergröße, Festigkeit und Zuverlässigkeit.

Als Formgebungsverfahren für relativ einfache, massive Bauteile für höchste Ansprüche (z.B. Hüftgelenkskugeln) kann es auch in industriellem Massstab eine interessante Variante zu konventionellen Prozessen darstellen, vorausgesetzt dass es gelingt, die Ausschussrate zu senken.

Summary

Colloidal forming techniques for the production of ceramic green bodies from powder suspensions show distinct advantages with respect to microstructure and maximum flaw size of the compacts compared to dry pressing methods. Centrifugal casting is a relatively new method in the colloidal processing class. The possibilities of this forming technique for the production of advanced ceramics was investigated in the present study. In order to achieve the best possible particle packing and to avoid differential sedimentation suspensions with high solids loadings were used.

The most important process parameters e.g. properties of the starting powder, deagglomeration, optimum solids content, mould requirements, centrifugation and drying conditions were investigated with alumina. The effects of the optimized process on the sintered part were tested by strength measurements and compared to results obtained from isostatically pressed compacts.

Four different alumina powders were used in this investigation. They were electrostatically stabilized in water at pH 4. It was shown that the solids loading of a suspension at a given viscosity is strongly dependent on the powder and may vary considerably. Bimodal powders reach higher solids loadings as powders with a narrow particle size distribution, however the centrifuged parts flow away under their own weight due to poor cohesion of the particles. High green strength in wet centrifuged compacts can be easily achieved with powders showing a narrow particle size distribution around an average diameter of smaller than 0.5 μm .

During the centrifugation of dispersed powder suspensions containing different particle sizes a local separation of the homogeneously distributed particles can occur. This preferential sedimentation can be eliminated by the use of high packing densities in the suspensions.

In order to define the limits of hindered sedimentation slurries containing different amounts of powder were centrifuged in cylindrical moulds. The dried green bodies were cut horizontally and the green densities and porosities of the slabs were compared. Suspensions of a well dispersable powder with solids loading of less than 50 vol% or a viscosity <0.04 Pas show differential sedimentation, whereas a viscosity above 0.04 Pas successfully prevents differential sedimentation.

Green densities are very high - up to 68% of theoretical density (TD) - and prove the good packing of particles. Centrifuged alumina shows a small average pore size with a narrow distribution. This leads to an excellent sintering behaviour and high final densities at reduced temperatures. Homogeneous microstructures containing less and smaller flaws than isostatically pressed material were obtained. These properties are responsible for a

high mean strength of 540 MPa and a pronounced increase in the Weibull modulus m of 24 compared to isostatically pressed alumina (405 MPa, $m=7.5$).

The production capability of centrifugal casting was tested with three pilot series of alumina hip joint balls. Record values in surface quality and breaking loads of centrifuged balls were obtained in comparison with conventionally produced implants. Although the mechanical properties of the produced parts were very convincing the number of rejects was considerably higher than in the conventional production. Machining of green bodies produced via centrifugal casting was difficult due to their high brittleness and led to extensive tool wear and a high reject numbers.

The know-how from the alumina system was successfully applied to other oxide systems like zirconia (TZP: tetragonal zirconia polycrystals) and zirconia toughened alumina (ZTA). These systems were prepared in basic aqueous solutions with the addition of a deflocculant. For TZP the deflocculant addition led to higher solids loadings and well dispersed slurries. In the case of ZTA an assimilation of the surface charge characteristics of TZP and alumina was achieved by the addition of the deflocculant. Good particle packing again led to excellent sintering behaviour and fine and homogeneous microstructures. No phase separation could be detected in ZTA compacts despite the difference in density of the two components.

In conclusion centrifugal casting of ceramic slurries containing high solids loadings leads to compacts showing high quality concerning density, homogeneity of the microstructure, flaw size, strength and reliability.

As a near-net-shape forming method for the production of relatively simple, massive parts for highest quality requirements (e.g. hip joint replacement balls) it would represent a very interesting alternative to conventional processes, also on an industrial scale if the number of rejects can be reduced.