Keramikspritzguss von Hochleistungskeramiken

Moderne Hochleistungskeramiken finden in industriellen und medizintechnischen Anwendungen ein immer breiteres Einsatzspektrum.

Bild 1: Mikrobauteile aus ZA05P/V0817

Neben den klassischen Anwendungen, welche sich weitestgehend auf Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit beziehen, bieten moderne Hochleistungskeramiken Eigenschaftsmerkmale, welche in komplexe Geometrien umgesetzt werden können. Die wohl bekannteste medizintechnische Anwendung ist deren Verwendung als Hüftgelenkskugelkopf bei modernen, modular aufgebauten Hüftendoprothesen. Seit ihrer Einführung Mitte der 70er-Jahre des letzten Jahrhunderts haben sich die dort eingesetzten Werkstoffe wesentlich verändert. Zunächst fand – für die damalige Zeit mit herausragenden Eigenschaften versehene – Aluminiumoxidkeramik ihren Einzug (1). Dieser Werkstoff ist in den Folgejahren stets verbessert worden. Seit Anfang dieses Jahrhunderts hat dann jedoch ein Mischkeramikwerkstoff, nämlich die sogenannte ZPTA-Keramik, ihren Siegeszug in der Hüftendoprothetik angetreten.

Mehrkomponentige Systeme

Derartige moderne Hochleistungskeramiken basieren auf mehrkomponentigen Systemen: in eine Aluminiumoxidmatrix werden metastabile tetragonale Zirkoniumdioxidpartikel und hexagonale Plättchen eingelagert. Die Zirkoniumdioxidpartikel wandeln unter Spannung in die thermodynamisch stabile monokline Modifikation um, welche mit einem Volumensprung von ca. 4% einhergeht. Durch die Druckverspannung der tetragonalen Zirkoniumdioxidpartikel findet man eine deutliche Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung. Die Wirkung der hexagonalen Plättchen ist ähnlich der Einlagerung von Stahl in Beton. Durch ihre anisotrope Struktur kann die Festigkeit und Bruchzähigkeit weiter gesteigert werden (2, 3).

Umgekehrt können in eine Zirkoniumdioxidmatrix Aluminiumoxid und hexagonale Plättchen eingelagert werden. Auch in diesem Falle findet man eine deutliche Festigkeits- und insbesondere Zähigkeitssteigerung, welche bei geeigneter chemischer Zusammensetzung von Verfahrenstechnik nahezu die Bruchzähigkeit von gehärtetem Werkzeugstahl erreicht (4).

Herstellung

Die Herstellung von modernen Hochleistungskeramiken erfolgt heute überwiegend auf Basis der pulvertechnologischen Methoden.

Autor:

Dr. Wolfgang Burger, Geschäftsführer der OxiMaTec GmbH

Bild 2: Dentalimplantat mit Innengewinde aus ZCA10P/V0810

D. h. die Pulvermischungen werden homogenisiert, gemahlen, sprühgetrocknet, verpresst und dann gesintert. Um die endgültige Geometrie mit den geforderten Toleranzen zu erreichen, bedarf es nach dem Sintern einer Nacharbeit. Aufgrund ihrer hohen Härte können Hochleistungskeramiken nur mit Diamantwerkzeugen bearbeitet werden. Mit der modernen 5-Achs-Schleiftechnologie gelingt die Herstellung von geometrisch komplexen Bauteilen. Allerdings ist dies mit enorm hohen Bearbeitungskosten verbunden.

Keramikspritzguss

Vor dem Hintergrund der sehr hohen Bearbeitungskosten bietet sich für die Herstellung von geometrisch komplex geformten Bauteilen das Spritzgussverfahren an. In der Kunststoffformgebung zählt dieser Prozess bereits seit vielen Jahren zum Stand der Technik. Pulverspritzgussverfahren, also die Verarbeitung von Metallpulvern und Keramikpulvern nach diesem Formgebungsverfahren sind etablierte Prozesse. Allerdings beschränkte sich der Keramikspritzguss in der Vergangenheit auf einphasige Stoffsysteme unter Verwendung von relativ groben Pulvern.

Damit Keramikpulver spritzgegossen werden können, müssen diese zunächst mit organischen Polymeren versetzt werden. Diese Polymere basieren überwiegend auf Wachsen. Nach dem Formgebungsprozess im Spritzgussverfahren müssen die Bauteile wieder „entbindert" werden; d. h. die Organik muss aus dem System entfernt werden, bevor die Teile gesintert werden können. In den frühen Ansätzen fand die Entbinderung in einem rein thermischen Prozess statt. Damit die organischen Bestandteile aus dem anorganischen Gerüst ohne Induzieren von Rissen ausgetrieben werden können, müssen die Kapillaren zwischen den einzelnen Pulverpartikeln entsprechend groß sein. Und derartig große Kapillaren gibt es nur bei Verwendung von relativ groben Pulverpartikeln. Aufgrund der letztlich resultierenden Gefügestrukturen sind die mechanischen Eigenschaften ziemlich limitiert.

Fehlerfreie Entbinderung

Hohe mechanische Eigenschaften bedingen sehr feine, homogene und defektarme Gefügestrukturen. Insofern ist es eine besondere Herausforderung anorganische und organische Bestandteile im Spritzgussversatz zu homogenisieren. Außerdem müssen Voraussetzungen geschaffen werden, welche eine fehlerfreie Entbinderung ermöglichen. Ein guter Ansatz für die fehlerfreie Entbinderung von nanoskaligen Pulvern bietet sich durch einen zweistufigen Entbinderungsprozess. Wenn nämlich eine Komponente in der organischen Zusammensetzung wasserlöslich ist, dann können die für die anschließende thermische Entbinderung notwendigen Kapillaren durch den wässrigen Entbinderungsprozess geschaffen werden. Entsprechende wachsbasierte Bindersysteme werden heute am Markt angeboten.

Knetprozess

Eine heute übliche Homogenisierungsmethode stellt der Knetprozess dar. Dabei wird organischer Binderversatz und anorganische Komponente bei höheren Temperaturen geknetet. Üblicherweise werden die Komponenten zunächst bei höheren Temperaturen vorgemischt, um anschließend in Doppelschneckenextrudern oder Scherwalzen geknetet, homogenisiert und granuliert zu werden. Letztlich erhält man bei diesem Prozess ein spritzgussfähiges Granulat, welches über den Spritzgussprozess in die Kavität des Werkzeugs eingespritzt wird.

Der Spritzgussprozess mit wachsbasierten Systemen bietet jedoch den Nachteil, dass die Formfüllung nur langsam erfolgen kann, da Wachse den sog. Thixotropieeffekt aufweisen. Dieser Effekt verhindert eine schnelle Füllung der Form. Aufgrund der relativ niedrigen Einspritzgeschwindigkeiten in die gekühlte Form besteht bei der langsamen Formfüllung die Gefahr, dass es im Bereich der Randzonen zu Kaltverschiebungen und damit späteren Gefügedefekten kommen kann. Hinzu kommt, dass

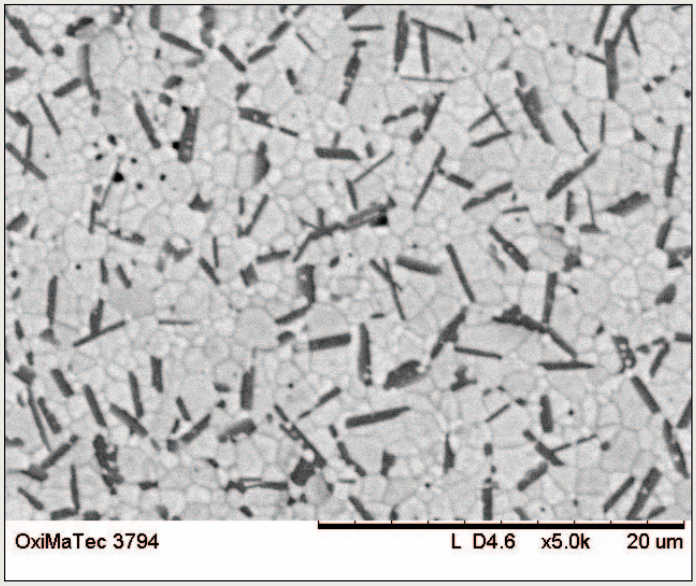

Bild 3: Gefügestruktur von ZCA10P/V0810

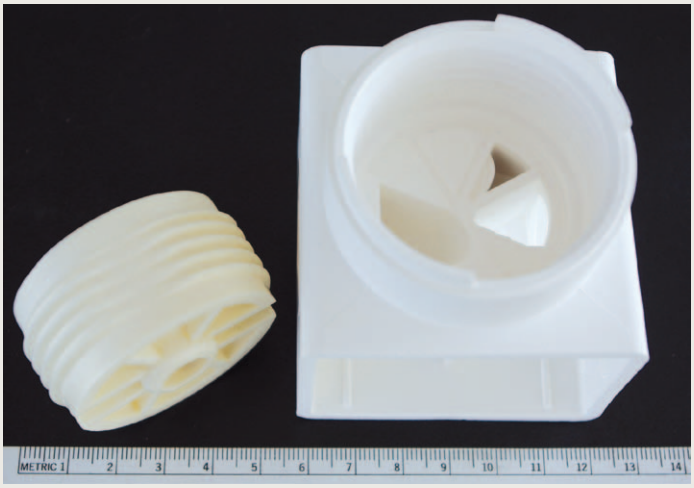

Bild 4: Keramisches Großbauteil hergestellt über den Keramikspritzguss

	ZA05P/V0817	ZCA10P/V0810
ρ_E [g/cm³]	5,93	5,93
E [GPa]	210	210
σ_{4B} [MPa]	1040	725
HV_{10}	1230	1000
K_{Ic} [MPa√m]*)	≈ 20	> 20
*) via HV_{10} indention		

Tabelle 1: Typische Werkstoffeigenschaften von ZA05P/V0817 und ZCA10P/V0810

die Keramikspritzgussgranulate gegenüber Kunststoff eine ca. fünffach höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen und damit die Gefahr zur Bildung von Kaltverschiebungen weiter erhöht wird.

Optimierung

Ein Teil dieser Nachteile kann durch geeignete Werkzeugauslegung eliminiert werden, doch aufgrund der langsamen Formenfüllung und schnellen Erstarrung der Bauteile kann der für den Kunststoffspritzguss übliche Nachdruck nur bedingt zur Reduzierung von Fehlern ausgenutzt werden. Um die Vorteile des Nachdrucks ausnutzen zu können, ist eine schnelle Einspritzgeschwindigkeit erforderlich. Um den Thixotropieeffekt zu überwinden und damit ein schnelles Einspritzen zu ermöglichen, wurde in OxiMaTec ein Stoffversatz entwickelt, welcher newtonsches Fließverhalten aufweist. Dadurch kann die Einspritzgeschwindigkeit sehr schnell erfolgen, so dass Kaltverschiebungen vermieden werden und der Nachdruck auf das gesamte Bauteil wirken kann.

Vielfach wird die Meinung vertreten, dass mit einem kommerziell erhältlichen Bindersystem sämtliche anorganische Werkstoffformulierungen plastifiziert werden können. Bei dieser pauschalen Betrachtungsweise wird jedoch übersehen, dass die Benetzbarkeit der keramischen Pulver sehr unterschiedlich ist. Dies führt schließlich dazu, dass die Homogenität des Spritzgussgranulates stark schwankend sein kann. Vor diesem Hintergrund ist es unabdingbar, die Plastifizierungsrezepturen auf die unterschiedlichen anorganischen Versätze anzupassen.

Entformung

Im Kunststoffspritzguss ist die Abkühlphase vielfach mit einer Schwindung verbunden. Diese ermöglicht eine gute Entformbarkeit des Bauteils. Beim Keramikspritzguss findet diese Schwindung nicht statt. Damit besteht die Gefahr, dass das Bauteil an der Formenwandung klebt und somit die Entformung sehr schwierig wird. Insofern muss bei der Entwicklung der Plastifizierungsrezeptur auch diesem Effekt Rechnung getragen werden. Insbesondere bei Bauteilen, wie z. B. Dentalimplantaten mit Innengewinde, welche bei der Entformung einem Abspindelprozess unterliegen, darf keine Klebeneigung vorhanden sein.

Wenn die Keramikbauteile fehlerfrei entformt sind wird der zweistufige Entbinderungsprozess durchgeführt. Erst nachdem sämtliche organische Komponenten aus dem Stoffsystem entfernt sind kann der eigentliche Sinterprozess stattfinden. Das Sintern ist mit einer Volumenschrumpfung von bis zu 30% verbunden. Sofern die Verdichtung im Spritzgusskörper homogen ist, erfährt das Bauteil während dieses Prozessschrittes eine gleichmäßige Schwindung. Wenn jedoch Gründichteunterschiede im Spritzgussbauteil vorliegen, dann führt dies zwangsläufig zu einem Bauteilverzug.

Geometrisch sehr komplexe Bauteile

Unter Einhaltung der oben beschriebenen Maßnahmen gelingt die Herstellung von geometrisch sehr komplexen Bauteilen auf Basis von nanoskaligen Pulvern mit sehr engen Toleranzen. Als konkrete Beispiele sind in Bild 1 Mikrobauteile aus dem speziellen Keramikwerkstoff ZA05P/V0817 (vgl. Tabelle 1), einem Zirkoniumdioxidmatrixwerkstoff mit darin eingelagerten hexagonalen Plättchen, dargestellt. Diesen sicherheitsrelevanten Bauteilen liegt die Anforderung nach einer hohen mechanischen Festigkeit und Bruchzähigkeit bei gleichzeitiger Einhaltung von maximalen Toleranzabweichungen von ±0,03 mm. Bild 2 zeigt ein vollkeramisches Dentalimplantat aus dem hochzähen Werkstoff ZCA10P/V0810 (Zirkoniumdioxidmatrixwerkstoff mit ebenfalls eingelagerten hexagonalen Plättchen; vgl. Eigenschaftsmerkmale in Tabelle 1 bzw. die Gefügestruktur in Bild 3). Weitere medizintechnisch relevante Bauteile sind in der Entwicklung.

Große Bauteile

Letztlich bleibt anzumerken, dass der Keramikspritzguss nicht ausschließlich auf kleine filigrane und geometrisch komplexe Bauteile beschränkt ist. Bauteile mit Schussgewichten von bis zu 300 g und Wandstärken von 5 – 6 mm können mit diesem Verfahren ebenfalls realisiert werden. Ein konkretes Anwendungsbeispiel für ein solches Großbauteil ist in Bild 4 gezeigt. Derartige Anwendungen findet man im Bereich der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie, denn diese Hochleistungskeramiken zeigen neben ihrer Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit auch eine sehr gute Resterilisierbarkeit.

Literatur

[1] Dörre, E.; Med.-Orthop. Techn., 96 (1976), 104 – 105

[2] Burger, W.; Ker. Zeitschr., 49 (1997), 1067 – 1070

[3] Burger, W.; Ker. Zeitschr., 50 (1998), 18 – 22

[4] Burger, W.; Ker. Zeitschr., (2012), 134 – 137

▶ *OxiMaTec GmbH*
www.oximatec.de