

# ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN ÜBERKRITISCHER FLUIDE ZUR ENTFERNUNG ORGANISCHER PROZESSHILFSMITTEL AUS KERAMISCHEN GRÜNKÖRPERN

J. Scholz, M. Heuberger, R. Naß, H. Schmidt

## Zusammenfassung

Unter Verwendung eines paraffinbasierten Modellbindersystems wurden über Spritzgießen Formkörper aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Zunächst wurden die optimalen Extraktionsbedingungen für den reinen Modellbinder ermittelt. Es ergab sich die typische parabolische Abhängigkeit der Löslichkeit von der  $\text{CO}_2$ -Dichte, wobei am Scheitelpunkt der Parabel die optimalen Extraktionsbedingungen vorliegen. Für das hier verwendete System ergab sich für diesen Punkt eine  $\text{CO}_2$ -Dichte von  $0,55 \text{ g cm}^{-3}$ . Diese Ergebnisse wurden auf spritzgegossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probestäbchen (Dicke: 10 mm, Feststoffanteil: 60 Vol.-%) übertragen. Der extrahierbare Anteil dieses Binders (14 Gew.-%) konnte innerhalb von 6 Stunden nahezu vollständig entfernt werden. Die Entbinderungsrate erreichte Werte bis zu  $0,75 \text{ mm h}^{-1}$ , die jedoch wegen der gefundenen  $t^{0,5}$ -Abhängigkeit für das Eindringen der Entbinderungsfront mit zunehmender Bauteildicke abnimmt. Die Vorteile des geschilderten Verfahrens bestehen in der Rückgewinnung der Binder und ihrer Wiedereinsetzbarkeit im Prozeßkreislauf. Die Nachteile, die bei einer konventionellen thermischen Entbinderung auftreten (Zeitdauer, Fehleranfälligkeit) können stark reduziert oder völlig vermieden werden. Die Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$  stellt somit ein unkonventionelles Verfahren zum Entbindern spritzgegossener keramischer Formteile dar.

## Einleitung

Bei der Herstellung von keramischen Formteilen finden organische Prozeßhilfsmittel als Plastifizierungs-, Gleit- und Bindemittel vielfältige Anwendung. Diese Organik muß vor dem Sintern entfernt werden, damit die beim Aufheizen entstehenden gasförmigen Crackprodukte das Grüngefüge nicht schädigen. Besonders wichtig ist dies beim Pulverspritzgießen, da hier mit Organikanteilen bis zu 50 Vol.-% gearbeitet wird, und die Poren mit Binder vollständig ausgefüllt sind. Das gebräuchlichste Entbinderungsverfahren für Spritzgußteile ist das thermische Entbindern. Es benötigt je nach Bauteilgeometrie und -größe sowie Pulverfeinheit jedoch Prozeßzeiten, die bis zu mehrere Tage beanspruchen können.

Eine interessante Alternative zum thermischen Entbindern bieten überkritische Fluide, da sie ein besonders großes Lösevermögen für viele organische Substanzen aufweisen. Zudem ist es bei der Extraktion mit überkritischen Fluiden möglich, neben dem Lösemittel auch den organischen Binder zurückzugewinnen. Eine Übersicht über verschiedene Nutzungsmöglichkeiten überkritischer Medien im materialwissenschaftlichen Bereich wurde 1989 von Matson und Smith [1] gegeben.

Auf die Möglichkeit der überkritischen Entbinderung wird auch von Chartier et al. [2], Kleintjens [3], Barton und Shah [4] und Nakajima et al. [5] hingewiesen. Trotz der theoretischen und praktischen Arbeiten ist es bisher noch nicht gelungen, dieser Technologie zum Durchbruch zu verhelfen. Insbesondere bei dickwandigen und großvolumigen Bauteilen treten Maßungenaugigkeiten [3] und Risse [4] im extrahierten Grünkörper auf.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten ist es daher, die Möglichkeiten des Entbinderns keramischer Grünteile mit einem überkritischen Fluid anhand praktischer Modellversuche zu untersuchen, und, aufbauend auf der Kenntnis des Löslichkeitsverhaltens reiner Binderkomponenten, einen Beitrag zur Entbinderung großvolumiger spritzgegossener keramischer Formteile zu leisten.

### **Experimentelles**

Zur Herstellung der spritzgegossenen Formteile wurde ein Versatz aus 40 Vol.-% eines paraffinbasierten Modellbindersystems und 60 Vol.-% eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers in einem Laborknetter intensiv geknetet und granuliert. Die compoundierte Masse wurde auf einer Arburg 270 V 500-150 zu Grünkörpern verspritzt. Die Extraktionsversuche wurden an einem Laborextraktor (Extraktolvolumen: 200 ml, max. Druck: 500 bar, max. Extraktortemperatur: 150 °C, Fa. Separex, Champigneulle, Frankreich) durchgeführt. Die Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit von den Versuchsparametern wurde aus Aufwandsgründen nicht absolut in g Binder / g  $\text{CO}_2$ , sondern relativ in Prozent angegeben. Hierzu wurde ein ausgeheiztes poröses Magnesiumoxid (MG 25, ca. 25 % offene Porosität, Friedrichsfeld, Mannheim) vollständig mit der zu untersuchenden Substanz getränkt und in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für 30 min bzw. 60 min extrahiert. Der extrahierte Anteil wurde auf die gesamte vom porösen Träger aufgenommene Menge bezogen und graphisch gegen die Versuchsparameter aufgetragen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

#### *$\text{CO}_2$ als Lösungsmittel*

Verdichtete Gase besitzen, ähnlich den flüssigen organischen Lösungsmitteln, die Fähigkeit, schwerflüchtige Stoffe bei relativ niedrigen Temperaturen aufzulösen. Darüberhinaus weisen sie weitere positive Eigenschaften auf, die ihre Verwendung gegenüber den herkömmlichen Lösungsmitteln interessant erscheinen lassen. Im Vergleich zu Flüssigkeiten weisen komprimierte Gase nur eine geringfügig niedrigere Dichte auf. Die dynamische Viskosität entspricht aber eher dem Wert des normalen gasförmigen Zustandes. Der Diffusionskoeffizient eines verdichteten Gases ist vor allem in der Nähe des kritischen Punktes um mehr als das Zehnfache höher als der einer Flüssigkeit [6]. Das wichtigste Gas in der technischen Nutzung als Extraktionsmittel ist auf Grund der folgenden Vorteile  $\text{CO}_2$  [6]:

- nicht toxisch, physiologisch unbedenklich
- nicht brennbar oder explosiv
- umweltfreundlich, da weder Abwasser oder Abluft noch verbrauchte Lösungsmittel anfallen
- steht in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung

Die Löslichkeit eines Stoffes in überkritischem  $\text{CO}_2$  wird vor allem von zwei Parametern, 1.) seiner Polarität und 2.) seiner Molekularmasse, bestimmt.

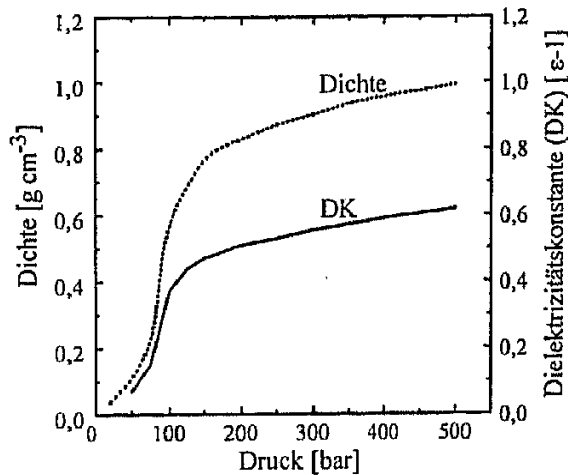
1. Polarität: Eine Aussage über die makroskopische Polarität des  $\text{CO}_2$  liefert die Dielektrizitätskonstante (DK), die bei  $\text{CO}_2$  ebenso wie die Dichte mit dem Druck ansteigt (vgl. Bild 1). Diese Abhängigkeit, die bei Feststoffen und Flüssigkeiten nicht beobachtet wird, hat ihre Ursache in der Kompressibilität des Fluids [7]. Selbst bei sehr hohen überkritischen Dichten werden jedoch Werte um 1,7 nicht überschritten. Gemessen an seiner DK ist  $\text{CO}_2$  damit noch etwas weniger polar als flüssige Lösungsmittel wie n-Hexan ( $\text{DK}_{20^\circ\text{C}} = 1,88$  [9]) oder Cyclohexan ( $\text{DK}_{20^\circ\text{C}} = 2,02$  [10]). Aufgrund der unpolaren Eigenschaften von überkritischem  $\text{CO}_2$  gilt generell, daß bei abnehmender Polarität einer Verbindung ihre Löslichkeit zunimmt.

2. Molekulargewicht: Entscheidend für die Löslichkeit einer Substanz in überkritischem  $\text{CO}_2$  ist jedoch deren Molekülmasse. Polymere sind aus diesem Grund nicht extrahierbar, lipophile Stoffe mit einer Molekülmasse bis zu  $300\text{-}400\text{ g mol}^{-1}$  sind in einem Druckbereich bis 300 bar leicht extrahierbar [6]. Diese Selektivität bezüglich der Molmassen ermöglicht, während des Extraktionsschrittes nur die kurzkettigen Komponenten eines Spritzgußbinders (z. B. Paraffine) zu extrahieren. Ein speziell für das Entbindern mittels  $\text{CO}_2$ -Extraktion konzipierter Binder sollte als Hauptkomponente folglich eine kurzkettige Verbindung, beispielsweise ein Paraffin, enthalten, die gut im überkritischen  $\text{CO}_2$  löslich ist. Aus diesem Grund wurde für das Modellbindersystem ein paraffinbasiertes System gewählt.

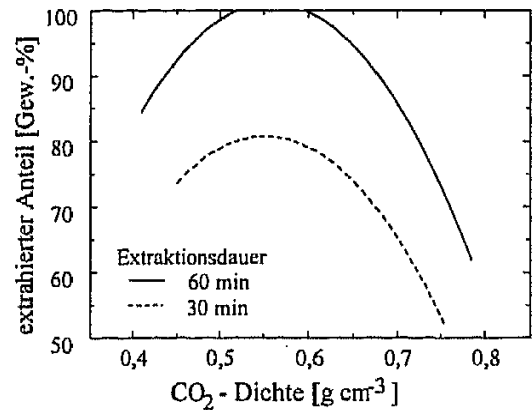
#### *Löslichkeit von Paraffin in überkritischem $\text{CO}_2$*

Die Nutzung der Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$  als Entbinderungsverfahren erfordert die genaue Kenntnis des Löslichkeitsverhaltens der einzelnen Binderkomponenten. Dabei ist die Wahl der  $\text{CO}_2$ -Dichte entscheidend für die Extraktionsrate, da sie das Lösevermögen des  $\text{CO}_2$  bestimmt. Als relevantes und repräsentatives Beispiel wird hier die Extraktion eines flüssigen n-Alkan-Gemisches gegeben. Bei konstanter Temperatur wurde die  $\text{CO}_2$ -Dichte variiert, um die Abhängigkeit der Löslichkeit der Substanz im  $\text{CO}_2$  von dessen Dichte zu bestimmen.

In Bild 2 ist der innerhalb von 30 bzw. 60 min extrahierte Gewichtsanteil des eingesetzten n-Alkan-Gemisches über der eingestellten  $\text{CO}_2$ -Dichte aufgetragen. Die Kurven haben die Form einer Parabel. Der Scheitelpunkt der Parabel liegt bei  $0,55\text{ g cm}^{-3}$ . Dieser Scheitelpunkt entspricht dem kritischen Punkt der binären Mischung aus  $\text{CO}_2$  und n-Alkan-Gemisch. In diesem Dichtebereich wurde innerhalb einer Stunde die gesamte eingesetzte Oranikmenge aus dem Substrat herausgelöst. Das n-Alkan-Gemisch weist hier eine besonders hohe  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit auf. Durch die Kenntnis der kritischen Punkte binärer Mischungen ist es möglich, die optimalen Extraktionsbedingungen auch für beliebige andere Mischungen zu finden.



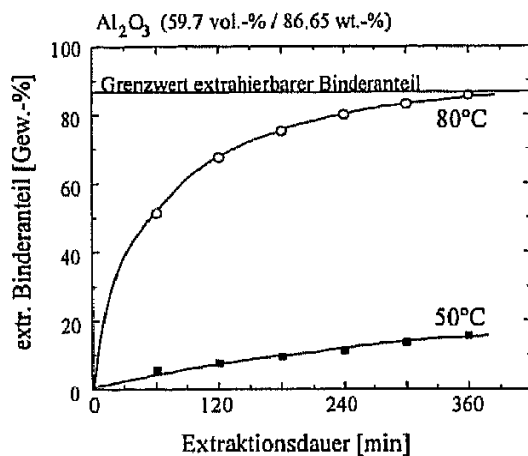
**Bild 1:** Druckabhängigkeit von Dichte und Dielektrizitätskonstante (DK) des Kohlendioxides bei 40 °C [8].



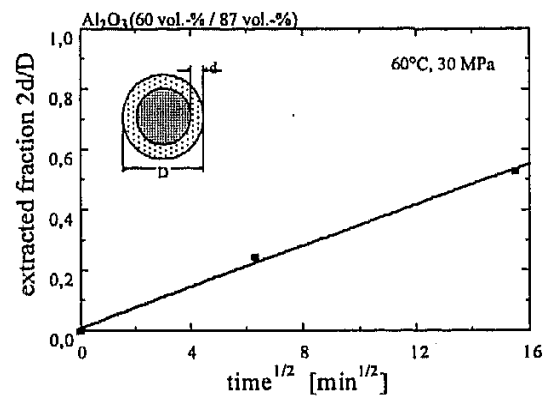
**Bild 2:** Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit eines flüssigen n-Alkan-Gemisches von der CO<sub>2</sub>-Dichte bei 80 °C.

### *Extraktion von keramischen Spritzgußkörpern*

Für die Anwendung der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> als Entbinderungsverfahren ist vor allem die Extraktionskinetik von Interesse. Anhand von Probestäbchen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d=10mm) wurde die Zeitabhängigkeit des Gewichtsverlustes von zu entbindernden Formteilen bzw. die Zeitabhängigkeit des Eindringens der Entbinderungsfront untersucht. Die Proben wurden bei 300 bar und 50 °C bzw. 80 °C extrahiert. Die erhaltenen Werte sind in Bild 3 über der Extraktionsdauer aufgetragen.



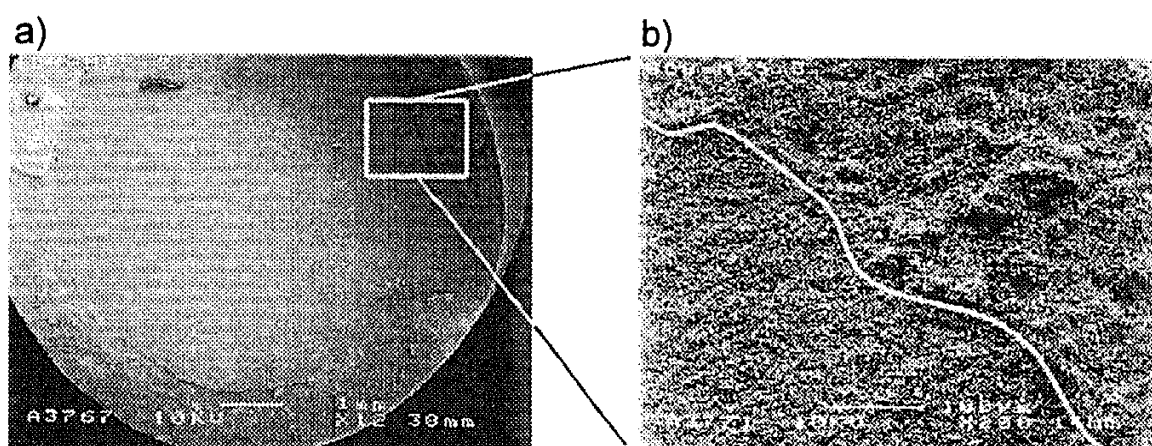
**Bild 3:** Entbinderung von Probestäbchen mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion bei verschiedenen Temperaturen. Extraktionsdruck: 300 bar, CO<sub>2</sub>-Fluß: 2,0 kg/h.



**Bild 4:** Eindringtiefe der Entbinderungsfront in Abhängigkeit von der Zeit.

Die resultierenden Kurven folgen in guter Näherung einer  $t^{0,5}$ -Abhängigkeit, die für diffusionsgesteuerte Prozesse charakteristisch ist. Zudem nähern sich die Kurven speziell unter optimalen Extraktionsparametern asymptotisch an einen Grenzwert an, den extrahierbaren Anteil des Binders. Nach sechs Stunden Extraktion bei 80 °C ist nahezu der gesamte extrahierbare Binderanteil (Bild 3: 85 Gew.-% von 87 Gew.-%)

aus der Probe entfernt, bei 50 °C hingegen nur etwa 15 Gew.-% des Binders. Hier wird der Einfluß der Temperatur auf die bei der Extraktion ablaufenden Prozesse deutlich. Während des Extraktionsprozesses bildet sich eine Entbinderungsfront aus, die je nach Temperatur / Schmelzverhalten des Binders mehr oder weniger deutlich ausgeprägt ist. In einigen Fällen ist sie an einer Bruchfläche sehr gut erkennbar und kann geometrisch ausgewertet werden. In Bild 4 ergab die Auftragung der Dicke der entbindernten Zone über  $t^{0,5}$  für zwei Fälle, in denen diese Grenze sehr gut beobachtbar war, eine Ursprungsgerade, die die in Bild 3 gefundene  $t^{0,5}$ -Abhängigkeit bestätigt. Bild 5a zeigt die Bruchfläche einer dieser teilextrahierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Die vergrößerte Auflösung in Bild 5b läßt erkennen, daß unter kontrollierten  $\text{CO}_2$  Druckauf- und Druckabbaubedingungen eine Schädigung des Grüngefüges selbst an einer scharf ausgeprägten Entbinderungsfront nicht zu erkennen ist. Die bei den besprochenen Versuchen erreichten Entbinderungsraten betragen bis zu  $0,75 \text{ mm h}^{-1}$ .



**Bild 5:** Bruchfläche eines teilextrahierten Probestabes. Parameter: 300 bar, 60 °C, 40 min.  
a) Verlauf der Entbinderungsfront b) Vergrößerte Darstellung der Entbinderungsfront

### Resumée

Die durchgeführten Modelluntersuchungen demonstrieren die Möglichkeiten der überkritischen Extraktionstechnologie zum Entbindern. Hemmend stehen dieser Anwendung noch die höheren Investitionskosten im Vergleich zum thermischen Entbindern gegenüber. Im Umfeld einer sich verschärfenden Umweltdiskussion einerseits und innovativen Anwendungen andererseits wird dieser Technologie jedoch ein hohes Potential zugeschrieben.

### Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten wurden durch die finanzielle Unterstützung der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des BRITE-EURAM Projekts BRE2-CT92-0140 ermöglicht.

### Literatur

- [1] Matson D. W., Smith R. D.: "Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications", J. Am. Ceram. Soc., 72 [6], 871-81, (1989).
- [2] Chartier T., Ferrato M., Baumard J. F.: "Supercritical Debinding of Injection Molded Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 78 [7], 1787-92, (1995).

- [3] Kleintjens L. A.: "Extraction of Polymer Binders from Ceramic Greens by Supercritical Solvents", Proc. 2<sup>nd</sup> Internatl. Symp. on High Pressure Chemical Engineering, 24.-26. Sept. 1990, Erlangen, FRG, p. 201-4, (1990).
- [4] Barton P., Shah S.: "Supercritical Fluid Extraction of Binders in Processing of Ceramics", Proc. 205th Am. Chem. Soc. National Meeting, 28.03.-02.04.1992, Denver, Co., USA, p. 371, (1992).
- [5] Nakajima N., Yasuhara S., Ishihara M.: "Method of removing binder material from a shaped ceramic preform by extraction with supercritical fluid", US-Patent 4731208, 15.03.1988.
- [6] Stahl E., Quirin K. W., Gerard D.: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Springer (Berlin, Heidelberg, New York, London, Tokyo), 1987.
- [7] Zapp J.: Extraktion und Chromatographie unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid, Dissertation, Saarbrücken 1991.
- [8] Stahl E., Schilz W.: „Extraktion mit überkritischen Gasen in direkter Kopplung mit der Dünnschicht-Chromatographie“, Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976).
- [9] Gerthsen C., Kneser H. O., Vogel, H.: Physik, 14. Aufl., Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 1982.
- [10] Atkins P. W.: Physical Chemistry, 4. Aufl., Oxford University Press (Oxford, Melbourne, Tokyo), 1990.