

# Optimierung des Sinterprozesses von Zirkoniumoxidkeramiken für dentale Anwendungen mittels Dilatometrie und kinetischer Analyse

Dr. Mohammed Bouzbib, Software Neo Business Field, Doreen Rapp, Applications Laboratory,  
und Dr. Elena Moukhina, Software Neo Business Field Manager

### Einleitung

Zirkoniumoxidkeramiken werden aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Festigkeit, Biokompatibilität und Ästhetik häufig in der Zahnmedizin eingesetzt. Die Erzielung optimaler Sinterbedingungen ist entscheidend, um sicherzustellen, dass das Endprodukt den Anforderungen für Zahnrestorationen entspricht.

Sinterparameter wie Aufheizrate und Haltezeit beeinflussen die Sinterkinetik erheblich und wirken sich auf die Verdichtung, das Kornwachstum und die Gesamtstruktur aus. Insbesondere Verdichtungsprozesse, die durch eine Verringerung der Porosität bei gleichzeitigem Kornwachstum gekennzeichnet sind, führen zu einer Verringerung des Volumens. Diese Volumenschumpfung kann anschließend mit einem Dilatometer gemessen werden.

### Perfekte Kombination: Kinetische Analyse und Dilatometrie

Diese Kombination ermöglicht ein detailliertes Verständnis des Schrumpfverhaltens und eine genaue Vorhersage des Materialverhaltens unter unterschiedlichen thermischen Profilen [1].

Ziel dieser Studie ist die Optimierung des Sinterprozesses von Zirkonoxidkeramiken durch die Kombination von Dilatometermessungen und kinetischer Analyse. Hierzu wurden bei konstanten Aufheizraten eine Reihe an Tests durchgeführt, um Schrumpfkurven zu ermitteln und zu analysieren und um wichtige kinetische Parameter zu

extrahieren. Mithilfe dieser Parameter konnten durch die Simulation von Temperaturprogrammen, die konstante Sinterraten aufrechterhalten, Vorhersagen getroffen werden.

### Messbedingungen für einen optimalen Entbinderungsprozess

Die Optimierung der Keramikverarbeitung kann durch einen zweistufigen Ansatz mit kontrollierter Entbindung und anschließender Sinterung effektiv erreicht werden. In unserem Fall war das Material bereits entbindert, was durch den geringen Massenverlust von 0,41 %, der in der TG während einer Isothermphase bei 700 °C beobachtet wurde, bestätigt wird (siehe Abbildung 1). Daher liegt der Schwerpunkt hier auf der Optimierung der Sinterstufe. Um Defekte zu vermeiden, ist jedoch in Fällen, in denen der Bindemittelgehalt und somit der Massenverlust höher sind, auch eine sorgfältige Optimierung des Entbindungsprozesses unerlässlich. Dies lässt sich durch die Kombination der thermogravimetrischen Analyse (TGA) mit der Software „Kinetics Neo“ zur Optimierung des Entbindungsprofils erfolgreich erreichen.

Die Dilatometer-Messungen wurden mit dem NETZSCH DIL 402 *Expedis® Supreme* durchgeführt. Das Dilatometer war mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenhalter ausgestattet, der in einen Graphitofen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr platziert wurde. Auf einen zylindrischen Zirkoniumoxid-Keramikprobekörper mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 4 mm wurden dabei Heizraten von 4, 8 und 15 K/min angewendet. Als Atmosphäre kam Luft mit einer Durchflussrate von 50 ml/min zum Einsatz.

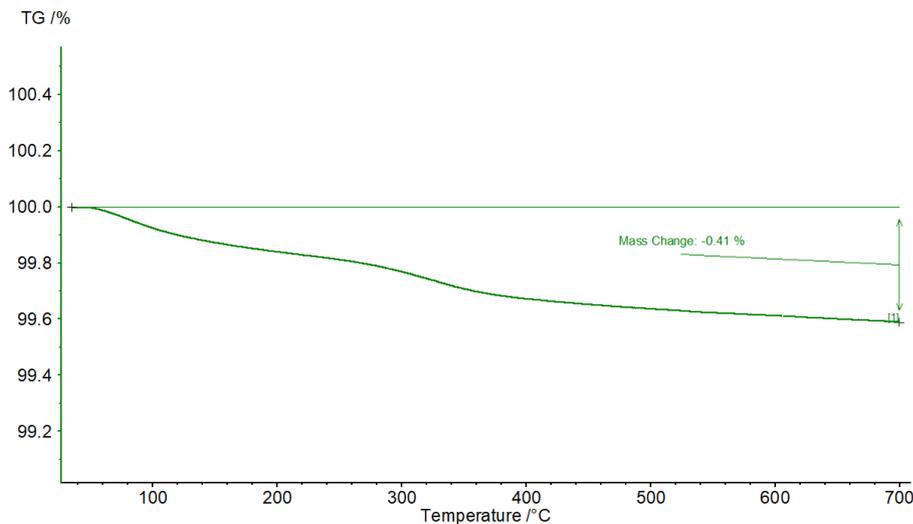
## APPLICATIONNOTE Optimierung des Sinterprozesses von Zirkoniumoxidkeramiken für dentale Anwendungen mittels Dilatometrie und kinetischer Analyse

### Messergebnisse und Diskussion

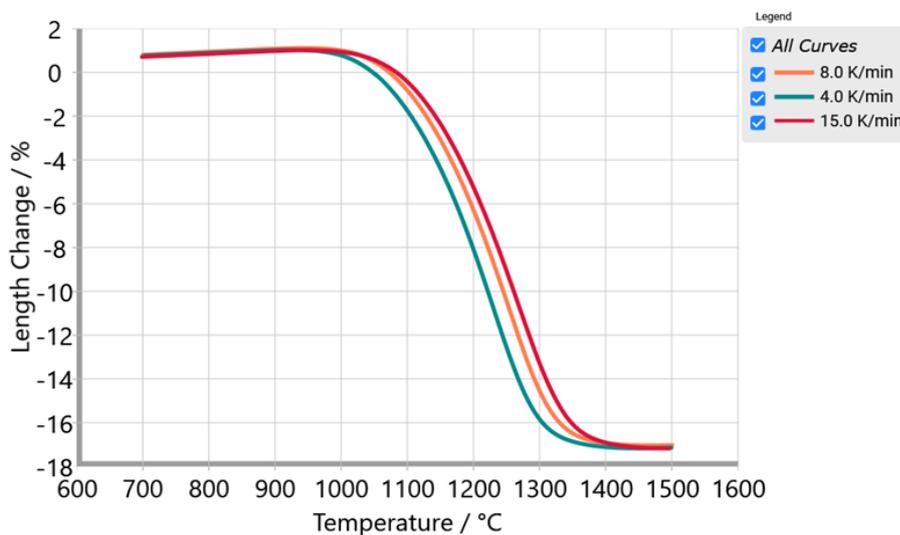
Die gemessene TG-Kurve ist in Abbildung 1 dargestellt. Innerhalb einer Zeitspanne von ca. 70 Minuten bei 700°C wird ein Gesamtgewichtsverlust von ca. 0,41 % beobachtet. Dieser ist auf die Verdampfung von Feuchtigkeit und die Zersetzung des Bindemittels zurückzuführen.

Abbildung 2 zeigt die Längenänderung des Zirkoniumoxidgrünlings, die mit einem NETZSCH-Dilatometer gemessen wurde. Bis 900 °C ist eine lineare Wärmeausdehnung erkennbar, gefolgt von einer Sinterschrumpfung.

Die Messungen wurden bei Aufheizraten von 4, 8 und 15 K/min durchgeführt, um das thermische Verhalten unter verschiedenen Bedingungen zu bewerten.



1 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) des Zirkoniumgrünlings



2 Dilatometermessungen des Zirkoniumoxidgrünlings bei Aufheizraten von 4, 8 und 15 K/min

# APPLICATIONNOTE Optimierung des Sinterprozesses von Zirkoniumoxidkeramiken für dentale Anwendungen mittels Dilatometrie und kinetischer Analyse



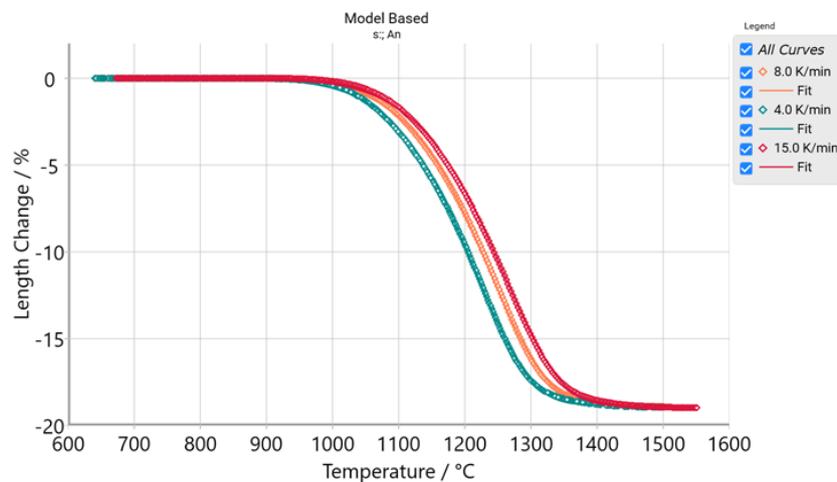
## Kinetisch Analyse mit der Kinetics Neo-Software

Die Software Kinetics Neo wird zur Analyse der experimentellen Dilatometer-Daten verwendet. Gemessen wird die Schrumpfung (Sinterung) mit verschiedenen Heizraten, anschließend die Reaktionskinetik mathematisch modelliert und schließlich simuliert, wie verschiedene Temperaturprofile den Sinterprozess beeinflussen. Dadurch wird eine Optimierung des Brennprogramms ermöglicht.

Abbildung 3 zeigt die Längenänderungen zwischen 640 °C und 1550 °C mit Heizraten von 4, 8 und 15 K/min. Dargestellt sind sowohl die gemessenen Dilatometerkurven (DIL) (Symbole), bei denen die lineare Wärmeausdehnung zur Basislinienkorrektur abgezogen wurde, als auch die Vorhersagen, die mit dem einstufigen Nukleations-Kinetikmodell auf Basis der Avrami-Erofeev-Gleichung mit der Software NETZSCH Kinetics Neo ermittelt wurden. Die Ergebnisse zeigen eine Verringerung der Probenlänge, wobei die endgültige Schrumpfung nach Abzug der thermischen Längenausdehnung 18,9 % beträgt.

Die entsprechenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Modell zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9999.

Der Umwandlungsgrad  $\alpha$ , der als Sintergrad interpretiert werden kann, wird von der Software „Kinetics Neo“ aus den Dilatometermessungen berechnet, wobei  $\alpha$



**3** Dilatometermessungen (Rauten) und kinetisches Modell (durchgezogene Linien) des Sinterens des Zirkoniumgrünlings mit Heizraten von 4, 8, und 15 K/min.

**Tabelle 1** Kinetische Parameter des Zirkoniumgrünkörpers auf Basis der DIL-Messungen

<b>Reaktionsstufe</b>	A → B
<b>Reaktionstyp</b>	An*
<b>Aktivierungsenergie [kJ/mol]</b>	573,75
<b>Log (Pre- Exp) [Log (1/s)]</b>	17,349
<b>Dimension n</b>	0,4
<b>Beitrag</b>	1
<b>Bestimmungskoeffizient (R<sup>2</sup>)</b>	0,9999

\*An: n-dimensionale Nukleierung nach Avrami-Erofeev

zwischen 0 und 1 liegt (siehe Gleichung 1). In der thermischen Analyse wird die Umwandlung als der bei der Temperatur  $T$  (oder Zeit  $t$ ) beobachtete thermoanalytische Effekt definiert, geteilt durch den gesamten thermoanalytischen Effekt. Daher lautet die Definition der thermoanalytischen Umwandlung:

$$\alpha = \frac{\Delta L(T)}{\Delta L(total)} \quad (1)$$

wobei  $\Delta L(T)$  die partielle Längenänderung bis zur Temperatur  $T$  und  $\Delta L(total)$  die Gesamtlängenänderung ist. Dies setzt voraus, dass alle Feststoffe gleich reagieren und von der Sinterrate temperaturabhängig ist.

Unter der Annahme, dass alle Komponenten in festen oder verschiedenen kondensierten Phasen in der thermischen Analysekinetik (2) eine identische Reaktivität aufweisen, wird die Kinetik einer einstufigen Reaktion durch die folgende Geschwindigkeitsgleichung dargestellt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

wobei  $\alpha$  der Sintergrad,  $t$  die Zeit,  $da/dt$  die Umwandlungsrate,  $T$  die Reaktionstemperatur,  $K(T)$  die temperaturabhängige Konstante der Reaktionsrate und  $f(\alpha)$  die Umwandlungsfunktion ist, die den verwendeten Reaktionstyp angibt und vom Mechanismus abhängt.

## APPLICATIONNOTE Optimierung des Sinterprozesses von Zirkoniumoxidkeramiken für dentale Anwendungen mittels Dilatometrie und kinetischer Analyse

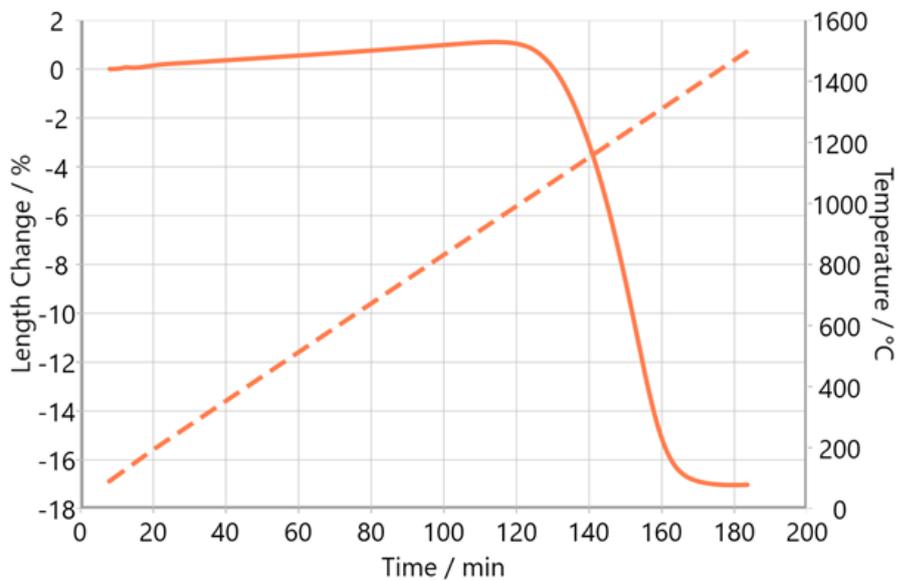
### Prozessoptimierung mit der Kinetics Neo-Software

Die in Abbildung 4 dargestellte Dilatometermessung veranschaulicht das Sinterverhalten eines Zirkoniumgrünlings mit einer Aufheizrate von 8 K/min. Diese Messung zeigt die Dimensionsänderungen der Probe unter dem ursprünglichen, nicht optimierten Temperaturprofil.

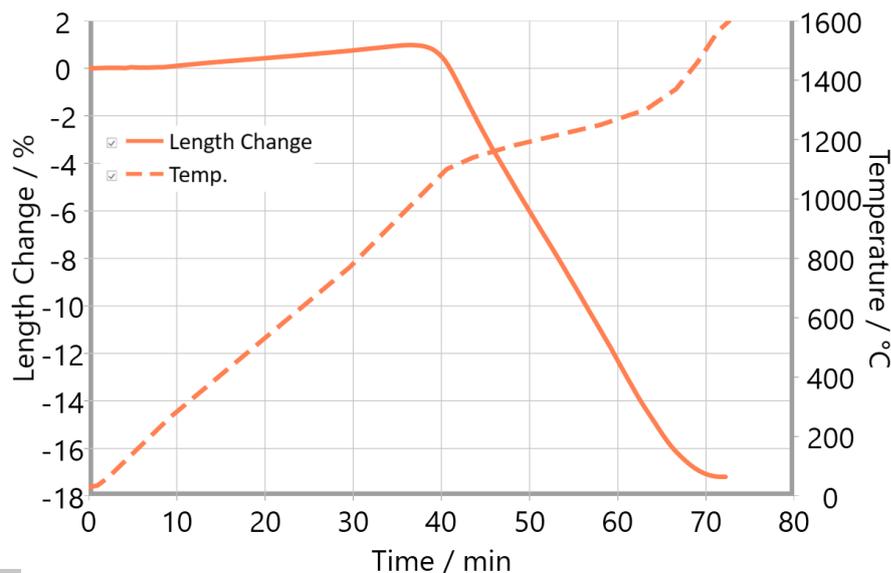
Abbildung 5 gibt dagegen das Sinterverhalten eines Zirkoniumgrünlings unter einem zur Erlangung einer

linearen Längenänderung optimierten Temperaturprofils wieder. Durch die Optimierung des Temperaturprofils konnte die Gesamtsinterzeit von 183 auf 72 Minuten reduziert und dabei eine konstante Sinterrate von 3,7 % pro Minute beibehalten werden.

Die endgültige Längenänderung entspricht den in Abbildung 2 dargestellten Ergebnissen und lässt darauf schließen, dass der Sintervorgang abgeschlossen ist.



4 Nicht optimiertes Temperaturprofil (gestrichelte Linie) bei 8 K/min für das Sintern von Keramik und die zugehörige Dilatometermessung (durchgezogene Linie).



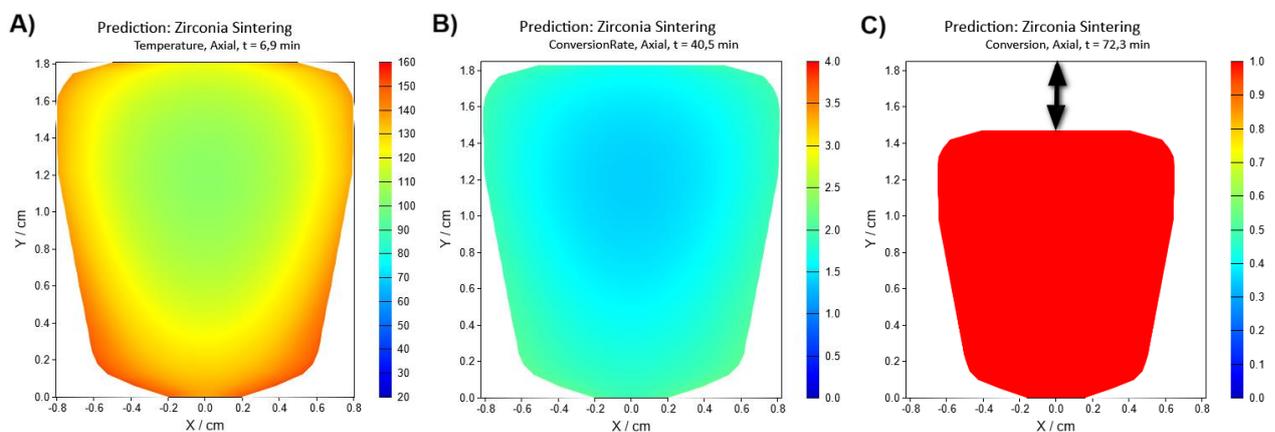
5 Optimiertes Temperaturprofil für das Sintern von Keramik (gestrichelte Kurve) und die gemessene Längenänderung (durchgezogene Kurve) zu Verifizierungszwecken.



## Termica Neo-Software – Simulation des Sinterns unter Annahme realer Bedingungen

Mithilfe der Software Termica Neo kann der Sinterprozess von Keramiken darüber hinaus mit realen Geometrien simuliert werden, um die Temperaturverteilung und Schrumpfung während des Brennens genau vorherzusagen. Durch die Analyse der Temperaturänderungen innerhalb des Keramikkörpers sowohl in axialer als auch in radialer Richtung erleichtert die Simulation die Optimierung und hilft, Probleme wie lokale Über- oder Unterhitzung zu vermeiden, welche die Qualität des Endprodukts beeinträchtigen könnten.

Mithilfe der Software Termica Neo kann die Simulation des Sintervorgangs im Inneren des Materials hinsichtlich Temperaturgradienten, Umwandlung und Sintergeschwindigkeit an jedem Punkt des Sintervolumens durchgeführt werden. Im vorliegenden Fall wird das optimierte Temperaturprofil als Umgebungstemperatur gewählt. Abbildung 6 (A) zeigt die Temperaturverteilung im Keramikkörper nach 6 Minuten. Die Sintergeschwindigkeit zum Zeitpunkt  $t = 41$  min (B) ist, je nach Koordinaten, an der Oberfläche höher als in der Mitte. Abbildung 6 (C) zeigt den Sintergrad nach einem optimierten Brennzyklus von 72 Minuten. Die rote Farbe und die verringerte lineare Größe weisen auf eine vollständige Sinterung hin.



6 Simulation von Dentalkeramik für ein optimiertes Temperaturprofil. Vertikale Querschnitte für die Temperaturverteilung bei  $t = 6,9$  min (A), die Umwandlungsrate bei  $t = 40,5$  min (B) und den Sintergrad bei  $t = 72,3$  min (C).

## Zusammenfassung

Die kombinierte Verwendung eines NETZSCH Dilatometers, der Kinetics Neo- und der Termica Neo-Software hat sich als äußerst effektiv bei der Bestimmung kinetischer Parameter und der genauen Vorhersage des Keramikverhaltens unter variierenden Bedingungen erwiesen. Die mit Hilfe der Simulation vorhergesagten Temperaturprofile zur Erlangung einer konstanten Schrumpfrate führten zur Optimierung des Sinterprozesses. Durch die Verfeinerung dieser Temperaturprofile konnte die Gesamtsinterzeit von 183 auf 72 Minuten verringert werden, was einer Verkürzung der Verarbeitungszeit um ca. 60 % entspricht. Dieser Ansatz kann auf alle keramischen Werkstoffe einschließlich der Sinter- und Entbindungsstufen angewendet werden.

## Literature

- [1] Blumm, J., Opfermann, J., Janosovits, U., & Pohlmann, H.-J. (2000). Simulation of the sintering behaviour of high-tech ceramics by means of dilatometry and thermokinetic analysis. *High Temperatures–High Pressures*, 32(5), 567–572. <https://doi.org/10.1068/htwu521>
- [2] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. In *Thermochimica Acta* (Vol. 520, Issues 1–2). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>