

Faculteit Industriële
Ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen:
elektromechanica

Masterthesis

De impact van mechanische recyclage op de materiaal- en proceskenmerken bij het poederspuitgieten van aluminiumoxide

Victor Laermans

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Albert VAN BAELE

dr. ing. Tim EVENS

Gezamenlijke opleiding UHasselt en KU Leuven



Universiteit Hasselt | Campus Diepenbeek | Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen | Agoralaan Gebouw H - Gebouw B | BE 3590 Diepenbeek

Universiteit Hasselt | Campus Diepenbeek | Agoralaan Gebouw D | BE 3590 Diepenbeek
Universiteit Hasselt | Campus Hasselt | Martelarenlaan 42 | BE 3500 Hasselt



2024
2025

Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen:
elektromechanica

Masterthesis

De impact van mechanische recyclage op de materiaal- en proceskenmerken bij het poederspuitgieten van aluminiumoxide

Victor Laermans

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Albert VAN BAEL

dr. ing. Tim EVENS



KU LEUVEN

Woord vooraf

Met trots presenteer ik deze masterproef, het resultaat van maanden intensief onderzoek en de afsluiting van mijn opleiding industriële ingenieurswetenschappen aan de gezamenlijke opleiding van UHasselt en KU Leuven. Dit werk heeft niet alleen mijn academische vaardigheden vergroot, maar ook mijn vermogen om diepgaande vraagstukken te analyseren en op te lossen.

Eerst en vooral wil ik mijn dank uitspreken aan mijn interne promotoren. Prof. dr. ir. Albert Van Bael stond me steeds bij met zijn technische expertise en waardevolle feedback en Dr. ing. Tim Evens gaf me de kans om een zeer interessant onderwerp te bestuderen en bood waardevolle begeleiding en geduld gedurende het hele proces. Zonder hun voortdurende steun en advies zou dit werk niet mogelijk zijn geweest.

Graag wil ik ook ing. Yves Santermans bedanken. Dankzij zijn ervaring in het spuitgieten heeft hij een belangrijke rol gespeeld in het slagen van deze masterproef. Daarnaast wil ik de professoren Prof. dr. ir. Jozef Vleugels en Prof. dr. ir. Fei Zhang van het Departement Materiaalkunde aan de KU Leuven bedanken voor het delen van hun expertise in keramische materialen. Voor de academische ondersteuning wil ik ook graag Prof. dr. Jeroen Lievens bedanken.

Ik ben ook dankbaar voor de ondersteuning van mijn familie en vrienden. Hun constante aanmoediging, geduld en begrip tijdens de stressvolle periodes van het schrijven hebben me gemotiveerd om door te zetten.

Tot slot wil ik de lezers bedanken voor hun tijd en interesse in mijn werk. Ik hoop dat de bevindingen uit dit onderzoek een waardevolle bijdrage leveren aan de poederspuitgietsector.

Victor Laermans

Januari 2025, Diepenbeek

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst met tabellen	5
Lijst met figuren	8
Afkortingen	9
Abstract	11
Abstract in English	13
1 Inleiding	15
1.1 Situering	15
1.1.1 Algemeen	15
1.1.2 Het spuitgietproces	15
1.2 Probleemstelling	17
1.3 Doelstellingen	18
2 Literatuurstudie	19
2.1 Inleiding	19
2.2 Recyclage <i>green parts</i>	20
2.3 CIM <i>Feedstock</i>	21
2.3.1 Functie en eigenschappen	22
2.3.2 Poeder-morfologie	23
2.3.3 Fysieke segregatie van bindmiddel en keramische korrel	26
2.4 Spuitgieten	27
2.4.1 Spuitgietdruk	27
2.4.2 Vloeisnelheid	28
2.4.3 Verband vloeisnelheid en matrijsdruk	29
2.5 Ontbinden	30
2.5.1 Stap 1: Solvent ontbinden	30
2.5.2 Stap 2: Thermisch ontbinden	32
2.6 Sinteren	34
3 Materiaal en methode	37
3.1 Recyclageproces	37

3.2	<i>Feedstock</i>	38
3.3	Spuitsietproces	39
3.3.1	Ontwerp caviteit	39
3.3.2	Spuitsietparameters	42
3.4	Ontbindingsproces	44
3.4.1	Solvent	44
3.4.2	Thermisch	44
3.5	Sinteren	45
3.6	Methoden voor het bepalen van de productkwaliteit	46
3.6.1	Krimp	46
3.6.2	Massadichtheid	47
3.6.3	Vierpuntsbuigproef	49
3.6.4	Impulse Excitation Technique	50
4	Resultaten en bespreking	51
4.1	Karakterisatie <i>feedstock</i>	51
4.1.1	DSC-analyse <i>feedstock</i>	51
4.1.2	DSC-analyse wateroplosbare component	52
4.1.3	Gecombineerde TGA/DSC-analyse <i>feedstock</i>	53
4.2	Spuitsieten	55
4.2.1	Injectiedruk	55
4.2.2	Visuele waarnemingen	56
4.2.3	Afmetingen <i>green parts</i>	56
4.2.4	Massadichtheid <i>green parts</i>	57
4.3	Solvent en thermisch ontbinden	58
4.4	Sinteren	59
4.4.1	Visuele waarnemingen	59
4.4.2	Afmetingen gesinterd onderdeel	60
4.4.3	Massadichtheid gesinterd onderdeel	60
4.5	Mechanische testen	61
4.5.1	Vierpuntsbuigproef	61
4.5.2	Betrouwbaarheidsanalyse	62
4.5.3	Buigstijfheid	65
5	Conclusies en toekomstig onderzoek	67
	Referentielijst	73
	Lijst met bijlagen	75

Lijst van tabellen

3.1	Productinformatie INMATEC	39
3.2	Instelparameters spuitgietproces	43
3.3	Instelparameters spuitgietproces	43
3.4	Massadichtheid van gedemineraliseerd water bij verschillende temperaturen	48
4.1	Weibull-modulus bij verschillende recyclagestappen	63
4.2	Karakteristieke sterkte bij verschillende recyclagestappen	64

Lijst van figuren

1.1	Voorstelling feedstock	16
1.2	Voorstelling <i>debinding</i>	16
1.3	Procesoverzicht CIM	17
2.1	Invloed mechanische recyclage op de dichtheid van (a) <i>green part</i> ; (b) gesinterde <i>part</i>	20
2.2	Vergelijking krimp product vervaardigd met <i>virgin feedstock</i> (0%) en met eenmaal gerecycleerde <i>feedstock</i> (100%)	21
2.3	Verhouding bindmiddel en keramisch poeder	23
2.4	Viscositeit monomodale en bimodale suspensies	23
2.5	(a) β -poeder ; (b) α -poeder	24
2.6	Viscositeit α -poeder, β -poeder	25
2.7	Schematische voorstelling belang poedermorfologie	26
2.8	(a) Onge vulde zone door weldline ; (b) Weldline	27
2.9	Evaluatie matrijsdruk	28
2.10	Visuele controle van de invloed van verschillende injectiesnelheden bij het spuitgieten van een complex onderdeel	29
2.11	Verband vloeisnelheid en injectiedruk	30
2.12	Chemische structuurformule PEG	31
2.13	(a) Volledige de-bindproces ; (b) Oplossing- en diffusiefase	32
2.14	Chemische structuurformule PP	32
2.15	Schematische voorstelling degradatie PP	33
2.16	Schematische voorstelling sinterproces	34
2.17	Korrelgrensdifusie	35
3.1	Schematische weergave van de procesopzet	38
3.2	CAD-model: matrijs	40
3.3	CAD-model: uitstootplaat	40
3.4	CAD model: caviteit	41
3.5	CAD model: insert	42
3.6	(a) Rekjes met spuitgietproducten voor water ontbinden ; (b) Opstelling ontbindingsproces	44
3.7	Aluminiumoxide-kroesje met poreus aluminiumoxide	45
3.8	(a) Testopstelling afmetingen ; (b) 3D-geprint meetblokje	46
3.9	Testopstelling massadichtheid	47
3.10	(a) Opstelling vierpuntsbuigproef; (b) Detailaanzicht	49
3.11	Testopstelling IET	50

4.1	DSC-analyse <i>feedstock</i> K1008	51
4.2	DSC-analyse wateroplosbare polymeer	53
4.3	TGA/DSC-analyse <i>feedstock</i> K1008	54
4.4	Invloed recyclage op de injectiedruk, de foutenbalken tonen het 95% betrouwbaarheidsinterval	55
4.5	Visuele vergelijking tussen de verschillende recyclagestappen	56
4.6	Invloed recyclage op de lengte van de <i>green parts</i> , de foutenbalken tonen het 95% betrouwbaarheidsinterval	57
4.7	Invloed van recyclage op de massadichtheid van <i>green parts</i> , de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer	58
4.8	Vergelijking ontbindingssnelheid <i>virgin</i> -materiaal en gerecycleerde <i>feedstock</i>	58
4.9	Twee gesinterde, kromgetrokken onderdelen	59
4.10	Afmetingen gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer	60
4.11	Massadichtheid gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer	61
4.12	(a) Buigsterkte <i>green part</i> ; (b) Buigsterkte gesinterd deel	62
4.13	(c) Gemiddelde buigsterkte <i>green part</i> , de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer; (d) Gemiddelde buigsterkte gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer	62
4.14	Weibull-plot <i>virgin</i> -materiaal	63
4.15	Invloed recyclage op de elasticiteitsmodulus voor de vijf afzonderlijke meetwaarden	65
4.16	Invloed recyclage op de elasticiteitsmodulus, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer	65
5.1	SEM-beeld breukvlak met (a) 35x-vergroting ; (b) 2000x-vergroting	68
2	(a) Weibull-plot <i>virgin feedstock</i> ; (b)Weibull-plot 1ste recyclage <i>feedstock</i>	80
3	(a) Weibull-plot 2de recyclage <i>feedstock</i> ; (b)Weibull-plot 3de recyclage <i>feedstock</i>	80
4	(a) Weibull-plot 4de recyclage <i>feedstock</i> ; (b)Weibull-plot 4de recyclage <i>feedstock</i>	80
5	(a) Weibull-plot 6de recyclage <i>feedstock</i> ; (b)Weibull-plot 7de recyclage <i>feedstock</i>	81
6	(a) Weibull-plot 8de recyclage <i>feedstock</i> ; (b)Weibull-plot 9de recyclage <i>feedstock</i>	81
7	Weibull-plot 10de recyclage	81

Afkortingen

ABS	Acrylonitril-Butadien-Styreen
CaO	Calciumoxide
CIM	Ceramic-Injection-Moulding
DSC	Differentiële Scanning-Calorimetrie
E-modulus	Elasticiteits-modulus
Fe ₂ O ₃	Ijzer(III)oxide
FFT	Fast Fourier Transform, snelle fouriertransformatie
HDPE/LDPE	High Density Polyethyleen / Low Density Polyethyleen
IET	Impulse Excitation Technique
MicroCT	Micro Computed Tomography
MIM	Metal-Injection-Moulding
MgO	Magnesiumoxide
Na ₂ O	Natriumoxide
PEG	Polyethyleenglycol
PO	Polyolefine
PP	Polypropyleen
PVC	Polyvinylchloride
SEM	Scanning Electron Microscopy
SiO ₂	Siliciumdioxide
TGA	Thermogravimetrische analyse

Abstract

De onderzoeksgroep Polymer Processing & Engineering (PPE) van KU Leuven, campus Diepenbeek richt zich op de ontwikkeling van polymeerproducten met behulp van innovatieve spuitgiettechnieken. Momenteel onderzoekt PPE een nieuwe spuitgietmethode voor de massaproductie van keramische materialen. Dit onderzoek richt zich op de mechanische recyclage van *green parts*. Dit zijn producten gevormd via spuitgieten uit een mengsel van keramisch poeder en een polymeermatrix, die verdere behandelingen ondergaan zoals het verwijderen van de polymeermatrix en sinteren om volledig keramische producten te verkrijgen.

In deze studie worden balkvormige *green parts* geproduceerd. Een deel hiervan wordt gebruikt om de productkwaliteit te evalueren, terwijl de rest mechanisch wordt versnipperd tot korrels. Deze korrels dienen vervolgens als grondstof om opnieuw balkvormige *green parts* uit te vervaardigen. Dit recyclageproces wordt tien keer herhaald om de cumulatieve effecten te bepalen.

Tijdens het spuitgietproces blijkt dat de inspuitedruk per recyclagestap afnam van 1487 bar bij *virgin*-materiaal naar 1297 bar bij tien keer gerecycleerd materiaal. Dit komt vermoedelijk door een verkorting van de polymeerketens door thermische degradatie. De eindproducten vertonen echter geen invloed van recyclage. Zo bleef de massadichtheid constant en uit een vierpuntsbuigproef blijkt dat de buigsterkte van de gesinterde producten door de verschillende recyclagestappen heen constant blijft, met een gemiddelde waarde van circa 273 MPa.

Abstract in English

The Polymer Processing & Engineering (PPE) research group at KU Leuven campus Diepenbeek focuses on developing polymer products using innovative injection molding techniques. Currently, PPE is investigating a new injection molding method for the mass production of ceramic materials. This research focuses on the mechanical recycling of green parts—products formed via injection molding from a mixture of ceramic powder and a polymer matrix, which undergo further treatments such as polymer matrix removal and sintering to yield fully ceramic products.

In this study, bar-shaped green parts are produced. Some are used to evaluate product quality, while the rest are mechanically shredded into granules. These granules then serve as raw material to manufacture new bar-shaped green parts. This recycling process is repeated ten times to assess cumulative effects.

During the injection molding process, the injection pressure decreased from 1487 bar for virgin material to 1297 bar after ten recycling steps. This effect is likely due to polymer chain shortening from thermal degradation. However, the final products showed no adverse effects from recycling. The mass density remained constant, and four-point bending tests indicated that the flexural strength of the sintered products remained steady across the recycling steps, averaging around 273 MPa.

Hoofdstuk 1

Inleiding

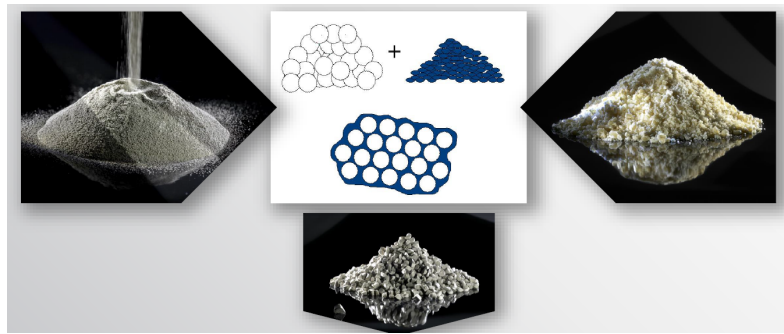
1.1 Situering

1.1.1 Algemeen

Het spuitgietproces is een productiemethode die de gebruiker in staat stelt om producten te vervaardigen met complexe afmetingen aan een hoge dimensionale nauwkeurigheid [1]. Poederspuitgieten is de overkoepelende naam voor spuitgiettechnieken die fijn gemalen materiaal in poedervorm verwerken met polymeren om het op deze manier beter te kunnen spuitgieten. Dit proces kan verder onderverdeeld worden in twee delen, namelijk het vervaardigen van keramische en metalen producten. Dit wordt respectievelijk *ceramic injection moulding* (CIM) en *Metal injection moulding* (MIM) genoemd. Tijdens dit onderzoek zal het spuitgietproces bestudeerd worden voor het vervaardigen van keramische materialen, beter bekend als *ceramic injection moulding* (CIM). Deze masterproef maakt deel uit van een overkoepelend onderzoek naar CIM dat recentelijk is gestart binnen de onderzoeksgroep *Polymer Processing and Engineering* (PPE) van KU Leuven.

1.1.2 Het spuitgietproces

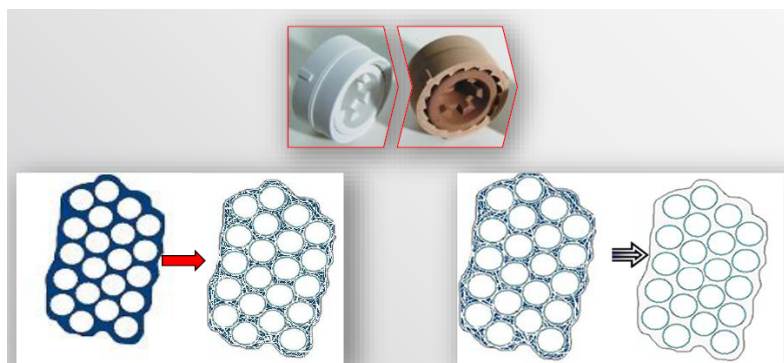
Voor het vervaardigen van keramische producten door middel van spuitgieten kunnen vier stappen vastgelegd worden. De eerste stap is het maken van de *feedstock*. CIM *feedstock* wordt gemaakt door een fijn keramisch poeder te mengen met een bindmiddel. Dit bindmiddel kan uit verschillende soorten polymeren bestaan en heeft als doel om de *feedstock* injecteerbaar te maken tijdens het spuitgietproces. Deze stap is weergegeven in Fig. 1.1. Het nut van dit bindmiddel zal tijdens de volgende processtappen duidelijk worden. Dit is de enige van de vier processtappen die tijdens dit onderzoek niet wordt uitgevoerd. De *feedstock* wordt namelijk aangekocht.



Figuur 1.1: Voorstelling feedstock [2]

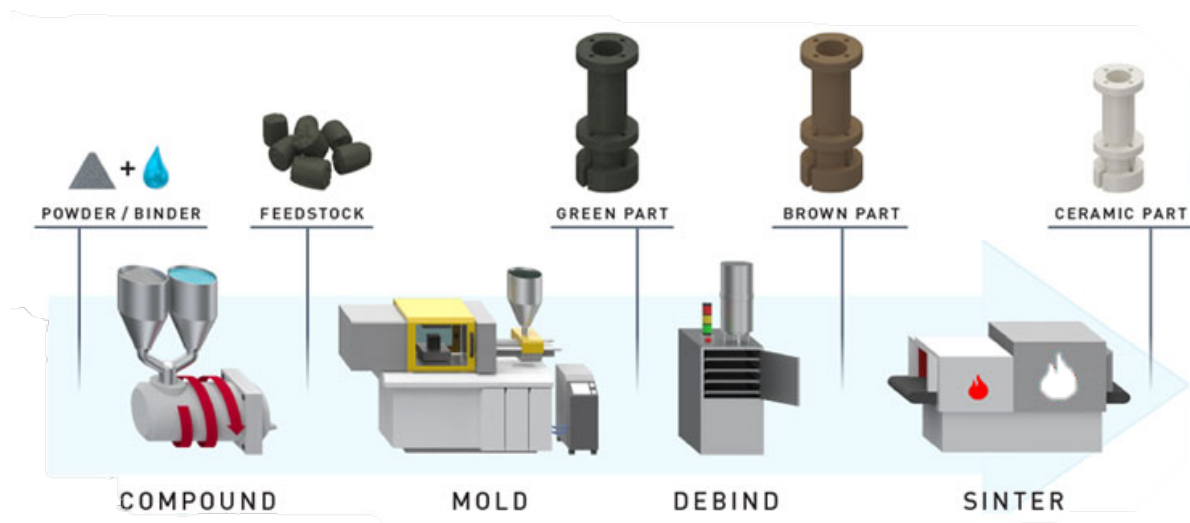
De tweede stap in het vervaardigen van keramische producten is het spuitgieten. Hierbij zal de *feedstock* opgewarmd worden zodat de viscositeit verlaagt. Dit viskeuze materiaal met keramische poederdeeltjes wordt vervolgens geïnjecteerd in een matrijs. De matrijs bevat een negatief van de vorm van het product dat gemaakt moet worden en heeft typisch een veel lagere temperatuur dan de geïnjecteerde *feedstock*. Hierdoor zal deze *feedstock* stollen. Om bij deze mal te komen, moet de *feedstock* een bepaalde weg afleggen in de matrijs. Dit wordt de *runner* genoemd. Ook op deze plek zal er dus *feedstock* beginnen te stollen. Deze *runner* zal later samen met het finaal product uit de matrijs geworpen worden en hierna mechanisch van het product verwijderd worden. Op dit punt beschikt men over een zogenaamd *green part*. Dit is het product dat de vorm heeft van het eindproduct. Het product bestaat niet enkel uit keramisch materiaal omdat er nog steeds kunststof bindmiddel aanwezig is. De kunststof zal tijdens stap drie verwijderd moeten worden.

Deze stap noemt men dan ook *debinden*. Doordat de kunststof uit het materiaal ontbonden moet worden, noemt men dit ook wel eens het ontbindingsproces. *Debinden* kan op verschillende manieren gebeuren afhankelijk van welk bindmiddel gebruikt is tijdens het vervaardigen van de *feedstock*. Voor dit onderzoek wordt een materiaal gekozen dat in twee stappen ontbonden kan worden. Tijdens de eerste stap zal het *green part* ondergedompeld worden in een waterbad. Op deze manier zal de kunststof oplossen in het water. Hierbij zal de kunststof het water opnemen waardoor het zal zwellen tot een gel-achtige vloeistof. Hierna volgt thermische pyrolyse om de resterende bindmiddelen uit het stuk te verwijderen [3]. Vanaf dit moment spreekt men van een *brown part*. Dit ontbindingsproces wordt verduidelijkt op Fig. 1.2.



Figuur 1.2: Voorstelling ontbindingsproces [2]

De laatste processtap bestaat eruit om het *brown part* verbeterde eigenschappen te geven. Doordat het polymeer tijdens de vorige stap uit het product verwijderd is, bestaat het product momenteel enkel nog uit keramische korrels. Deze korrels bevinden zich relatief ver van elkaar daar het verwijderde polymeer poriën in het product heeft achtergelaten. Deze poriën zijn nefast voor de sterkte van het eindproduct en worden weggewerkt door het *brown part* te sinteren. Hierbij is het doel om de afzonderlijke keramische deeltjes te transformeren naar een polykristallijne structuur [4]. Praktisch gezien gebeurt dit door het *brown part* een tijd aan zeer hoge temperaturen te onderwerpen. Binnen deze studie zal gewerkt worden met aluminiumoxide of alumina, waarbij men meestal temperaturen tussen 1400 - 1700°C hanteert. Een overzicht van het volledige proces is weergegeven in Fig. 1.3.



Figuur 1.3: Procesoverzicht CIM [2]

1.2 Probleemstelling

Keramische *feedstock* is zeer duur in vergelijking met conventionele kunststof *feedstock*. De kostprijs van de *feedstock* die tijdens dit onderzoek gebruikt wordt bedraagt 30-40 €/kg, afhankelijk van de aangekochte hoeveelheid. Spuitgieten is aanvankelijk vaak een iteratief proces, waarbij tijdens de opstartfase de optimale procesparameters worden vastgesteld. Gedurende deze opstartfase zullen er dus een groot aantal *green parts* verloren gaan, wat resulteert in een aanzienlijke verspilling van deze kostbare *feedstock*. Dit is negatief voor de economische haalbaarheid van dit proces voor bedrijven. Zoals eerder vermeld zal samen met het functionele product ook een runner gevormd worden. Een bijkomend probleem hierbij is het feit dat de *runner* vaak een groot volume inneemt in vergelijking met het product. Zo stelt een onderzoek naar *Powder Injection Moulding* (PIM) dat de runner vaak 50-70% van het shot-volume uitmaakt. Voor kleine producten kan dit percentage zelfs oplopen tot 95% [5].

1.3 Doelstellingen

De doelstelling van dit onderzoek is om te bepalen of *green parts* die niet aan de productspecificaties voldoen, samen met bijhorende *runners*, mechanisch gerecycleerd kunnen worden zonder noemenswaardige degradatie van de *feedstock*eigenschappen. Mechanische recyclage is een proces waarbij materialen fysiek worden verwerkt om opnieuw bruikbare grondstoffen te verkrijgen zonder de chemische samenstelling van het materiaal te veranderen. Dit houdt dus in dat men het *green part* versnipperd tot kleinere deeltjes. Dit wordt ook wel eens *shred* genoemd. Deze kleinere deeltjes kunnen hierna opnieuw gebruikt worden als uitgangsmateriaal tijdens CIM. Specifiek richt het onderzoek zich op het evalueren van de effecten van herhaalde recyclagestappen van de keramische feedstock INMAFEED K1008. De leverancier van deze *feedstock*, INMATEC garandeert drie keer gebruik van de *feedstock* die voor dit onderzoek gekozen werd. Dit betekent één keer als *virgin*-materiaal en twee maal gerecycleerd. Wat bijkomende recyclagestappen precies met de *feedstock* doen of welke invloed elke recyclagestap heeft op de eigenschappen van deze *feedstock* is onduidelijk. Het onderzoek beoogt inzicht te verschaffen in de invloed van extra recyclagestappen op zowel de spuitgietsparameters als de uiteindelijke mechanische eigenschappen van het product, zodat bedrijven die CIM willen toepassen inzicht krijgen over de mogelijkheden en beperkingen van *feedstock*-recycling. Hierbij is het doel om zowel de spuitgietsparameters alsook de uiteindelijke mechanische eigenschappen te onderzoeken om een zo breed mogelijk antwoord op de vraag te kunnen bieden. Op deze manier kunnen bedrijven zelf een inschatting maken in welke maten ze de *waste* uit de opstartfase kunnen recyclen alsook de recyclage van de *runners* die tijdens het productieproces gevormd worden om op deze manier een zo efficiënt mogelijk proces te voorzien.

Hoofdstuk 2

Literatuurstudie

2.1 Inleiding

Dit deel van het onderzoek zal de relevantie van CIM binnen een bredere maatschappelijke en technologische context belichten. Het biedt niet enkel een overzicht van de huidige stand van zaken binnen het keramisch spuitgieten, maar dient ook als fundament voor het formuleren van nieuwe onderzoeksdoelen.

Hoewel deze masterproef zich specifiek richt op CIM, is het MIM dat het grootste deel van de poederspuitgieterij beslaat. Studies naar MIM tonen aan dat er zeer weinig informatie omtrent de recyclage van MIM-producten te vinden is; *"Although the recyclability of feedstock is important, there have been little published articles on this topic"* [5, p. 412]. In een boek [6], uitgebracht in 2012 is te lezen dat wereldwijd meer dan 300 bedrijven zich bezighouden met poederspuitgieten (PIM). Dit is slechts een klein segment van ongeveer 5% dat zich richt op het produceren van onderdelen uit metalen, keramiek en carbiden. Van deze bedrijven maakt een groot deel gebruik van MIM, met meer dan 70% van de markt. Daarbinnen spitst zo'n 25% van de bedrijven zich toe op CIM. Dit betekent dat CIM slechts een kleiner deel van de PIM-markt vertegenwoordigt. De beperkte hoeveelheid beschikbare literatuur over de recyclage van *green parts* binnen de grootste tak van poederspuitgieten (MIM), onderstreept het belang van dit onderzoek naar de recyclage van CIM-producten des te meer.

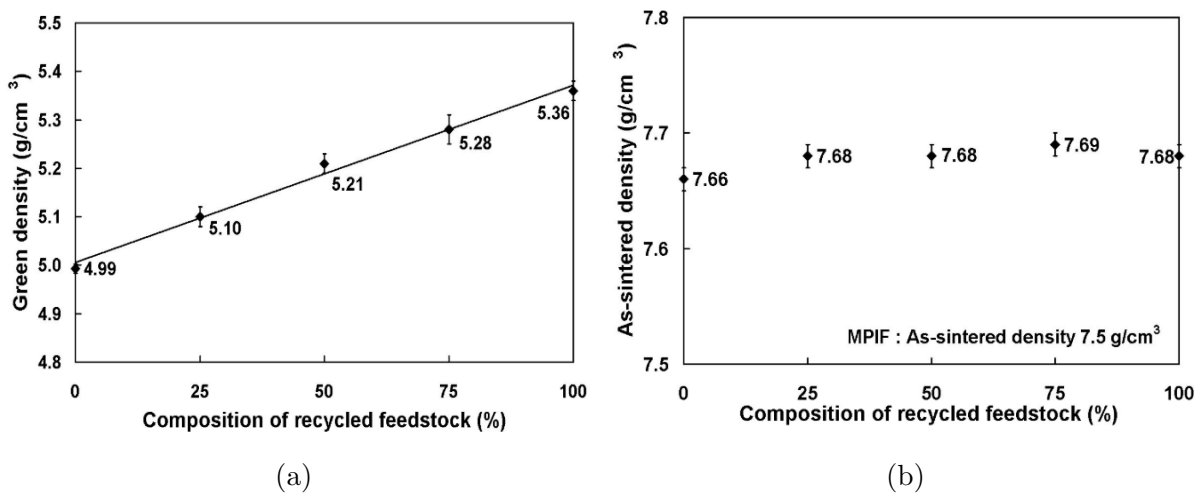
Aangezien er geen studies zijn teruggevonden die specifiek ingaan op de recyclage van CIM *green parts*, zal deze literatuurstudie zich enerzijds richten op de recyclage van *green parts* vervaardigd met MIM en anderzijds dieper ingaan op de karakteristieke eigenschappen en opmerkelijke fenomenen binnen het CIM-proces. Deze inzichten zullen later van cruciaal belang zijn bij het verklaren en interpreteren van de verkregen resultaten met betrekking tot de recyclage.

2.2 Recyclage *green parts*

Zoals reeds eerder vermeld, is er weinig literatuur terug te vinden omtrent de recyclage van keramische spuitgietproducten. Dit onderwerp is wel eerder onderzocht in de context van MIM [5]. In dit onderzoek gebeurde dat door virgin materiaal eenmaal te spuiten en hierna mechanisch te recyclen. In deze studie werd aangetoond dat de recyclage van de *green parts* niet leidt tot significante veranderingen in de mechanische eigenschappen en de microstructuur van de gesinterde metalen componenten. De reden hiervoor is dat de korrels, die de basis vormen van de feedstock, intact blijven gedurende het recyclageproces. Hieruit volgt de conclusie dat de belangrijkste verandering bij het recyclen van de feedstock plaatsvindt in de kunststofmatrix die de keramische korrels omringt.

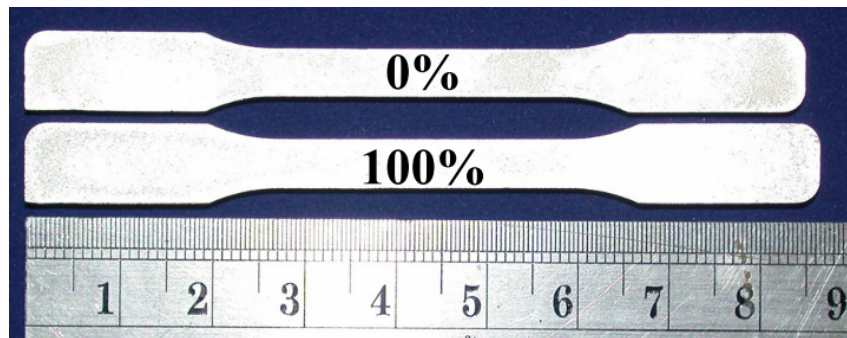
Aangezien CIM en MIM in essentie enkel verschillen in het soort poeder dat opgelost zit in het bindmiddel en doordat [5] ondervond dat de kwaliteit van het poeder zelf behouden blijft, kan men concluderen dat de bevindingen uit studies naar MIM net zo goed gelden voor CIM. Uitgaande van de aanname dat de keramische korrels zelf ook niet beschadigd worden tijdens het spuitgietproces, kan gesteld worden dat het enkel het kunststof bindmiddel is dat zal veranderen tijdens het onderzoek.

Het is dus uitermate belangrijk om de invloed van recyclage op het bindmiddel te onderzoeken. Een eerste bevinding tijdens dit onderzoek is te zien op Fig. 2.1a, hierbij is te zien dat de massadichtheid van het *green part* duidelijk toeneemt wanneer er meer gerecycleerde *feedstock* gebruikt wordt. Zoals reeds eerder vermeld zullen de keramische korrels niet veranderen tijdens de recyclage. De reden dat de massadichtheid toeneemt is daarom enkel omdat er minder bindmiddel aanwezig is. Dit wordt verder ook bevestigd door Fig. 2.1b. Hierop is te zien dat de massadichtheid na de sinterstap wel opnieuw in grote mate constant is. Dit wijst erop dat het bindmiddel na meerdere recyclagestappen stilaan verdwijnt. Hieruit is af te leiden dat een deel van de kunststof zal afgebroken worden tijdens het spuitgietproces.



Figuur 2.1: Invloed mechanische recyclage op de dichtheid van (a) *green part* ; (b) gesinterde *part*

Desondanks het feit dat de uiteindelijke dichtheid van het product niet zal veranderen na recyclage, is de verandering in dichtheid van het *green part* toch van grote invloed. Doordat er minder bindmiddel in de *feedstock* overblijft, zal er tijdens het ontbinden minder materiaal verwijderd worden. Hierdoor is het logisch dat een onderdeel, vervaardigd met recycalaat minder zal krimpen dan een onderdeel dat gemaakt is met *virgin feedstock*. Dit fenomeen is weergegeven in Fig. 2.2. Hierbij wordt een onderdeel met 0% gerecycleerde *feedstock* vergeleken met een onderdeel vervaardigd uit 100% gerecycleerde *feedstock*. Deze *feedstock* werd eenmaal mechanisch gerecycleerd.



Figuur 2.2: Vergelijking krimp product vervaardigd met *virgin feedstock* (0%) en met eenmaal gerecycleerde *feedstock* (100%) [7]

2.3 CIM *Feedstock*

Een geschikte *feedstock* vormt het fundament van een goed keramisch spuitgietproduct. Deze *feedstock* bepaalt namelijk het succes van de komende processtappen. In de basis bestaat deze uit fijn keramisch poeder en een bindmiddel. Deze worden vervolgens met een industriële mixer gemengd. Belangrijk hierbij is dat het keramisch poeder homogeen onder het bindmiddel gemengd wordt. Aan dit mengsel kunnen ook nog enkele additieven toegevoegd worden die de eigenschappen van deze *feedstock* verbeteren. Zo wordt bijvoorbeeld paraffinewas gebruikt om de vloeieigenschappen tijdens het spuitgietproces te verbeteren [8]. In de praktijk wordt een vaste structuur gehanteerd. Het bindmiddel bestaat uit enkele vaste componenten, het belangrijkste is het hoofdbindmiddel. Dit is het bindmiddel dat tijdens de eerste ontbindingsstap verwijderd zal worden. Deze maakt voor 50-90 procent deel uit van de bindercomponenten. Hierbij kan tot 50 procent secundair bindmiddel toegevoegd worden. Dit secundair bindmiddel wordt vaak de ruggengraat genoemd doordat het gebruikt wordt om het *brown part* samen te houden na het solvent *debinden*. Voor deze ruggengraat wordt meestal gebruikgemaakt van een thermoplastisch polymeer, bijvoorbeeld ABS, PO, HDPE/LDPE, PP,... Deze polymeer zal later thermisch degraderen tijdens het thermisch *debinden*. Tot slot kunnen er tot 10 procent aan additieven toegevoegd worden. Dit kunnen zeer veel middelen zijn zoals dispergeermiddelen, compatibilisatoren, weekmakers, stabilisatoren en wassen zoals de bovengenoemde paraffinewas [9]. Deze additieven worden toegevoegd om het spuitgietproces te vergemakkelijken of om de eigenschappen van de *feedstock* te verbeteren. Zo zorgen dispergeermiddelen er bijvoorbeeld voor dat er een homogene menging van het keramisch poeder onder de polymeer mogelijk is en zorgen compatibilisatoren ervoor dat verschillende soorten bindmiddelen met elkaar gemengd kunnen worden. Weekmakers en stabilisatoren

zullen op hun beurt de eigenschappen van de polymeren verbeteren. Weekmakers kunnen er bijvoorbeeld voor zorgen dat de polymeer minder snel bros zal breken door de taaiheid te verhogen en stabilisatoren worden toegevoegd om de polymeren UV-resistent te maken.

Deze *feedstock* kan vervolgens in granulaatvorm verwerkt worden. Dit gebeurt typisch door het mengsel te persen of te extruderen. Op deze manier bevindt het keramisch poeder zich als het ware in een polymeermatrix en kan het eenvoudig geïnjecteerd worden tijdens het spuitgieten.

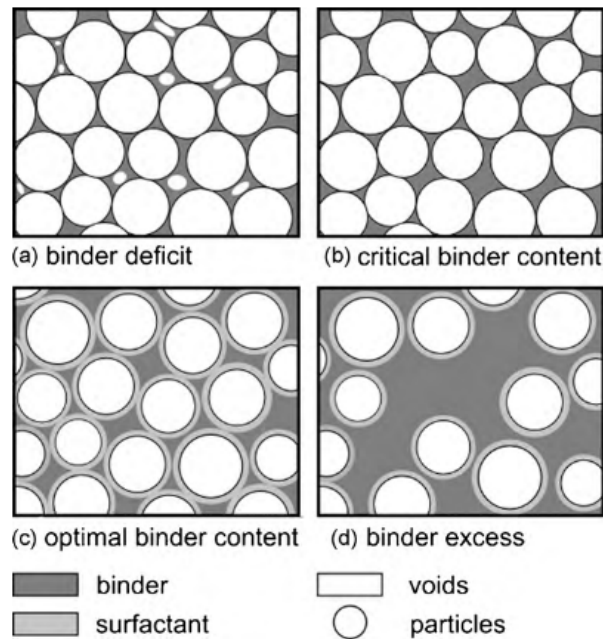
2.3.1 Functie en eigenschappen

Het doel van een effectieve *feedstock* is om zo hoog mogelijke massadichtheden te hebben bij het *green part* omdat het keramisch materiaal een hogere massadichtheid heeft dan het polymeer. Met andere woorden wil men een zo groot mogelijk percentage keramisch materiaal in het *green part*. Dit is logisch aangezien het polymeer in de latere processtappen verwijderd zal moeten worden. Echter zijn er wel beperkingen aan de hoeveelheid poeder er in de *feedstock* toegevoegd kan worden. Dit wordt vastgelegd door de theoretisch afgeleide formule van Eilers 2.1. Deze legt het verband vast tussen de viscositeit (η) van de *feedstock* en de volume-fractie (V) keramisch poeder.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{1,25V}{1 - (V/V_{\max})} \quad (2.1)$$

Hierbij stelt η_0 de viscositeit van de *feedstock* voor zonder de toevoeging van keramisch poeder en $V_{\max}$ staat voor de maximale pakkingsdichtheid. Dit is een maat voor de verhouding tussen het volume van de poederdeeltjes in een systeem en het totale volume dat door deze deeltjes ingenomen wordt. Bij sferische partikels is dit typisch 74 procent. Deze formule laat dus duidelijk zien dat wanneer de volumefractie keramisch poeder vergroot, de viscositeit van de *feedstock* ook zal verhogen. Bij hoge concentraties keramisch poeder is dit zelfs bijna exponentieel. Wanneer deze te hoog wordt, zal de mal niet meer gevuld kunnen worden bij de bestaande procesparameters.

Fig. 2.3 toont vier situaties van mogelijke verhoudingen tussen het keramisch poeder (*particles*) en het bindmiddel (*binder*). De *voids* en *surfactant* stellen respectievelijk lege holtes en een oppervlaktelaag bindmiddelen voor. In situatie (a) is er te weinig bindmiddel aanwezig, hierdoor zullen er holtes ontstaan in de *feedstock*. Dit zorgt voor een sterke verhoging van de viscositeit doordat de keramische poederkorrels nu enkel over elkaar zullen schuiven. Situatie (b) toont de kritische concentratie bindmiddel. Er is dus net voldoende bindmiddel aanwezig. De viscositeit zal bij deze *feedstock* dus wel nog onder controle zijn, echter wanneer er bindmiddel zou verdwijnen of wanneer er segregatie zou plaatsvinden na de recyclage, kan deze *feedstock* mogelijk toch nadelig zijn voor het proces doordat er plaatselijk te weinig bindmiddel is om de *feedstock* goed te laten vloeien. Net om deze reden hanteert men in de praktijk vaak een klein (4-6 procent) bindmiddelenoverschot. Dit is schematisch weergegeven in Fig. 2.3(c). Wanneer deze grens overschreven wordt, zoals in situatie (d), is er te weinig keramisch poeder aanwezig. In deze situatie zullen er zelfs na het sinteren vaak porositeiten in het finaal product achterblijven.

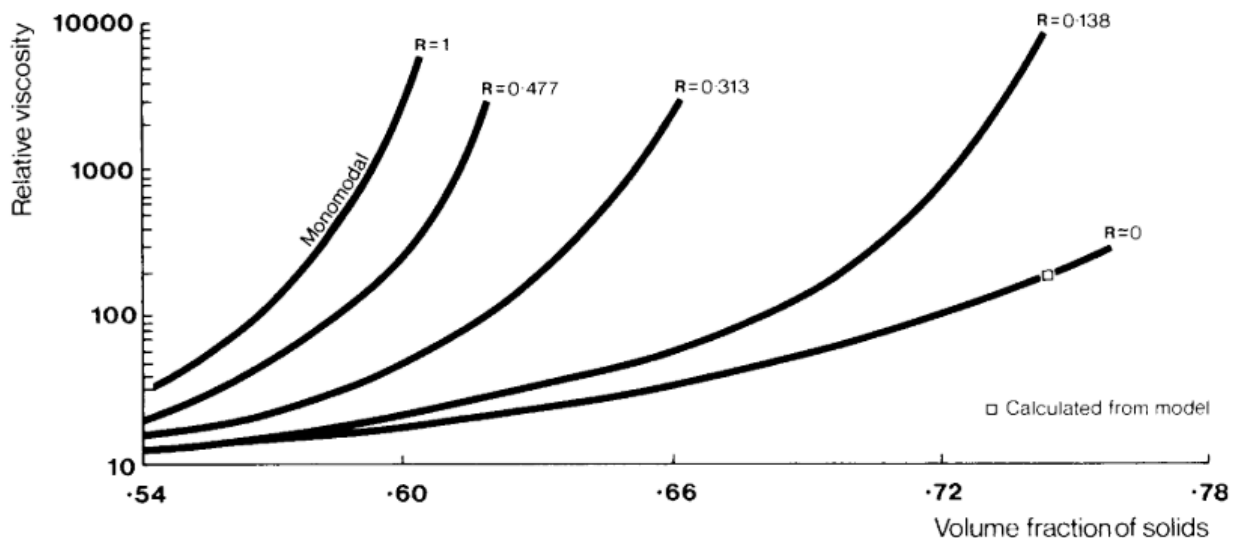


Figuur 2.3: Verhouding bindmiddel en keramisch poeder [7]

2.3.2 Poeder-morfologie

Keramische deeltjesgrootteverdeling

Een eerste belangrijk punt bij de morfologie van het keramische poeder is de deeltjesgrootte. Fig. 2.4 geeft de relatieve viscositeit weer in functie van de volumefractie poeder. Elke lijn in de grafiek geeft een andere R-waarde weer. Deze R-waarde stelt de verhouding voor van de kleine partikelgrootte over de grote partikelgrootte voor bimodale suspensies¹.



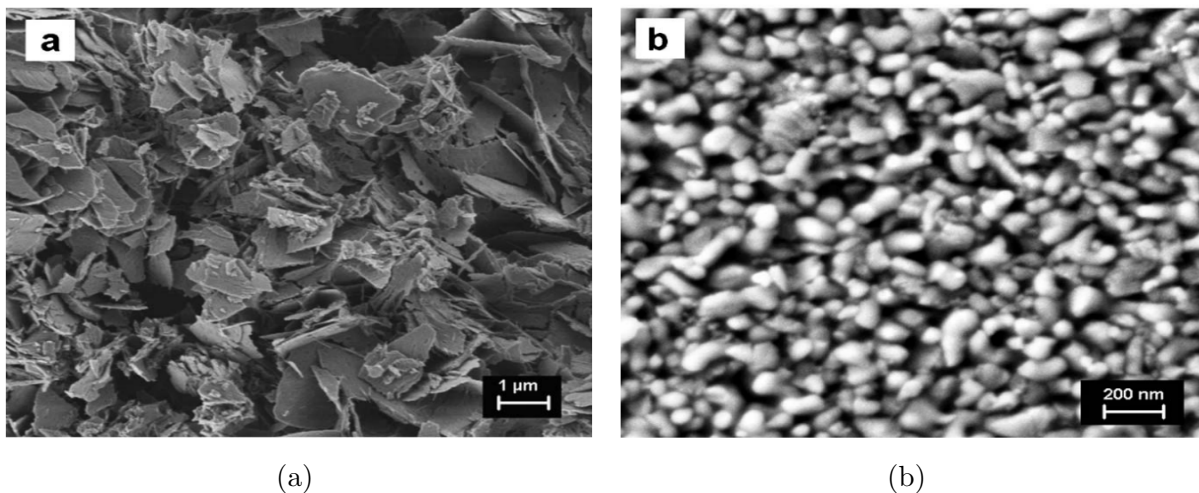
Figuur 2.4: Viscositeit monomodale en bimodale suspensies [10]

¹Een bimodale suspensie is een mengsel waarin kleine vaste deeltjes (in dit voorbeeld keramische poederdeeltjes) in een vloeistof zweven (in dit geval het al dan niet vloeibare bindmiddel) met een deeltjesgrootteverdeling die twee pieken heeft. Dit betekent dat er in de suspensie twee verschillende dominante groottes van deeltjes voorkomen, in plaats van een uniforme grootte waarbij slecht een enkel piekpunt te zien is.

Uit deze grafiek is dus te zien dat er een grotere volumefractie keramisch poeder in de *feedstock* opgelost kan worden zonder de viscositeit negatief te beïnvloeden wanneer men verschillende partikelgroottes hanteert. Dit is te verklaren met behulp van vergelijking 2.1, namelijk doordat wanneer er een fijn poeder toegevoegd wordt aan een grover poeder, zal dit de pakkingsdichtheid verhogen en op deze manier zorgen voor een verlaging van de viscositeit.

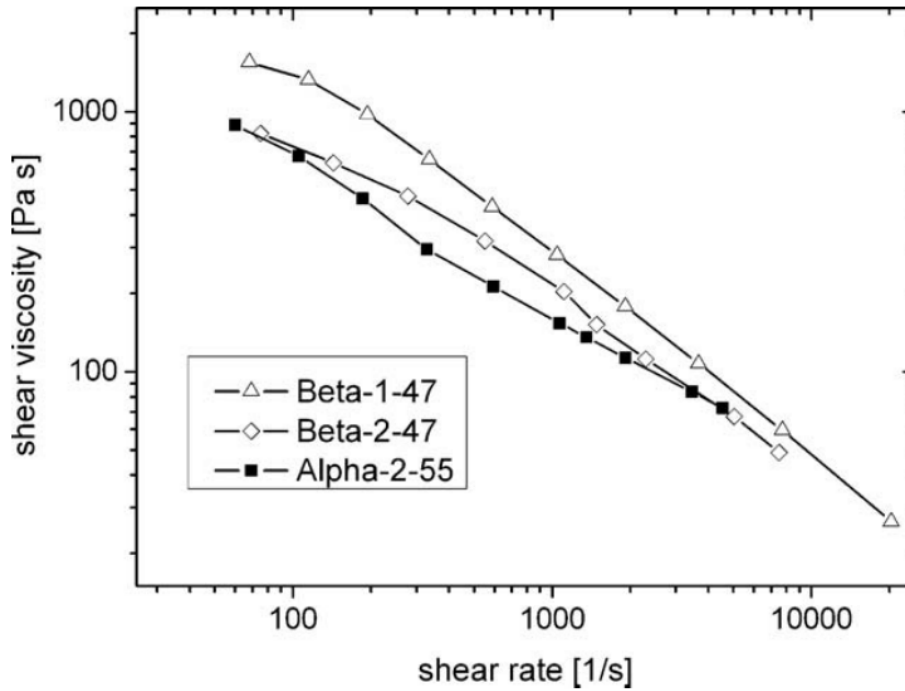
Poedergeometrie

De vorm van het keramisch poeder is van groot belang tijdens het spuitgietproces. Zo onderzocht [8] de keramische poedermorfologie. Dit artikel beschrijft het verschil in vloeieigenschappen tussen een *feedstock* gemaakt uit sferisch keramische korrels (α) en schijfvormige keramische korrels (β) zoals weergegeven op Fig. 2.5



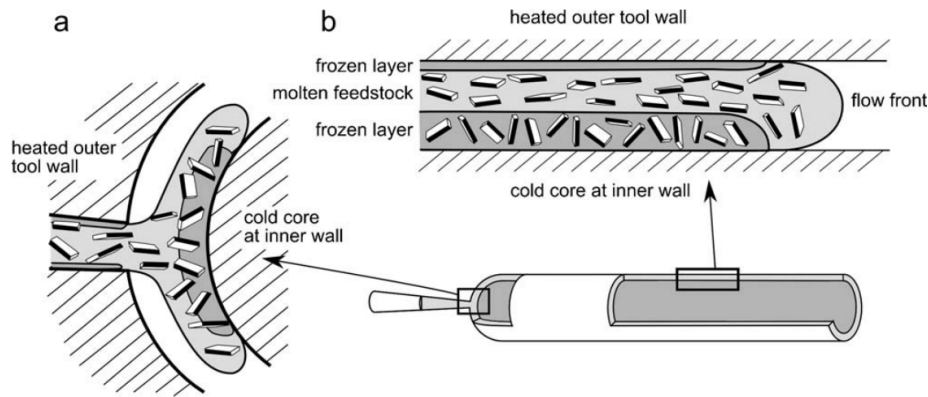
Figuur 2.5: (a) β -poeder ; (b) α -poeder [8]

Het belang van de vorm van het gebruikte poeder is te zien in Fig. 2.6. Het verschil tussen β -poeder-1 en -2 ligt in het percentage toegevoegde paraffine-was. Zoals eerder vermeld in de sectie over de CIM-*feedstock* zal deze was de viscositeit tijdens het spuitgietproces helpen te verlagen. De viscositeit van de verschillende soorten *feedstock* werd bepaald met behulp van een hoge druk capillaire rheometer op 160 °C. De resultaten zijn weergegeven op Fig. 2.6. Hierbij bevat het β -poeder-1 een kunststof/was ratio van 9/5 en bij het β -poeder-2 bedraagt deze verhouding 1/1.



Figuur 2.6: Viscositeit α -poeder, β -poeder [8]

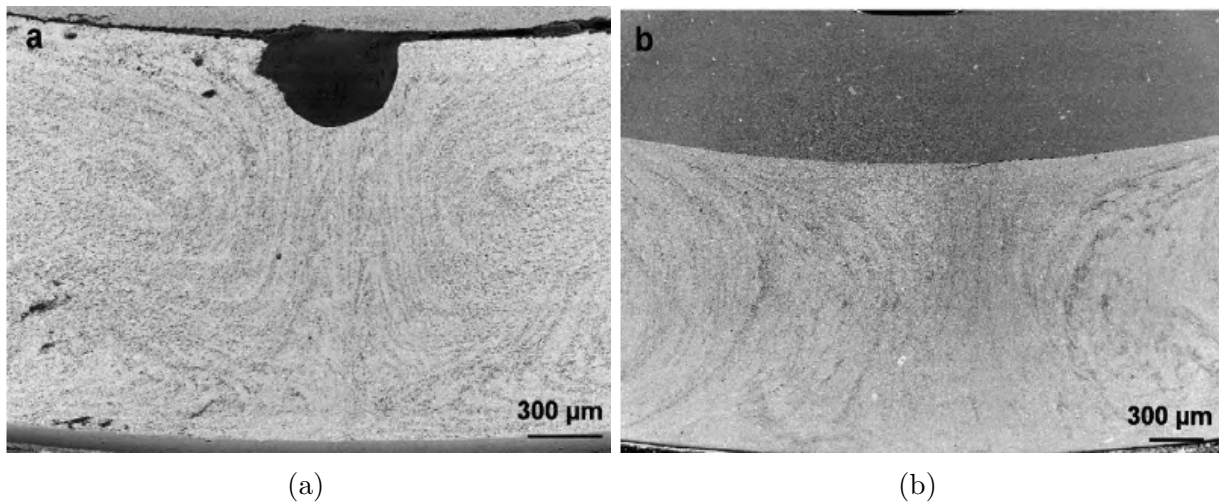
Verder toont deze figuur ook het verschil in viscositeit van twee β -poeders vergeleken met die van α -poeder. Hierbij is te zien dat het monomodale, sferische α -poeder een lagere viscositeit heeft dan het monomodale, schijfvormige β -poeder. De verklaring hiervoor is te vinden in de manier waarop de deeltjes zullen bewegen wanneer ze in de matrijs gespoten worden. Zo zullen de sferische deeltjes eenvoudiger over elkaar roteren en op deze manier elkaar niet hinderen tijdens de beweging. Schijfvormige deeltjes daarentegen zullen zich bij hogere afschuifsnellheden in hun lengterichting oriënteren waardoor ze een veel groter contactoppervlak hebben met de koude matrijswand en op deze manier dus veel sneller zullen afkoelen. Hierdoor zullen deze β -deeltjes veel sneller een *frozen layer* gaan vormen dan de α -deeltjes met een kleiner contactoppervlak met de koude matrijswand. Door deze *frozen layer* zal het kanaal waar de vloeistof door moet verkleinen en zal het nog moeilijker worden om de matrijs volledig gevuld te krijgen. Bijkomend zullen de schijfvormige deeltjes bij het naderen van een obstakel zoals een bocht eenvoudiger tegen de koude matrijswand blijven plakken en op deze manier stollen. Dit fenomeen is schematisch weergegeven in Fig. 2.7. Deze figuur geeft verder ook zeer duidelijk het verschil tussen een verwarmde buitenwand en een koude buitenwand van de matrijs weer. Hierbij is te zien dat de *feedstock* tegen de koude matrijswand veel sneller een *frozen layer* zal vormen dan tegen de verwarmde matrijswand. Bij sferische deeltjes zal dit effect minder nadrukkelijk aanwezig zijn als bij de schijfvormige deeltjes.



Figuur 2.7: Schematische voorstelling belang poedermorfologie[8]

2.3.3 Fysieke segregatie van bindmiddel en keramische korrel

Het verdwijnen van deze polymeer uit de *feedstock* brengt natuurlijk grote nadelen met zich mee. Het polymeer wordt namelijk aan de *feedstock* toegevoegd om het keramisch poeder injecteerbaar te maken. Naast het feit dat het bindmiddel zal verdwijnen uit de *feedstock*, zorgen de hoge afschuifkrachten die tijdens het spuitgietproces optreden er ook voor dat er geen homogene menging meer zal zijn tussen het polymeer en de keramische korrels [7]. Dit verschijnsel wordt fysieke segregatie genoemd, doordat de afschuifkrachten letterlijk de keramische korrels van het bindmiddel scheiden. De segregatie heeft als gevolg dat er *feedstock*-zones zullen zijn met een grotere concentratie aan keramisch poeder en zones in de *feedstock* met een lagere concentratie aan keramisch poeder. Zolang er in beide zones voldoende bindmiddel aanwezig is, zal de mal nog steeds gevuld kunnen worden bij de bestaande procesparameters. Echter kan dit nog steeds problematisch zijn doordat *feedstock*-zones met een verschillende samenstelling problemen geven bij het samenvloeien. Dit probleem tijdens het samenvloeien wordt een *weld line* genoemd. Deze zone zal blijvend minder sterk zijn en kan in extreme gevallen zelfs onge vulde zones in de vormholte opleveren. Enkele foto's hiervan zijn weergegeven op Fig. 2.8. Deze foto's kwamen tot stand door zirkonia-tracerdeeltjes te mengen met het bindmiddel. Deze zirkonia-deeltjes hebben een hogere röntgenabsorptiecoëfficiënt in vergelijking met het basismateriaal, waardoor er een geschikt contrast ontstond.



Figuur 2.8: (a) Onge vulde zone door weldline ; (b) Weldline door samenkomen van twee vloeistromen[7]

Een bijkomend probleem dat kan optreden wanneer er segregatie van de *feedstock* is, manifesteert zich pas na het sinterproces, namelijk een niet-uniforme sintering. Hierdoor kunnen anisotrope eigenschappen ontstaan van het materiaal, zoals bijvoorbeeld opgesloten lucht, die op hun beurt dan weer kunnen leiden tot barstjes. Een verdere verklaring wordt besproken in de sectie over het sinterproces.

Zoals eerder vermeld ontstaan door de fysieke segregatie zones in het product met een verschillende concentratie keramisch poeder. Een onderzoek [11] ondervond dat de poeder/-volume fractie iets lager is nabij de *gate* en iets hoger aan de voorkant van het onderdeel. Dit kan worden verklaard door de hogere druk die nodig is om een feedstock met hoge poederconcentratie te injecteren, in combinatie met een abrupte verandering in het injectiekanaal binnen deze *gate*. Deze twee kenmerken zich als een potentiële zone voor scheiding van poeder en bindmiddel.

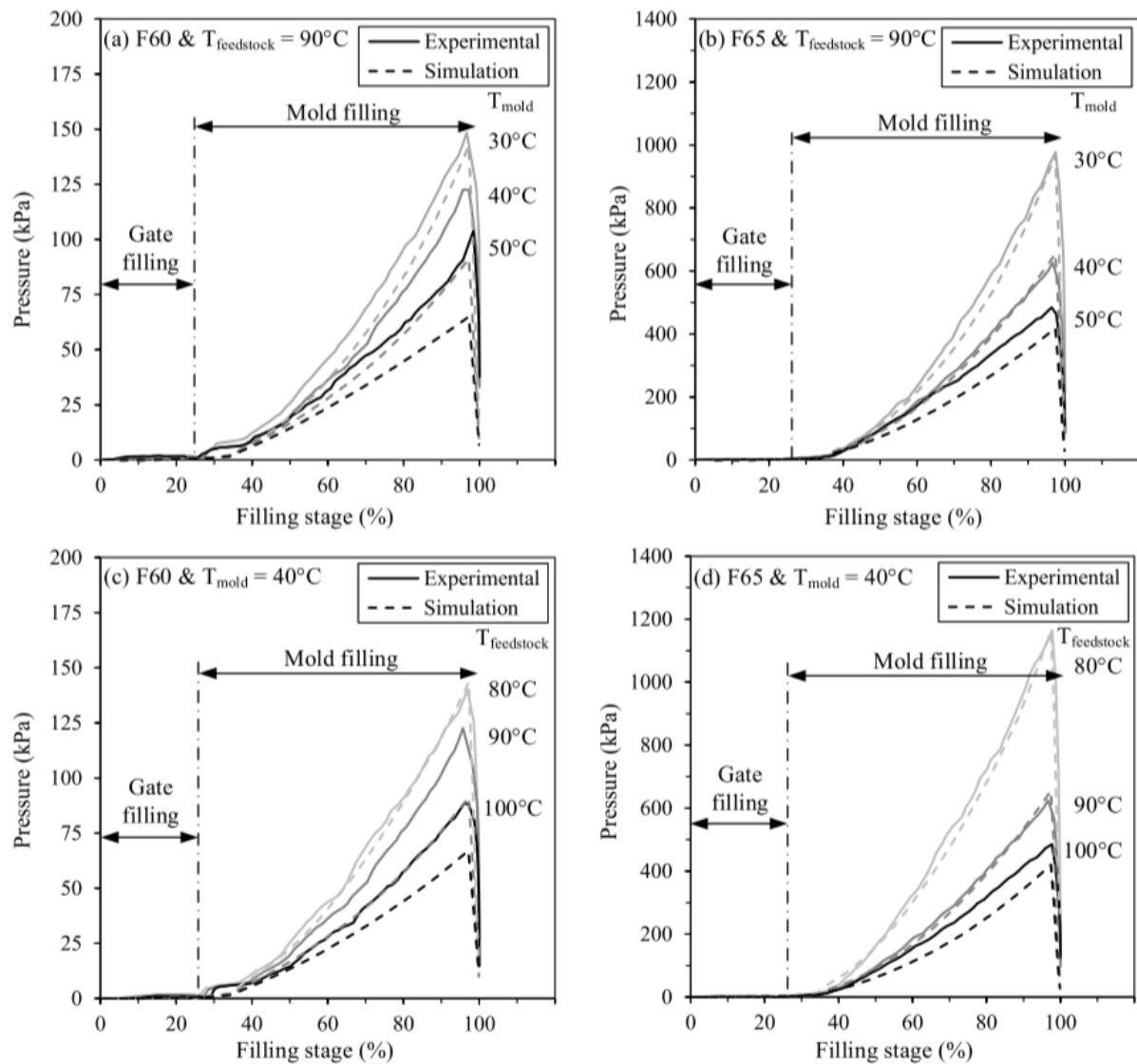
In dit opzicht kan de bindmiddelrijke zone die in de *gate* is gecreëerd, uiteindelijk leiden tot een poeder rijke zone die uniform wordt getransporteerd naar de voorkant van het geïnjecteerde onderdeel, oftewel het laatste gebied dat wordt gevuld door de gesmolten feedstock.

2.4 Spuitgieten

2.4.1 Spuitgietdruk

In een andere studie naar MIM [11] wordt de matrijsdruk geëvalueerd tijdens het spuitgietproces. Dit gebeurt door een rechthoekig product te spuitgieten en de druk op meerdere plekken in de caviteit op te meten. Hiervoor worden twee soorten *feedstock* gebruikt, namelijk F60 en F65. De variant F60 en F65 bevatten respectievelijk 60 en 65 % (metaal)poeder. De matrijs- en *feedstock*temperatuur worden opgemeten en vergeleken. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Fig. 2.9. Hierbij is in alle opstellingen een significante toename van de matrijsdruk waar te nemen naarmate de caviteit verder gevuld wordt. Dit is te wijten aan een toename van de wrijvingskracht doordat er een grotere

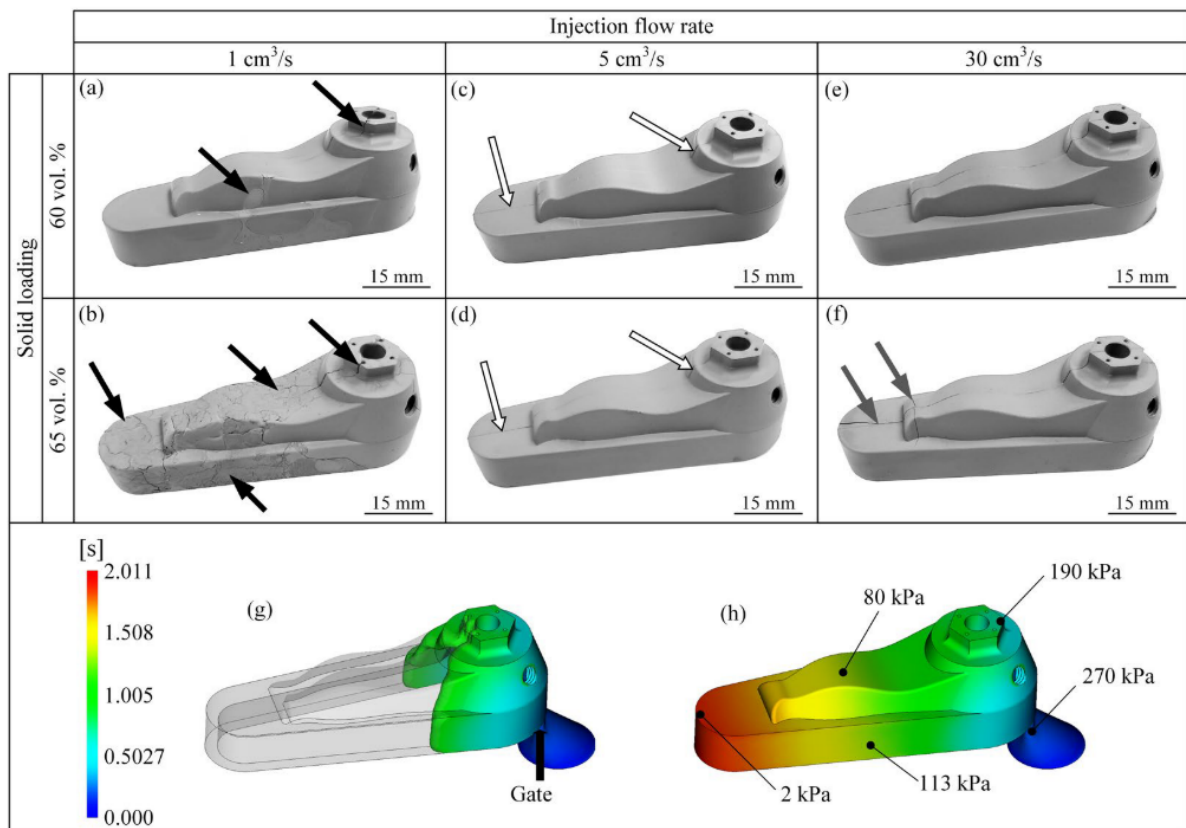
hoeveelheid *feedstock* in contact is met de matrijswand. Verder resulteerde een toename van de matrijstemperatuur en de feedstocktemperatuur en/of een afname van de poeder volumefractie in een significante afname van de druk in de matrijs, wat wijst op een sterke correlatie met de viscositeit van de feedstock. De simulatie wordt gedaan met behulp van Moldflow en zorgde voor een goede benadering van de experimenteel bekomen waarden.



Figuur 2.9: Evaluatie matrijsdruk [11]

2.4.2 Vloeisnelheid

In dit deel van de studie worden onderdelen met complexe afmetingen spuitgegoten, gebruik makend van verschillende injectiesnelheden. Hier ging men d.m.v. visuele controles de kwaliteit van het *green part* controleren om op deze manier de invloed van de injectiesnelheid te controleren. Hieruit blijkt dat de aanwezigheid van visuele defecten significant vermindert bij injecties met gematigde doorstroomsnelheden. Dit zowel voor hoge als lage injectiesnelheden. Verder werd geen segregatiefenomeen waargenomen in de groene onderdelen bij gebruik van hoge injectiedoorstroomsnelheden.

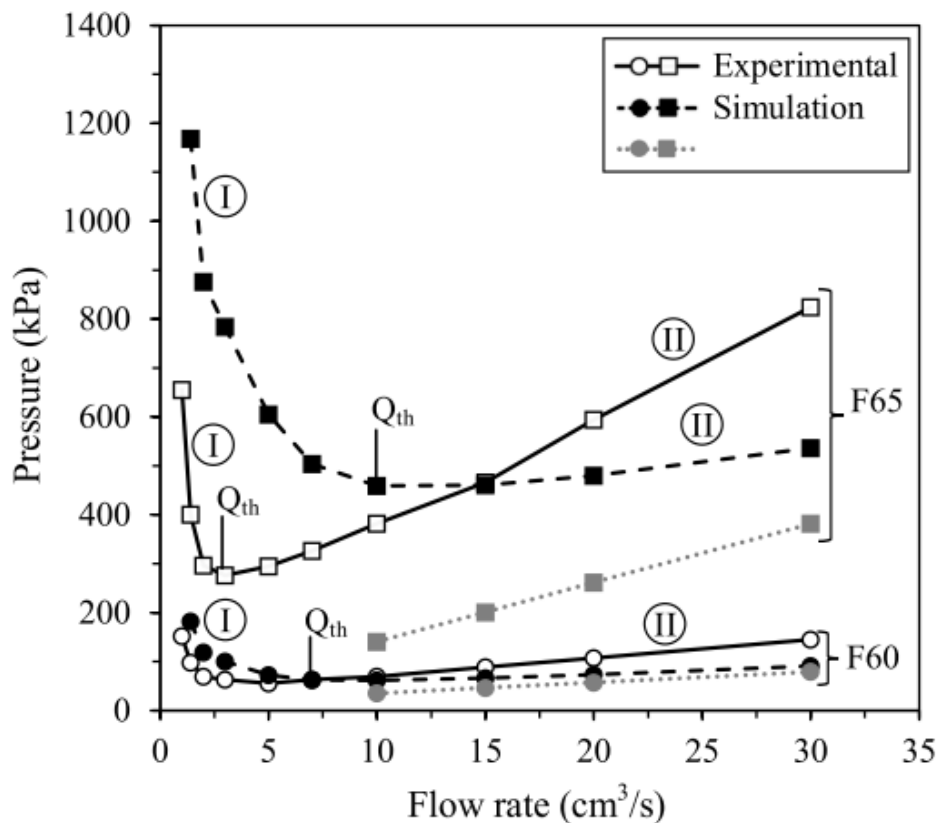


Figuur 2.10: Visuele controle van de invloed van verschillende injectiesnelheden bij het spuitgieten van een complex onderdeel [11]

2.4.3 Verband vloeisnelheid en matrijsdruk

De twee bovengenoemde *feedstocks*, F60 en F65 worden geplot naar toenemende vloeisnelheid op Fig.2.11. Naast de bevestiging van de impact van vaste lading op de injectiedruk, vertonen deze curves een onverwacht patroon, dat kan worden onderverdeeld in twee onderscheidende segmenten, aangeduid als segmenten I en II. In segment I daalt de injectiedruk naarmate de injectiesnelheid toeneemt, dit is te zien bij beide soorten *feedstock*. Deze hoge matrijsdruk bij lage injectiesnelheden ontstaat door vroege of gedeeltelijke stolling van de *feedstock*, wat kan leiden tot een toename in de viscositeit van het materiaal en tot meer wrijving met de matrijswanden.

Bij een bepaalde drempelwaarde van de stroomsnelheid (aangeduid als Q_{th} in Fig. 2.11, verandert de helling van elke curve, wat resulteert in een evenredige toename van de druk met de stroomsnelheid (segment II). Deze lineaire trend kan ook worden voorspeld door de wet van Poiseuille.



Figuur 2.11: Verband vloeisnelheid en injectiedruk [11]

2.5 Ontbinden

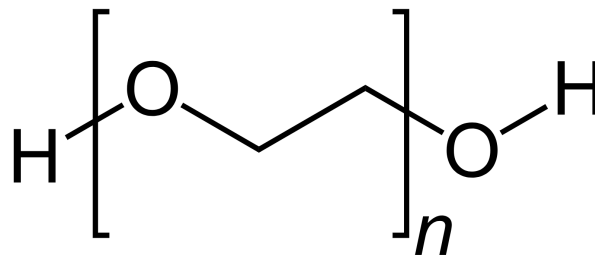
2.5.1 Stap 1: Solvent ontbinden

Tijdens het ontbinden zal men trachten de polymeermatrix rondom de keramische korrels te verwijderen [12]. In veel gevallen gebeurt dit door het *green part* onder te dompelen in een chemisch solvent zoals aceton, trichloorethaan of heptaan. Het voordeel van deze methode is dat het zeer snel een hoge hoeveelheid kunststof uit het product kan verwijderen. Zo kan het debinden soms al na 3 à 4 uur voltooid zijn bij het gebruik van chemisch solvent[9]. Het nadeel van dit soort opstellingen, is dat ze vaak duurder zijn en dat ze gebruik maken van schadelijke stoffen.

Om deze reden zal voor deze masterproef een *feedstock* gekozen worden waarbij het *debinden* in water kan gebeuren. Bijgevolg zal het hoofdbindmiddel van deze *feedstock* dus moeten bestaan uit een polymeer die hydroxyl(-OH)groepen aan de uiteinden van zijn polymeerketens bevat. Dit komt vaak voor bij polymeren die tot stand gekomen zijn door condensatiepolymerisatie. Een voorbeeld van een soortgelijke kunststof is Polyethyleenglycol (PEG). De structuurformule is weergegeven op Fig. 2.12.

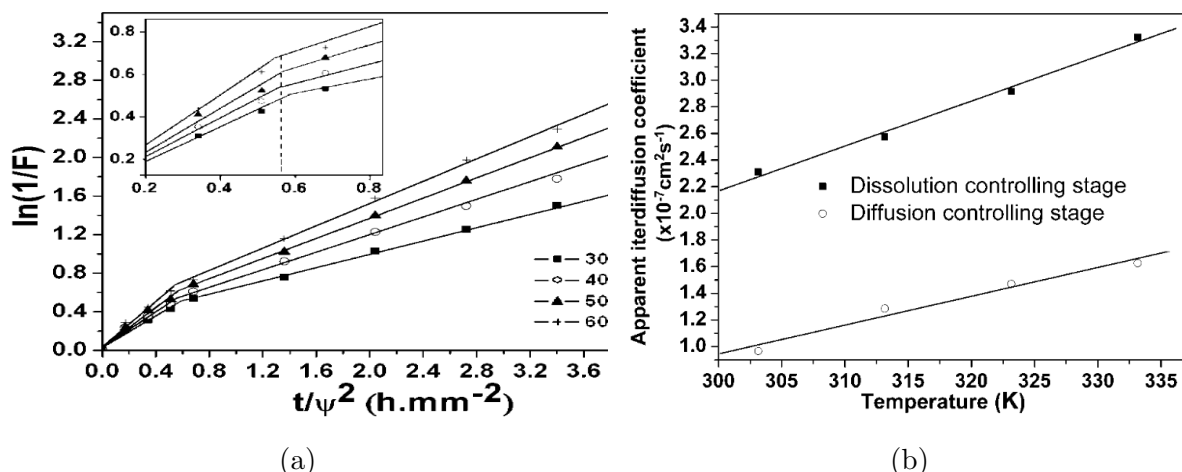
Tijdens het *de-bind*-proces ziet men typisch twee fases, namelijk de oplossingsfase en de diffusiefase [13]. Wanneer het *green part* ondergedompeld wordt in water zal de kunststof aan het oppervlak van het product, met andere woorden de kunststof die in direct contact met het water komt, gaan oplossen. Dit noemt men de oplossingsfase. Chemisch gezien zullen de hydroxylgroepen aan de uiteinden van de polymeerketens

waterstofbruggen vormen met de watermoleculen uit het solvent. Watermoleculen binden zich aan de zuurstofatomen van de polymeerketens. Dit gebeurt doordat de zuurstofatomen in de OH-groepen elektronrijk zijn en de waterstofatomen van water een positieve lading hebben, waardoor ze elkaar aantrekken. Elke OH-groep kan interactie aangaan met meerdere watermoleculen, wat leidt tot een netwerk van waterstofbruggen. Dit helpt om de polymeer-moleculen uit elkaar te trekken en op te lossen.



Figuur 2.12: Chemische structuurformule PEG [14]

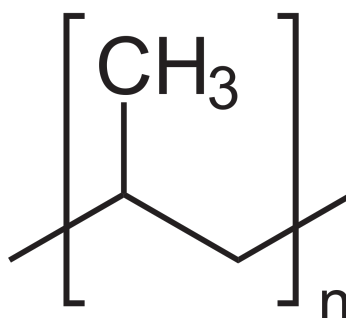
Wanneer al het hoofdbindmiddel in direct contact met het water is opgelost, gaat het *de-bind*proces over naar een tweede stap. Deze overgang wordt gekenmerkt door de knik in Fig. 2.13a. Hier is te zien dat de oplossingssnelheid van het bindmiddel in het water vanaf dit punt lager is. Vaak wordt een factor 3 in snelheid tussen de oplossing -en diffusiesnelheid aangenomen [15]. Hierbij geeft F de fractie overgebleven binder weer. De interdiffusiecoëfficiënt tussen het bindmiddel en het solvent geeft aan hoe snel een stof door een ander medium binnendringt. Dit is belangrijk om het verschil tussen de oplossingsfase en de diffusiefase weer te geven, zoals te zien is in Fig. 2.13b. Op deze figuur is een groot verschil in interdiffusiecoëfficiënt te zien tussen de oplossings- en diffusiefase te zien. Het ontbindingsproces zal dus typisch zeer snel beginnen, maar na enige tijd zal het zijn ontbindingsnelheid verliezen. V , S en t stellen respectievelijk het volume en oppervlak van het product en de tijd voor. Ψ stelt de verhouding voor tussen het volume en de oppervlakte voor, een grote Ψ betekent dus dat er een groot volume is in verhouding met het oppervlak. Deze coëfficiënt wordt gepresenteerd om de resultaten te normaliseren voor verschillende morfologieën van de poederdeeltjes, zoals weergegeven in Fig. 2.13. Verder toont deze figuur ook het verband tussen de oplossingssnelheid en de temperatuur van het oplosmiddel, aangegeven als verschillende curves in deze grafiek.



Figuur 2.13: (a) Volledige de-bindproces ; (b) Oplossing- en diffusiefase [9]

2.5.2 Stap 2: Thermisch ontbinden

Nadat het hoofdbindmiddel uit het product verwijderd is tijdens het solvent de-binding, moet het *backbone*-polymeer dat het stuk voorziet van sterkte nog verwijderd worden. Dit gebeurt tijdens het thermisch *de-bind*en. Zoals eerder vermeld bestaat deze *backbone* uit polyolefinen. Een voorbeeld hiervan is PP. Deze polymeer zal bij 300°C beginnen te degraderen.



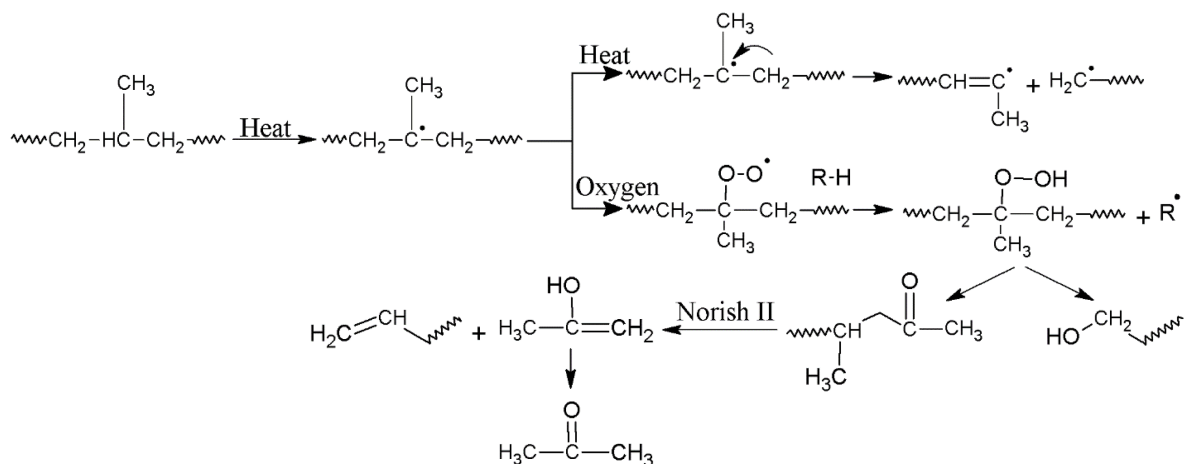
Figuur 2.14: Chemische structuurformule PP [14]

De degradatie van polymeren kan op drie verschillende manieren gebeuren. De eerste manier noemt men **zijketen-eliminatie**. Dit gebeurt in twee stappen. Tijdens de eerste stap zullen de zijgroepen die aan de ruggengraat van de polymeer bevestigd zijn, verwijderd worden. Hierdoor blijft een instabiel polyene macromolecule ² achter dat nog verdere reacties ondergaat. Tijdens de tweede stap worden zo onder meer aromaten zoals benzeen, toluen en naftaleen gevormd. Een voorbeeld van een polymeer die tijdens het degradatieproces eerst van zijn zijketens verwijderd zal worden, is PVC.

²Een polyene macromolecule bestaat uit minstens drie afwisselende dubbele ($\text{C}=\text{C}$) en enkele ($\text{C}-\text{C}$) koolstof-koolstof bindingen.

Bij PP is er geen zijketen aanwezig. Bij deze polymeer zal de degradatie daarom beginnen door **willekeurige ketenbreuk**. Dit houdt in dat er een vrij radicaal op een bepaald punt van de ruggengraat gevormd wordt door toevoeging van voldoende thermische energie. Dit radicaal ontstaat door de ruggengraat op een willekeurige plek te breken. Dit is weergegeven als de eerste stap van Fig. 2.15. Er zal in dit voorbeeld een waterstofatoom afgesplitst worden van de ruggengraat waardoor een radicaal ontstaat. Dit wordt de initiatiefase genoemd doordat de radicalen in deze fase geïnitieerd worden. Met dit vrije radicaal zullen zuurstofatomen kunnen gaan reageren waardoor er een peroxideradicaal ontstaat. Dit radicaal is zeer reactief waardoor het waterstofatomen van andere polymeerketens zal aantrekken tot de vorming van hydroperoxide en een nieuw radicaal. Op deze manier zal dit reactieve radicaal kleine herhalende series oligomeren ³ produceren, die meestal in ketenlengte verschillen op basis van het aantal koolstofatomen. Belangrijk hierbij is dat er geen monomeren gevormd worden maar willekeurige oligomeren. Wanneer het polymeer wel zal degraderen tot monomeren, spreken we van **depolymerisatie**.

Deze hydroperoxide zal bij hogere temperaturen instabiel worden en zich splitsen tot carbonylverbindingen ⁴. De laatste fase wordt het Norish II-mechanisme genoemd. Deze vindt plaats wanneer het keton ⁵ uit de polymeerketen energie zal absorberen. Door deze energieabsorptie zal de C-H binding gebroken worden waardoor er een alkylradicaal gevormd wordt. Dit alkylradicaal kan vervolgens reageren met een ander molecuul uit de keten, wat leidt tot de vorming van een alkeen. Dit alkeen is een vluchtig product dat op deze manier uit het polymeer zal verdwijnen. Door deze vermindering in molecuulmassa en de creatie van vluchtige afbraakproducten zal de polymeer degraderen. [16].



Figuur 2.15: Schematische voorstelling degradatie PP [17]

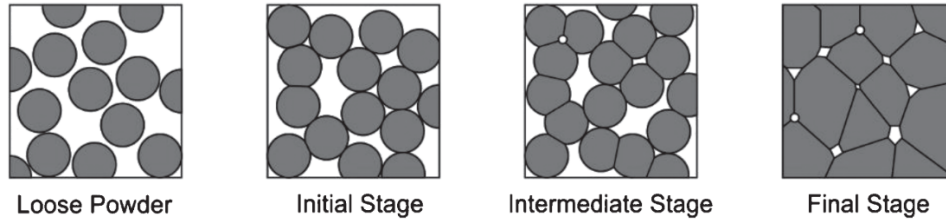
³Een oligomeer is een chemische verbinding die uit een klein aantal monomeren bestaat.

⁴Een carbonylgroep is een functionele groep die bestaat uit een koolstofatoom dat met een dubbele binding covalent gebonden is aan een zuurstofatoom

⁵Een keton is een functionele groep, bestaande uit een carbonylgroep waaraan twee koolstofatomen zijn gebonden

2.6 Sinteren

Het sinteren is een proces onder zeer hoge temperaturen waarbij de losse keramische korrels zullen transformeren naar een compact polykristallijn geheel. Gedurende het sinterproces ondergaat het keramiek vier verschillende fasen. Deze vier fasen zijn weergegeven op Fig.2.16.



Figuur 2.16: Schematische voorstelling sinterproces [18]

Na het ontbinden blijft er enkel nog **los** keramisch **poeder** over. Bij sommige *feedstocks* opteert men de toevoeging van een kleine hoeveelheid polymeer die pas bij zeer hoge temperaturen degradeert, waardoor er zelfs na het thermisch de-binden nog enige sterkte zal overblijven. Echter mag dit percentage niet te groot zijn, doordat er anders een grote hoeveelheid polymeer uit het stuk zal verdwijnen tijdens het relatief korte sinterproces. De korrels uit dit poeder kunnen op een geruime afstand van elkaar liggen. De ruimte tussen deze korrels is afhankelijk van hoeveel bindmiddel er tussen de korrels aanwezig was.

De eerste stap van het sinteren wordt gekenmerkt door het feit dat de keramische korrels zich van los poeder naar elkaar gaan migreren. Ze behouden weliswaar het aanvankelijke enkelvoudige contactpunt. Concreet zal er tijdens deze fase vooral oppervlaktediffusie plaatsvinden. Hierbij zullen atomen migreren over het oppervlak van de deeltjes. Tegelijkertijd beginnen de korrelgrenzen te vormen. Hoewel de porositeit nog hoog is, ontstaan de eerste bindingen tussen de korrels. In deze fase kunnen barsten in het materiaal optreden, dit gebeurt door spanningen die worden beschreven in formule 2.2.

$$\bar{\sigma} = \bar{\eta} \left(\frac{\dot{w}}{R} \right) - \bar{\sigma}_0 \quad (2.2)$$

In deze vergelijking staat $\bar{\sigma}$ voor de gemiddelde normaalspanning. Het is deze spanning die ervoor kan zorgen dat er barsten ontstaan in het materiaal. Verder stelt $\dot{w}$ de krimpsnelheid van het totale keramische onderdeel voor. De relatieve krimpsnelheid van een keramische korrel wordt dus $\left(\frac{\dot{w}}{R} \right)$ doordat R de straal van de korrel weergeeft. Tot slot staat $\bar{\eta}$ voor de viscositeit⁶ en stelt $\bar{\sigma}_0$ de interne sinterspanning van het materiaal voor. Deze materiaalafhankelijke parameter zorgt er dus voor dat materialen met een hoge sinterspanning minder snel zullen barsten tijdens het sinterproces. Uit deze formule volgt dat er bij materialen met een hoge viscositeit sneller een hogere spanning kan ontstaan.

⁶Sinteren gebeurt bij temperaturen onder het smeltpunt van het materiaal. Hoewel vaste stoffen normaal gesproken geen klassieke vloeistof-viscositeit hebben, verwijst de viscositeit hier naar de weerstand van het materiaal tegen vervorming bij hoge temperaturen. Dit komt door diffusie en visco-elastisch gedrag langs korrelgrenzen en oppervlakken in het materiaal.

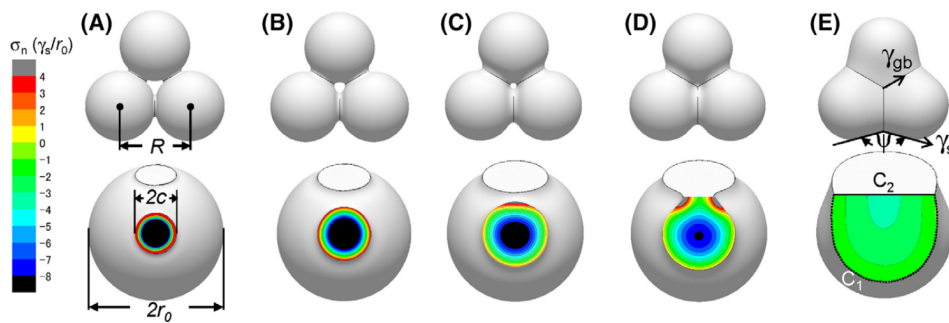
Tot slot zullen grotere korrels een positieve invloed hebben op het sinterproces wanneer men kijkt naar de inwendige spanning die tot barsten of scheurtjes kan leiden.

In **de tussenfase** neemt het poriënvolume af en vindt de belangrijkste densificatie plaats. Deze fase wordt ook gekenmerkt door het afronden van poriën en een toename van de korrelgrootte. Tijdens de tussenfase speelt korrelgrensdiffusie een grote rol. Hierbij zullen atomen zich verplaatsen langs de korrelgrenzen van aangrenzende korrels. Dit proces is weergegeven op Fig.2.17 en formule 2.3 helpt dit proces beter te begrijpen.

$$\nabla_s^2 \sigma_n = -\frac{kT}{\Omega \delta D_{gb}} \dot{u}_n \quad (2.3)$$

Hierbij is de term aan de linkerzijde de oppervlakte-Laplaciaan vermenigvuldigd met de normaalspanning uit formule 2.2. Deze oppervlakte-Laplaciaan staat dus voor de gradiënt van de normaalspanning op de korrelgrens. De gradiënt van de normaalspanning is volgens de formule gelijk aan de Boltzmann-constante (k) vermenigvuldigd met de sintertemperatuur (T) en de relatieve snelheid ($\dot{u}_n$) van twee deeltjes in de normale richting, gedeeld door het product van het atomaire volume (Ω), de oppervlakediffusieconstante (D_{gb}) en de dikte van de korrelgrens (δ).

Deze formule leert ons dat de drijvende kracht achter het sinteren, de afname van vrije energie is die samenhangt met de vermindering van het vrije oppervlak [19]. Dit is duidelijk weergegeven op de vooraanzichten van de korrels uit Fig. 2.17. Spanningsverschillen, met name de normaalspanning op de korrelgrenzen, bepalen de chemische potentiaal van de atomen en sturen het materiaaltransport.



Figuur 2.17: Korrelgrensdiffusie [20]

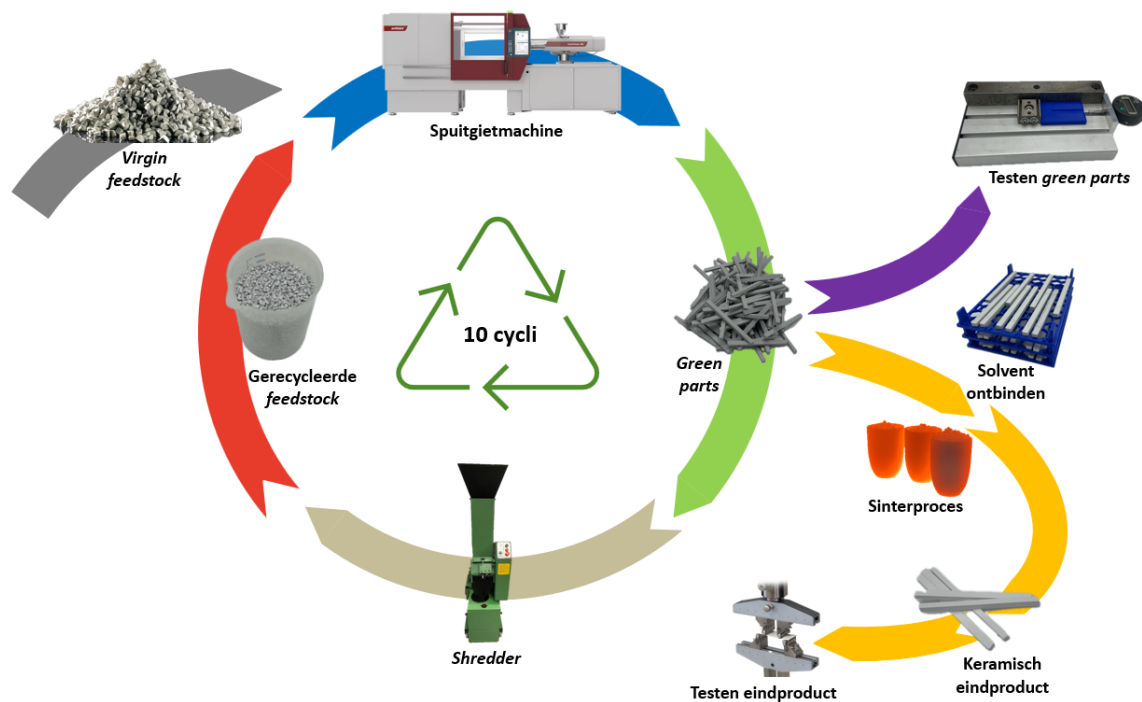
De laatste fase van het sinteren wordt gekenmerkt door het volledig afsluiten van de poriën. Bulkdiffusie wordt de dominante vorm van materiaaltransport, en de korrels beginnen te groeien. Atomen migreren door het binnenste van de kristallijne korrels. Dit mechanisme is dominant in de latere stadia van het sinteren daar het zeer hoge temperaturen vereist.

Hoofdstuk 3

Materiaal en methode

3.1 Recyclageproces

Het volledige procesoverzicht van dit onderzoek is weergegeven in Figuur 3.1. Hierop is te zien dat het proces begint met *virgin-feedstock* waaruit door middel van spuitgieten balkvormige *green parts* vervaardigd worden. Een deel van deze *green parts* wordt gebruikt voor het evalueren van de productkwaliteit, terwijl de rest mechanisch wordt versnipperd tot korrels. Dit gebeurt met behulp van een Rapid Granulator, series 152l. De korrels die hieruit ontstaan, dienen vervolgens als grondstof om opnieuw balkvormige *green parts* uit te vervaardigen. Dit recyclageproces wordt tien keer herhaald en na elke recyclagestap worden tien *green parts* onderworpen aan testen en vijf *green parts* worden gebruikt voor de productie van gesinterde eindproducten. Dit gebeurt door een ontbindingsproces van de polymeercomponent, gevolgd door het sinteren van de overgebleven keramische poederkorrel. Het ontbindingsproces verloopt in twee stappen: eerst solvent ontbinden in gedemineraliseerd water en vervolgens thermisch ontbinden in een Nabertherm-oven. Het sinteren gebeurde in een Thermconcept-oven. Tot slot worden ook deze eindproducten aan een reeks experimenten onderworpen om de eigenschappen van de producten te achterhalen.



Figuur 3.1: Schematische weergave van de procesopzet

3.2 Feedstock

Voor dit onderzoek is als *feedstock* gekozen voor INMAFEED 1008 van INMATEC. Dit mengsel bevat het keramisch materiaal aluminiumoxide met als chemische formule Al_2O_3 , waarvan geweten is dat het 96,0 procent zuiver Al_2O_3 bevat. De overige 4% zijn additieven, die toegevoegd werden om het sinterproces te optimaliseren. Zo wordt magnesiumoxide (MgO) typisch toegevoegd om de korrelgroei van aluminiumoxide tijdens het sinterproces te verbeteren. Dit gebeurt door in de korrelgrenzen van aluminiumoxide op te lossen. Siliciumoxide en calciumoxide zullen niet oplossen in aluminiumoxide, maar zullen een amorfe $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ -glasfase vormen. Deze fase zorgt voor een lager smeltpunt. Verder zorgt deze fase ook voor een verhoging van de taaiheid van aluminiumoxide. In de productinformatie van de *feedstock* staat te lezen dat de grootte van de keramische poederdeeltjes ligt tussen de 1,8-2,2 micrometer en dat het poeder een theoretische massadichtheid van $3,80g/cm^3$ heeft. Dit keramische poeder wordt gecombineerd met een polyolefinegebaseerd bindmiddelsysteem. Van dit bindmiddelsysteem is bekend dat het deels wateroplosbaar is, maar meer gegevens zijn niet beschikbaar. Een samenvatting van deze gegevens is weergegeven in onderstaande tabel 3.1. De volledige datasheets zijn ook toegevoegd in bijlage - A.

Tabel 3.1: Productinformatie INMATEC

<i>Feedstock</i> K1008	
Keramisch materiaal	Aluminiumoxide
Chemische formule	(Al_2O_3)
Zuiverheid poeder	96%
Onzuiverheden (4%)	Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO
Grootte poederdeeltjes	1,8-2,2 μm
Theoretische massadichtheid	3,80g/cm ³
Bindmiddelenmatrix	polyolefinegebaseerd
Krimpfactor	15,5%

DSC-analyse *feedstock* K1008

Om meer te weten te komen over het gedrag en de samenstelling van de *feedstock*, is een sample met een gewicht van 6,9 mg onderworpen aan een differentiële scanning calorimetrie (DSC)-analyse onder een stikstofatmosfeer van 100 ml/min. Deze meting werd uitgevoerd met een TA Instruments DSC 250. Hierbij wordt de *feedstock* met een snelheid van 10°C/min opgewarmd tot 350°C en worden de warmtestromen die hiervoor nodig zijn of de warmtestromen die hierbij vrijkomen gemeten. Zodra de meting 350°C bereikt, koelt de *feedstock* opnieuw af tot kamertemperatuur. De afkoelsnelheid is hier opnieuw 10°C/min. Hierna zal de *feedstock* voor een tweede keer opgewarmd worden tot de ingestelde temperatuur. Het monster wordt tweemaal opgewarmd om de thermische geschiedenis van eerdere behandelingen te neutraliseren.

TGA/DSC-analyse *feedstock* K1008

Op de *feedstock* is ook een gecombineerde TGA/DSC-analyse uitgevoerd. Deze meting werd gedaan met een TA Instruments SDT Q600. Hierbij werd 23,695 mg van de *feedstock* in een pannetje van aluminiumoxide verwarmd tot 1000°C. De opwarmingsnelheid is 10 °C/min en de test gebeurde in een stikstofatmosfeer van 100 ml/min. Wat de warmtestroom betreft, is de interpretatie hetzelfde als de uitleg in de vorige paragraaf. Aanvullend wordt in deze test de thermogravimetrische analyse (TGA) uitgevoerd. Bij deze analyse wordt het gewicht van het monster gemeten tijdens de opwarming.

3.3 Spuitsietproces

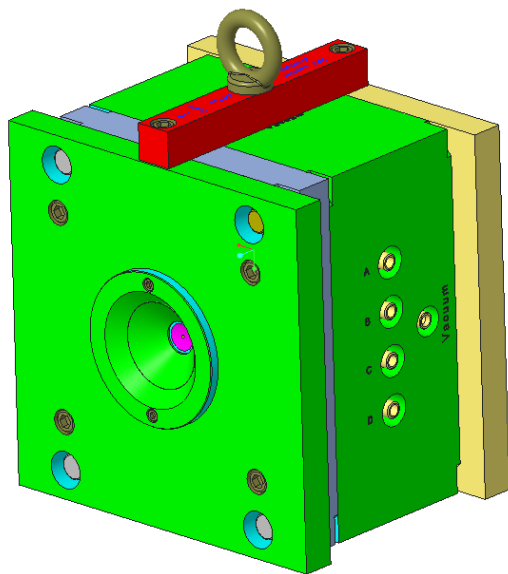
3.3.1 Ontwerp caviteit

Keuze testproduct

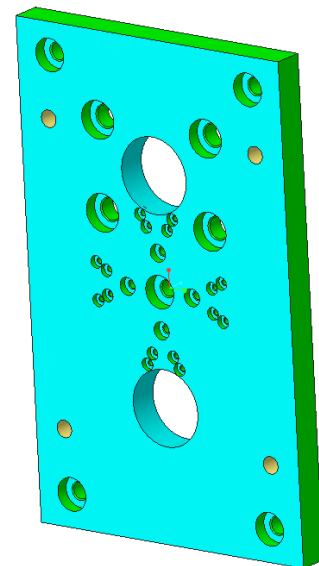
Om het CIM-proces en de invloed van mechanische recyclage adequaat te evalueren, is het noodzakelijk om de eigenschappen van het finale keramische product te testen. Voor deze evaluatie wordt uitgegaan van de norm NBN EN 843-1, een geregistreerde Belgische norm die de mechanische eigenschappen van keramische monolieten bij kamertemperatuur beschrijft. Volgens deze norm dienen testonderdelen balkvormig te zijn met afmetingen $3,0 \pm 0,10 \times 4,0 \pm 0,10 \times \geq 45$ mm. De caviteit wordt ontworpen om aan deze producteigenschappen te voldoen.

Achtergrond matrijsontwerp

Voor het overkoepelend onderzoek naar CIM binnen de PPE-groep is een matrijs ontwikkeld voor het testen van de abrasieve eigenschappen van de keramische *feedstock*. Het CAD-model van deze matrijs is weergegeven op Fig. 3.2. De voornaamste delen van een matrijs zijn de voor- en achtermatrijs. Het voorste deel, de voormatrijs (Fig.3.2, links), fungeert als het vaste deel waarin de *feedstock* wordt ingespoten. Bij het openen van de matrijs beweegt de achtermatrijs, waarin de caviteit van het product zich bevindt. Deze caviteit wordt dus opnieuw ontworpen voor het testproduct. Dit proces wordt toegelicht in de volgende sectie. De achtermatrijs bevat ook een uitstootpakket, bestaande uit cilindrische pennen die het CIM-onderdeel uit de matrijsholte duwen tijdens het openen van de matrijs. Deze pennen zitten opgesloten in de uitstootplaat, zoals weergegeven op Fig. 3.3. Het balkvormige testproduct uit dit onderzoek wordt op dezelfde wijze uitgestoten. Om de kosten van het project te drukken, is besloten om dezelfde uitstootplaat te gebruiken, wat vereist dat het testonderdeel correct gepositioneerd is ten opzichte van de bestaande uitstootpennen.



Figuur 3.2: CAD-model: matrijs



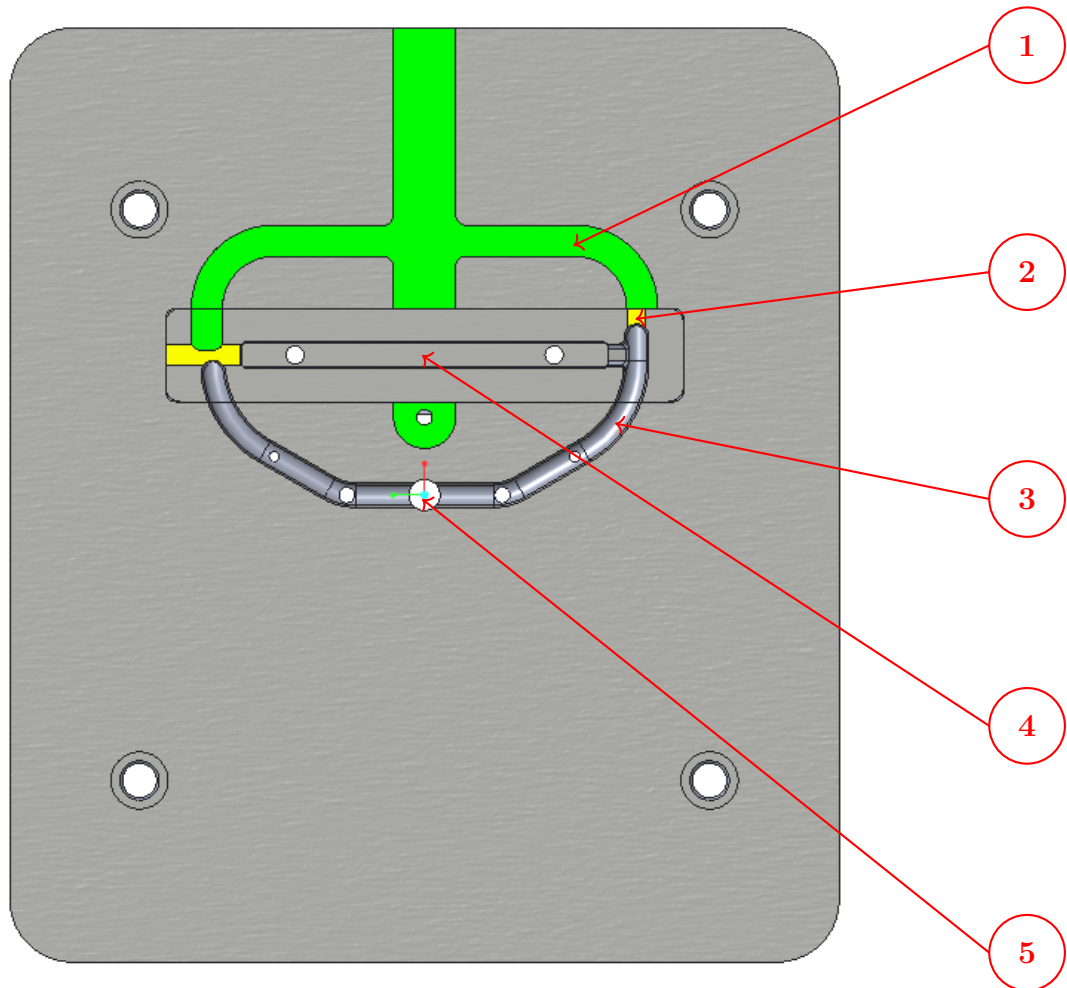
Figuur 3.3: CAD-model: uitstootplaat

Ontwerp caviteit

Voor het spuitgieten van de balkvormige teststaafjes is een nieuwe caviteit ontworpen. Het testonderdeel wordt gepositioneerd op de locatie van de bestaande uitwerpers, zoals weergegeven in Fig. 3.4. Hierbij zijn twee gaten voorzien voor de uitstootpennen. De *feedstock* wordt centraal aangespoten Fig.3.4 (5) en de *runner* Fig.3.4(3) verbindt het aanspuitpunt met het balkvormige testproduct. De centrale insert in het ontwerp is uitwisselbaar, wat flexibiliteit biedt voor toekomstig onderzoek voor andere onderdelen te spuitgieten. In dit ontwerp kan de insert symmetrisch gebruikt worden voor het injecteren vanaf beide zijden, wat relevant kan zijn voor onderzoek naar de centrale *weld line*. Deze verwisselbare *insert* is weergegeven op Fig.3.5.

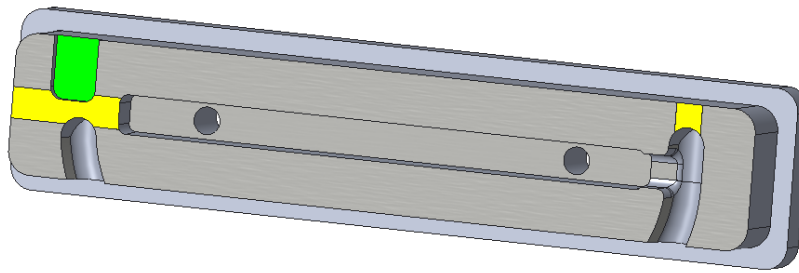
Figuur 3.4 toont gele en groene gebieden die de ventilatiegroeven weergeven. De groene

groeven (1) hebben een diepte van 0,5 mm en dienen voor ventilatie. De gele groeven (2) zijn 0,02 mm diep, net genoeg om lucht te laten ontsnappen zonder dat de *feedstock* kan ontsnappen. Dit ventilatiesysteem voorkomt luchtophoping aan het einde van de runner en in de matrijsholte, waardoor de kans op verbrande vlekken op het product wordt verkleind. Echter, is deze gele groef wel smal genoeg om te voorkomen dat de kunststof via hier zal ontsnappen.



Figuur 3.4: CAD model: caviteit

- 1 Ontluchting diepe groef
- 2 Ontluchting ondiepe groef
- 3 *Runner*
- 4 Matrijsholte product.
- 5 Centraal aansluitpunt



Figuur 3.5: CAD model: insert

2D-ontwerp en maatvoering van de caviteit

De gekozen afmetingen en toleranties voor het 2D-ontwerp van de caviteit zijn terug te vinden in bijlage A. De buitenafmetingen van de caviteit hebben een tolerantie waarbij deze maximaal de nominale maat mag hebben of 0,2 mm kleiner mag zijn, zodat de caviteit gegarandeerd binnen de achtermatrijs past. Een grotere tolerantie wordt hier toegepast om eenvoudig te kunnen wisselen tussen caviteiten. Daarom wordt de rand geproduceerd door middel van waterstraalsnijden, een snelle bewerkingsmethode met lagere nauwkeurigheid en ruwere afwerking. De binnenrand, die aansluit op de insert, vereist een hogere nauwkeurigheid vanwege de hoge druk van de feedstock; deze wordt dan ook vervaardigd door middel van draadvonken. De gaten voor de uitstootpennen hebben een plaatsingstolerantie van 0,01 mm ten opzichte van het centrale aansluitpunt om uitlijningsfouten en knikbreuken te voorkomen.

Gezien de hoge krimpfactor van een CIM-product wordt de matrijsholte van het testobject proportioneel groter gedimensioneerd. De *feedstock*-fabrikant specificeert een mould factor van 1,18, wat betekent dat de matrijsafmetingen met 18% worden vergroot om het uiteindelijke product de gewenste afmetingen te laten bereiken, conform de norm voor technische keramieken. Deze norm stelt een maximale afwijking van 5% voor paralleliteit. Om te garanderen dat het product na krimp niet vastloopt in de matrijsholte, is een lossingshoek van slechts 2% gekozen, waardoor de totale afwijking van de paralleliteit binnen de vooropgestelde 5% blijft.

3.3.2 Spuitgietsparameters

Doordat spuitgietsprocessen doorgaans met kunststoffen gebeuren, investeerde de onderzoeksgroep PPE voor het CIM-onderzoek in een nieuwe, keramische spuitgietsmachine. Hierbij werd gekozen voor een Wittmann SmartPower 50/130. Het verschil met een spuitgietsmachine die gebruikt wordt om thermoplastische producten mee te maken, zit in de geometrie en het materiaal van de schroef. Dit is de plek waar de *feedstock* omvormbaar gemaakt wordt tot een massa met een lagere viscositeit. Het smelten komt tot stand door de *feedstock* in de schroef te comprimeren. Op deze manier zullen de *feedstock*-korrels door wrijving opgewarmd worden waardoor het kunststof bindmiddel uiteindelijk zal smelten. Om dit proces te vergemakkelijken zijn er rondom deze schroef verwarmingsbanden voorzien. Doordat de *feedstock* bij CIM een veel abrasievere aard heeft, wordt de schroef bij CIM typisch uit veel harder materiaal gemaakt. Een ander verschil ligt in de schroefgeometrie. Zo is een poederinjectiemachine aangepast naar een lagere

compressieverhouding met een verlengde compressiezone in vergelijking met schroeven die voor thermoplasten worden gebruikt [21]. Voor deze reden maakt men bij PIM vaak gebruik van lagere compressieverhoudingen. Hierbij zijn verhoudingen tussen 1,2 en 1,8 gebruikelijk, waarbij een verhouding van 1,6 optimaal is voor het verwijderen van lucht tussen de korrels. Bij het spuitgieten van thermoplasten zijn compressieverhoudingen tussen 1,8 en 2,2 gebruikelijk [22].

De instelparameters m.b.t. het spuitgietproces zijn weergegeven in Tabel 3.2 en Tabel 3.3. Deze parameters werden experimenteel bepaald tijdens de opstartfase zodat goede *green parts* bekomen werden.

Tabel 3.2: Instelparameters spuitgietproces m.b.t. temperatuur

Parameters temperatuur	Instelling
Spuitmondzijde matrijs	60 °C
Uitstoterszijde matrijs	60 °C
Toevoerzone matrijs	60 °C
1. Verwarmingszone	145 °C
2. Verwarmingszone	145 °C
3. Verwarmingszone	145 °C
Spuitmondband	150 °C

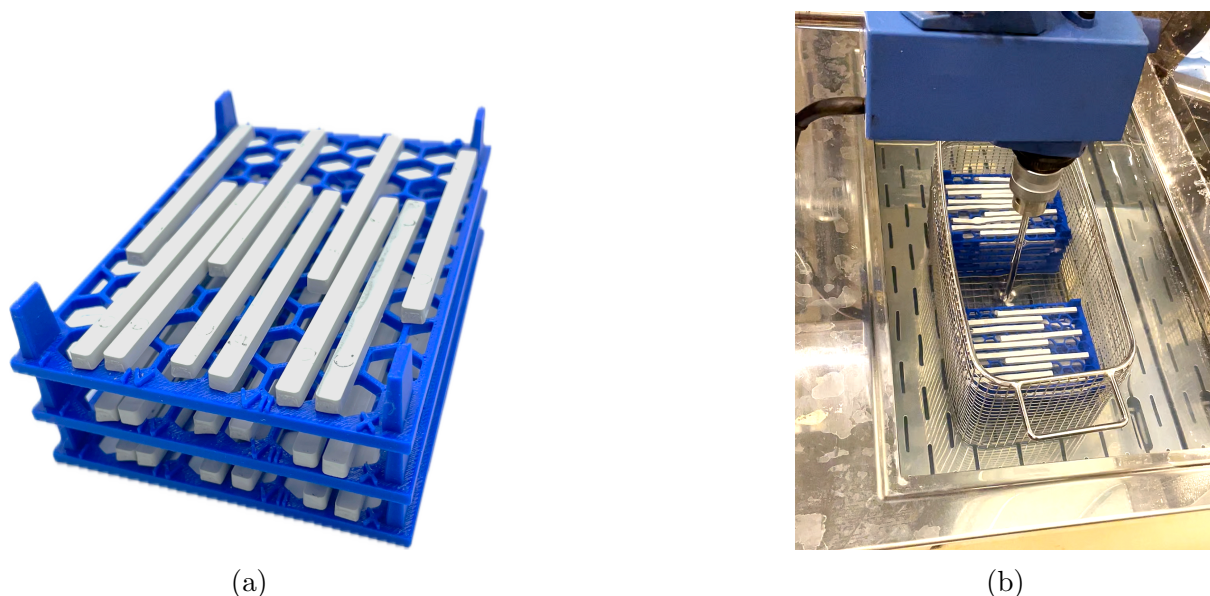
Tabel 3.3: Overige instelparameters spuitgietproces

Parameters spuitgietproces	Instelling
Nadruk	800 bar
Decompressie	1,00 cm^3
Decompressiesnelheid	10 cm^3/s
Injectiesnelheid	12 cm^3/s
Nadruktijd	3 sec
Koeltijd	12 sec

3.4 Ontbindingsproces

3.4.1 Solvent

Voor het ontbinden van de CIM-onderdelen werd een waterbad gecreëerd dat een continue circulatie van het water langs de *green parts* verzekert. Hiervoor werd gebruikgemaakt van een waterbad, ingesteld op een constante temperatuur van 40°C. Om een constante watercirculatie te garanderen, is een roerstaaf in het midden van het waterbad geplaatst. Deze roerstaaf is gemonteerd op een boor, zodat de rotatiesnelheid van de mechanische roerder variabel ingesteld kan worden (Fig. 3.6b). Ter bescherming van de *green parts* tegen mogelijke schade door de mechanische roerder, werden de onderdelen in een metalen mandje geplaatst. Voor een efficiënte ontbinding werden de CIM-onderdelen gestapeld om een zo groot mogelijk contactoppervlak tussen de onderdelen en het water te realiseren. Hiervoor werden rekjes vervaardigd met behulp van 3D-printtechnologie, zoals geïllustreerd in Fig.3.6a.



Figuur 3.6: (a) Rekjes met spuitgietsproducten voor water ontbinden; (b) Opstelling ontbindingsproces

3.4.2 Thermisch

Na het water ontbinden blijven nog enkele polymeercomponenten over. Deze zijn niet wateroplosbaar, en om deze te verwijderen is nog een thermische behandeling nodig. Dit proces wordt uitgevoerd in een Nabertherm-oven, voorzien van een B180-regelaar. Om te waarborgen dat de polymeren gecontroleerd degraderen en niet gelijktijdig afbreken, wordt de temperatuur zeer langzaam verhoogd. Volgens de specificaties van de *feedstock*-fabrikant dient de temperatuur tot 300 °C te worden verhoogd, met een geleidelijke opwarming gedurende 35 uur. Na het bereiken van 300 °C moet deze temperatuur gedurende 13 uur constant worden gehandhaafd.

3.5 Sinteren

Het sinterproces ten slotte, wordt uitgevoerd m.b.v. een Thermconcept-oven. Hierbij worden de *brown parts* een uur op 1600°C gehouden. Omdat de stralingsenergie ervoor kan zorgen dat de CIM-producten kunnen barsten bij deze hoge temperaturen, omhult men de producten met een laagje ‘alumina-popcorn’ (zie Fig. 3.7). Dit zijn poreuze bolletjes aluminiumoxide die ervoor zorgen dat de CIM-producten geleidelijk aan opwarmen, waardoor thermische spanningen worden verminderd en het risico op barsten wordt beperkt.



Figuur 3.7: Aluminiumoxide-kroesje met poreus aluminiumoxide

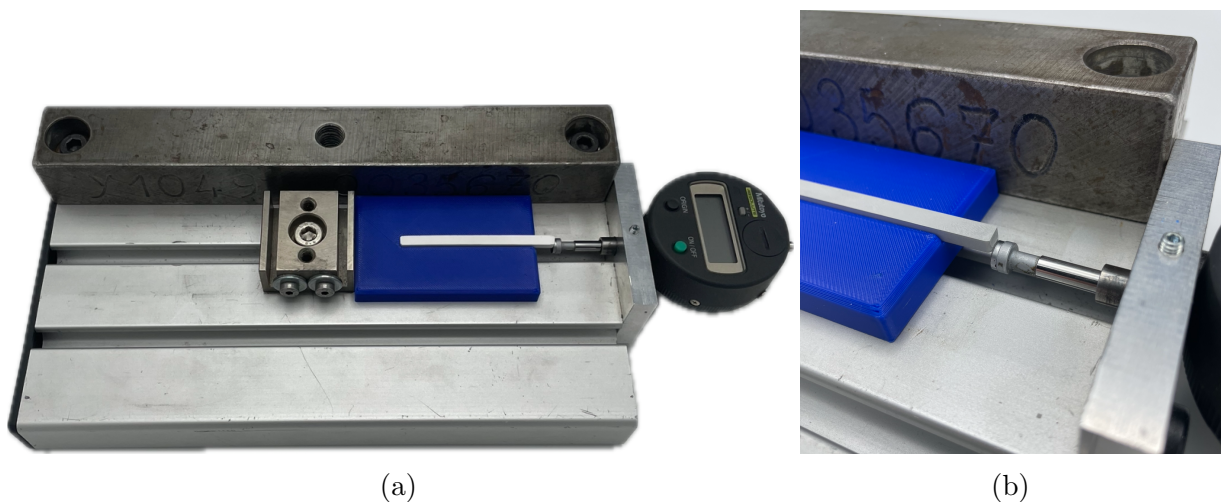
3.6 Methoden voor het bepalen van de productkwaliteit

Na het voltooien van het volledige CIM-proces kunnen de afgewerkte producten worden onderworpen aan een reeks testen om de kwaliteit en prestaties te evalueren. Deze testen zijn essentieel om te verzekeren dat de producten voldoen aan de gestelde eisen en specificaties, en om eventuele afwijkingen in het productieproces te identificeren.

3.6.1 Krimp

Om de krimp van de producten te beoordelen, werden de lengtes van zowel de *green parts* als de gesinterde producten gemeten en met elkaar vergeleken. Er is gekozen om uitsluitend de lengte op te meten, aangezien verondersteld wordt dat de producten in alle drie de dimensies gelijkmatig zullen krimpen. De lengte zal daarom het grootste verschil in krimp vertonen. Om een zo correct mogelijke meting te waarborgen, werd een meetopstelling gecreëerd, zoals weergegeven op Fig. 3.8a. Hiervoor is een blokje gemaakt met behulp van 3D-printtechnologie (Fig. 3.8b). Deze opstelling zorgt ervoor dat het product altijd op dezelfde manier ten opzichte van het meetklokje wordt uitgelijnd. Bovendien voorkomt deze aanpak dat de locatie waar de *gate* is afgebroken, de meting beïnvloedt.

Zoals zichtbaar in Figuur 3.8b, bevindt het meetklokje zich telkens op dezelfde plaats, net onder het punt waar de *gate* is afgebroken, wat de consistentie van de metingen garandeert.



Figuur 3.8: (a) Testopstelling afmetingen ; (b) 3D-geprint meetblokje

3.6.2 Massadichtheid

De massadichtheid van zowel de *green parts* als de gesinterde onderdelen werd bepaald met behulp van het principe van Archimedes (Fig. 3.9). Hierbij werd eerst het gewicht van het product in lucht gemeten, en vervolgens het gewicht van het product ondergedompeld in water. De wet van Archimedes stelt dat een voorwerp, ondergedompeld in een vloeistof, een opwaartse kracht ondervindt die gelijk is aan het gewicht van de verplaatste vloeistof. Het verschil tussen het drooggewicht en het gewicht ondergedompeld in water komt daarom overeen met het gewicht van de verplaatste vloeistof. Aangezien de massadichtheid van gedemineraliseerd water bij een bepaalde temperatuur bekend is, kan het volume van de verplaatste vloeistof eenvoudig worden berekend met formule 3.1. Dit volume is gelijk aan het volume van het ondergedompelde product.

$$V = \frac{m_{\text{droog}} - m_{\text{ondergedompeld}}}{\rho} \quad (3.1)$$

Door de droge massa te delen door het berekende volume, wordt de massadichtheid van het product bepaald volgens formule 3.2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$



Figuur 3.9: Testopstelling massadichtheid

Aangezien de massadichtheid van water afhankelijk is van de temperatuur, werd tijdens de meting de temperatuur nauwkeurig gemonitord. De massadichtheid van water werd aangepast volgens de waarden in tabel 3.4.

Tabel 3.4: Massadichtheid van water bij verschillende temperaturen

Temperatuur (°C)	Massadichtheid (g/ml)
18,0	0,9986
18,5	0,9985
19,0	0,9984
19,5	0,9983
20,0	0,9982
20,5	0,9981
21,0	0,9980
21,5	0,9979
22,0	0,9978
22,5	0,9977
23,0	0,9976
23,5	0,9975
24,0	0,9974

3.6.3 Vierpuntsbuigproef

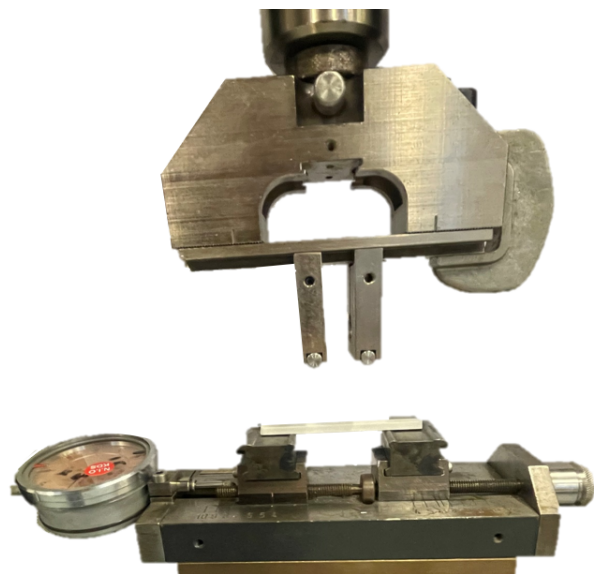
Voor de evaluatie van de mechanische eigenschappen, met de nadruk op de buigsterkte, werden vijf teststuks onderworpen aan een vierpuntsbuigproef conform de norm NBN EN 843-1 [23]. Deze norm is specifiek ontwikkeld voor het testen van de mechanische eigenschappen van technische keramische materialen. Volgens deze norm wordt een balk met eindafmetingen van $3,0 \times 4,0 \times 45,0$ mm ondersteund aan twee zijden, met een tussenliggende afstand van 40,0 mm. De belastingspunten, die de kracht overbrengen op het proefstaafje, zijn cilindrische staven met een diameter tussen 4,5 en 5 mm en hebben een onderlinge afstand van 20,0 mm. Een afbeelding van de gerealiseerde testopstelling is weergegeven in Figuur 3.10a, met een detailaanzicht van het testjuk in Figuur 3.10b.

Uit deze buigproef kan men later de buigsterkte bepalen met behulp van formule 3.3. Hierbij staat P voor de breukkracht, L is de opleglenge en A is de afstand tussen de onderste en de bovenste opleglengeten. B en T stellen respectievelijk de breedte en dikte van het testobject voor.

$$\sigma_4 = \frac{3P(L - A)}{4BT^2} [24] \quad (3.3)$$



(a)



(b)

Figuur 3.10: (a) Opstelling vierpuntsbuigproef; (b) Detailaanzicht

3.6.4 Impulse Excitation Technique

Verschillende studies tonen aan dat er een correlatie bestaat tussen de porositeit van een materiaal en de elasticiteitsmodulus (E-modulus) [25],[26]. Naast de vierpuntsbuigproef, die ook informatie verschaft over de E-modulus, werd de Impulse Excitation Technique (IET) toegepast. Dit is een niet-destructieve test die de eigenfrequentie van de buigbalk meet. Per recyclage­stap werden steeds vijf buigbalkjes opgelegd op twee isolerende kunststof steunpunten, gepositioneerd op de locaties van de verwachte knopen. Bij een balk liggen deze knopen op 0,224 keer de lengte van de balk. Een afbeelding van deze opstelling is te zien in Figuur 3.11. De maximale uitwijkingen (buiken) van de balk worden verwacht aan beide uiteinden en in het midden. Om deze reden werd de balk centraal met een enkele impuls geëxciteerd met een hamertje met een punt vervaardigd uit zirconiumoxide. De resonantiefrequentie van de balk werd gemeten door een microfoon te plaatsen aan het uiteinde, ter hoogte van een buik. Dit signaal werd vervolgens in een signaalverwerkingsmodule van Grindo Sonic [27], met behulp van een Fast Fourier Transformatie (FFT), omgezet naar een spanning. Uit deze spanning kan de eigenfrequentie en bijgevolg ook de E-modulus worden bepaald.



Figuur 3.11: Testopstelling IET

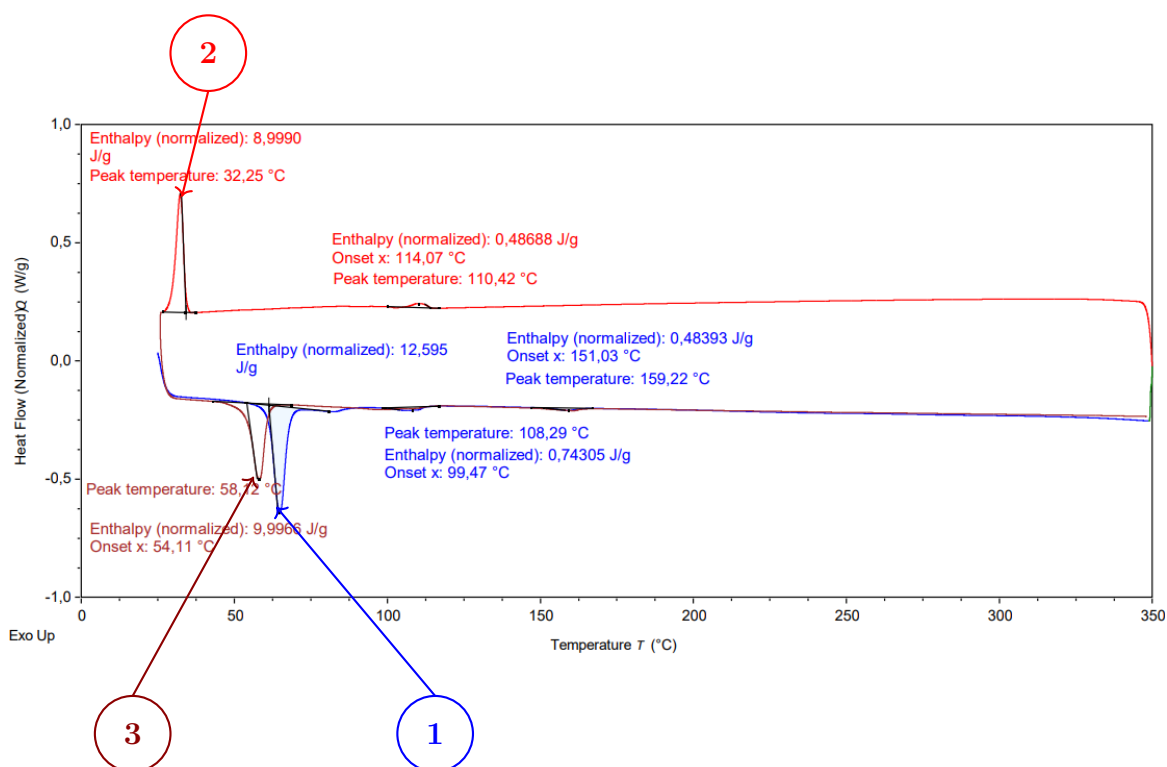
Hoofdstuk 4

Resultaten en bespreking

4.1 Karakterisatie *feedstock*

4.1.1 DSC-analyse *feedstock*

Figuur 4.1 toont het resultaat van de DSC-analyse die op de *feedstock* werd uitgevoerd. Conform de procedure die in het vorige hoofdstuk beschreven is, werd het monster een eerste maal van kamertemperatuur opgewarmd tot 350°C. Dit is weergegeven als de blauwe curve. Na het bereiken van deze temperatuur werd het monster terug gekoeld tot kamertemperatuur, weergegeven door de lichtrode curve. Vervolgens werd de *feedstock* een tweede keer verwarmd tot 350 °C, weergegeven door de donkerrode curve. Men zal het monster tweemaal opwarmen om op deze manier ervoor te zorgen dat de thermische geschiedenis van het monster geen invloed heeft op het resultaat van deze analyse.



Figuur 4.1: DSC-analyse *feedstock* K1008

1) Eerste opwarmingscurve

2) Eerste afkoelcurve

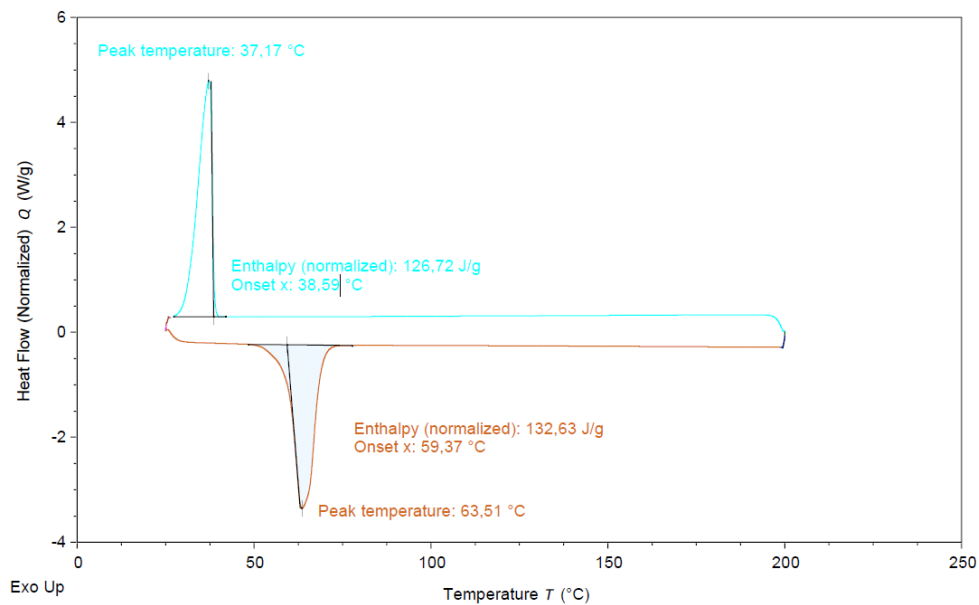
3) Tweede opwarmingscurve

De warmtestroom varieert tussen -1,0 en 1,0 W/g, wat duidt op zowel endotherme als exotherme reacties. Deze reacties stellen respectievelijk de smelt- en kristallisatietemperaturen voor van componenten aanwezig in de *feedstock*. Aan de hand van de data van verschillende polymeren kan een inschatting worden gemaakt van de aanwezige materialen.

Wanneer men kijkt naar de rode curves, zijn twee grote pieken te zien. Deze pieken zijn endo- en exotherm en stellen respectievelijk de smelt- en kristallisatietemperatuur van een bepaalde component voor. Zo is een endotherme piek te zien bij 58°C in de donkerrode curve en een exotherme piek bij 32°C in de felrode curve. Het vermoeden bestaat dat deze pieken overeenkomen met het wateroplosbare polymeer, aangezien dergelijke polymeren doorgaans lagere smelttemperaturen hebben dan andere polymeren. Dit komt doordat wateroplosbare polymeren zijn opgebouwd uit zwakkere waterstofbruggen. Uit onderzoek blijkt dat polyethyleen glycol (PEG) smelt- en kristallisatietemperaturen heeft in dit bereik. Uit de literatuur blijkt dat PEG met een molecuulgewicht rond de 4000 g/mol een smeltpunt heeft van ongeveer 61,3°C. [28]. Dit stemt zeer goed overeen met de eerste donkerrode piek bij 58,12°C uit de tweede opwarmcurve. Het is dus aannemelijk dat deze component in de feedstock aanwezig is.

4.1.2 DSC-analyse wateroplosbare component

Om te verifiëren of de pieken bij 32 °C en 58 °C uit Figuur 4.1 inderdaad overeenstemmen met het wateroplosbare polymeer, werd na het solvent ontbinden het water uitgedampt en een nieuwe DSC-analyse uitgevoerd op de overblijvende fractie. Het resultaat van deze analyse wordt weergegeven in Figuur 4.2. Op deze figuur zijn zoals verwacht alleen de twee pieken zichtbaar die overeenstemmen met de pieken bij 32 °C en 58 °C uit Figuur 4.1. Dit bevestigt dat deze pieken inderdaad overeenkomen met de wateroplosbare fractie. Bij de DSC-analyse op enkel de wateroplosbare component komt de smelttemperatuur van 63,51 °C ook nog veel beter overeen met de vooropgestelde 61,3°C van PEG4000 uit de literatuur [28].



Figuur 4.2: DSC-analyse wateroplosbare polymeer

Om deze aanwezige fractie PEG in de *feedstock* te bepalen, kan gekeken worden naar de enthalpieverandering tijdens de DSC-meting. Figuur 4.2 toont een smeltenthalpie van 132,63 J/g terwijl Figuur 4.1 een smeltenthalpie van 9,99 J/g toont bij dezelfde overeenkomstige piek. Het smelten van de wateroplosbare fractie kost 132,63 J/g aan energie terwijl het smelten van deze component uit de totale *feedstock* 9,99 J/g aan energie kost. Met behulp van deze smeltenthalpiën en formule 4.1 kan berekend worden in welke verhouding de wateroplosbare component aanwezig is in de *feedstock*.

$$\text{Massapercentage wateroplosbare polymeer} = \left(\frac{\Delta H_{\text{wateroplosbaar}}}{\Delta H_{\text{feedstock}}} \right) \times 100\% \quad (4.1)$$

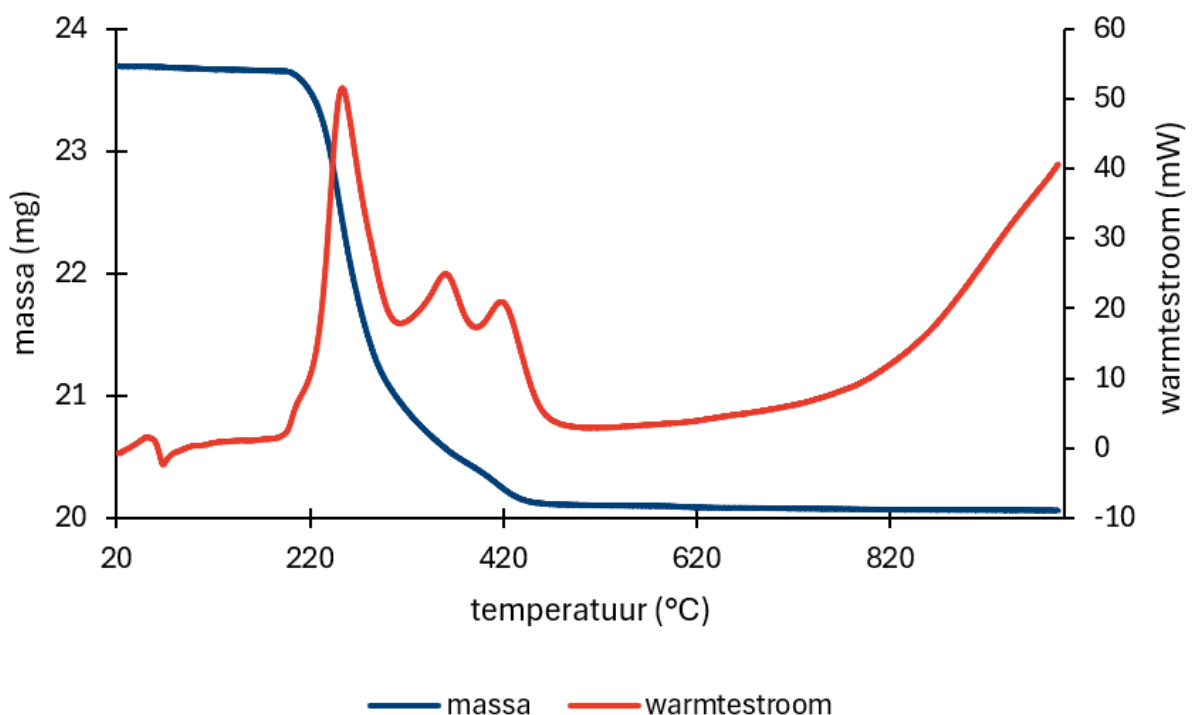
Hieruit kan bepaald worden dat de wateroplosbare component voor ongeveer 7,5 m% deel uitmaakt van de *feedstock*. Dit is belangrijk tijdens het solvent ontbinden. Op deze manier is er een referentie om te weten wanneer de volledige wateroplosbare fractie uit het product verwijderd is.

4.1.3 Gecombineerde TGA/DSC-analyse *feedstock*

Figuur 4.3 toont het resultaat van een gecombineerde TGA/DSC-analyse van de *feedstock*. In deze figuur stelt de blauwe curve het gewicht van het monster voor, terwijl de oranje curve de warmtestromen voorstelt. Beide curves staan in verband met een veranderende temperatuur. Doordat de blauwe curve de massa van het monster voorstelt, staat deze curve voor de TGA-analyse, terwijl de oranje curve de DSC-analyse voorstelt. Door deze tegelijkertijd op te meten, kunnen de oxidatietemperatuur van de aanwezige kunststof bindmiddelen vastgesteld worden. Zo is te zien dat de massa van het monster bij een temperatuur van 200 °C begint af te nemen. Deze afname in massa duurt tot iets voorbij 425 °C. In dit temperatuursbereik zijn ook drie exotherme pieken waar te nemen: één bij ca. 250 °C, één bij ca. 360 °C, en een laatste bij 420 °C. De gelijktijdige gewichtsafname

die plaatsvindt in de temperatuurzones van deze pieken wijst op de afbraak van specifieke polymeren. Daarom zijn deze temperaturen van essentieel belang tijdens het thermisch ontbindingsproces. Wanneer ze nauwkeurig bepaald worden, kan de temperatuur in de oven op deze specifieke waarden voor een tijd constant worden gehouden, zodat elke fractie voldoende tijd krijgt om uit het product te worden verwijderd. Omdat in dit onderzoek een vrij eenvoudig, dun voorwerp ontbonden moet worden, is het niet nodig om de temperatuur constant te houden. Om deze reden zal de temperatuur zoals voorgeschreven door de *feedstock*-fabrikant geleidelijk aan opgebouwd wordt tot 300 °C, op deze manier zal de polymeer die overeenkomt met de eerste exotherme piek op Fig. 4.3 voldoende tijd krijgen om uit het product verwijderd te worden. De polymeercomponenten die overeenkomen met de pieken bij 350 °C en 425 °C zullen echter niet afgebroken worden tijdens dit thermische ontbindingsproces dat een maximumtemperatuur van 300 °C bereikt. Dit komt doordat deze polymeren nog bijdragen aan de mechanische sterkte van het product en pas tijdens het latere sinterproces, waarbij hogere temperaturen betrokken zijn, zullen degraderen. Bovendien levert deze meting informatie over het massapercentage van het polymeer in de *feedstock*. Zo is te zien dat de massa van het monster afneemt van een begingewicht van 23,695 mg tot een eindgewicht van 20,062 mg. Dit gewichtsverlies correspondeert met een degradatie van alle polymeercomponenten uit de *feedstock*. Hieruit kan de totale polymeerfractie berekend worden met behulp van formule 4.2. In dit geval wordt er tijdens de TGA-analyse ongeveer 15,5 m% verwijderd.

$$\text{Massapercentage} = \left(\frac{\text{Beginmassa} - \text{Eindmassa}}{\text{Beginmassa}} \right) \times 100\% \quad (4.2)$$

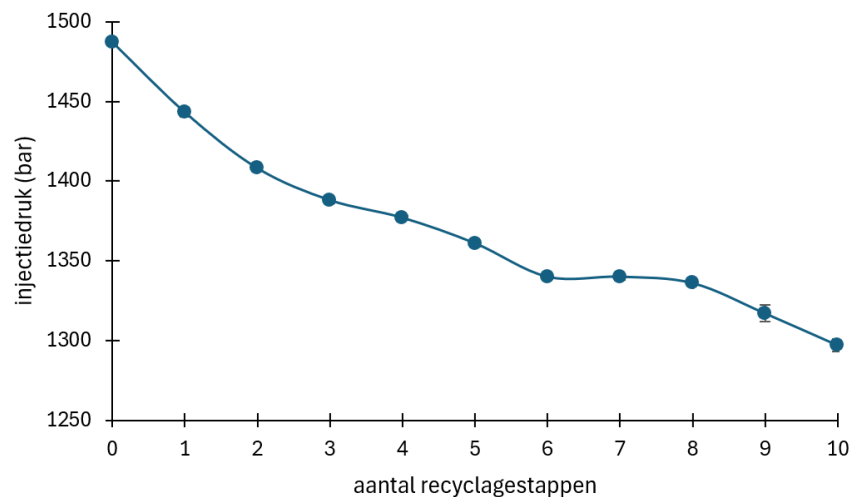


Figuur 4.3: TGA/DSC-analyse *feedstock* K1008

4.2 Spuitgieten

4.2.1 Injectiedruk

Figuur 4.4 toont de benodigde inspuitedruk, opgemeten tijdens het spuitgieten. Het spuitgietproces werd voor alle recyclagestappen uitgevoerd met identieke instelparameters, zoals beschreven in hoofdstuk 3. Tijdens dit proces werden de procesparameters nauwgezet gemonitord, waarbij een opmerkelijke verandering werd waargenomen. Specifiek daalde de benodigde inspuitedruk bij elke recyclagestap. De inspuitedruk is de druk die vereist is om de vooraf ingestelde injectiesnelheid, zoals vermeld in tabel 3.2, te behalen. Deze druk wordt gemeten in de meetzone van de schroef. Dit is de plek in de schroef waar de *feedstock* het laatst passeert voor ze in de mal geïnjecteerd wordt. Een lagere inspuitedruk duidt erop dat het materiaal gemakkelijker de beoogde injectiesnelheid bereikt, wat wijst op een verlaagde viscositeit van het materiaal.



Figuur 4.4: Invloed recyclage op de injectiedruk, de foutenbalken tonen het 95% betrouwbaarheidsinterval

Dit resultaat is op zijn minst opmerkelijk, aangezien andere studies juist het tegenovergestelde hebben gerapporteerd [29]. Het is echter belangrijk te benadrukken dat deze discrepantie deels verklaard kan worden door verschillen in onderzoeksmethoden. Bijvoorbeeld, de aangehaalde studie richt zich op Metal Injection Molding (MIM), waar de specifieke effecten sterk kunnen variëren afhankelijk van de gebruikte *feedstock* of de vorm van het testobject. Zulke variaties kunnen significante verschillen in de resultaten veroorzaken.

Een mogelijke verklaring voor de verlaging van de injectiedruk ligt in de degradatie van de polymeercomponenten in de *feedstock*. Door de hoge temperaturen tijdens het spuitgietproces kan één van de polymeercomponenten, zoals bijvoorbeeld de component PEG, beginnen te degraderen. Op deze manier is het mogelijk dat een polymeercomponent zal degraderen tot vluchtige componenten die effectief uit de *feedstock* verdwijnen. Verder is er ook een degradatie van de polymeercomponent mogelijk onder de vorm van polymeerketenbreuk. Op deze manier zal de hoge temperatuur tijdens het spuitgietproces ervoor zorgen dat de polymeerketens beginnen te breken. Dit resulteert in een polymeermolecule

met aanzienlijk kortere ketens waardoor de *feedstock* eenvoudiger door de matrijs kan geïnjecteerd worden. Wat de vermoedelijke oorzaak is van deze verlaagde injectiedruk, wordt later verder besproken.

4.2.2 Visuele waarnemingen

Na het spuitgietproces waren er bij visuele inspectie meteen duidelijke verschillen waarneembaar tussen de *green parts* afkomstig uit verschillende recyclagestappen. Een opmerkelijk fenomeen was de kleurverandering, zoals geïllustreerd in Figuur 4.5. Deze figuur toont een visuele vergelijking van het *virgin*-materiaal (links op de afbeelding), dat aanzienlijk lichter van kleur is dan de *feedstock* vervaardigd uit tienmaal gerecycleerde *green parts* (rechts op de afbeelding). De staafjes tussen deze uitersten vertonen een graduele overgang in kleur, wat een gradiënt weerspiegelt naarmate het aantal recyclagestappen toeneemt.



Figuur 4.5: Visuele vergelijking tussen de verschillende recyclagestappen

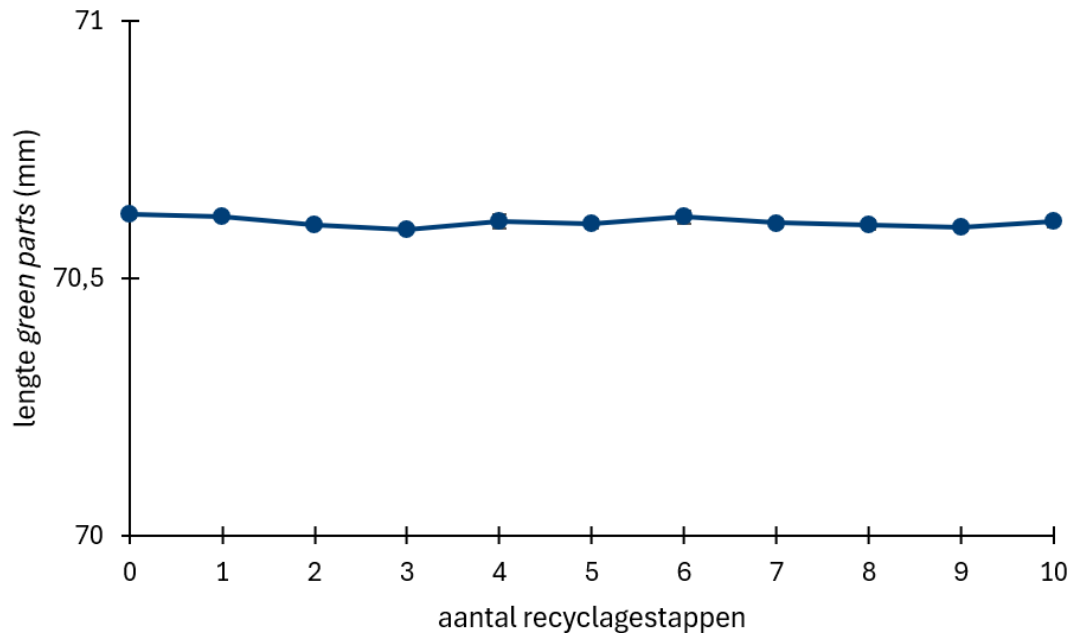
Het waargenomen kleurverschil kan verschillende oorzaken hebben. Een mogelijke verklaring is een verandering in de materiaalsamenstelling als gevolg van de degradatie van een polymeercomponent in de *feedstock*. Daarnaast kan de kleurverandering mogelijk worden toegeschreven aan slijtage van de matrijs. Tijdens het spuitgietproces kan de abrasieve *feedstock* metalen deeltjes van de matrijs losmaken, die vervolgens in het materiaal worden opgenomen en een verkleuring veroorzaken in de gerecycleerde balkjes.

Een laatste mogelijke oorzaak van deze kleurverandering is de mogelijkheid van het optreden van contaminaties. Deze kunnen in de *feedstock* raken tijdens het vermaalproces. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn wanneer er ijzerdeeltjes van de maalmolen loskomen en zich onder de gerecycleerde *feedstock* mengen. Door deze factoren systematisch te onderzoeken, kan een beter begrip worden verkregen van de impact van mechanische recyclage op de eigenschappen van *green parts*.

4.2.3 Afmetingen *green parts*

Om te onderzoeken of het recyclageproces invloed heeft op de afmetingen van de *green parts*, wordt de lengte nauwkeurig gemeten. Er is ervoor gekozen om de lengte op te meten doordat dit de grootste afmeting is en hierop dus de grootste afwijking waargenomen kan worden. Figuur 4.6 toont de lengte van de *green parts* per recyclagestap. Hiervoor werden

per recyclagestap tien *green parts* gemeten. Uit de resultaten blijkt dat het gebruik van gerecycleerde *feedstock* geen significante invloed heeft op de afmetingen van de *green parts*.

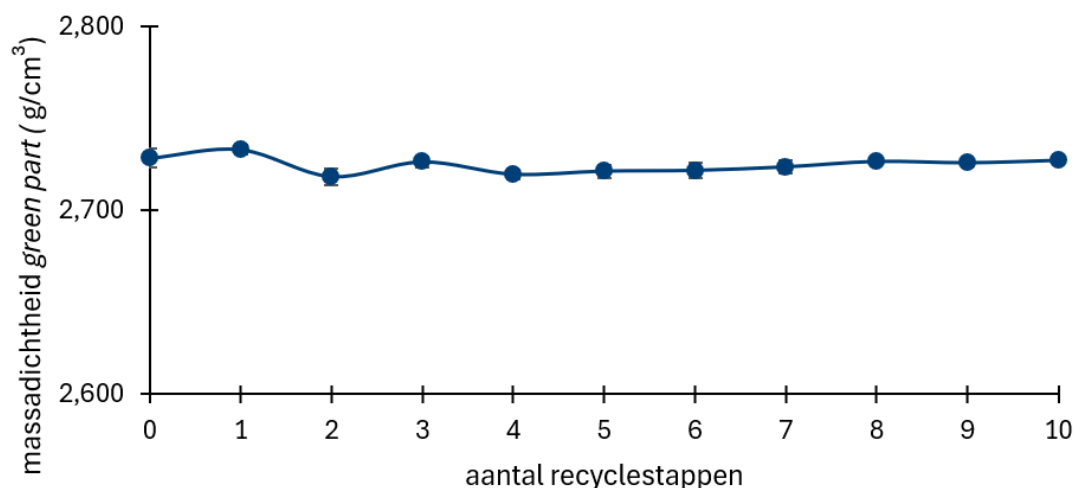


Figuur 4.6: Invloed recyclage op de lengte van de *green parts*, de foutenbalken tonen de 95% betrouwbaarheidsintervallen

4.2.4 Massadichtheid *green parts*

Figuur 4.7 toont de massadichtheid van de *green parts*. Hierbij werden per stap tien *green parts* onderzocht en het is duidelijk te zien dat de recyclage geen invloed uitoefent op de massadichtheid van de *green parts*. Ook de spreiding op de verschillende waarden per recyclagestap is zeer klein, dit is te zien aan de hand van een zeer klein 95%-betrouwbaarheidsinterval.

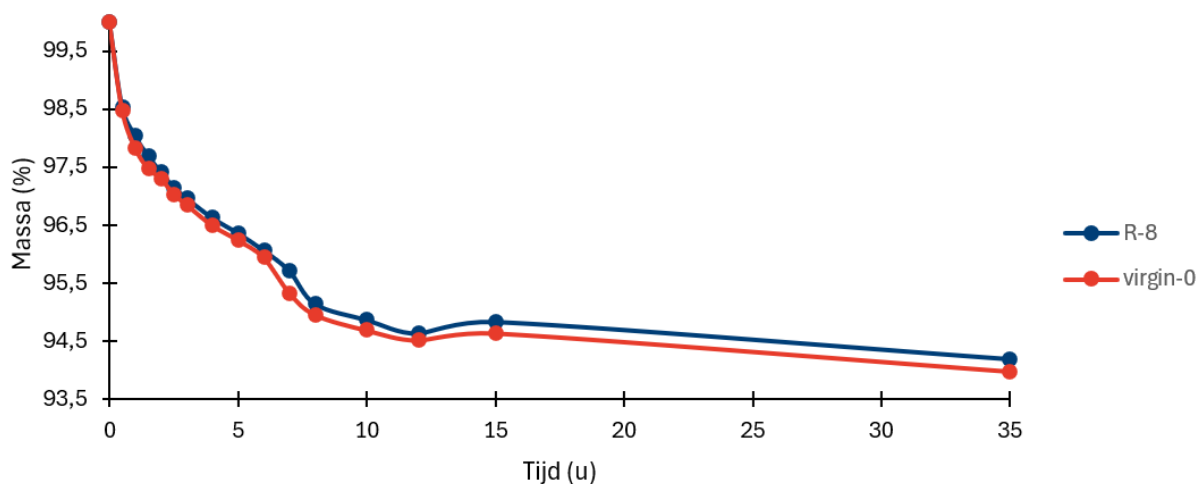
Het feit dat de recyclage geen invloed lijkt te hebben op de massadichtheid van de *green parts*, wijst erop dat de degradatie van de polymeercomponent, die opgemerkt werd tijdens het evalueren van de injectiedruk tijdens het spuitgieten, geen effect heeft op de massadichtheid van de *feedstock*. Hierdoor kan men besluiten dat de polymeercomponent niet zal degraderen tot vluchtige componenten, maar dat de *feedstock* dezelfde componenten heeft doorheen alle recyclagestappen. Deze polymeercomponenten kunnen wel een andere ketenlengte hebben, zoals eerder beschreven werd.



Figuur 4.7: Invloed van recyclage op de massadichtheid van *green parts*, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer

4.3 Solvent en thermisch ontbinden

Figuur 4.8 toont het gewicht van het balkvormige product als percentage van het oorspronkelijke gewicht tijdens het solvent ontbindingsproces. De ontbindingssnelheid werd opgemeten om een overzicht te krijgen van de tijd die nodig is om deze balkjes te ontbinden. Deze test werd voor zowel *virgin*-materiaal als voor achtmaal gerecycleerde *feedstock* (R8) uitgevoerd. Hiervoor werden op specifieke tijdstippen twee balkjes uit het water gehaald en gewogen. Om ervoor te zorgen dat water dat zich eventueel in de poriën van het product heeft vastgezet, de meting niet beïnvloedde, werden de balkjes gedurende twee uur gedroogd in een oven op 40 °C.



Figuur 4.8: Vergelijking ontbindingssnelheid *virgin*-materiaal en gerecycleerde *feedstock*

Hoewel er geen twee duidelijke fasen in de oplossingssnelheid werden waargenomen, zoals in de literatuurstudie beschreven, is er toch duidelijk een verschil in snelheid te zien tussen het begin van het ontbindingsproces en enige tijd later. Zo is te zien dat in de eerste vijf uur er procentueel een groot deel van de massa uit het product werd verwijderd. Hierna

stagneert de ontbindingssnelheid tot het punt waar het product bijna geen massa meer verliest. Verder is ook te zien dat de ontbindingscurve van het *virgin*-materiaal over het algemeen net wat lager lijkt te liggen dan die van de *feedstock* die achtmaal gerecycleerd is. Uit onderzoek [30] is gebleken dat de ketenlengte van polymeren invloed heeft op de oplosbaarheid in solvent. Zo blijkt dat hoe langer of zwaarder een polymeerketen, hoe trager deze zal oplossen in solvent. Deze curve toont dat het net de *virgin feedstock* is die beter oplost, terwijl uit het opmeten van de injectiedruk het vermoeden bestond dat de ketenlengte van de polymeren uit het bindmiddelsysteem afnam bij mechanische recyclage. Echter is het verschil in deze test zo klein tussen de oplossnelheid van beide *feedstocks*, dat dit verwaarloosd kan worden.

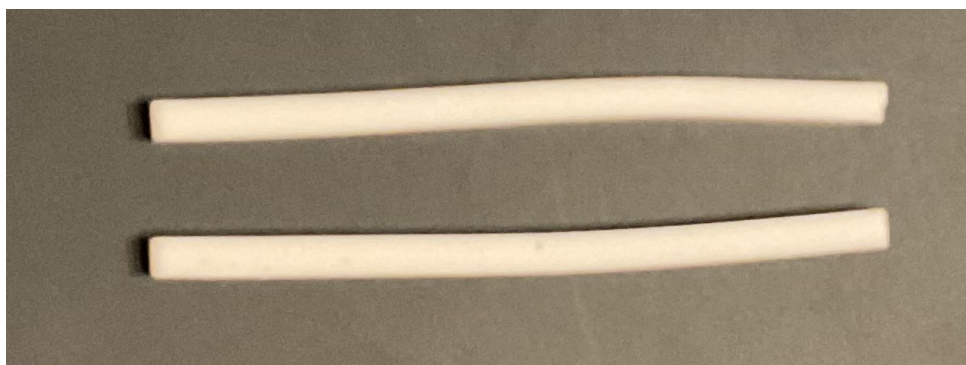
Uit deze test bleek ook dat ongeveer 6,5 m% polymeer uit het product was verwijderd op het moment dat de curve vrijwel volledig stagneerde en de monsters geen massa meer verloren. Dit is echter wel iets minder dan de 7,5 m% wateroplosbare polymeerfractie die in de *feedstock* aanwezig is volgens de gecombineerde TGA/DSC-analyse. De resterende wateroplosbare polymeercomponent zit vermoedelijk centraal in het product, waardoor deze nog niet uit het product verwijderd kon worden.

Uit dit experiment blijkt dat de balkjes minstens 35 u in het water aanwezig moeten zijn. De balkjes die gebruikt werden voor het uiteindelijke onderzoek, zijn gedurende 48 u ontbonden in water van 40 °C. Dit is gedaan om er zeker van te zijn dat er zoveel mogelijk wateroplosbare polymeer verwijderd is.

4.4 Sinteren

4.4.1 Visuele waarnemingen

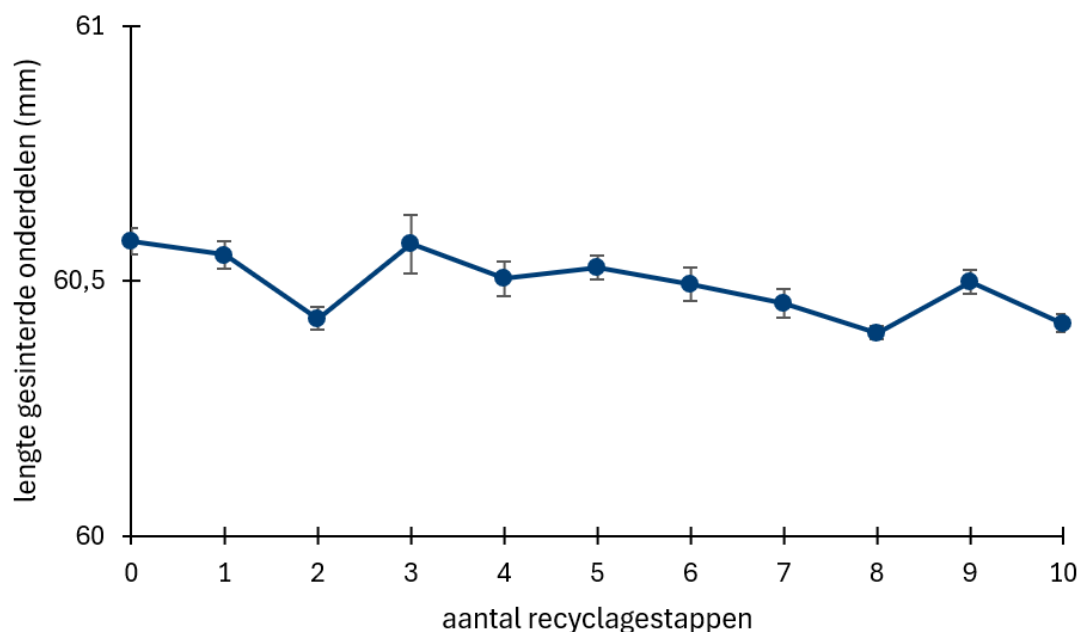
Na het sinteren bleken enkele balkvormige producten beschadigd geraakt door de hoge temperaturen. Ondanks het laagje poreus aluminiumoxide dat de balkvormige onderdelen omringt, had de thermische straling er toch voor gezorgd dat sommige onderdelen kromgetrokken waren. Sommige onderdelen waren door deze hoge spanningen zelfs gebarsten. De reden hiervan ligt vermoedelijk in de positie waarin de kroesjes in de oven gepositioneerd werden. Zo werden sommige kroesjes door plaatsgebrek net naast een verwarmingsweerstand geplaatst, waardoor de mogelijkheid bestaat dat ze plaatselijk sneller opgewarmd raakten.



Figuur 4.9: Twee gesinterde, kromgetrokken onderdelen

4.4.2 Afmetingen gesinterd onderdeel

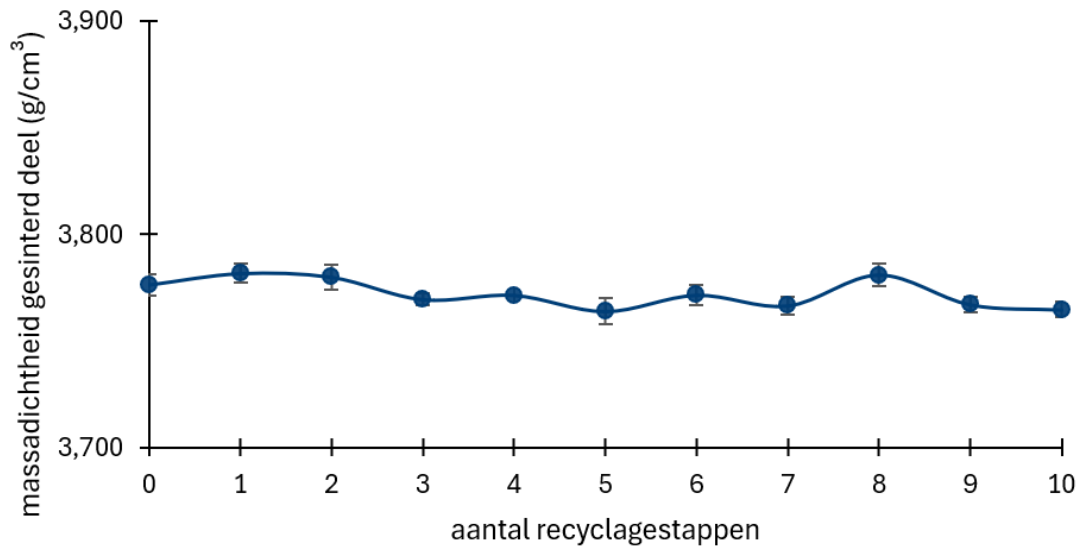
Figuur 4.10 toont de gemiddelde lengte van vijf gesinterde onderdelen per recyclagestap. Hieruit is te zien dat de lengte van de gesinterde producten constant blijft, ongeacht wat soort *feedstock* er gebruikt wordt. Wel lijkt het verband minder constant dan bij de afmetingen van de *green parts*. Dit is te wijten aan het feit dat de onderdelen na het sinteren licht kromgetrokken waren. Dit beïnvloedde de meting lichtelijk. Echter is er wel nog steeds duidelijk te zien dat de recyclage geen invloed heeft op de uiteindelijke afmetingen. Doordat de afmetingen van zowel de *green parts* als de gesinterde onderdelen constant bleven, is ook de krimp vrij constant met een waarde van $14,33 \pm 0,06$ % voor alle recyclagestappen.



Figuur 4.10: Afmetingen gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer

4.4.3 Massadichtheid gesinterd onderdeel

Figuur 4.11 toont de gemiddelde massadichtheid van vijf gesinterde onderdelen per recyclagestap. Hieruit is duidelijk te zien dat het recycleren van de *feedstock* geen invloed heeft op de massadichtheid. Deze benadert tevens ook zeer dicht de theoretische massadichtheid van het gesinterde aluminiumoxide 96% van $3,80g/cm^3$ die door de fabrikant van de *feedstock* vooropgesteld werd.



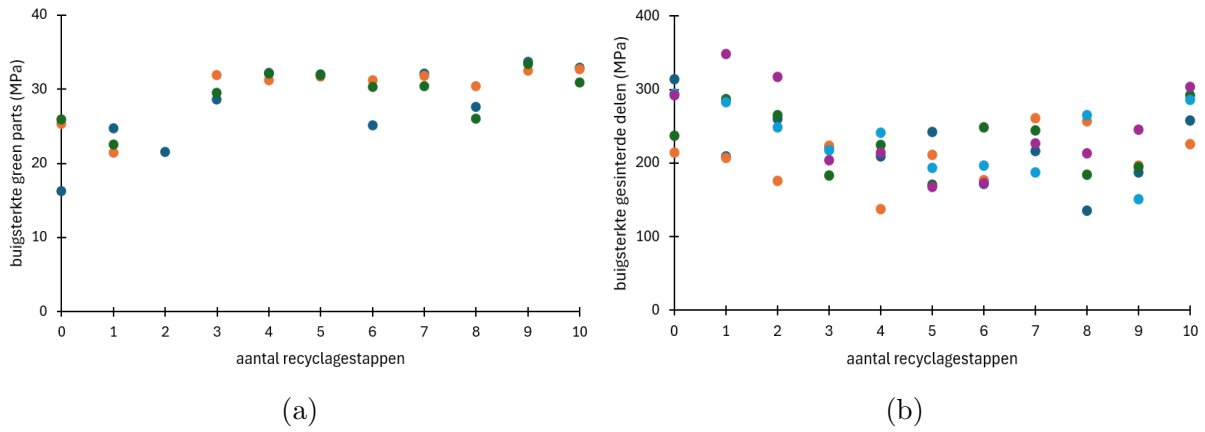
Figuur 4.11: Massadichtheid gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer

4.5 Mechanische testen

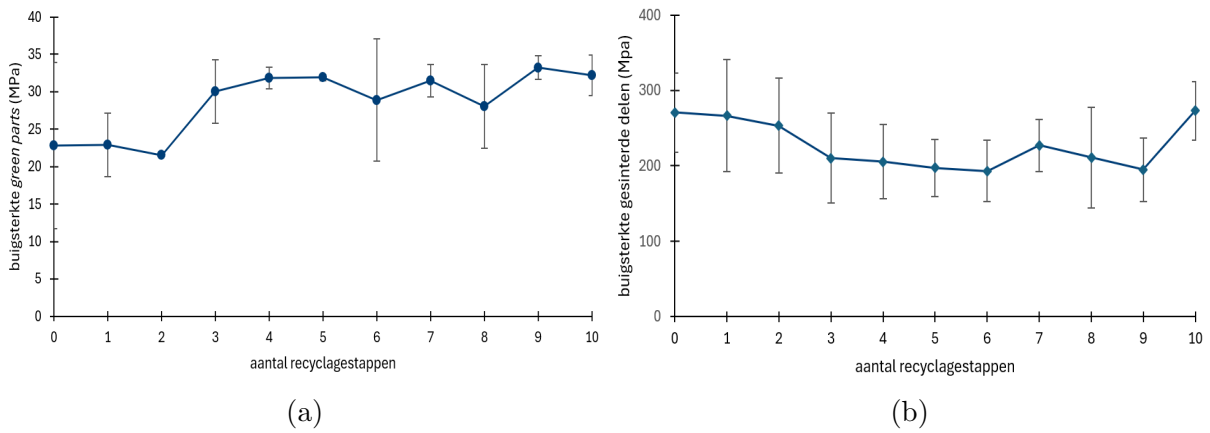
4.5.1 Vierpuntsbuigproef

Figuur 4.13 toont enkele resultaten die bekomen werden uit de vierpuntsbuigproef. Deze proef werd op *green parts* (links) alsook op de gesinterde eindproducten (rechts) uitgevoerd. De twee figuren 4.12a en 5.1b geven alle buigsterktes van de afzonderlijke monsters weer. Hierbij werden er bij de *green parts* drie monsters gebruikt en bij de gesinterde producten vijf. Ook de gemiddelde buigsterkte die per recyclagestap bekomen werd, is weergegeven in functie van het aantal recyclagestappen. Fig. 4.13a toont de gemiddelde buigsterkte voor de *green parts* en Fig. 4.13b toont de gemiddelde buigsterkte voor de gesinterde onderdelen. Op de grafiek voor de gemiddelde waarden van de gesinterde buigsterkte is een afname in buigsterkte te zien in de eerste zes recyclagestappen. Vanaf recyclagestap zeven is er opnieuw een verhoging van de buigsterkte te zien tot de buigsterkte bij recyclagestap tien opnieuw even hoog is als bij *virgin*-materiaal. Door de grote spreiding op de bekomen waarden, valt er geen significant verband op te merken tussen de buigsterkte van zowel de *green parts* als de gesinterde onderdelen. Deze conclusie kan genomen worden doordat de gemiddelde meetwaarde steeds binnen het vorige 95%-betrouwbaarheidsinterval valt. Deze grote spreiding op de meetwaarden is gebruikelijk bij het evalueren van de buigsterkte van keramische materialen [31]. Om hier toch een conclusie aan te kunnen koppelen, werd een betrouwbaarheidsanalyse uitgevoerd op deze meetwaarden. Deze analyse wordt in de volgende sectie besproken.

Het is wel belangrijk te vermelden dat de gemiddelde buigsterkte zeer dicht in de buurt ligt van de theoretische waarde van alumina (96%) (H961) uit de databank van Granta Edupack. Deze waarde bedraagt 240-265 MPa [32].



Figuur 4.12: (a) Buigsterkte *green part*; (b) Buigsterkte gesinterd deel



Figuur 4.13: (c) Gemiddelde buigsterkte *green part*, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer; (d) Gemiddelde buigsterkte gesinterd deel, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer

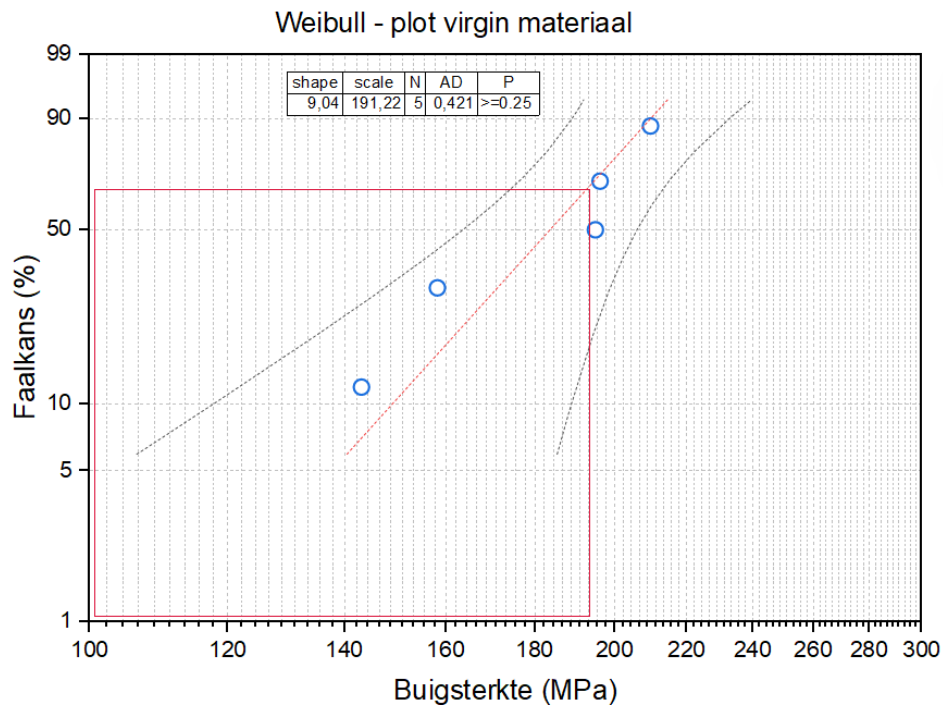
4.5.2 Betrouwbaarheidsanalyse

Om de spreiding op de buigsterkte van de verschillende meetwaarden per recyclagestap te evalueren, werd een Weibull-plot opgesteld. Met deze Weibull-plot kan een voorspelling gedaan worden over wanneer een monster zal breken tijdens de vierpuntsbuigproef. Dit werd gedaan met behulp van Origin-software [33]. Hiervoor werden de breuksterktes per recyclagestap gerangschikt van klein naar groot. Aan elk van deze waarden werd een faalkans toegekend met behulp van formule 4.3.

$$P_f = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (4.3)$$

Hierbij stelt i het nummer van het desbetreffende monster voor, P_f de faalkans van het i^{de} monster, en N het aantal meetwaarden per recyclagestap.

Hierna kunnen de assen van de plot bepaald worden door $\ln(\sigma)$ op de x-as en $\ln(-\ln(1 - P_f))$ op de y-as. Als de gegevens een Weibull-verdeling volgen, zullen de punten ongeveer op een rechte lijn liggen. De Weibull-plot van het *virgin*-materiaal is weergegeven op 4.14.



Figuur 4.14: Weibull-plot *virgin*-materiaal

Deze plots worden voor alle recyclagestappen gemaakt en zijn bijgevoegd in bijlage C. Verder geeft de Weibull-plot interessante informatie over de betrouwbaarheid van een bepaalde recyclagestap door de faalkans van een bepaalde reeks keramische materialen op te stellen. Zo kan door deze waarden een trendlijn geplot worden. De richtingscoëfficiënt van de trendlijn staat voor de Weibull-modulus. Een hoge Weibull-modulus wijst op weinig spreiding binnen de meetwaarden en dus een goed voorspelbaar faalgedrag. In de literatuur is een waarde van 10 voor aluminiumoxide 96% terug te vinden [34]. De waarden van de Weibull-modulus worden weergegeven in Tabel 4.1.

Tabel 4.1: Weibull-modulus bij verschillende recyclagestappen

Recyclagestap	Weibull-modulus
<i>Virgin-materiaal</i>	9,04
1 ^{ste} recyclagestap	5,56
2 ^{de} recyclagestap	6,71
3 ^{de} recyclagestap	20,03
4 ^{de} recyclagestap	8,30
5 ^{de} recyclagestap	7,50
6 ^{de} recyclagestap	6,33
7 ^{de} recyclagestap	10,72
8 ^{ste} recyclagestap	5,38
9 ^{de} recyclagestap	6,84
10 ^{de} recyclagestap	13,02

Verder geeft deze plot ook informatie over de schaalfactor, ook wel karakteristieke sterkte (σ_0) genoemd. Dit vertegenwoordigt de sterkte waarbij 63,2% van de monsters zal falen volgens de plot. Zoals op Fig. 4.14 voorgesteld, kan deze karakteristieke sterkte ook dadelijk afgelezen worden op de Weibull-plot. Een hulpmiddel bij deze aflezing is weergegeven

door een faalkans van 63,2% te projecteren op de x-as. Deze kan berekend worden met formule 4.4. In deze formule staat m voor de richtingscoëfficiënt van de trendlijn en stelt b het snijpunt van de trendlijn met de y-as voor. Een overzicht van deze karakteristieke sterktes is weergegeven in tabel 4.2. Omdat er bij keramische materialen typisch een zeer hoge spreiding zit op de breuksterkte, geeft deze karakteristieke sterkte een statistisch meer relevante waarde dan een gemiddelde met standaardafwijking. Verder is een 95% betrouwbaarheidsinterval weergegeven voor de σ_0 door de zwarte stippellijnen. Dit betrouwbaarheidsinterval geeft de zekerheid op de Weibull-modulus weer.

$$\sigma_0 = e^{-b/m} \quad (4.4)$$

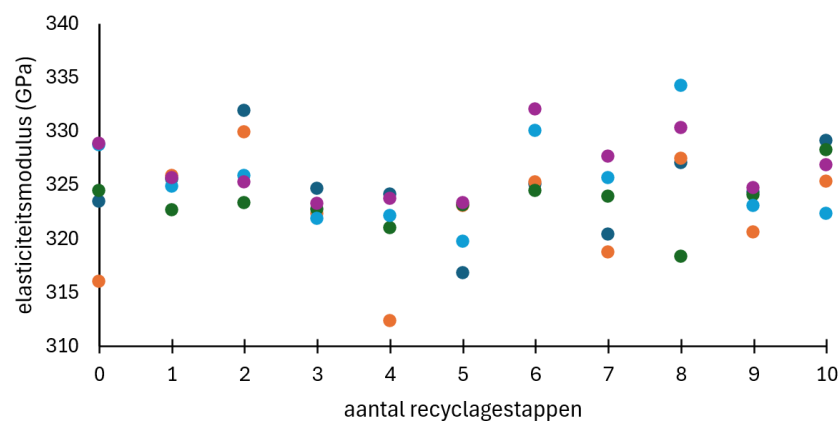
Tabel 4.2: Karakteristieke sterkte bij verschillende recyclagestappen

Recyclagestap	Karakteristieke sterkte (MPa)
<i>Virgin-materiaal</i>	191,22
1 ^{ste} recyclagestap	192,6
2 ^{de} recyclagestap	191,2
3 ^{de} recyclagestap	144,4
4 ^{de} recyclagestap	146,1
5 ^{de} recyclagestap	139,7
6 ^{de} recyclagestap	137,7
7 ^{de} recyclagestap	158,8
8 ^{ste} recyclagestap	153,2
9 ^{de} recyclagestap	138,8
10 ^{de} recyclagestap	190,0

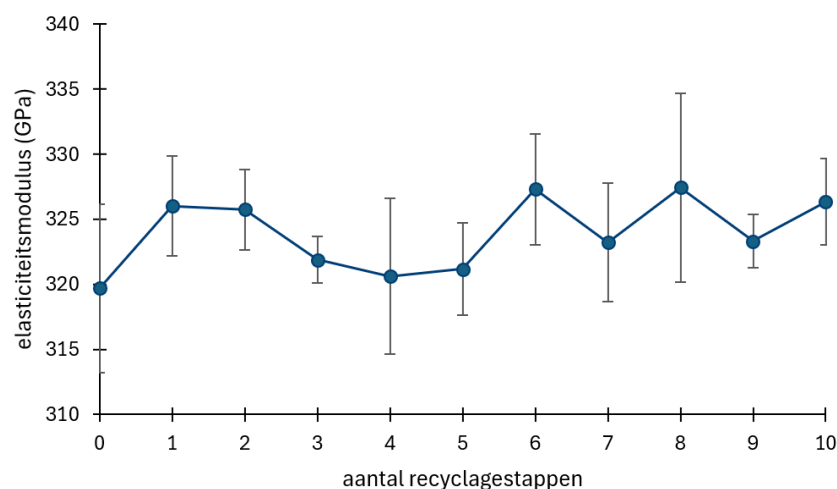
Aan de hand van deze tabellen kunnen er twee conclusies getrokken worden. Zo toont de karakteristieke sterkte geen duidelijk verband met het aantal recyclagestappen. De karakteristieke sterkte neemt na de 2^{de} recyclagestap drastisch af, van een waarde van 191,2 Mpa naar 144,4 MPa bij de 3^{de} recyclagestap. De volgende zes recyclagestappen blijft deze karakteristieke sterkte om en bij hetzelfde. Bij de tiende recyclagestap neemt deze opnieuw toe tot bijna de beginwaarde. Hierdoor is er ook geen statistisch verband te vinden tussen de karakteristieke sterkte en het aantal recyclagestappen. Verder is te zien dat de Weibull-moduli over het algemeen in de buurt van de literatuurwaarde van 10 liggen. Zelfs de laagste waarden, die net hoger dan 5 zijn, zijn nog steeds aanvaardbaar voor technische keramische materialen. Echter, wanneer de karakteristieke sterkte van de verschillende recyclagestappen onderzocht moet worden, is het aangeraden om de vierpuntsbuigproef met meer monsters per recyclagestap te gaan uitvoeren. Op deze manier zullen uitschieters tijdens de proef minder zwaar doorwegen, wat zou moeten resulteren in een reeks Weibull-moduli die dichter bij elkaar liggen. Wanneer deze Weibull-moduli dichter bij elkaar liggen, is het ook eenvoudiger om een verband te zoeken tussen de karakteristieke sterktes uit de verschillende recyclagestappen.

4.5.3 Buigstijfheid

Figuren 4.15 en 4.16 tonen resultaten van de Impulse Excitation Technique (IET). Figuur 4.15 toont alle vijf afzonderlijke meetwaarden per recyclagestap, terwijl figuur 4.16 het gemiddelde van deze waarden toont met het overeenkomstig 95%-betrouwbaarheidsinterval. Hierbij is opnieuw te zien dat de recyclage van de *green parts* geen significante invloed heeft op de elasticiteitsmodulus van de gesinterde onderdelen. Dit aangezien iedere vorige meetwaarde steeds ruim binnen het vorige betrouwbaarheidsinterval valt. De spreiding tijdens deze test, kan op twee mogelijke manieren verklaard worden. Enerzijds kunnen porositeiten zoals bijvoorbeeld ingesloten lucht tijdens het sinterproces, de meting beïnvloeden. Op deze manier zullen verschillende monsters binnen eenzelfde recyclagestap, toch een grote spreiding op de meetwaarden hebben. Verder is ook geweten dat de vorm van de monsters tijdens dit experiment van grote invloed is. Doordat tijdens het sinterproces sommige monsters, licht kromgetrokken waren, kunnen deze mogelijk ook de meting beïnvloed hebben. Echter kan uit deze test wel besloten worden dat de bekomen elasticiteitsmodulus net wat hoger ligt dan wat gespecialiseerde databases [32] rapporteren als elasticiteitsmodulus voor aluminiumoxide 96% (H961). Deze ligt namelijk tussen de 293 - 308 GPa.



Figuur 4.15: Invloed recyclage op de elasticiteitsmodulus voor de vijf afzonderlijke meetwaarden



Figuur 4.16: Invloed recyclage op de elasticiteitsmodulus, de foutenbalken geven het 95% betrouwbaarheidsinterval weer

Hoofdstuk 5

Conclusies en toekomstig onderzoek

In dit hoofdstuk worden de belangrijkste bevindingen van het onderzoek naar de mechanische recyclage van poederspuitgegoten aluminiumoxide *green parts* samengevat. Dit hoofdstuk bespreekt ook de moeilijkheden die tijdens dit onderzoek aan het licht kwamen en hoe toekomstig onderzoek deze moeilijkheden kan aanpakken.

Conclusies

Dit onderzoek bracht een afname van de injectiedruk bij een toenemend aantal recyclagestappen aan het licht. Dit is vermoedelijk te wijten aan polymeerketenbreuk van één of meerdere polymeren uit het bindmiddelenstelsel. Deze ketenbreuk kan geïnitieerd worden door de hoge temperatuur tijdens het spuitgietproces.

Verder is gebleken dat de massadichtheid en de afmetingen constant blijven bij zowel de *green parts* als de gesinterde onderdelen. Deze bevindingen worden door sommige studies bevestigd [29], terwijl andere studies net het tegenovergestelde resultaat bekwamen [7]. Hieruit kan geconcludeerd worden dat dit resultaat zeer afhankelijk is van de manier waarop het onderzoek uitgevoerd werd. Zo is het van grote invloed welke materialen er precies aanwezig zijn in de gebruikte *feedstock* en hoe deze materialen reageren op de procesparameters, zoals bijvoorbeeld de gebruikte temperatuur tijdens het spuitgietproces. Naast de gebruikte temperatuur kunnen ook de overige procesparameters, zoals de ingestelde drukken en snelheden tijdens het spuitgietproces een grote invloed uitoefenen op het uiteindelijke product. Hieruit volgt dat een grondig begrip van de samenstelling van de *feedstock* en de eigenschappen van de afzonderlijke componenten essentieel is. Daarom is het cruciaal om niet alleen te weten welke materialen in de *feedstock* aanwezig zijn, maar ook waarom deze zijn gekozen en hoe hun eigenschappen veranderen onder verschillende procesomstandigheden. Dit inzicht vormt de basis voor het optimaliseren van zowel de *feedstock*-samenstelling als de procesparameters, wat uiteindelijk leidt tot consistente en hoogwaardige eindproducten.

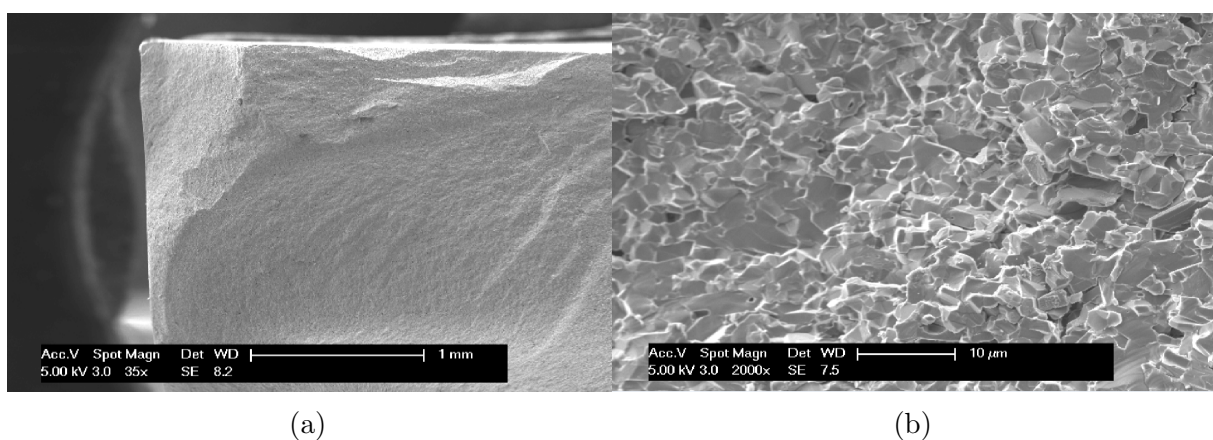
Bij het uitvoeren van de mechanische testen kon er geen verband gevonden worden tussen de mechanische eigenschappen en het gebruik van gerecycleerde *feedstock*. Uit deze testen leerden we wel dat de spreiding bij de buigsterkte voor keramische materialen vaak zeer groot is. Om meer statistische gegevens te verzamelen over de spreiding in producteigenschappen, zal er in toekomstig onderzoek gebruikgemaakt worden van meer

monsters per reeks. Wanneer dit aantal verhoogd wordt, kan er ook extra informatie uit de Weibull-plot gehaald worden. Dit zou een constantere gemiddelde waarde voor de Weibull-modulus moeten geven.

Toekomstig onderzoek

Om de spreiding op de resultaten uit deze mechanische testen te verkleinen, zal in toekomstig onderzoek ook meer aandacht moeten gaan naar het maken van hoogwaardige, kwaliteitsvolle producten. Zo zal elke processtap nog nauwkeuriger bestudeerd moeten worden, met speciale aandacht voor het sinterproces. Zo is het belangrijk om te onderzoeken of er een verband bestaat tussen de plaats van de monsters in de oven en de defecten die optreden tijdens het sinteren, zoals het kromtrekken en het barsten van de monsters. Wanneer er geen homogeen sinterproces is, kan dit ook andere defecten teweegbrengen die niet met het blote oog te zien zijn. Zo kan een foutief sinterproces bijdragen aan een niet uniforme korrelgroei. Dit resulteert in een verschil in korrelgrootte, wat de sterkte van de keramische onderdelen sterk beïnvloedt. Wanneer de korrelgroei te snel gebeurt, kan het ook zijn dat er lucht opgesloten raakt tussen de keramische korrels. Dit resulteert in porositeiten in het eindproduct.

Doordat deze porositeiten de mechanische eigenschappen van de keramische producten ook kunnen beïnvloeden, is het een goede stap naar verder onderzoek om de huidige monsters te onderzoeken op porositeiten. Op deze manier kan het mogelijk zijn om monsters die bij een lage belasting gefaald zijn, te linken met eventuele porositeiten. Deze porositeiten kunnen onderzocht worden met behulp van scanning electron microscopy (SEM), een elektronenmicroscop. Doordat elektronen een veel kortere golflengte hebben dan licht, is het mogelijk om een veel duidelijker beeld van het breukoppervlak te vormen en eventuele porositeiten te lokaliseren. Enkele monsters werden reeds op deze manier onderzocht. Twee foto's hiervan zijn weergegeven op Fig. 5.1a en 5.1b. Deze afbeeldingen dienen uitsluitend ter illustratie en bevatten geen analyse van de breukvlakken. Voor een daadwerkelijke analyse is meer onderzoek nodig, evenals SEM-afbeeldingen van alle monsters, zodat er een verband kan worden gezocht.



Figuur 5.1: SEM-beeld breukvlak met (a) 35x-vergroting ; (b) 2000x-vergroting

Om deze breukvlakken grondig te analyseren kan een automatische herkenning van porositeiten door een visiesysteem met artificiële intelligentie dit proces vereenvoudigen en versnellen. Op die manier is het ook mogelijk om een graad van porositeit eenduidig te definiëren.

Wanneer er inderdaad porositeiten te zien zijn, is het belangrijk om de optimale procesinstellingen te bepalen. Zo moeten porositeiten niet enkel vermeden worden tijdens het sinterproces, maar deze kunnen ook al opduiken tijdens het spuitgietproces. Op deze manier kan er gefocust worden op het produceren van kwaliteitsvolle *green parts*. Dit kan gebeuren door verschillende spuitgietparameters te hanteren en te kijken wat de invloed hiervan op de eindproducten is. Zo kan de nadruk bijvoorbeeld verhoogd worden om de ingesloten lucht uit het materiaal te drukken.

Daarnaast is het van cruciaal belang om de invloed van het gebruik van gerecycleerde feedstock op de verschillende procesparameters grondig te onderzoeken. Verder kan ook de invloed van de verschillende procesparameters op de kenmerken van het eindproduct onderzocht worden. De procesinstellingen voor spuitgieten zijn sterk afhankelijk van factoren zoals de geometrie van het eindproduct. Om deze instellingen te veralgemenen, kan simulatiesoftware ontwikkeld worden. Deze software stelt gebruikers in staat om de invloed van verschillende procesvariabelen te modelleren en te voorspellen, wat leidt tot een systematische en geoptimaliseerde benadering van het spuitgietproces. Dit zou de gebruiker in staat stellen om de invloed van verschillende procesvariabelen te modelleren en te voorspellen, wat bijdraagt aan een meer systematische en geoptimaliseerde benadering van het spuitgietproces. Om deze simulatie zo accuraat mogelijk te maken is het belangrijk om zoveel mogelijk informatie over de *feedstock* uit elke recyclagestap te verzamelen. Hiervoor kan de *feedstock* uit elke recyclagestap onderworpen worden aan een DSC-meting om te kijken of de smelttemperaturen uit deze feedstock mogelijk anders komen te liggen na recyclage. Verder kan ook de viscositeit van de *feedstock* uit elke recyclagestap gemeten worden. Ook dit is een belangrijke parameter die in de simulatiesoftware meegenomen moet worden om de invloed van gerecycleerde *feedstock* te kunnen voorspellen.

In dit onderzoek werd er steeds gebruikgemaakt van volledig gerecycleerde *feedstock*. In de praktijk ziet men vaak dat gerecycleerde *feedstock* gemengd wordt met *virgin-feedstock* om op deze manier de proceseigenschappen niet te veel te beïnvloeden. Het is dus zeker ook interessant om hieromtrent mengregels op te stellen, zodat deze ook gesimuleerd kunnen worden.

Poederspuitgietsector

Dit onderzoek heeft belangrijke inzichten opgeleverd in het poederspuitgietproces en het uitvoeren van testen voor het karakteriseren van technisch keramische materialen. Deze bevindingen leggen de basis voor toekomstige studies die de efficiëntie en duurzaamheid van het poederspuitgietproces kunnen verbeteren.

Referentielijst

- [1] F. J. García-Ten, M. F. Quereda Vázquez, C. Gil Albalat, D. Chumillas Villalba, V. Zaera, and M. C. Segura Mestre, “Life Ceram - Zero Waste in Ceramic Tile Manufacture,” *Key Engineering Materials*, vol. 663, pp. 23–33, 2015.
- [2] INMATEC, “Custom feedstocks,” 2024. [Online]. Available: <https://inmatec-gmbh.com/kundenspezifische-feedstocks/?lang=en>. [Geopend 29 september 2024].
- [3] S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad, and J. A. Ghani, “Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 2, pp. 2819–2824, 2014.
- [4] X. F. Yang, Z. P. Xie, G. W. Liu, and Y. Huang, “Dynamics of water debinding in ceramic injection moulding,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 108, no. 5, pp. 295–300, 2009.
- [5] A. Manonukul, W. Likityingwara, P. Rungkiatnawin, N. Muenya, S. Amornan, W. Kittinantapol, and S. Surapunt, “Study of Recycled and Virgin Compounded Metal Injection Moulded Feedstock for Stainless Steel 630,” *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 411–420, 2007.
- [6] S. Zdravko and S. Ivanka, *Some Critical Issues for Injection Molding*. Republic of Serbia: InTech, 2012.
- [7] A. Mannschatz, S. Höhn, and T. Moritz, “Powder-binder separation in injection moulded green parts,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2827–2832, 10 2010.
- [8] A. Mannschatz, A. Müller, and T. Moritz, “Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 14, pp. 2551–2558, 2011.
- [9] W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang, and M.-H. Hon, “Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders,” *Ceramics International*, vol. 29, no. 7, pp. 745–756, 2003.
- [10] M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, “Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. i. materials selection,” *J. High Technology Ceramics*, vol. 2, pp. 1–31, 1986.

- [11] F. Arès, D. Delbergue, and V. Demers, “Injection Flow Rate Threshold Preventing Atypical In-Cavity Pressure during Low-Pressure Powder Injection Molding,” *Powders*, vol. 2, pp. 709–726, 11 2023.
- [12] Z. Lotfizarei, A. Mostafapour, A. Barari, A. Jalili, and A. E. Patterson, “Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion,” *Additive Manufacturing*, vol. 61, p. 103335, 1 2023.
- [13] V. A. Krauss, A. A. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshi, and M. C. Fredel, “A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 182, pp. 268–273, 2 2007.
- [14] Wikipedia, “Polyethylene glycol,” 2022. [Online]. Available: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Polyethyleenglycol>. [Geopend 19 november 2024].
- [15] H. I. Bakan, “Injection moulding of alumina with partially water soluble binder system and solvent debinding kinetics,” *Materials Science and Technology*, vol. 23, pp. 787–791, 7 2007.
- [16] K. Pielichowski and J. Njuguna, *Handbook of Polymer Blends and Composites*. Rapra Technology Ltd, 2003.
- [17] E. Esmizadeh, C. Tzoganakis, and T. H. Mekonnen, “Degradation behavior of polypropylene during reprocessing and its biocomposites: Thermal and oxidative degradation kinetics,” *Polymers*, vol. 12, no. 8, 2020.
- [18] S. Tanaka, O. Guillon, E. A. Olevsky, F. Wakai, and T. Tani, “Preface,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, pp. 4–1, 4 2016.
- [19] E. A. Olevsky, A. Maximenko, and O. Van Der Biest, “On-line sintering strength of ceramic composites,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 44, pp. 755–771, 2002.
- [20] F. Wakai, O. Guillon, G. Okuma, and N. Nishiyama, “Sintering forces acting among particles during sintering by grain-boundary/surface diffusion,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 2, 2018.
- [21] R. Ebara, “Part 2: Material characterization and improvements fatigue and fracture behavior of forging die steels,” in *Handbook of Die Design*, pp. 2025–2026, CRC Press, 2002.
- [22] T. Sakai and K. Kikugawa, “2 injection molding machines, tools, and processes,” in *Injection Molding Handbook*, pp. 2.1–2.50, Springer, 1987.
- [23] NBN, “Advanced technical ceramics - mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - part 1: Determination of flexural strength,” 2007.
- [24] J. Jin, H. Takahashi, and N. Iwasaki, “Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics,” *Dental Materials Journal*, vol. 23, no. 4, pp. 490–496, 2004.
- [25] A. R. Boccaccini and Z. Fan, “A new approach for the young’s modulus-porosity correlation of ceramic materials,” *Ceramics International*, vol. 23, no. 3, pp. 239–245, 1997.

- [26] J. Kováčik, “Correlation between Young’s modulus and porosity in porous materials,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, no. 13, pp. 1007–1010, 1999.
- [27] G. Sonic, “Grindo technologies,” n.d. Geraadpleegd op 22 december 2024.
- [28] F. F. Wetenschappen, “Universiteit gent,” 2013. Geraadpleegd op 23 december 2024.
- [29] L. H. Cheng, K. S. Hwang, and Y. L. Fan, “Molding properties and causes of deterioration of recycled powder injection molding feedstock,” *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 40, pp. 3210–3216, 12 2009.
- [30] J. Hildebrand, *The Solubility of Nonelectrolytes*. New York, USA: Reinhold Publishing Corporation, 1950.
- [31] J. J. Kübler and R. Morrell, “European standardization activities for advanced technical ceramics metallic and ceramic materials,” in *Proceedings of the ASME Turbo Expo 1993: AIAA/ASME/SAE/ASEE 38th Joint Propulsion Conference*, (Düsseldorf, Germany), p. V03AT15A009, American Society of Mechanical Engineers, 1993.
- [32] A. Inc., “Granta edupack,” 2023. <https://www.ansys.com/products/materials/granta-edupack>.
- [33] O. Corporation, “Origin software.” [Software]. Beschikbaar: <https://www.originlab.com.>].
- [34] Matweb, “Overview - alumina, 96 [Online]. Available: https://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=204094cb0fd34c099b8a52c9c7df1d5. [Geopendop31december2024].

Lijst met bijlagen

- A. Datasheet: productinformatie *feedstock*
- B. Datasheet: productinformatie aluminiumoxide
- C. 2D - ontwerp insert
- D. 2D - ontwerp caviteit
- E. Weibull-plots

INMAFEED K1008

- Technical Datasheet

The feedstock is based on an alumina powder (Al_2O_3 , 96 %, KMS-96 BO (Martinswerk)) and a thermoplastic binder system for the powder injection moulding process.

Injection moulding of this feedstock is possible on standard injection moulding machines. Due to the abrasive behaviour of ceramic powder we strongly recommend production with cylinder, screw and mould made from hard metal only.

Green parts need a binder removal in a two-step debinding process before being sintered.

First debinding step is dissolving the binder in a water bath.

In the second debinding step the remaining binder is thermally removed.

These general guidelines are based on the processing of test parts with a wall thickness of 5mm.

The recommendations are considered to work as a standard guideline and have to be adapted to individual wall-thickness and part-design. For more details please contact us.

Feedstock: Specifications

Typical material properties

<i>Product</i>	Feedstock for ceramic injection moulding process
<i>Binder basis</i>	Polyolefine based binder system
<i>Appearance</i>	White to greyish granulates
<i>Storage and Lifetime</i>	Product can be used for approx. 6 months after opening if stored dry at room temperature. Vessel has to be closed airtight thoroughly after feedstock withdrawal.
<i>Quality after sintering</i>	Al_2O_3 , 96 %, KMS-96 BO (Martinswerk)
<i>Density</i>	~ 3.8 g/cm ³
<i>Shrinkage (approx.)</i>	15.5 %
<i>Mould factor (approx.)</i>	1.18

Typical processing properties

<i>Mould temperatures</i>	50 – 60 °C
<i>Temperatures heating zones and nozzle</i>	155 – 165 °C
<i>Debinding process</i>	Two step debinding process
<i>First step</i>	Water bath
<i>Second step</i>	Thermal debinding up to 300 °C
<i>Sintering temperature</i>	T _{max} 1620 °C, in air



MARTOXID® KMS-96

Aluminum Oxide

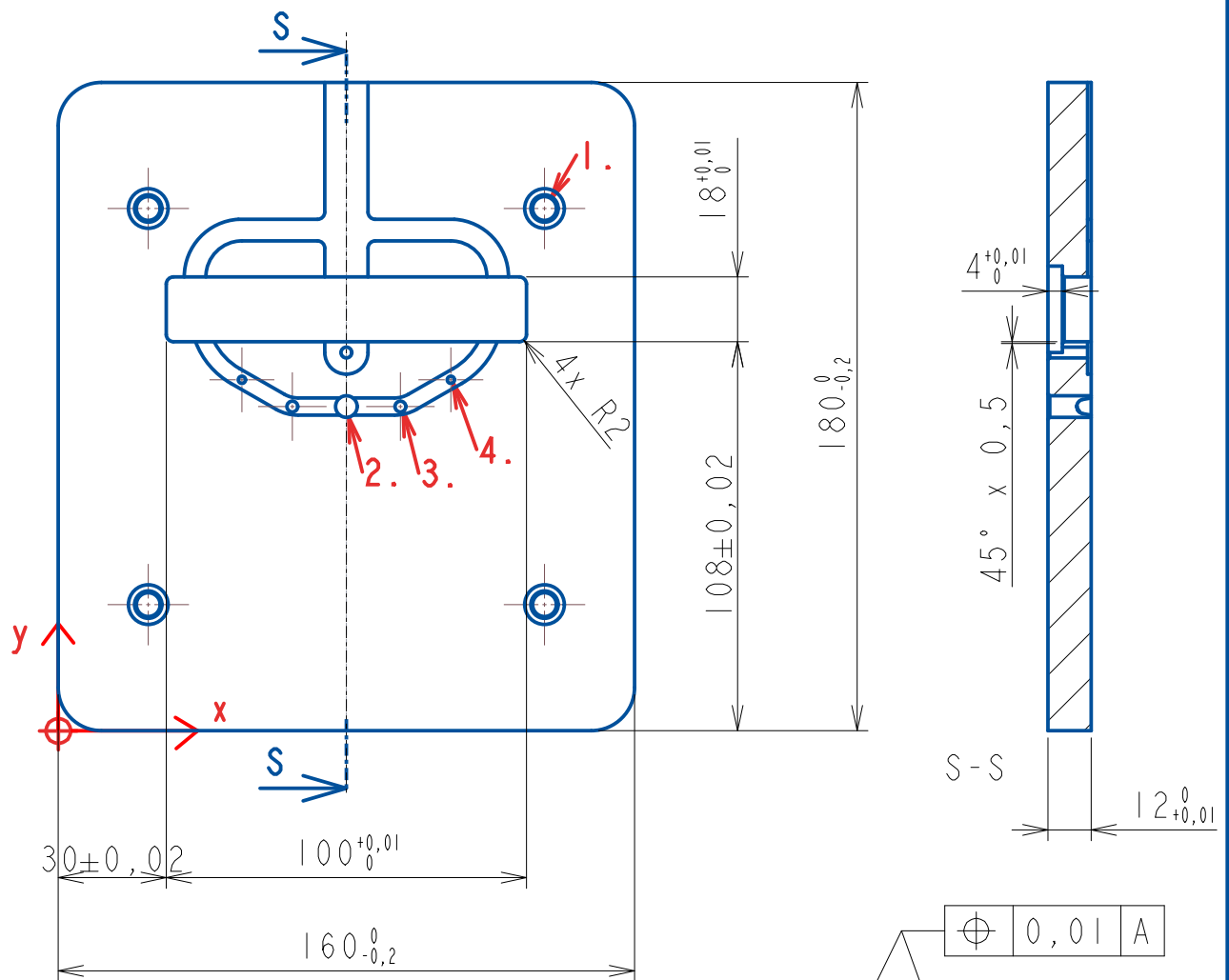
Einsatzbeispiele / Applications

Fertigverpreßbare Masse zur uniaxialen und isostatischen Verarbeitung; für die Herstellung von oxidkeramischen Erzeugnissen, wie z.B. Mahlmedien, Isolatoren und verschleißfeste Teile.

Feedstock ready to press for uniaxial and isostatic pressing for the production of oxide ceramic bodies such as grinding media, insulating and wear-resistant parts, etc.

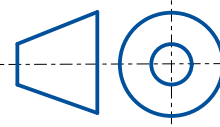
Durchschnittsanalyse / Typical analysis

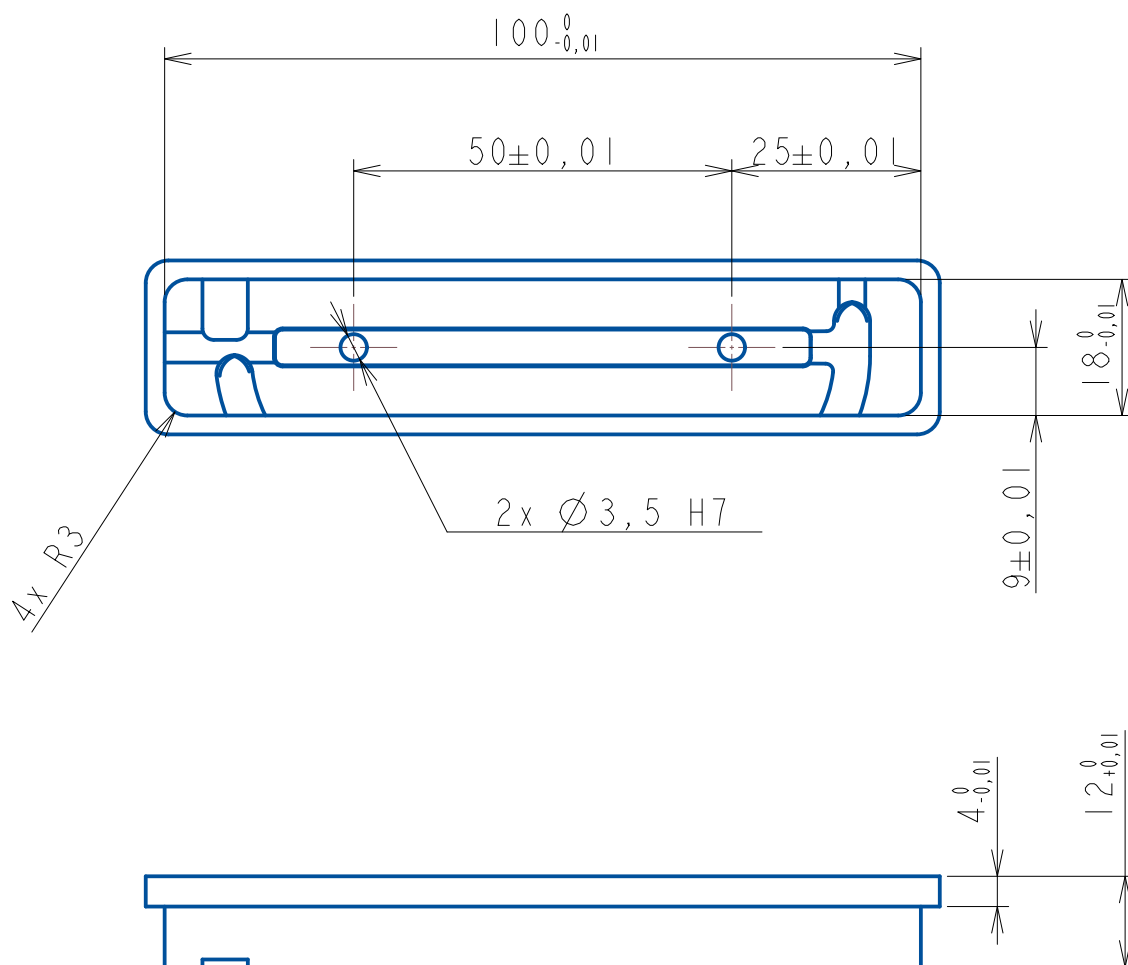
Al_2O_3	[%]	≈ 96.0
Na_2O	[%]	≤ 0.1
CaO	[%]	≈ 1.3
Fe_2O_3	[%]	≤ 0.1
SiO_2	[%]	≈ 1.9
MgO	[%]	≈ 0.7
Glühverlust / Loss on Ignition	[%]	≈ 3.6
Schüttdichte / Bulk Density	[kg/m ³]	≈ 1200
Feuchte / Moisture	[%]	≤ 0.3
mittlerer Granulatdurchmesser / median granule size (Siebung / Screening)	[µm]	≈ 170
Typische Verarbeitungseigenschaften / Typical Processing Features:		
Pressdichte / Green Density	(100MPa) [g/cm ³]	≈ 2.4
Sinterdichte / Fired Density	(1600°C, 2h) [g/cm ³]	≈ 3.8



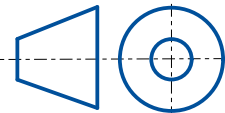
1.	4x	25 25 135 135	35 145 145 35	Ø6.6 THRU Ø11 ∇7 H13
2.	1x	80	90	Ø6 ∇12 H7: max.6.015 min.6.000
3.	3x	65 95 80	90 90 105	Ø3 ∇12 H7: max.3.010 min.3.000
4.	2x	51 109	97.43 97.43	Ø2 ∇12 H7: max.2.010 min.2.000
Nr.	Aantal	Co. X	Co. Y	Spec.

Algemene tolerantie: DIN ISO 2768-m-K

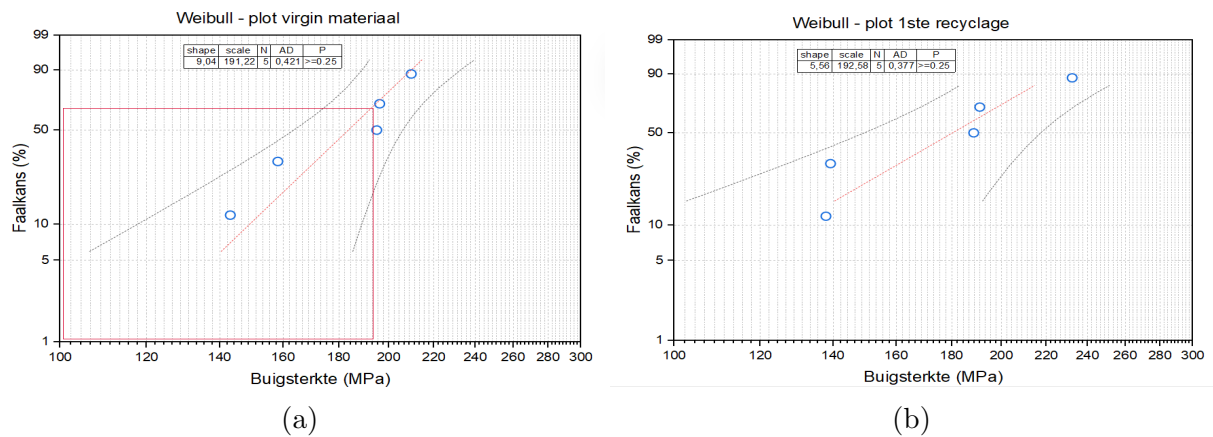
Materiaal: 1.2379 (57 HRC)			Ruwmaten:	
Norm:			Behandeling:	
Benaming : INSERT_CIM_BUIGSTAAF			Tek.nr:	Aantal: 1
			Stuknr:	Mach.nr:
 	Tekenaar:	Formaat:	Schaal:	
		A4	1/2	
Groep:		Datum: 21/10/24		



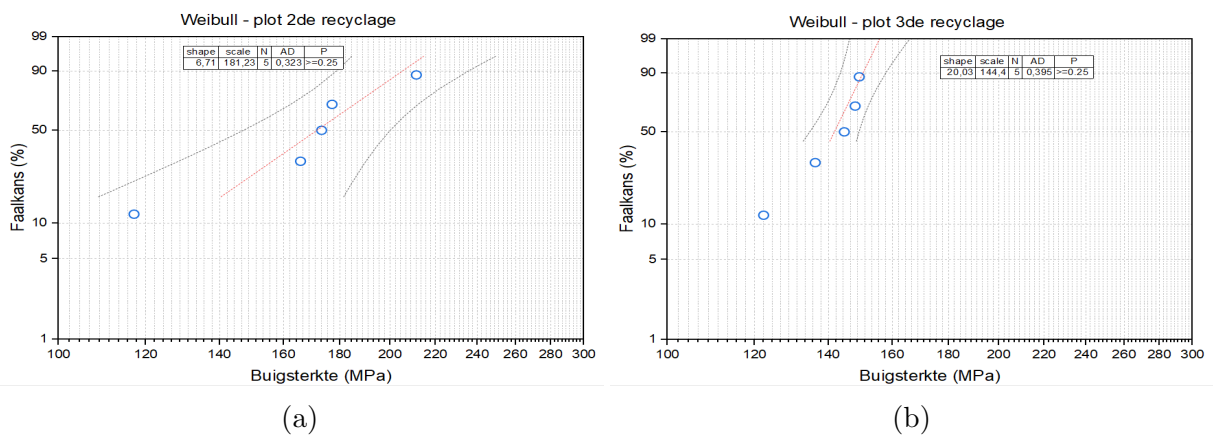
Algemene tolerantie: DIN ISO 2768-m-K

Materiaal: 1.2379 (57 HRC)			Ruwmaten:	
Norm:			Behandeling:	
Benaming : CAVITEIT_CIM_BUIGSTAAF			Tek.nr:	Aantal: 1
			Stuknr:	Mach.nr:
 	Tekenaar:	Formaat:	Schaal:	
	Groep:	Datum: 22/10/24	1/1	

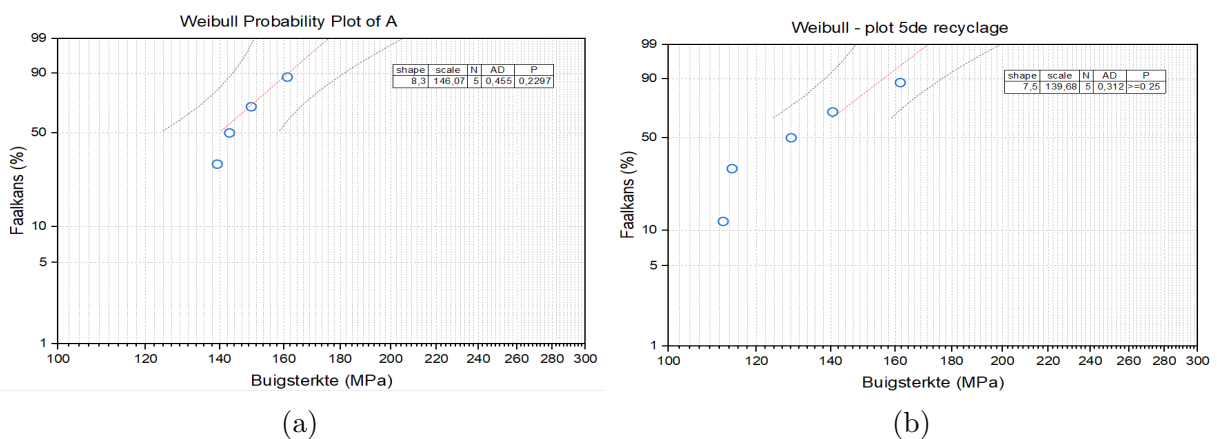
E - Weibull-plots



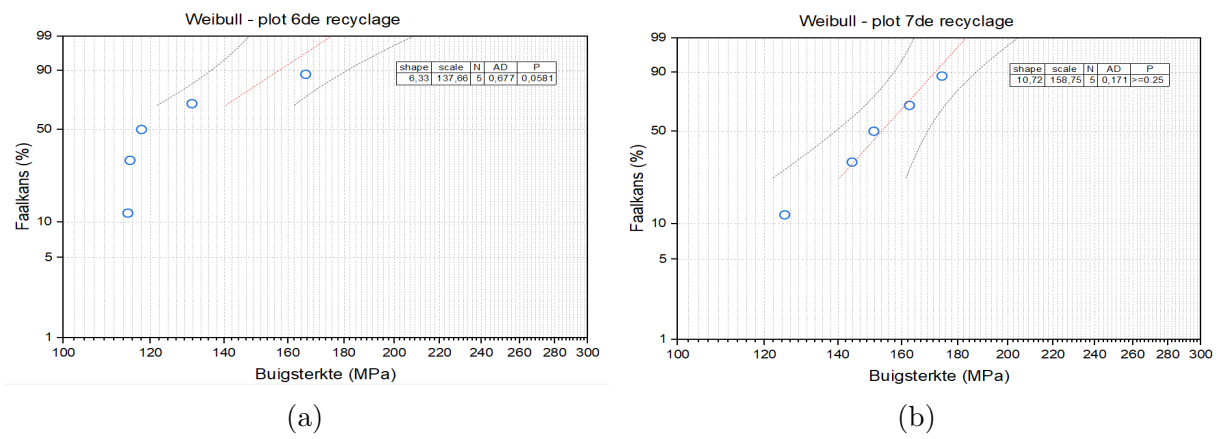
Figuur 2: (a) Weibull-plot *virginfeedstock* ; (b)Weibull-plot 1ste recyclage *feedstock*



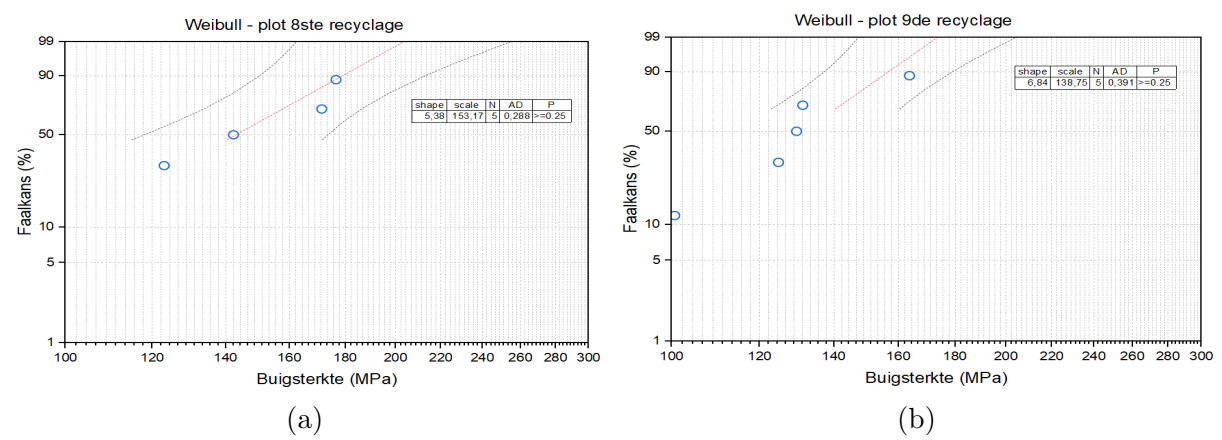
Figuur 3: (a) Weibull-plot 2de recyclage ; (b)Weibull-plot 3de recyclage *feedstock*



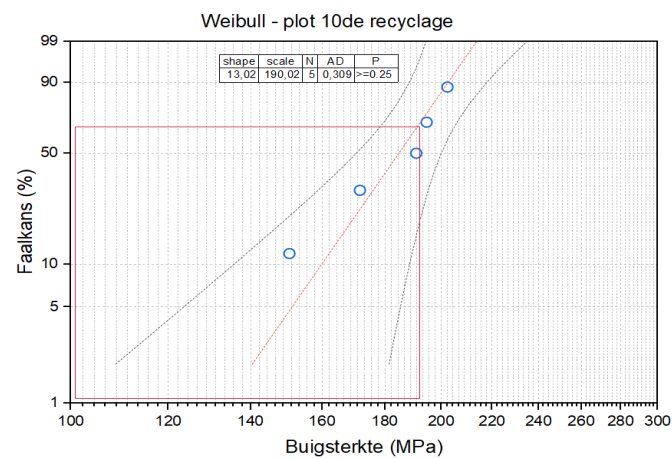
Figuur 4: (a) Weibull-plot 4de recyclage *feedstock* ; (b)Weibull-plot 5de recyclage *feedstock*



Figuur 5: (a) Weibull-plot 6de recyclage ; (b) Weibull-plot 7de recyclage *feedstock*



Figuur 6: (a) Weibull-plot 8de recyclage *feedstock* ; (b) Weibull-plot 9de recyclage *feedstock*



Figuur 7: Weibull-plot 10de recyclage