

Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligem  
Zirkoniumdioxid

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Stefan C. M. Knoll

Saarbrücken  
2001

Tag des Kolloquiums: 20.1.2003, 16 Uhr c.t.

Dekan: Professor Dr. H. Vehoff

Berichterstatter: Professor Dr. R. Hempelmann

Professor Dr. R. Clasen

*In Dankbarkeit  
für meine Eltern*

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1994 bis Juni 2000 am Institut für Neue Materialien, Saarbrücken. Die Arbeit war Teil eines bmb+f Projektes der Robert Bosch GmbH mit dem Institut für Neue Materialien (INM).

Herrn Prof. Dr. H. Schmidt danke ich für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit. Die hervorragenden materiellen Rahmenbedingungen und das wissenschaftliche Umfeld am Institut für Neue Materialien haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Hempelmann für die Übernahme des Hauptberichtes.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. R. Clasen für die Übernahme des Mitberichtes sowie für die wertvollen Hinweise, die zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit führten.

Herrn Dr. R. Nonninger danke ich für sein Interesse und seine vielen Anregungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. R. Drumm für die stete Bereitschaft zur Diskussion, die vielen Ratschläge und die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Freuden und Mitarbeitern des INM's insbesondere der Keramikgruppe für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit bedanken.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>STAND DER TECHNIK .....</b>	<b>9</b>
2.1	DER WERKSTOFF ZrO <sub>2</sub> .....	9
2.1.1	<i>Polymorphie und Eigenschaften des ZrO<sub>2</sub></i> .....	10
2.1.2	<i>Nanoskaliges ZrO<sub>2</sub></i> .....	15
2.1.3	<i>Synthese von nanoskaligem ZrO<sub>2</sub></i> .....	16
2.1.3.1	Synthese von nanoskaligem Degussa ZrO <sub>2</sub> .....	19
2.1.3.2	Synthese von nanoskaligem INM ZrO <sub>2</sub> .....	19
2.2	KERAMISCHE FORMGEBUNGSVERFAHREN .....	20
2.3	ELEKTROPHORETISCHE FORMGEBUNG .....	24
2.3.1	<i>Die elektrokinetischen Effekte</i> .....	24
2.3.2	<i>Entwicklungsgeschichte der Elektrophorese</i> .....	25
2.3.3	<i>Grundlagen der Elektrophorese</i> .....	31
2.3.3.1	Der elektrophoretische Stofftransport .....	31
2.3.3.2	Die elektrophoretische Abscheidung .....	38
2.4	ELEKTROPHORESE IN DER KERAMISCHEN FORMGEBUNG .....	42
2.5	SUSPENSIONSSTABILISIERUNG IN POLAREN ORGANISCHEN MEDIEN .....	46
<b>3</b>	<b>ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSANSATZ .....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>55</b>
4.1	CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSPULVER .....	55
4.1.1	<i>Festkörperphysikalische Eigenschaften</i> .....	55
4.1.1.1	Qualitative Phasenanalyse .....	55
4.1.1.2	Quantitative Phasenanalyse .....	55
4.1.1.3	Bestimmung der mittleren Kristallitgröße .....	55
4.1.1.4	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und der Pulvermorphologie .....	56
4.1.1.5	BET-Messungen .....	57
4.1.1.6	Pyknometer-Messungen .....	57
4.1.1.7	Thermische Analyse .....	57
4.1.2	<i>Oberflächenchemische Eigenschaften</i> .....	58
4.1.2.1	Elektrokinetische Eigenschaften .....	58
4.1.2.2	Bestimmung des pH-Wertes .....	59
4.1.2.3	Leitfähigkeitsmessungen .....	60
4.1.2.4	Chloridanalyse .....	60
4.1.2.5	Kohlenstoffanalyse .....	60
4.1.2.6	DRIFT-Analysen .....	61
4.1.2.7	Bestimmung der Hydroxylgruppendichte .....	61
4.2	AUFBEREITUNG DER AUSGANGSPULVER .....	63
4.2.1	<i>Waschprozeß der ZrO<sub>2</sub> Pulver</i> .....	63
4.2.2	<i>Oberflächenmodifizierung der ZrO<sub>2</sub> Pulver</i> .....	64
4.3	SUSPENSIONSHERSTELLUNG .....	64

4.3.1	<i>Dispergieren mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren</i> .....	64
4.3.2	<i>Dispergieren in der Mörsermühle</i> .....	65
4.3.3	<i>Dispergieren im Knetter</i> .....	66
4.3.3.1	Suspensionsherstellung aus den gekneteten ZrO <sub>2</sub> Pasten.....	67
4.4	SUSPENSIONSCHARAKTERISIERUNG .....	68
4.4.1	<i>Bestimmung des Strömungspotentials</i> .....	68
4.4.2	<i>Viskositätsmessungen</i> .....	68
4.4.3	<i>Bestimmung der Wassergehalte</i> .....	69
4.4.4	<i>Adsorptionsisothermen</i> .....	70
4.5	ABSCHIEDDEXPERIMENTE (ELEKTROPHORESE) .....	70
4.5.1	<i>Elektrophoreseapparatur</i> .....	70
4.5.2	<i>Abscheideversuche</i> .....	71
4.5.3	<i>Trocknung</i> .....	72
4.6	GRÜNKÖRPERCHARAKTERISIERUNG.....	73
4.6.1	<i>Gründichten und Scherbenbildungsraten</i> .....	73
4.6.2	<i>Porengrößen und Porengrößenverteilungen</i> .....	73
4.6.3	<i>Grüngefüge</i> .....	73
4.7	SINTERVERHALTEN.....	73
4.8	CHARAKTERISIERUNG DER SINTERKÖRPER .....	74
4.8.1	<i>Sinterdichten</i> .....	74
4.8.2	<i>Sintergefüge</i> .....	75
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>76</b>
5.1	PULVERCHARAKTERISIERUNG .....	76
5.1.1	<i>Phasenanalyse</i> .....	76
5.1.2	<i>Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung</i> .....	78
5.1.3	<i>Spezifische Oberfläche und Dichte</i> .....	83
5.1.4	<i>Reinheit der Ausgangspulver</i> .....	85
5.1.5	<i>Oberflächenchemie der Ausgangspulver</i> .....	86
5.2	SUSPENSIONSENTWICKLUNG UND ENTWICKLUNG EINES DISPERGIERVERFAHRENS.....	96
5.2.1	<i>Dispergierversuche mit Degussa ZrO<sub>2</sub> Pulver</i> .....	96
5.2.1.1	Anbindungsmechanismus der Trioxadecansäure an die Pulveroberfläche .....	105
5.2.1.2	Suspensionsherstellung in der Mörsermühle .....	114
5.2.1.3	Suspensionsherstellung mit dem Knetter .....	119
5.2.2	<i>Dispergierversuche mit INM ZrO<sub>2</sub> Pulver</i> .....	127
5.2.2.1	Transfer des entwickelten Dispergierverfahrens auf das INM ZrO <sub>2</sub> Pulver.....	127
5.2.3	<i>Optimierung der Suspensionen für die Elektrophorese</i> .....	133
5.2.3.1	Optimierung des Feststoffgehaltes der Suspensionen .....	133
5.2.3.2	Optimierung der Wassergehalte der Suspensionen .....	137
5.3	ABSCHIEDDEXPERIMENTE (ELEKTROPHORESE) .....	141
5.3.1	<i>Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub></i> .....	142

---

5.3.2	<i>Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub></i> .....	145
5.3.3	<i>Abscheideverhalten in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Abscheidesuspensionen</i> .....	147
5.3.4	<i>Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Abscheideparameter</i> .....	149
5.4	<b>GRÜNKÖRPERCHARAKTERISIERUNG</b> .....	163
5.4.1	<i>Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub></i> .....	163
5.4.2	<i>Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub></i> .....	169
5.4.3	<i>Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Abscheidesuspensionen</i> .... .....	173
5.5	<b>SINTERVERSUCHE</b> .....	179
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>194</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>197</b>
7.1	<b>SUSPENSIONSHERSTELLUNG</b> .....	197
7.2	<b>ABSCHIEDDEXPERIMENTE (ELEKTROPHORESE)</b> .....	200
7.3	<b>GRÜNKÖRPERCHARAKTERISIERUNG</b> .....	202
7.4	<b>SINTERVERSUCHE</b> .....	204

## 1 Einleitung

Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz der Keramik in den technischen Anwendungsbereichen sind neben Energie- und Materialeinsparungen hauptsächlich Verbesserungen bei der Funktion, Qualität, Lebensdauer und Sicherheit. Ein immer wieder auftretendes Ausschlußkriterium für den Einsatz von keramischen Werkstoffen gegenüber metallischen Werkstoffen sind die geringen Bruchdehnungen und das schnelle Rißausbreitungsverhalten bei Keramiken, was negative Auswirkungen auf die Zuverlässigkeit des Bauteiles hat [1]. Jedoch kann auch bei Keramiken eine gewisse plastische Verformbarkeit bei niedrigen Temperaturen auftreten [2], vorausgesetzt die polykristalline Keramik besitzt ein nanokristallines Gefüge. Darüber hinaus kann durch den Einsatz von nanoskaligen keramischen Pulvern eine erhebliche Reduzierung der Sintertemperaturen gegenüber keramischen Pulvern im subµm Bereich erreicht werden [3]. Dies ermöglicht neben einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung, die Realisierung neuartiger Materialkombinationen über Cofiringstechniken. Deshalb ist das Interesse an Herstellungs- und Formgebungsverfahren von nanoskaligen Pulvern in den letzten Jahren zunehmend gestiegen.

Die Umsetzung des Potentials der nanoskaligen Pulver kann jedoch oft nicht realisiert werden, da die nanoskaligen Partikel aufgrund ihrer großen Oberflächen unter dem Einfluß von Van-der-Waals-Wechselwirkungskräften sehr stark zur Agglomeration neigen [4]. Dies hat eine starke Beeinträchtigung des Verdichtungsverhaltens der Partikel zur Folge, hervorgerufen durch resultierende niedrige Packungsdichten und Dichtegradienten in den Grünkörpern. Die auftretenden Verarbeitungsprobleme können nur durch ein Konsolidierungsverfahren, das eine Reduzierung der störenden intrapartikulären Wechselwirkungskräfte während des Verarbeitungsprozesses ermöglicht, gelöst werden. Dadurch sind Aufbereitungs- und Formgebungsverfahren aus kolloidalen Suspensionen für die Verarbeitung von nanoskaligen keramischen Pulvern sehr interessant, weil bei ihnen störende Agglomerationseffekte minimiert werden können [5, 6]. Die sehr feinen Pulver erfordern den Einsatz eines Formgebungsverfahrens, das nahezu von den Partikelgrößen unabhängig ist, um in vertretbaren Prozeßzeiten homogene Grünkörper mit hohen Packungsdichten wirtschaftlich herstellen zu können. Als ein solches Formgebungsverfahren hat sich schon seit



längerem die Elektrophorese erwiesen, ohne sich jedoch im breiten Umfang durchzusetzen. Gleichwohl stellt die Elektrophorese als Formgebungsverfahren ein großes Potential dar und eröffnet für das Processing von nanoskaligen keramischen Pulvern neue Perspektiven.

Die Umsetzung des Formgebungspotentials ist jedoch stark von der Pulveraufbereitung und -verarbeitung abhängig. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb am Beispiel von nanoskaligem  $ZrO_2$  ein übertragbares Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von deagglomerierten, kolloidalen Suspensionen aus nanoskaligen Pulvern ermöglicht. Darüber hinaus soll die Leistungsfähigkeit der Elektrophorese als Formgebungsverfahren im Hinblick auf die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen Pulver untersucht werden.

## **2 Stand der Technik**

### **2.1 Der Werkstoff $ZrO_2$**

Das  $ZrO_2$ , das auf Grund seiner Eigenschaftenvielfalt wie Feuerfestigkeit, hohe chemische Beständigkeit, hohe Bruchzähigkeit etc. ein breites Anwendungsspektrum findet, hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung erlangt. Intensive Untersuchungen im letzten Jahrzehnt, die durch verbesserte mechanische und elektrische Eigenschaften [7, 8, 9] den Einsatz von Zirkoniumdioxid in neue Gebiete (Gassensorik Brennstoffzelle, [10, 11] etc.) ermöglichten, schafften alle Voraussetzungen für eine kommerzielle Anwendung des Zirkoniumdioxides im Bereich der Ingenieurkeramik. Inzwischen ist die Keramik auf Zirkoniumdioxid-Basis so weit entwickelt, daß eine definierte Mikrostruktur durch Kontrolle von Zusammensetzung, Herstellungsweg, Wärmebehandlung und Endarbeitung erreichbar ist [12]. Dieser Wissensstand macht das Zirkoniumdioxid für eine steigende Anzahl von Wissenschaftlern für den Einsatz insbesondere auf den Gebieten der Gassensorik und der Multilayertechniken sehr interessant.

### 2.1.1 Polymorphie und Eigenschaften des ZrO<sub>2</sub>

Zirkoniumdioxid besitzt drei definierte Polymorphe [13], die monokline, tetragonale und die kubische Phase, außerdem existiert unter hohem Druck noch eine orthorhombische Form [14].



Die monokline Phase ist nach [13] bis 1170 °C stabil, dann tritt eine Umwandlung in die tetragonale Phase auf, die bis 2370 °C stabil ist. Danach existiert die kubische Phase bis zur Schmelztemperatur von 2680 °C. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1: Kristallographische Daten der Polymorphe von ZrO<sub>2</sub> nach [12]**

Kristallstruktur	monoklin	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /mnc	F <sub>m3m</sub>
Gitterparameter [Angström]	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304	a = 5,094 b = 5,177	a = 5,124
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,83	6,1	6,09

Von größter Bedeutung ist die Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin, die bei der Abkühlung unterhalb der Transformationstemperatur mit einer großen Volumenänderung (3-5%) verbunden ist. Die Umwandlung findet durch einen diffusionslosen Scherprozeß nahe der Schallgeschwindigkeit statt, verbunden mit einem Hystereseverhalten beim Aufheizen und Abkühlen. Die Transformationsrate entspricht der martensitischen Umwandlung von Stahl [15]. Die Umwandlung ist nach Garvie [16] thermodynamisch reversibel und es existiert ein intrinsischer Größen-Effekt, d. h. feinere ZrO<sub>2</sub> Partikel transformieren bei niedrigeren Temperaturen als größere Partikel [17]. Ab einer kritischen Korngöße von ca. 0,3 µm, bleibt nach Gupta et al [18] ein metastabiler Restanteil an tetragonaler Phase erhalten. Die Volumenänderung von 3-5% der Phasenumwandlung ist ausreichend, um in den ZrO<sub>2</sub> Körnern Bruchgrenzen zu überschreiten und Risse auszubilden. Damit ist die Herstellung von

---

großen Bauteilen aus reinem  $ZrO_2$  nicht möglich, da während des Abkühlens stets spontane Rißbildung auftritt [12].

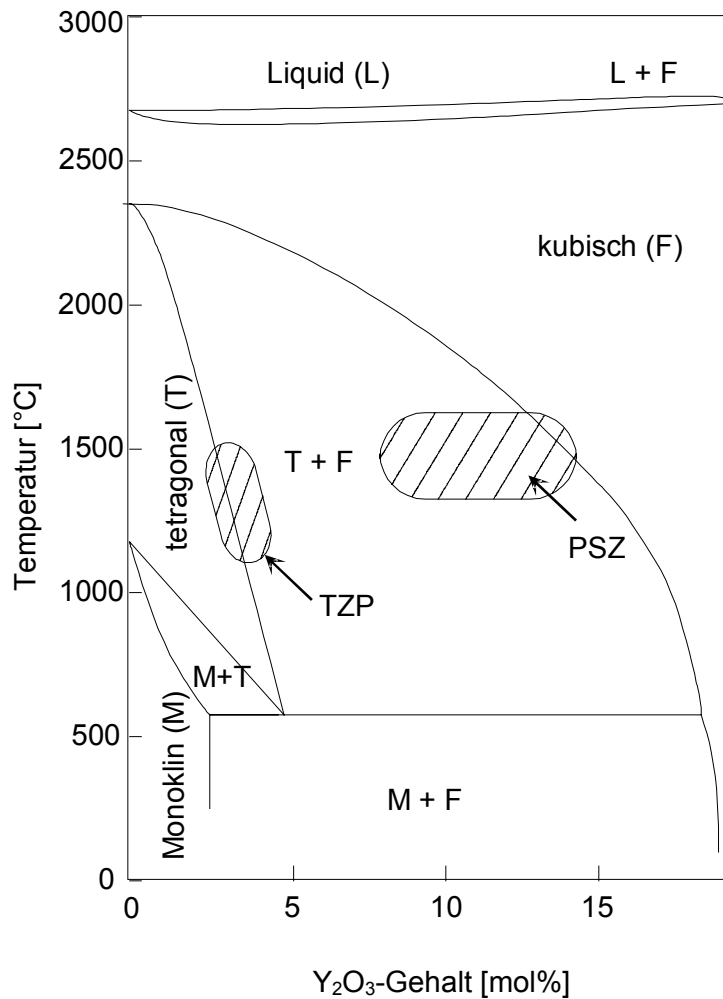
Bei zweiphasiger Keramik kann nach einem Konzept von Garvie, Hannink und Pascoe [19] die Volumenausdehnung bei dem Phasenübergang tetragonal zu monoklin auch positiv zur Verbesserung der Bruchzähigkeit und der Festigkeit genutzt werden. Die Umwandlung wird in dem Fall bei metastabilen Ausscheidungen in einer stabilen Matrix durch die Anwesenheit eines Spannungsfeldes an einer Rißspitze ausgelöst. Prinzipiell kann neben der Rißverzweigung, die in zweiphasiger Keramik stattfindet, die t-m Phasenumwandlung durch Mikrorißbildung und durch spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung zu einer deutlich verbesserten Bruchzähigkeit führen [20, 21].

Beim Abkühlen unter die Transformationstemperatur ( $T_{t-m}$ ) findet eine Volumenausdehnung um 3-5% der  $ZrO_2$ -Teilchen, die in eine stabile  $ZrO_2$  oder  $Al_2O_3$  Matrix eingelagert sind, statt. Die Umwandlungstemperatur der Teilchen weist hier ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Teilchengröße auf [22]. Die eingelagerten  $ZrO_2$  Teilchen im Bereich von  $1,3 \mu m \leq d \leq 5 \mu m$  bilden auf Grund der bei der Umwandlung in der Matrix auftretenden hohen tangentialen Zugspannungen Keime für mögliche Mikrorisse. Im Spannungsfeld eines fortschreitenden Risses erfolgt nun die Energieabsorption durch Bildung und Verlängerung von Mikrorissen in einer hohen Dichte sowie durch eine Verzweigung des Hauptrisses. Elastische Energie wird hier also in Oberflächenenergie umgesetzt, was eine Steigerung der Zähigkeit der Keramik zur Folge hat.

Bei sehr kleinen  $ZrO_2$  Teilchen sowie bei Ausübung eines Druckes der Matrix auf die dispergierten Teilchen bleibt auch bei Raumtemperatur die tetragonale Form erhalten, was auf eine andere Art und Weise zu einer Erhöhung des Bruchwiderstandes führt. So ist es möglich durch Aufbringen von hohen Scher- und Zugspannungen, wie sie insbesondere an Rißspitzen entstehen, die in der Matrix dispergierten Teilchen in die monokline Phase überzuführen. Durch die bei der Umwandlung auftretende Volumenausdehnung ( $> 3\%$ ) und durch die hervorgerufenen Scherspannungen ( $\sim 1-7\%$ ), die sich dabei in den Teilchen entwickeln, wird die in der Nähe eines Risses auftretende Spannungskonzentration in diesem Bereich abgebaut. Somit wird zu-

sätzliche Energie zur Rißausbreitung benötigt, was ebenfalls zu einer Steigerung der Zähigkeit und Festigkeit der Keramik führt. Diese Umwandlungsverstärkung kann auch durch Anschleifen der Oberfläche erreicht werden, in dem durch den Schleifprozess eine spontane t-m Umwandlung des  $ZrO_2$  indiziert wird [23, 24]. Die dadurch auftretenden Druckspannungen können sich bis in eine Eindringtiefe von 10 bis 100  $\mu m$  fortsetzen. Der Verfestigungseffekt hängt von der Stärke des Schleifprozesses ab.

Für die Herstellung von Bauteilen aus einphasiger  $ZrO_2$ -Keramik muß die Volumenausdehnung, die bei der tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung stattfindet, durch Zugabe von stabilisierenden Oxiden umgangen werden. Hierbei sind Oxide interessant, die sich im hohen Maße in  $ZrO_2$  lösen und die auf Grund ihrer Atomradien stabilisierend auf die kubische Fluorit-Phase wirken.  $MgO$ ,  $CaO$  und  $Y_2O_3$  und andere Seltene-Erd-Oxide gehören in diese Kategorie. Das Verständnis der Phasengleichgewichte zwischen  $ZrO_2$  und den genannten Oxidsystemen ist damit für die Anwendung von  $ZrO_2$  als Ingenieur-Keramik grundlegend. Das System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ist auf Grund der ausgezeichneten Eigenschaften des polykristallinen tetragonalen  $ZrO_2$  (TZP) zur Zeit am interessantesten [12]. Das Phasendiagramm von Scott [25] beschreibt das System am besten. Bild 1 zeigt eine Modifikation des Diagramms insbesondere im Bereich für niedrige Yttriumgehalte nach [26].



**Bild 1:  $Y_2O_3$ -armes Gebiet des  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Phasendiagramms [26]**

Das wichtigste Merkmal des  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Phasendiagramms ist die Temperaturabnahme der tetragonalen-monoklinen Umwandlung mit steigendem Yttriumgehalt, ein Phänomen das bei einer MgO- oder CaO-Zugabe nicht existiert [12]. Bei Anstieg der Temperatur oberhalb des monoklinen Phasenfeldes wird ein schmales monoklin+tetragonal Phasenfeld durchschritten, bevor das transformierbare tetragonale Feld erreicht wird. Ein tetragonaler transformierbarer Mischkristall, der sich beim Abkühlen in eine monokline Struktur umwandelt, existiert für den Zusammensetzungsbereich von 0-5 mol%  $Y_2O_3$ . Bei höheren  $Y_2O_3$ -Zugaben (5-8 mol%  $Y_2O_3$ ) liegt eine Mischung aus einem nicht transformierbaren tetragonalen und kubischen Mischkristall vor. Schließlich führt eine weitere Erhöhung des  $Y_2O_3$ -Anteils zu einem homogenen kubischen Mischkristall, der von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt stabil ist. Die bei 3 mol%  $Y_2O_3$  bei Raumtemperatur erhaltene metastabile tetragonale Modifikation, die als TZP-Typ (tetragonal zirconia polycrystalline) bezeichnet wird,

zeichnet sich durch hohe mechanische Kennwerte aus. Der durch 5-8 mol%  $Y_2O_3$  erreichte PSZ (partially stabilized zirconia) Werkstofftyp besitzt neben einer Sauerstoff-Ionen-Leitfähigkeit eine drastisch erhöhte Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit gegenüber der reinen kubischen Phase. Das Merkmal der kubischen Phase FSZ (full stabilized zirconia) ist eine hohe Sauerstoff-Ionen-Leitfähigkeit, während die mechanische Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit gering sind. Neben den herausragenden mechanischen Eigenschaften des binären Systems  $ZrO_2-Y_2O_3$  [27] ist vorallem die Sauerstoff-Ionen-Leitfähigkeit für Bereiche wie der Gassensorik [28], der Wasserstoffproduktion [29] und der Herstellung von Brennstoffzellen [30] von großem technischen Interesse. Eine Übersicht zu einigen mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

**Tabelle 2: mechanische Eigenschaften von tetragonalem und kubischem  $ZrO_2$  nach [31]**

Material	TZP	PSZ	FSZ
Biegefestigkeit $\sigma_B$ [MPa]	900-1200	500-1000	300-320
KIC [MPa m]	5-7	5,8-10,5	2
E-Modul [GPa]	140-200	200-210	200

Die aufgezeigten mechanischen Eigenschaften sind von der vorliegenden Mikrostruktur abhängig und werden damit im wesentlichen von den Parametern der eingesetzten  $ZrO_2$  Ausgangspulver bestimmt. Hierbei spielen vorallem die Reinheit und die Korngrößen der Pulver eine entscheidende Rolle. So werden beispielsweise zur Herstellung von Gassensoren  $ZrO_2$  Pulver im sub $\mu$ m Bereich eingesetzt, um möglichst feinkörnigen Gefüge zu erhalten [28]. Der Einsatz von nanoskaligen keramischen Pulvern stellt diesbezüglich ein weiteren Schritt in Richtung Verbesserung der Standfestigkeiten von keramischen Bauteilen dar. In wieweit mit Pulvern mit Partikelgrößen zwischen 10 und 100 nm Verbesserungen im Hinblick auf die Materialeigenschaften und die Herstellung erzielt werden können, soll Inhalt der folgenden Kapitel sein.

### 2.1.2 Nanoskaliges ZrO<sub>2</sub>

Grundlegende Arbeiten Mitte der achtziger Jahre von Gleiter et al. [32, 33] an Metallen und Metalloxiden mit Kristallitgrößen zwischen 5 und 10 nm im Durchmesser, zeigten neben neuen physikalischen Eigenschaften eine eindeutige Verringerung der Prozesstemperaturen bei Metalloxiden. Aufgrund der Oxidationsbeständigkeit und der damit verbundenen Verarbeitungsmöglichkeit unter Luftatmosphäre, im Vergleich zu nanoskaligen nichtoxidischen Materialien, standen bei einer Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten Untersuchungen an nanoskaligen oxidischen Materialien im Vordergrund. Mit einer zentralen Rolle hierbei spielten Untersuchungen an nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> [34, 35, 36, 37, 38, 39], wobei sich die Arbeiten neben den physikalischen Eigenschaften, hauptsächlich mit dem Sinterverhalten beschäftigten.

So ging aus Arbeiten von [34] und [39], die sich auf die physikalischen Eigenschaften des nanokristallinen ZrO<sub>2</sub> konzentrierten, ein Diffusionskriechen des nanokristallinen ZrO<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen hervor, das dem spröden Charakter der Keramik entgegenwirkt. Hierbei konnten an nanokristallinem mit 3 mol% Yttrium stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> mit einer mittleren Korngrößen von 15 nm plastische Verformungsraten von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei Temperaturen zwischen 1050 und 1200 °C erreicht werden [39]. Darüber hinaus zeigten Arbeiten von [34, 35, 36, 37, 38], daß durch den Einsatz von nanoskaligen ZrO<sub>2</sub> Pulvern wesentlich geringere Sintertemperaturen gegenüber ZrO<sub>2</sub> Pulvern im subµm Bereich erhalten werden konnten. So resultierten Sinterversuche von [35] und [36] mit nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> mit Partikelgrößen zwischen 10 und 30 nm in Sintertemperaturen  $\leq 1100 \text{ C}$ , wobei Sinterdichten  $> 95\%$  [35] bzw.  $> 94\%$  [36] erreicht wurden. Nach Ausführungen von [38] ist die Packungsdichte, die mit den ultrafeinen ZrO<sub>2</sub> Pulvern erreicht werden ein Keyparameter zur Ausnutzung deren hohen Sinteraktivitäten. Dies korreliert mit Arbeiten von Hahn [34] und Burggraaf [37], die mit Partikelgrößen  $< 10 \text{ nm}$  erst eine abgeschlossene Verdichtung bei 1200 °C bzw. bei 1250 °C beobachten konnte. In allen Fällen traten jedoch gegenüber kommerziellem subµm ZrO<sub>2</sub> Pulver eine erhebliche Reduzierung der Sintertemperaturen um ca. 400-500 K auf.

Somit kann festgestellt werden, daß nanoskaliges ZrO<sub>2</sub> neben interessanten physikalischen Eigenschaften, wie Diffusionskriechen bei niedrigen Temperaturen, eine

---

erhebliche Reduzierung der Prozesstemperaturen gegenüber  $\text{ZrO}_2$  Pulvern im sub $\mu\text{m}$  Bereich ermöglicht. Neben dem wirtschaftlichen Aspekt ist dabei die Möglichkeit neue Materialkombinationen, die durch die niedrigen Sinteremperaturen zugänglich werden, zu realisieren von großem technischen Interesse, beispielsweise für Multilayerstrukturen. Grundvoraussetzung für die Umsetzung des Potentials der nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver ist die Realisierung von hohen Packungsdichten, die eine vollständige Redispergierbarkeit der Pulver voraussetzen. Darüber hinaus erfordert eine wirtschaftliche Ausnutzung der geringeren Sinteremperaturen für die Herstellung von Formteilen eine kostengünstige Herstellung und eine ausreichende Verfügbarkeit der Pulver [ $> 1 \text{ kg/Tag}$ ]. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien sollen im folgenden Kapitel die für die in der vorliegenden Arbeit einzusetzenden nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver ausgewählt werden.

### 2.1.3 Synthese von nanoskaligem $\text{ZrO}_2$

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen befaßt sich weltweit mit der Synthese von nanoskaligen keramischen Pulvern. Die hierbei genutzten Verfahren lassen sich grob klassifizieren in Verfahren mit gasförmigen, flüssigen und festen Ausgangsstoffen [40]. Eine zentrale Rolle spielen die Verfahren mit gasförmigen Ausgangsstoffen, die auch zur Synthese von nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulvern eingesetzt werden [41, 42, 43]. Anwendung hierbei finden unter anderem Gasphasenkondensationstechniken, wobei Precursorlösungen im Hochvakuum verdampft und wieder kondensiert werden. Auf diese Weise synthetisierte [41]  $\text{ZrO}_2$  Partikel mit Partikelgrößen zwischen 4 und 35 nm. Eine Einstellung der Partikelgrößen erfolgt dabei durch Variation der Temperatur in der Hochvakuumkammer. Ein weiter gängiges Verfahren ist die Flammpyrolyse bei der zur Herstellung von nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$  eine Precursorlösung in einer Brennergasflamme zerstäubt und zu einer festen Phase pyrolysiert wird. Hierbei können Partikel in der Größenordnung zwischen 10 und 150 nm [42] hergestellt werden. Die erreichten Ausbeuten sind hier allerdings mit 5-25% sehr gering. Ein Verfahren, das bereits im industriellen Maßstab eingesetzt wird, ist das AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren der Firma Degussa [43], bei dem gasförmige Metallchloride in einer Knallgasflamme hydrolysiert werden. Die erhaltenen Partikelgrößen des synthetisierten  $\text{ZrO}_2$  liegen



---

bei ca. 30 nm. Die durch diese Verfahren erzeugten Pulver zeichnen sich durch eine von organischen Verunreinigungen freie Oberfläche aus [44].

Demgegenüber stehen Verfahren aus der Lösungsphase unter Einbeziehung chemischer Reaktionen (Mikroemulsionstechniken [45, 46], Fällungsreaktionen [47, 48, 49, 50] kontrollierte Wachstumsreaktion [35, 51] und Hydrothermalverfahren [52]). Diese Verfahren sind aufgrund ihrer Einfachheit und ihrer geringen Kosten die am weitesten verbreiteten [53]. Bei dem Mikroemulsionsverfahren werden nanometer große Reaktionsräume ausgenutzt um weitgehend sphärische Partikel einheitlicher Größe zu bekommen. Auf diese Weise wird durch Hydrolyse von Alkoxiden  $ZrO_2$  mit Partikelgrößen von ca. 8 nm erhalten [46]. Bei dem zur Synthese eingesetzten Verfahren der Fällungsreaktion werden gelöste Ionen durch Zugabe eines geeigneten Fällungsreagens meist durch pH-Wert-Verschiebung gefällt. [50] stellte mit diesem Verfahren Yttrium dotiertes  $ZrO_2$  mit einer Partikelgröße zwischen 6-8 nm her, das allerdings nach einer thermischen Behandlung zur Kristallisierung der Pulver bei 450 °C Agglomerate von ca. 100 nm aufwies. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen, durch die sich die freien Oberflächenenergien der feinen Partikel kontrollieren lassen, ist es möglich eine Agglomeration zu vermeiden. Nach hydrothormaler Kristallisation konnten redispergierbare stabilisierte und unstabilisierte  $ZrO_2$  Pulver mit Partikelgrößen zwischen 5 und 10 nm hergestellt werden [35, 51]. Die Hydrothermalverfahren ermöglichen eine Kristallisation in Lösung, wobei die Temperaturen im Vergleich zu thermischen Kristallisationsverfahren reduziert werden können. So konnte Ca-stabilisiertes  $ZrO_2$  mit Partikelgrößen im Bereich von 9-50 nm [52] hergestellt werden.

Bewertet man den Stand der Technik zur Synthese von nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulvern in Bezug auf die bereits in Kapitel 2.1.2 gestellten Anforderungen, die für eine technische Verwertbarkeit Voraussetzung sind (vertretbare Herstellungskosten, Verfügbarkeit größerer Pulvermengen ( $> 1$  kg/Tag), vollständige Redispergierbarkeit), dann kann folgendes festgestellt werden. Die über Gasphasenprozesse hergestellten  $ZrO_2$  Pulver erfordern durch die eingesetzten Hochvakuumtechniken einen hohen apparativen Aufwand, der mit hohen Investitionskosten verbunden ist. Darüber hinaus sind die erreichten Ausbeuten der Verfahren mit gasförmigen Ausgangsstoffen zum Teil sehr gering (5-25%). Eine Ausnahme stellt hier das AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren dar, das

neben hohen Ausbeuten, keine Hochvakuumtechnik benötigt und damit eine kostengünstige Herstellung ermöglicht.

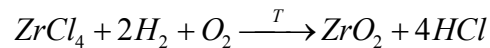
Bei den Verfahren aus der Lösungsphase unter Einbeziehung chemischer Reaktionen handelt es sich um Synthesetechniken, die mit Ausnahme der Mikroemulsionstechniken ohne hohen technischen und apparativen Aufwand durchgeführt werden können. Allerdings fallen nach Fällung oder Hydrolyse meist amorphe Pulver an, die in einem nachfolgenden Kalzinierschritt bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C kristallisiert werden müssen. Diese Temperaturen führen auf Grund der auf den Partikeloberflächen vorhandenen reaktiven OH-Gruppen, die Kondensationsreaktionen eingehen, zu nicht redispersierbaren Aggregaten, so daß das eigentliche Potential der hergestellten Pulver nur unzureichend genutzt werden kann. Über Hydrothermalverfahren können zwar redispersierbare Pulver erhalten werden, bei denen jedoch keine einheitliche Partikelgrößenverteilungen eingestellt werden kann. Das ermöglicht das Verfahren der kontrollierten Wachstumsreaktion, bei dem durch Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen sowohl die Primärpartikelgröße als auch den Agglomerationsgrad der gefällten Pulver kontrolliert werden kann.

Der Kreis der für die Bearbeitung der in dieser Arbeit dargelegten Fragestellung reduziert sich auf zwei ZrO<sub>2</sub> Pulver. Das nanoskalige ZrO<sub>2</sub> Pulver der Firma Degussa [43], das nach dem AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren hergestellt wird und das nanoskalige ZrO<sub>2</sub> Pulver des INM's [35, 51], welches über die kontrollierte Wachstumsreaktion synthetisiert wird.

Aufgrund der Tatsache, daß im Vergleich zu dem INM Pulver bereits Pulvermengen im Industriemaßstab zugänglich sind, wird für grundlegende Untersuchungen das nanoskalige ZrO<sub>2</sub> der Firma Degussa als Modellpulver ausgewählt. Zur Übertragung der Erkenntnisse, die mit dem Modellpulver gewonnen werden, auf die Verarbeitung von nanoskaligen ZrO<sub>2</sub> Pulvern, wird das INM ZrO<sub>2</sub> Pulver eingesetzt, das momentan nur im Technikumsmaßstab zugänglich ist. Um Unterschiede der ausgewählten Pulver, die sich aus den Herstellungsverfahren ableiten lassen, zu erörtern, wird in den folgenden Abschnitten näher auf die Syntheseverfahren eingegangen.

### 2.1.3.1 Synthese von nanoskaligem Degussa ZrO<sub>2</sub>

Das VP ZrO<sub>2</sub> der Firma Degussa wird durch Hochtemperaturhydrolyse des entsprechenden Chlorids hergestellt. Das Verfahren wurde 1941 von der Firma Degussa entwickelt und zum Patent angemeldet [54]. Ziel der Arbeiten war ein "weißer Ruß" als aktiven Füllstoff für Kautschuk. Dabei wurde Siliciumtetrachlorid verdampft und in einer Knallgasflamme hydrolysiert. Grundlage des AEROSIL-Verfahrens zur Herstellung von nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> ist die Hydrolyse von gasförmigem Zirkonchlorid unter dem Einfluß des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers und bei der für eine solche Reaktion charakteristische Temperatur. Die Bildung des hochdispersen Oxids erfolgt schematisch nach folgender Gleichung:

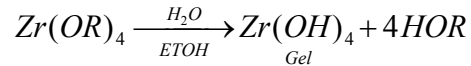


Das nach diesem Prozeß erhaltene Oxid zeichnet sich neben seinen vertretbaren Herstellungskosten durch seine Feinteiligkeit, sowie seine chemische und kristallographische Reinheit aus. Lediglich die Redispergierbarkeit des Pulvers auf Primärpartikelgröße, die aufgrund der hohen Prozeßtemperaturen (2700-2800 °C [55]) infolge von Aggregatbildung der Pulverpartikel erschwert werden könnte, wird im Rahmen dieser Arbeit noch zu untersuchen sein.

### 2.1.3.2 Synthese von nanoskaligem INM ZrO<sub>2</sub>

Das nanoskalige ZrO<sub>2</sub> wird über einen kontrollierten Wachstumsprozess, der am Institut für Neue Materialien (INM) entwickelt wurde, synthetisiert [51]. Hierbei werden ZrO<sub>2</sub> Partikel durch eine Fällungsreaktion aus einem Sol hergestellt, in dem zu in Ethanol gelöstem Zirkonpropylat langsam eine wäßrige 25 Gew.-%ige Amoniumlösung zugegeben wird, die einen 10 Gew.-%ige Oberflächenmodifikator enthält. Der Oberflächenmodifikator besteht aus einer 1:1 Mischung aus emulgiertem Emulsogen OG<sup>®</sup> (Hoechst), Tween 80<sup>®</sup>, bifunktionalen Aminen, β-Diketonen oder Aminocarbonsäuren [35, 51]. Durch die Verschiebung des pH-Wertes auf pH 11 werden die ZrO<sub>2</sub> Partikel gefällt und in-situ oberflächenmodifiziert, was ein weiteres Wachstum sowie eine Agglomeration der Partikel verhindert. Zur Kristallisation der amorphen ZrO<sub>2</sub> Partikel

erfolgt anschließend eine Hydrothermalbehandlung der erhaltenen Suspension in einem Autokalven bei 230 °C und 50 bar 3 Stunden lang. Die Reaktion ist schematisch in folgender Gleichung wiedergegeben:



Mit diesem Verfahren ist es nach der hydrothermalen Kristallisation möglich, ein agglomeratfreies, redispersierbares  $\text{ZrO}_2$  Pulver mit einer Partikelgröße von 5-10 nm in Ausbeuten bis 130 g/l Reaktionsvolumen herzustellen. Die Eignung der kolloidalen Verarbeitung dieses Pulvers gegenüber dem Pulver der Firma Degussa ist Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit.

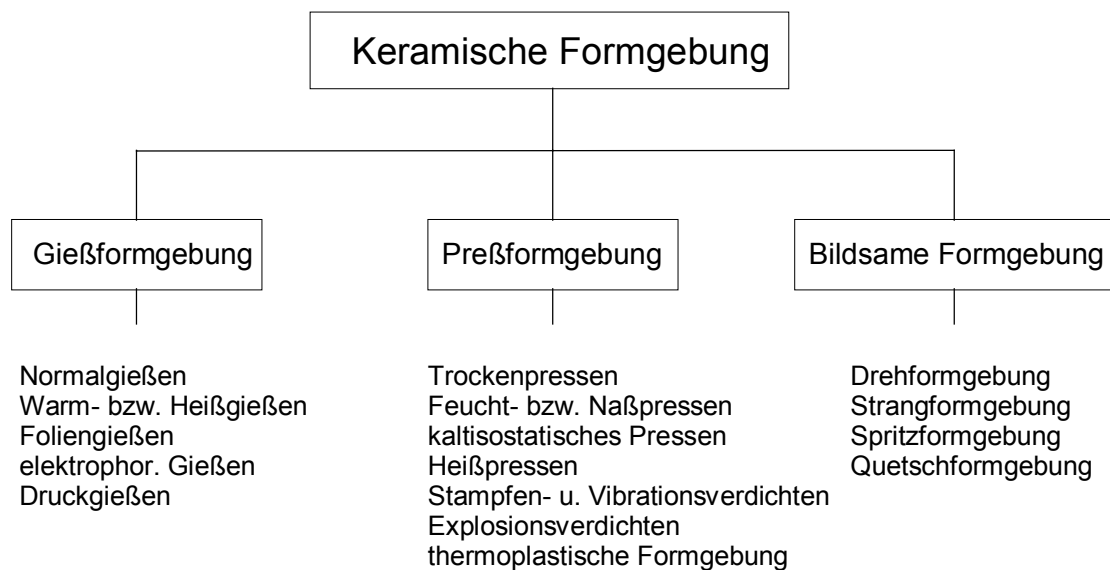
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit dem VP  $\text{ZrO}_2$  der Firma Degussa ein Pulver vorliegt, das als Modellpulver geeignet ist, um ein Verfahren zur agglomeratfreien kolloidalen Verarbeitung zu entwickeln. Durch seine geringe Partikelgröße in Verbindung mit seiner kommerziellen Verfügbarkeit bietet es dafür die besten Voraussetzungen. Demgegenüber steht das INM  $\text{ZrO}_2$  Pulver, das mit seinen etwas geringeren Partikelgrößen und seiner aus dem Herstellungsprozeß resultierenden vollständigen Redispersierbarkeit beste Voraussetzungen bietet, um das Potential eines entwickelten Dispergierverfahrens, sowie das Potential der nanoskaligen Pulver im allgemeinen aufzeigen zu können.

Die Verarbeitung der nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver setzt die Kenntnis der keramischen Formgebungsverfahren voraus, die für nanoskalige Pulver geeignet sind. Aus diesem Grund soll im folgende Kapitel eine Bewertung der bekannten keramischen Formgebungsverfahren im Hinblick auf die Eignung zur Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern erfolgen.

## 2.2 Keramische Formgebungsverfahren

Die Formgebung keramischer Werkstoffe hat eine Sonderstellung innerhalb der Formgebung von Werkstoffen allgemein [56]. Im Gegensatz zu anderen Materialien, wie z.B. Gläser und Metalle, bei denen der Rohstoff oder der Rohling die gewünschte

Werkstoffeigenschaft bereits besitzt, ist der keramische Formling ein mehr oder weniger komplexes Haufwerk aus Rohstoff und bestimmten Komponenten, wie organischen Bindern, durch die er seine Bildsamkeit erhält. Erst durch eine thermische Behandlung, dem sogenannten Sinterprozeß, der sich dem Formgebungsschritt anschließt, erhält der keramische Formkörper seine spezifischen Werkstoffeigenschaften. Die keramische Formgebung stellt damit eine wichtige Verfahrensstufe dar, weil die gewünschten Werkstoffeigenschaften, sowohl im makroskopischen als auch im mikroskopischen Bereich, in erster Linie von der homogenen und defektarmen Verarbeitung abhängen. Neben der Auswahl der Rohstoffe spielt damit auch die Art der Formgebung bei der Herstellung von keramischen Formkörpern mit einer entscheidenden Rolle. Die klassischen keramischen Formgebungsverfahren lassen sich in drei Hauptvarianten unterteilen, die Gießformgebung, die Bildsame Formgebung und die Preßformgebung. Eine schematische Übersicht der herkömmlichen Verfahren nach [57] gibt Bild 2 wieder.



**Bild 2: Schematische Übersicht der keramischen Formgebungsverfahren**

Die Auswahl des geeigneten Formgebungsverfahrens wird im allgemeinen bestimmt durch:

- die Verarbeitungseigenschaften der keramischen Arbeitsmassen, besonders deren rheologisches Verhalten,

- die Gebrauchsanforderungen der Erzeugnisse, d. h. in welchem Umfang das Homogenitätsprinzip der Formlinge erfüllt werden muß,
- die technisch-ökonomischen Möglichkeiten und Anforderungen des einzelnen Formgebungsverfahrens, z.B. Produktivität, Betriebs- und Wartungsaufwand u.a.

Die Unterscheidung der drei Formgebungsverfahren betrifft besonders die Beschaffenheit der zur Formung verwendeten Arbeitsmassen bezüglich ihres rheologischen Verhaltens, ihres Feuchtigkeitsgehaltes, sowie der möglichen Formatgestaltung der Formlinge. So wird nach [58, 59 und 60] beim keramischen Schlickergießen von gießfähigen Suspensionen mit Feuchtigkeitsgehalten von 30% bis 40% ausgegangen. Bei bildsamer keramischer Formgebung ist die Arbeitsmasse plastisch oder bildsam verformbar und besitzt Feuchtigkeitsgehalte zwischen 15 und 25%. Das formlose körnige Hauptwerk der Arbeitsmasse bei der Preßformgebung besitzt als polydisperses körniges System Feuchtigkeitsgehalte von nahe 0% bis ca. 15%.

Arbeiten von [61, 62, 63] zeigen, daß eine trockene Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern durch kaltisostatisches Pressen prinzipiell möglich ist. Die Pulver neigen jedoch bedingt durch ihre großen Oberflächen unter dem Einfluß von Van-der-Waals Kräften stark zur Agglomeration [64], was zu inhomogenen Grünkörpern führt. Eine vollständige Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen Pulver ist somit durch das Verpressen nicht gewährleistet.

Die Verarbeitung nanoskaliger Pulver durch Verfahren wie Spritzguß [65] und Extrusion [66], bei denen plastisch verformbare Massen mit hohen Feststoffgehalten eingesetzt werden, ist in der Literatur weniger verbreitet, da mit den sehr feinen Pulvern die notwendigen hohen Füllgrade nicht realisiert werden können.

Die starken Wechselwirkungen der nanoskaligen Partikel untereinander lassen sich am besten in Form von kolloidalen Suspensionen kontrollieren. Hierzu kommt zur Herstellung von Formkörpern vorallem der Schlickerguß [67, 66] und die Elektrophorese [119] in Frage. Ein genereller Nachteil bei dem Schlickerguß ist die Abhängigkeit der Scherbenbildungsrate von der Permeabilität des sich aufbauenden Grünkörpers. Je geringer die Permeabilität ist, desto geringer ist auch die Scherbenbildungsrate. Geht man von einer hohen Scherbedichte aus, dann führt das Vergießen von

Suspensionen, die nanoskalige Partikel enthalten, zu extrem niedrigen Permeabilitäten in dem gebildeten Scherben. Das hat neben einer schlechten Produktivität, selbst bei stabilen Gießschlickern eine zeitliche Veränderung der Schlickerstruktur durch Sedimentation und Thixotropie zur Folge. Der Schlickerguß ist damit zur Herstellung von Formkörpern aus nanoskaligen Pulvern nicht geeignet.

Bei der Elektrophorese erfolgt im Gegensatz zu dem Schlickerguß der Partikeltransport nicht durch die Strömung des Suspensionsmittels, sondern durch direkt an den Partikeln ansetzenden Kräften. Eine permanent resultierende Kraft auf die Partikel kommt dadurch zustande, daß die mit elektrischen Oberflächenladungen versehenen Partikel durch Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes zu einer entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern. Die Partikelwanderung und die damit verbundene Scherbenbildungsrate ist direkt proportional zu der Oberflächenladung. Eine direkte Abhängigkeit zur Partikelgröße besteht damit bei der Elektrophorese nicht.

Somit tritt gegenüber dem Schlickerguß bei der Elektrophorese keine Beeinflussung des Formgebungsverfahrens durch die Feinheit des verwendeten Pulvers auf. Dieser Sachverhalt macht die Elektrophorese als Formgebungsverfahren insbesondere für nanoskalige keramische Partikel sehr interessant.

Folgende Erkenntnisse können aus den Kapiteln 2 und 2.2 zusammengefaßt werden. Im Bereich der Hochleistungskeramiken erwecken nanoskalige  $ZrO_2$  Pulver auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer hohen Sinteraktivitäten zunehmend das Interesse. Nanoskalige  $ZrO_2$  Pulver, die nach dem AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren (Firma Degussa) und dem Verfahren der kontrollierten Wachstumsreaktion (INM) hergestellt werden, weisen Partikelgrößen im Bereich zwischen 10 und 30 nm auf und sind in größeren Pulvermengen kostengünstig herstellbar. Diese Pulver stellen damit die Ausgangsbasis der in der vorliegenden Arbeit durchzuführenden Untersuchungen dar. Eine Ausnutzung des Potentials der Pulver kann nur mit Formgebungsverfahren aus kolloidalen Suspensionen erfolgen, da damit die starken Wechselwirkungen kontrollierbar sind. Darüber hinaus setzt die Verarbeitung dieser feinen Pulver ein nahezu von der Partikelgröße unabhängiges Formgebungsverfahren voraus. Die Elektrophorese als nasses Formgebungsverfahren erscheint dabei für

nanoskaliges  $\text{ZrO}_2$  am geeignetsten. Vor diesem Hintergrund wird in den folgenden Kapiteln näher auf die Grundlagen der Elektrophorese eingegangen.

## 2.3 Elektrophoretische Formgebung

### 2.3.1 Die elektrokinetischen Effekte

Wirkt ein äußeres elektrisches Feld oder ein mechanisches Kraftfeld auf Partikel, die an der Grenzfläche Feststoff/Flüssigkeit Oberflächenladungen ausgebildet haben, ist eine tangentielle Bewegung der zwei Phasen gegeneinander zu beobachten. Die Partikel bewegen sich relativ zu einer Flüssigkeit oder eine Flüssigkeit bewegt sich relativ zu einer Feststoffoberfläche. Diese auftretenden Phänomene werden als elektrokinetische Effekte bezeichnet [68, 69, 70, 71]. In Abhängigkeit von der sich bewegenden Phase treten folgende elektrokinetischen Effekte auf

- Elektrophorese,
- Elektroosmose,
- Strömungspotential,
- Sedimentationspotential.

Bei der Elektrophorese bewegen sich unter dem Einfluß eines angelegten äußeren elektrischen Feldes die geladenen kolloidalen Partikel in einer flüssigen Phase in Feldrichtung. Die Ursache, daß die im stationären Zustand als neutral anzusehenden Partikel bei Überlagerung eines äußeren elektrischen Feldes in Bewegung geraten, liegt in dem Aufbau der Doppelschicht begründet (siehe Kapitel 2.3.2). So gibt die Überschussladung im starren Teil der Doppelschicht den Anstoß für die Bewegung, wobei der diffuse Teil der Doppelschicht zunächst verlagert und dann an der hydrodynamischen Gleitebene abgestreift wird. Die resultierende Nettoladung der Partikel wird als Zeta-Potential bezeichnet (siehe Kapitel 2.3.3). Die Messung der Partikelgeschwindigkeit erlaubt die Berechnung der Nettoladung des Partikels und seines Oberflächenpotentials relativ zur umgebenden Phase.

Bei der Elektroosmose bleibt die Feststoffphase stationär, und es bewegt sich die Flüssigkeit, z.B. beim Strömen einer Flüssigkeit in einer Glaskapillare. Das angelegte



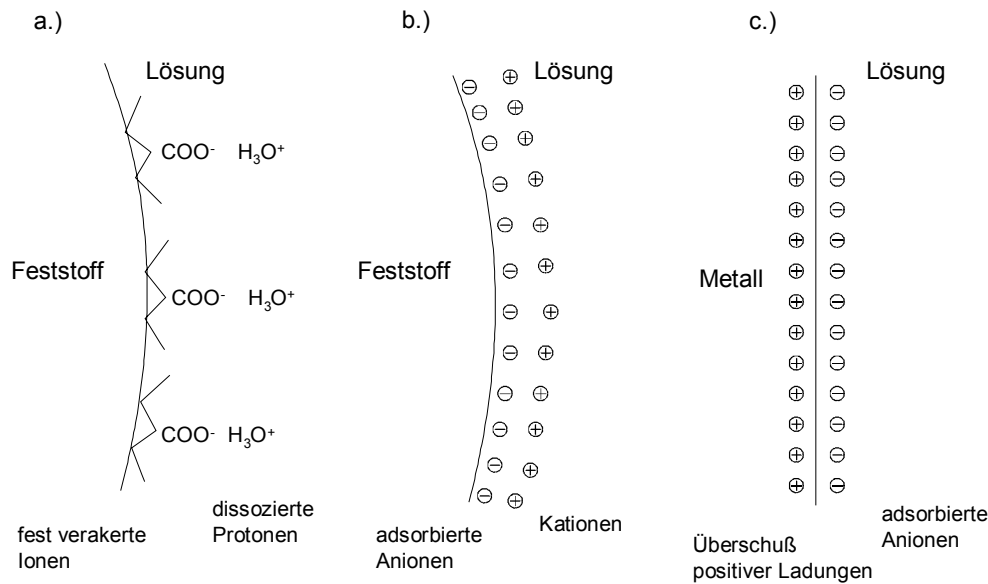
elektrische Feld wirkt auf die Ladungen in der Flüssigkeit, die sich in Richtung der jeweiligen Elektrode bewegen und dabei die Flüssigkeit mit sich ziehen.

Ein Stömungspotential bildet sich aus, wenn durch ein mechanisches Kraftfeld (z.B. Druck) die Flüssigkeit an einer stationären Feststoffoberfläche vorbei strömt. Hierbei werden durch die Strömung Ladungen von der Elektrolytlösung mitgerissen und ein elektrisches Feld aufgebaut. Es kommt zum Fließen eines elektrischen Stromes in der Flüssigkeit in Gegenrichtung zum Flüssigkeitsstrom. Das resultierende meßbare Potential ist das sogenannte Stömungspotential. Es besteht eine Korrelation zwischen Stömungspotential und Zeta-Potential. Feststoffe, die einer Zetapotentialmessung mittels Elektrophorese nicht oder schlecht zugänglich sind können somit auch über das Strömungspotential charakterisiert werden.

Ein Sedimentationspotential bildet sich bei der durch Schwerkraft oder Zentrifugation bewirkten Sedimentation von geladenen Partikeln durch eine stationäre Flüssigkeit aus.

### **2.3.2 Entwicklungsgeschichte der Elektrophorese**

Der Effekt der Elektrophorese ist seit etwa zwei Jahrhunderten bekannt. Im Jahre 1807 berichtete F.F. Reuss [72] als erster von einer durch ein elektrisches Feld induzierten Bewegung von in Wasser dispergierten Tonpartikeln. Reuss erkannte, daß die Wanderung der Partikel auf eine elektrische Aufladung der Partikel zurückzuführen sein muß. Je nach Art der Partikel und der Flüssigkeit wanderten die Partikel zur Anode oder zur Kathode hin. Das Aufklären der Mechanismen, die dieser Ladungsausbildung zugrunde liegen, war jahrzehntelang Kernthema der Kolloidwissenschaft. Prinzipiell kamen für den Ladungserwerb der Partikel nur die Anreicherung von Ladungsträgern an der Phasengrenze fest/flüssig in Frage. Die diskutierten Möglichkeiten des Ladungserwerbes sind in Bild 3 dargestellt.



**Bild 3: Möglichkeiten der Ladungsbildung um dispergierte Partikel in wässrigen Systemen; a.) Dissoziation von oberflächenadsorbierten Carbonsäuren [73], b.) Adsorption von Ionen an der Partikeloberfläche, c.) Austritt von Elektronen in Metall-Suspensionen [74].**

Eine Ladungsanreicherung sollte vorwiegend möglich sein durch Dissoziation von Oberflächengruppen wie in Bild 3a am Beispiel einer keramischen Suspension, deren Partikeln eine oberflächenadsorbierte Carbonsäure enthalten, aufgezeigt wird und/oder durch die Adsorption von Anionen bzw. Kationen an der Phasengrenze fest/flüssig (Bild 3b). Für beide Mechanismen der Ladungsbildung sprach die Tatsache, daß kolloidale Suspensionen sehr elektrolytempfindlich sind. So befaßten sich schon früh Untersuchungen von Schulze [75] und Hardy [76] mit der Wirksamkeit verschiedener Elektrolyte und deren Einfluß auf die Partikelladungen. In diesen Arbeiten konnte u.a. eine starke Auswirkung der Konzentration und der Wertigkeit der eingesetzten Elektrolyte auf die resultierende Partikelladung gezeigt werden.

Als weitere Möglichkeit für das Entstehen von elektrischen Ladungen wurden Fehlorderungen im Kristallgitter der Partikel in Betracht gezogen, die durch Leerstellen oder Substitutionsmechanismen verursacht werden [77]. So können beispielsweise

bei Tonmineralien an die Stelle der  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen in den Tetraederschichten  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und für die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in den Oktaederschichten  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen u.a. treten. Diese Art der Ladungsbildung zeigt sich in der Regel an den Bruchflächen der Tonmineralpartikel [78]. Ansonsten tritt dieser Fall jedoch recht selten auf. Die dritte Möglichkeit der Ladungsbildung ist die Löslichkeit von Oberflächenionen der festen Phase in dem Dispergiermedium. Hierbei kommt es an der Phasengrenze Metall/Flüssigkeit zu einem Austreten von Elektronen vom Metall zur Flüssigkeit (Bild 3c).

In den meisten Fällen ist der Ladungsaufbau auf der Partikeloberfläche jedoch auf eine bevorzugte Adsorption von bestimmten Ionen zurückzuführen [74]. Die Adsorption erfolgt an den aufgebrochenen Bindungen an der Partikeloberfläche. Sie kann als chemische Reaktion (Chemisorption) oder als physikalische Adsorption (Wasserstoffbrücken-Bindung, Van-der-Waals-Kräfte) stattfinden. Die hieraus resultierende Oberflächenladung wird an der Phasengrenze fest/flüssig durch entgegengesetzte Ladungsträger (Gegenionen) kompensiert. Dies geschieht im Fall der spezifischen Adsorption durch die Gegenionen des Elektrolyten, im Fall von Gitterfehlern meist durch austauschbare Ionen.

Die ersten Grundlagen zur Erklärung dieser Phänomene lieferte Helmholtz 1879 mit der Theorie der konkreten elektrischen Doppelschicht [79]. Er ging von einem einfachen Modell aus, bei dem die beiden Ladungsschichten, die aus niedrigvalenten Gegenionen und polyvalenten Partikeln mit den Ladungsdichten  $\sigma$  und  $-\sigma$  bestehen, fixiert sind zu zwei parallelen Ebenen durch den Abstand  $d$  (Bild 4a). Jeder Partikel stellt damit einen aus zwei konzentrischen Kugeln aufgebauten Kondensator mit dem Plattenabstand  $d$  dar. Die Kapazität  $C$  des Kondensators beträgt (Gl. 1):

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r_k^2}{d} \quad (\text{Gl. 1})$$

$\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante

$\epsilon_r$ : relative Dielektrizitätskonstante

$r_k$ : Partikelradius

Die auf diese Weise gebildete Doppelschicht verleiht den Partikeln ihr äußere Neutralität. Das Helmholtz-Modell stellt für sehr hohe Gegenionenkonzentrationen eine gute Näherung dar. Die Doppelschichtkapazität hängt jedoch nicht nur von den geometrischen Dimensionen, sondern auch von dem Potential und von der Konzentration der Gegenionen ab, so daß das Modell für geringe Gegenionenkonzentrationen nicht brauchbar ist. Außerdem wird der Einfluß von Konvektionsvorgängen in der flüssigen Phase nicht berücksichtigt.

Modellrechnungen aus den Jahren 1910 und 1913 von Gouy [80] und Chapman [81] bezogen die thermische Bewegung der Partikel und der Gegenionen mit ein. Sie gingen in ihren Modell von einem Gleichgewicht zwischen den Coulomb-Kräften, die die Anziehung der Gegenionen von den Oberflächenladungen verursachen, und den Brownschen Bewegungen aus (Bild 4b). Hierzu wurden folgende Annahmen gemacht:

- Die Oberfläche ist flach, unendlich ausgedehnt und gleichförmig geladen
- Die Ionen im diffusen Teil sind Punktladungen, die nach der Boltzmann-Verteilung angeordnet sind
- Das Lösungsmittel beeinflusst die Doppelschicht nur durch seine dielektrische Konstante, die im ganzen diffusen Teil den gleichen Wert besitzt
- Der Elektrolyt ist symmetrisch und hat die Ladungszahl  $z$

Zur mathematischen Erfassung dieser Vorgänge erfolgte die Kombination der Poisson-Gleichung mit dem statistischen Boltzmann-Ansatz. Mit der Debye-Hückel Näherung ergibt sich die sogenannte Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei  $\kappa$  die reziproke Debye-Länge ist, die gegeben ist durch:

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\varepsilon \cdot kT} \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 3})$$

$n_i$ : Zahl der geladenen Ionen  $i$  pro Volumeneinheit außerhalb der Doppelschicht

$z_i$ : Ladungszahl der Ionen  $i$

$e$ : Elementarladung

$k$ : Boltzmannkonstante

$T$ : die absolute Temperatur

Der Parameter  $\kappa$  wird als Debye-Hückel Parameter bezeichnet und hängt neben der Elektrolytkonzentration  $n_i^0$  von  $\varepsilon$  und  $T$  ab. Für das Potential der Doppelschicht als Funktion des Abstandes von der Partikeloberfläche  $x$  ergibt sich:

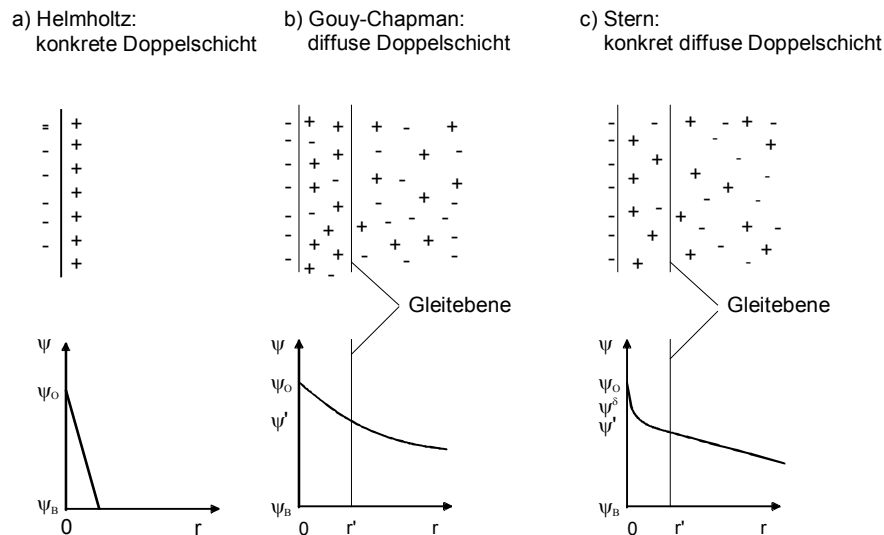
$$\psi = \psi_0 \exp^{-\kappa x} \quad (\text{Gl. 4})$$

Das Ergebnis zeigt, daß bei niedrigen Potentialen das Potential ein exponentielles Verhalten bei einem bestimmten Abstand von der Oberfläche aufweist. Bei dem Abstand  $x = 1/\kappa$  hat sich das Potential um den Exponentialfaktor verringert. Aus diesem Grund bezeichnet man die Debye-Länge  $1/\kappa$  als die Dicke der diffusen Doppelschicht. Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht hängt damit von der Ionenstärke in der Lösung sowie von  $\varepsilon$  und  $T$  ab, nicht aber von der Höhe der Oberflächenladungsdichte oder des Oberflächenpotentials.

Viele kolloidchemische Phänomene wie z.B. der Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Stabilität kolloidaler Systeme konnten mit Hilfe dieses Modells erklärt werden. Bei bestimmten Systemen wurden jedoch Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Daten beobachtet. Grund dafür konnte nur sein, daß Gouy und Chapman die Gegenionen als punktförmige Ladungen behandelten und spezifische Wechselwirkungen zwischen Partikeloberfläche, Gegenionen und Flüssigkeit vernachlässigten.

Im Jahre 1924 entwickelte Stern das noch heute als gültig angesehene Modell. Er verknüpfte das Modell der konkreten Doppelschicht von Helmholtz mit dem Modell der diffusen Doppelschicht von Gouy und Chapman [82]. Damit werden nach Stern die an einer Festkörperoberfläche befindlichen Ladungsträger durch Gegenionen kompensiert, die sich teils in starrer Anordnung und teils in einer diffuser Verteilung in der Flüssigkeit befinden (Bild 4c). Die elektrochemische Doppelschicht wird also in

zwei separate Gebiete unterteilt, die durch die Stern-Ebene getrennt sind. Die sich in der starren Schicht befindlichen Ionen sind an der Festkörperoberfläche entweder elektrostatisch oder durch Van-der-Waals-Kräfte stark genug gebunden, um einer thermischen Anregung zu widerstehen. Die jenseits der Stern-Ebene lokalisierten Ionen sind weniger stark gebundenen. Der ungefähre Abstand der Stern-Ebene von der Festkörperoberfläche ist in etwa der Radius des hydratisierten Ions. Im starren Teil der Doppelschicht nimmt das Potential  $\psi_0$  linear bis zu dem Potential  $\psi_\delta$  (Stern-Potential) mit dem Abstand ab, im diffusen Teil verringert das Potential  $\psi_\delta$  gemäß Gleichung 4 exponentiell mit dem Abstand. In Bild 4 sind die drei Doppelschichtmodelle, auf die hier diskutiert wurden, dargestellt. Bei der Doppelschicht nach Gouy-Chapman und nach Stern gibt es eine Gleitebene, an der die Bewegung der Ladungsträger beginnt.



**Bild 4: Doppelschichtmodelle in ihrer historischen Entwicklung nach [83]**

$\psi$ : elektrochemische Potential

$r$ : Abstand von der Teilchenoberfläche

$\psi_0$ : Oberflächenpotential

$\psi_B$ : Potential der umgebenden Flüssigkeit

$r'$ : Abstand der Gleitebene von der Teilchenoberfläche

$\psi'$ : Potential an der Gleitebene

---

$\psi_\delta$ : Potential des starren Teils der Doppelschicht (Stern-Potential)

Auf der Basis der entwickelten Theorie von Stern, die die Grundlage zur Erklärung der elektrokinetischen Effekte darstellt, wird in den folgenden Kapiteln auf die Mechanismen, welche verantwortlich für die Elektrophorese sind, eingegangen.

### 2.3.3 Grundlagen der Elektrophorese

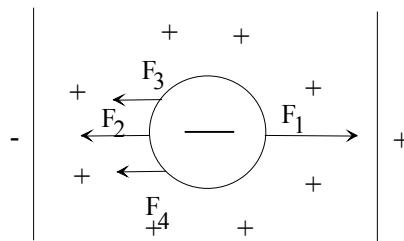
#### 2.3.3.1 Der elektrophoretische Stofftransport

Wird an eine Suspension ein elektrisches Gleichfeld mit der Feldstärke  $E$  angelegt kommt es zu einem Massentransport in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Die Ursache für die Bewegung der Partikel, die im stationären Zustand als neutral anzusehenden sind, ist die Erzeugung eines Dipol-Effektes durch Ladungsverschiebung in der elektrischen Doppelschicht (siehe Kapitel 2.3.2) aufgrund der Feldeinwirkung. Es erfolgt dadurch die Verschiebung des äußern Teils der diffusen Doppelschicht durch Diffusionsbewegung. Die Überschußladung im starren Teil der Doppelschicht gibt den Anstoß für die Bewegung, wobei der diffuse Teil der Doppelschicht zunächst verlagert und dann an der hypothetischen Gleitebene (siehe Bild 4) abgestreift wird. Die resultierende Nettoladung der Partikel wird damit durch die Differenz zwischen dem Potential der hydrodynamischen Gleitebene und dem Potential der umgebenden Flüssigkeit  $\psi_B$  (bei  $r \rightarrow \infty$ ) bestimmt. Dieses Potential wird als elektrokinetisches Potential oder als Zeta-Potential bezeichnet. Die anfangs beschleunigte Bewegung der Partikel geht in eine konstante Partikelgeschwindigkeit über, die aus der Einwirkung der Coulombkraft  $F_1$  resultiert. Gleichzeitig wandern gleichgeladene freie Ionen mit, die nach [84] durch Entladung an der Abscheideelektrode oder durch Beteiligung an Elektrodenreaktionen einen beobachtbaren Stromfluss verursachen.

Nach dem Stokes'schen Gesetz ist die auftretende Reibungskraft  $F_2$  direkt proportional der Geschwindigkeit der Partikel. Die Flüssigkeit, die ein bewegendes Partikel umgibt, ist nach Coehn [85] entgegengesetzt zu ihm geladen. Die Kraft  $F_3$ , die bei der Wanderung der Gegenionen in umgekehrter Richtung auf ein Partikel wirkt,

nennt man Retardationskraft. Der Effekt wird als Retardationseffekt oder auch als elektroforetischer Effekt bezeichnet.

Die Zeit, die zum Aufbau der Gegenionensphäre eines sich im elektrischen Feld bewegenden Partikels benötigt wird, ist die Relaxationszeit. Die Gegenionen hinter einem sich bewegenden Partikel wirken als Bremskraft  $F_4$  (Relaxationskraft), weil die dabei hervorgerufene Verzerrung der Ionenwolke ein entgegengesetzt gerichtetes Feld verursacht. In Bild 5 sind die beschriebenen Kräfte, die auf ein Partikel bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes wirken, dargestellt.



**Bild 5: Elektromechanische Kräfte, die nach [86] beim Anlegen eines elektrischen Feldes auf ein Partikel wirken. Hierbei ist  $F_1$  die Coulombkraft,  $F_2$  die Stoke'sche Reibungskraft,  $F_3$  die Retardationskraft und  $F_4$  die Relaxationskraft.**

Eine Theorie zu diesen Prozeß entwickelte 1921 Smoluchowski [87, 88] unter Vernachlässigung der Retardationskraft und der Relaxationskraft. Er ging von einem flachen großen Partikel mit einer dünnen Doppeschicht aus auf den die elektrische Kraft des elektrischen Feldes und die hydrodynamische Kraft bei einer konstanten Partikelgeschwindigkeit einwirken. Das Lösungsmittel wird als fixiert betrachtet und die Partikelwanderung findet in die von der Partikelladung entgegengesetzten Ladungsrichtung statt. Die elektroforetische Geschwindigkeit erhält Smoluchowski dann durch Gleichsetzen der Kraft  $F_1$ , die von dem elektrischen Feld  $E$  auf das Volumenelement  $dV$  der Ladungsdichte  $\rho$  ausgeübt wird, mit der hydrodynamischen Kraft  $F_2$ :



$$F_1 = E \cdot \rho \cdot dV = F_2 = -\eta \frac{d^2 v}{dx} \quad (\text{Gl. 5})$$

v: konstante Partikelgeschwindigkeit

$\eta$ : Viskosität des Lösungsmittels

Durch Ersetzen von  $\rho$  mit Hilfe der Poissongleichung ergibt sich:

$$E \cdot \varepsilon \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\eta \frac{d^2 v}{dx} \quad (\text{Gl. 6})$$

Unter den Randbedingungen  $d\psi/dx=0$ ,  $dv/dx=0$ ,  $\psi=0$ ,  $v=0$  bei  $x=\infty$  und  $\psi=\zeta$  bei  $x=0$  erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels:

$$v = \frac{\varepsilon \cdot E}{4\pi \cdot \eta} \cdot \zeta \quad (\text{Gl. 7})$$

Wird die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  auf eine Feldstärke von 1 V/cm normiert, so ergibt sich für die elektrophoretische Beweglichkeit  $u_E$  in  $\text{m}^2/\text{Vs}$  (Smoluchowski-Gleichung):

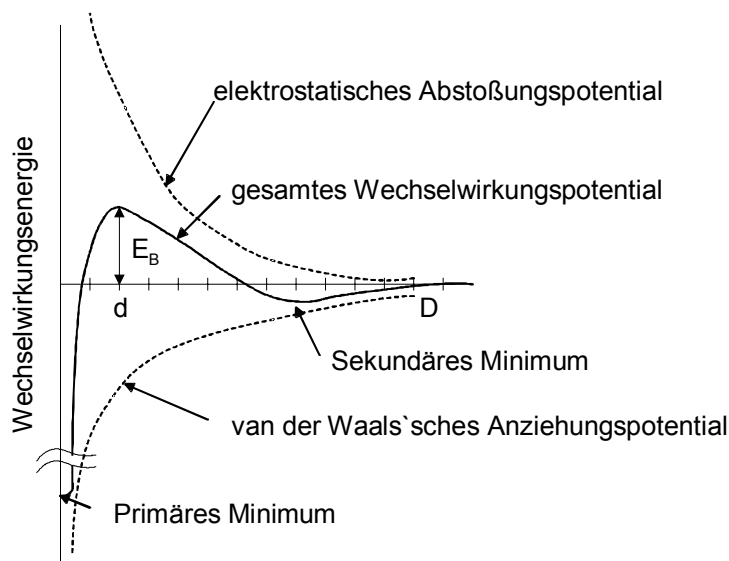
$$u_E = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4\pi \cdot \eta} \quad (\text{Gl. 8})$$

Wie Gleichung 8 zeigt ist die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel abhängig von der Dielektrizitätskonstanten, der Viskosität und dem Zeta-Potential des entsprechenden kolloidalen Systems. Im Hinblick auf den Einsatz der Elektrophorese als keramisches Formgebungsverfahren bedeutet das, daß die Wanderungsgeschwindigkeit und damit die Scherbenbildungsrate unabhängig von der Partikelgröße der in kolloidalen Systemen verarbeiteten Pulvern ist. Eine hohe Scherbenbildungsrate wird folglich in Systemen mit einer hohen relativen Dielektrizitätskonstanten, einem hohen Zeta-Potential und einer niedrigen Viskosität erreicht.

Ausgehend von Gleichung 8 kann in erster Näherung diese einfache Beziehung für die Berechnung des Zeta-Potentials aus elektrokinetischen Messungen benutzt wer-

den. Die auf diese Weise berechneten Werte eignen sich jedoch allenfalls zu Vergleichszwecken, da Gleichung 8 keinesfalls allgemeingültig ist. Hierzu müssten Faktoren, wie die elektrische Leitfähigkeit, die Form der Partikel, eine eventuelle Oberflächenrauigkeit, sowie die tatsächliche Viskosität und die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in der Nähe der Partikel mit berücksichtigt werden. Darüber hinaus müsste, um eine gegenseitige Beeinflussung der Partikel untereinander auszuschließen, der Abstand zwischen den Partikeln unendlich groß sein.

Eine weitere wichtige Grundlage stellt die von Derjagauin, Landau, [89] Verwey und Overbeek [90] entwickelte Theorie (DLVO-Theorie) der Wechselwirkung zwischen den elektrostatischen und Van-der-Waalsschen Kräften dar, die in einem kolloidalen System wirken. In Bild 6 sind die wechselwirkenden Energien als Funktion des Partikelabstandes dargestellt.



**Bild 6: Wechselwirkungsenergie  $\Delta G_{\text{ges}}$  in Abhängigkeit des Partikelabstandes nach [91]**

Die von der Elektrolytkonzentration weitgehend unabhängige Van-der-Waals'sche Anziehungsenergie  $U_A$  und die vom Salzgehalt empfindlich abhängige elektrostatische Abstoßungsenergie  $U_R$  überlagern sich zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $U_T$ .

---

Die Koagulationsmöglichkeit eines dispersen Systems wird damit durch die Gesamtwechselwirkungsenergie bestimmt, für die nach [91] gilt:

$$U_T = U_A + U_R \quad (\text{Gl. 9})$$

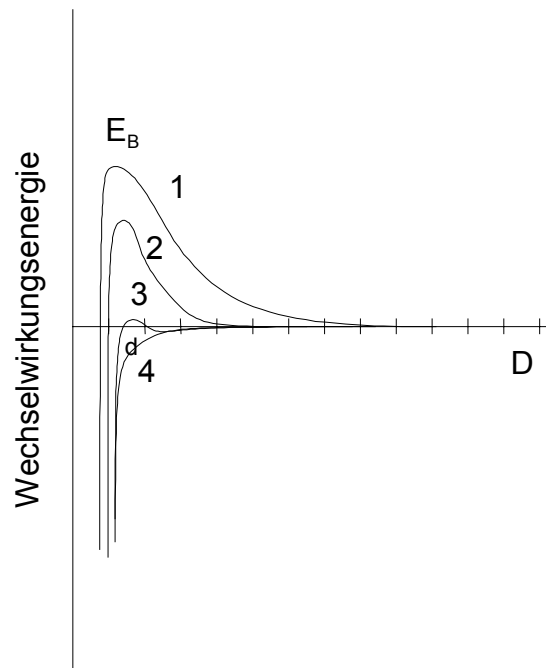
Da bei sehr kleinen Abständen der numerische Wert von  $U_A$  immer größer ist als der von  $U_R$ , entsteht ein Potentialmaximum, das zu kleinen Abständen hin steil abfällt. Es bildet sich ein tief liegendes primäres Minimum. Somit überwiegt bei sehr geringen Partikelabständen immer die interpartikuläre Anziehung. Das Potentialmaximum  $E_B$  an dem Partikelabstand  $d$  stellt für die Partikelkoagulation eine Energiebarriere dar, bei dem das System seine größte Stabilität erreicht. Nähern sich die Partikel auf einen Abstand  $< d$  an, findet eine irreversible Koagulation statt.

Dieser für die Sedimentation grundlegende Mechanismus ist für die Entstehung eines Grünkörpers, der elektrophoretisch an einer Elektrode abgeschieden wird, der gleiche [92]. An Stelle der Schwerkraft werden bei der Elektrolyse die Partikel durch die Kraft des elektrischen Feldes bewegt und über das Potentialmaximum ihrer Wechselwirkungskurve hinaus einander angenähert. Durch die damit verbundenen Koagulation können sich die Partikel an der Abscheideelektrode in einem Grünkörper in dichten Packungen zueinander anordnen.

Ausgehend von diesem Mechanismus untersuchten Brown und Salt [93] die minimal nötige Feldstärke zur Herstellung einer elektrophoretischen Abscheidungen an verschiedenen hydrophoben Solen. Sie verglichen die erhaltenen Werte mit aus der Wechselwirkungskraft der Partikel berechneten Werten. Die experimentell ermittelten minimalen Feldstärken lagen um den Faktor 3 bis 7 unter den theoretischen Werten. Neben dem elektrischen Feld muß demnach bei der elektrophoretischen Abscheidung noch eine weitere Größe den Scherenaufbau beeinflussen.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 aufgezeigt wurde, ist die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht abhängig von der Ionenstärke in der Lösung. So tritt mit zunehmender Ionenkonzentration in der Lösung eine Komprimierung des diffusen Anteils der Doppelschicht ein, was eine Änderung des Verlaufes der Abstoßungskräfte zur Folge

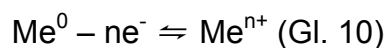
hat. Die Abhängigkeit der Gesamtwechselwirkungsenergie von der Ionenstärke ist in Bild 7 dargestellt.



**Bild 7: Wechselwirkungsenergie-Abstands-Funktion bei von Kurve 1 bis Kurve 4 zunehmender Elektrolytkonzentration nach der DLVO-Theorie [90].**

In Bild 7 wird deutlich, daß mit zunehmender Ionenstärke (Kurve 1 bis 3) das Potentialmaximum sehr schnell abnimmt. Bei weiterer Salzzugabe (Kurve 4) ist kein Maximum mehr vorhanden und es überwiegt bei jedem Partikelabstand die Anziehung. Es kommt zu einer spontanen Koagulation.

Bei elektrophoretischen Abscheidungen aus wäßrigen Suspensionen kommt es aufgrund der sehr guten Löslichkeit von anorganischen Salzen in Wasser und den daraus resultierenden hohen Leitfähigkeiten, selbst bei geringen Salzkonzentrationen, zu Elektrodeneffekten. So kann die Koagulation je nach Elektrodenmaterial durch verschiedene elektrolytische Vorgänge unterstützt werden. Handelt es sich um ein elektrolytisch lösliches Metall, kann dies in Lösung gehen nach



und eine Doppelschichtkompression bewirken. Auch Sauerstoffentwicklung kann einsetzen:



Dabei wird lokal die  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionenkonzentration erhöht. Die Hydroxoniumionen tauschen sich leicht nach der Hofmester'schen Ionenreihe gegen Kationen aus. So entsteht beispielsweise bei Ton ein H-Ton. Dessen Doppelschicht wiederum wird durch die hohe Kationenkonzentration an der Elektrode komprimiert.

Beide aufgezeigten Fälle verursachen demzufolge an der Abscheideelektrode eine lokale Verringerung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln und somit eine Reduzierung des Zeta-Potentials, was eine Koagulation an der Abscheideelektrode unterstützt.

Bei Abscheidesuspensionen mit sehr geringen Leitfähigkeiten, wie sie in nichtwäßrigen Systemen auftreten, sind Elektrodenprozesse jedoch nahezu vernachlässigbar. Nach Sarkar und Nicholson [94, 95] wird bei Abscheidungen aus alkoholischen Systemen die Koagulation an der Abscheideelektrode durch lokale Ionenreaktionen unterstützt. Dabei reagieren Ionen, die mit gleich geladenen Partikeln im elektrischen Feld mit wandern, mit entgegengesetzt geladenen Ionen aus dem diffusen Teil der chemischen Doppelschicht. Das Dissoziationsgleichgewicht, das eine Oberflächenladung auf den Partikeln erzeugt (siehe Kapitel 2.3.2), wird dabei nach folgender Gleichung:



nach links verschoben, was eine Verringerung der Doppelschicht zur Folge hat. Durch die damit verbundene lokale Reduzierung des Zeta-Potentials können sich nachfolgende Partikel so nahe anlagern, daß nach der DLVO-Theorie die anziehenden Kräfte dominieren und eine Koagulation bzw. Abscheidung resultiert. Der auf diese Weise lokal gebildete Elektrolyt diffundiert auf grund des Konzentrationsgradienten in die Suspension, wo er wieder redissoziiert. Dieser Mechanismus wird durch

die Verzerrung der diffusen Doppelschicht, die durch das angelegte Feld hervorgerufen wird, verstärkt.

Trotz der Komplexität des Koagulationsprozesses läßt sich dennoch folgende allgemeingültige Aussage treffen. Die Ausbildung des Scherbens über Elektrophorese ist in erster Linie eine Funktion der Partikelladung und des angelegten elektrischen Feldes (siehe Kapitel 2.3.3.1). Je größer die abstoßende Kraft der Partikel untereinander ist, desto größer ist auch die für den Koagulationsprozeß erforderliche Kraft zur Überwindung der Energiebarriere und desto länger überwiegt die elektrostatische Abstoßung in dem Annäherungsprozeß. Daraus resultiert ein langsamer, sukzessiver Grünkörperaufbau aus den Individualpartikel, was eine hohe Packungsdichte des Scherbens zur Folge hat. Somit besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Suspensionseigenschaften, dem Abscheideverhalten und den Grünkörpereigenschaften. Die systematische Untersuchung dieser Zusammenhänge ist damit ein Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit. Nur bei Kenntnis dieser Zusammenhänge können hohe Packungsdichten, die die Basis für die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen ZrO<sub>2</sub> Pulver darstellen, erzielt werden.

### 2.3.3.2 Die elektrophoretische Abscheidung

Im Hinblick auf eine kontrollierte Einstellung der Scherbendicke der über Elektrophorese hergestellten Grünkörper ist die Abscheiderate mit der ein Grünkörper aufgebaut wird, von großer Bedeutung. Grundlegende Untersuchungen hierzu wurden bereits 1940 von Hamaker [96] mit Abscheideversuchen aus nicht wäßrigen Karbonat Suspensionen durchgeführt, die auch Interpretationen von Strom-/Spannungskurven beinhalteten. Er beobachtete eine linearen Abhängigkeit der Abscheiderate von der Ladungsmenge der Partikel. Diese Untersuchungen waren für Hamaker die Grundlage für die Annahme, daß die elektrophoretisch abgeschiedene Masse proportional zu der Konzentration der Suspension, der Abscheidedauer und dem angelegten elektrischen Feld ist. Er beschrieb die elektrophoretisch abgeschieden Masse  $m$  mit folgender Gleichung:

$$m = \frac{u \cdot c \cdot Q}{\chi} \quad (\text{Gl. 13})$$

u: elektrophoretische Beweglichkeit

c: Teilchenkonzentration

Q: Ladungsmenge

$\chi$ : spezifische Leitfähigkeit

Theoretische Überlegungen von Egerer und Landsperg [97] konnten die Annahme von Hamaker verifizieren, indem sie für die elektrophoretisch abgeschiedene Masse folgenden Zusammenhang ableiteten:

$$m(t) = \frac{A \cdot c \cdot t \cdot \zeta \cdot E \cdot \varepsilon}{\eta \cdot d} \quad (\text{Gl. 14})$$

A: Elektrodenfläche

c: Feststoff der Suspension

t: Abscheidedauer

$\zeta$ : Zeta-Potential

E: elektrische Feldstärke

$\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante

$\eta$ : Viskosität der Suspension

d: Elektrodenabstand

In den achtziger Jahren ergaben experimentelle Untersuchungen von anderen Autoren [98, 99] unabhängig von Hamaker die selben Zusammenhänge. Keiner der Autoren berücksichtigte jedoch bei der Entwicklung einer Kinetik-Gleichung die Änderung der Feststoffkonzentration der Suspension während der Abscheidung. Diese Änderung der Partikelkonzentration in der Suspension wurde erst im Jahre 1994 von Zhang und Autoren [100] bei der Herleitung einer Kinetik-Gleichung mit einbezogen. Hierbei ergab sich für das in der Zeit dt an einem infinitesimalen Bereich dS der Abscheideelektrode abgeschiedene Gewicht dw:

$$\int dw = \iint f \cdot u \cdot dS \cdot C(t) \cdot dt = f \cdot u \iint dS \cdot C(t) \cdot dt \quad (\text{Gl. 15})$$

dw: abgeschiedene Gewicht der Partikel

dt: Abscheidezeit

dS: infinitesimaler Bereich der Abscheideelektrode

u: die durchschnittliche Geschwindigkeit der Partikel

C(t): die Konzentration der Partikel in der Suspension

f: der Leistungsfähigkeitsfaktor ( $f \leq 1$ )

$f=1$ , wenn alle Partikel der Suspension die Abscheideelektrode erreicht haben

Unter der Annahme, daß eine stabile homogene Suspension vorliegt in der keine Abnahme der Konzentration der dispergierten Partikel durch Sedimentation oder anderer Prozesse, außer durch den elektrophoretischen Abscheideprozeß statt findet, wird Gleichung 15 gelöst. Für das abgeschiedene Gewicht als Funktion der Zeit ergibt sich dann folgende Beziehung:

$$w(t) = w_0(1 - \exp[-kt]) \quad (\text{Gl. 16})$$

durch Differentiation folgt:  $\frac{dw}{dt} = w_0 \cdot k \cdot e^{-kt}$  (Gl. 17)

$w_0$ : Gewicht des Pulvers in der Suspension zur Abscheidezeit  $t=0$

$w_t$ : Gewicht des Pulvers in der Suspension zur Abscheidezeit  $t=t$

V: Volumen der Suspension

k: Kinetikparameter

Unter Berücksichtigung der Smoluchowsky-Beziehung (siehe Kapitel 2.3.3; Gl. 8) ergibt sich für den Kinetikparameter k:

$$k = \frac{A}{V} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4\pi \cdot \eta} \cdot E = \frac{A}{V} \cdot u_E \quad (\text{Gl. 18})$$

A: Elektrodenfläche

V: Flüssigkeitsvolumen der Abscheidesuspension

Aus Gleichung 17 geht hervor, daß die Abscheiderate  $dw/dt$  eine Exponentialfunktion der Abscheidezeit ist und von dem Kinetikparameter k abhängt. Bei einem großen Kinetikparameter ist die Anfangsabscheiderate ebenfalls hoch, nimmt allerdings dann mit zunehmender Abscheidezeit schnell ab. Für lange Abscheidezeiten nähert sich w



---

immer mehr dem Wert von  $w_0$  an (siehe Gleichung 16). Daraus wird ersichtlich, daß bei langen Prozeßzeiten keine wesentliche Erhöhung der elektrophoretischen Ausbeute mehr zu erwarten ist. Vielmehr ist die Elektrophorese für kurze Prozeßzeiten interessant. Für sehr kurze Prozeßzeiten ( $t \rightarrow 0$ ) wird aus Gleichung 16  $w = w_0 \cdot kt$ . Dieser lineare Zusammenhang entspricht der Situation wie sie Hamaker [96] und andere Autoren [98, 99] bei ihren Untersuchungen beobachteten.

Untersuchungen des Abscheideverhaltens von Sarkar und Nicholson [95] an ethanolschen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Suspensionen ergaben insbesondere bei konstanter Spannungsführung und langer Abscheidezeit eine Abweichung von dem nach Gleichung 17 beschriebenen Verhalten. Sie führten diese Abweichung auf die Abnahme des Potentials im Elektrolyten zurück, hervorgerufen durch die zunehmende Scherbenbildungsrate und dem damit verbundenen Anstieg des elektrischen Widerstand des Elektrolyten.

In wie weit der Scherbenaufbau während der Abscheidung das Abscheideverhalten von nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$  beeinflusst, wird im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchen sein. Die Grundlage hierfür stellen Gleichung 14 und Gleichung 16 dar, mit deren Hilfe das berechnete Abscheideverhalten der nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver mit dem tatsächlich experimentell ermittelten verglichen werden kann.

Aus den dargestellten Grundlagen der Elektrophorese läßt sich folgendes zusammenfassen. Grundvoraussetzung für den Einsatz der Elektrophorese als Formgebungsverfahren ist der Ladungserwerb der abzuscheidenden Partikel. Hierfür kommen neben der Dissoziation von Oberflächenionen im Dispergiermedium und den Substitutionsmechanismen von höher oder niedriger wertigen Ionen, hauptsächlich die Adsorption von bestimmten Ionen oder Ionengruppen (z.B.  $\text{OH}^-$ ) an der Partikeloberfläche in Betracht. Dabei werden nach dem Modell von Stern die hieraus resultierenden Oberflächenladungen an der Phasengrenze fest-flüssig durch entgegengesetzte Ladungsträger kompensiert, die sich teils in starrer Anordnung und teils in einer diffuser Verteilung in dem Dispergiermedium befinden.

Wird ein homogenes elektrisches Feld an eine Suspension angelegt so kommt es durch Ladungsverschiebungen und durch Abstreifung eines Teils der diffusen

---

Schicht zu einem Massentransport. Die erzielte Wanderungsgeschwindigkeit und damit die Scherbenbildungsrate der Partikel ist direkt proportional zu dem angelegten elektrischen Feld und dem Zeta-Potential der Partikel und unabhängig von der Partikelgröße. Somit tritt keine Beeinflussung des Formgebungsverfahrens durch den Einsatz von sehr feinen Pulvern auf, was die Elektrophorese zur Formgebung von nanoskaligen Pulvern sehr interessant macht. Die elektrophoretisch abgeschiedene Masse zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Abscheidedauer. Diese bekannten Gesetzmäßigkeiten stellen die Grundlage der zu untersuchenden Kinetik des Abscheideverhaltens der nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulver dar.

## 2.4 Elektrophorese in der keramischen Formgebung

Erste Vorschläge für die Anwendung der elektrophoretischen Phänomene in der keramischen Formgebung wurden zwischen 1950 und 1970 diskutiert, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeiten zunächst bei der Herstellung von keramischen Schichten aus wäßrigen Suspensionen lag [101, 102, 103, 104, 105, 106]. Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Email-Schichten als Korrosionsschutz für Metalloberflächen. In den 70er und 80er Jahren wurden über Elektrophorese neben Emailsichten auch elektrisch isolierende Schichten aus Glimmer auf Metallanoden [107], hitzebeständige Aluminid-Schichten auf Superlegierungen [108], sowie positiv geladene Tonerde Schichten ( $AlOOH$ ) auf Aluminiumkathoden [109] aufgebracht. Die Schichten zeichneten sich gegenüber über Sprüh- und Tauchverfahren hergestellten Schichten durch wesentlich bessere Oberflächenbeschaffenheiten aus.

Der Einsatz der Elektrophorese als Formgebungsverfahren für die Herstellung von keramischen Formkörpern erfolgte zunächst durch Abscheideversuche mit traditionellen wäßrigen Tonsuspensionen [110, 111, 112; 113, 114, 115, 116]. Hierbei wurden neben der Scherbenbildungsrate [110, 116], verschiedene Elektrodenmaterialien [113], sowie der Einfluß der Ladungsdichten der Tonpartikel auf die Abscheideraten [115] untersucht. Wie Arbeiten von Ryan und Massoud [110] und Vander Poorten [116] zeigten, konnte bei der Herstellung von Sanitärwaren über Elektrophorese die Abscheidedauer im Vergleich zum Schlickerguß von etwa einer Stunde auf wenige Minuten (ca. 7 min) verkürzt werden. Dabei stellte nach [110] die Gasblasenbildung auf Grund der elektrolytischen Zersetzung des Wassers im abscheidenden Scherben

(siehe Kapitel 2.3.3.1 Gleichung 11) das Hauptproblem der Elektrophorese dar. Abscheideversuche von Milhailescu [113] mit verschiedenen Elektrodenmaterialien ergaben eine Unterdrückung der Gasentwicklung durch den Einsatz von Zink als Elektrodenmaterial. Ursache hierfür ist der Lösungsprozeß der Elektrode unter Bildung von  $Zn^{2+}$  Ionen während des Abscheideprozesses. Händle und Chronberg [111] entwickelten 1978 ein kontinuierliches Verfahren (Elephant-Verfahren) mit Zink beschichteten Rollen als Abscheideelektroden für die Herstellung von dünnen Tonplatten ( $< 7$  mm). Das Verfahren ermöglichte die Abscheidung von 500 bis 1000 m<sup>2</sup> Plattenfläche pro Tag. Nach [113, 114] wurden ähnliche kontinuierliche elektrophoretische Gießanlagen auch in der ehemaligen UDSSR entwickelt und kommerziell genutzt. Diese Verfahren konnten sich jedoch gegenüber etablierten Formgebungsverfahren in der Tonwarenindustrie nicht durchsetzen.

Darüber hinaus wurden außer mit Tonsuspensionen Abscheideversuche hauptsächlich mit wäßrigen  $Al_2O_3$ - und  $SiO_2$ -Suspensionen durchgeführt [117, 99, 118, 119, 120, 121]. Hierbei zeigten Arbeiten von Choudhary [117], Hirata [99] und Ferrari et al [120], die neben der Kinetik der Elektrophorese in Wasser den Einfluß der Suspensionsseigenschaften (pH-Wert etc.) auf die Abscheideparameter untersuchten, das sich die Elektrophorese für die Verarbeitung von Pulvern im submikrometer Bereich sehr gut eignet. Choudhary und Hirata konnten jedoch mit zunehmender Abscheidespannung und Abscheidedauer eine Dichteabnahme der resultierenden Grünkörper beobachten, die auf die Elektrolyse des Wassers durch starke Blasenentwicklung während der Abscheidung zurückzuführen war. Ferrari et al [120] verhinderte die Gasentwicklung während des Abscheideprozesses von  $Al_2O_3$  aus wäßrigen Suspensionen, in dem er wie bei dem Elephant-Verfahren auf Zn-Elektroden abscheidete, was allerdings eine Kontamination des Scherbens mit  $Zn^{2+}$  Ionen zur Folge hatte. Durch Verringerung der Stromdichten bei der Abscheidung gelang es zwar eine drastische Reduzierung der  $Zn^{2+}$  Ionen Kontamination zu erreichen, vollständig verhindert werden konnte die Kontamination des Scherbens jedoch nicht, wie neuere Arbeiten von Ferrari [119] zeigen.

Clasen [122, 123] umging das Problem der störenden Gasentwicklung durch den Einsatz einer semipermeablen Membran vor der Abscheide-Elektrode. Es gelang ihm damit nanoskaliges  $SiO_2$  Pulver aus wäßrigen Suspensionen blasenfrei abzuschei-

den. Er übertrug das entwickelte Verfahren auf Abscheideversuche mit nanoskaligem  $ZrO_2$  [123]. Hierbei setzte Clasen das Degussa  $ZrO_2$  Pulver mit einer Primärpartikelgröße von ca. 30 nm ein, das auch für diese Arbeit als Modellsubstanz ausgewählt wurde (siehe Kapitel 2.1.3). Bei einer Feldstärke von 25 V/cm konnten Clasen und Mitarbeiter mit einer wässrigen 30 Gew.-%igen Suspension mit TMAH als Oberflächenmodifikator maximale Abscheideraten von  $0,5 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  erreichen. Die Charakterisierung der resultierenden Grünkörper ergab homogene Grüngefüge mit einer mittleren Porengrößenverteilung von ca. 25 nm und Gründichten, die zwischen 40 und 45% der Theorie lagen. Die hierbei erreichten geringen Packungsdichten sind auf einen noch vorhandenen hohen Agglomerationsgrad der eingesetzten Abscheidesuspensionen zurückzuführen. Moritz und Mitarbeiter [124] konnten mit dem gleichen Abscheidezellaufbau wie Clasen mit tetragonalem  $ZrO_2$  Pulver ( $d_{90}$ : 48-62 nm), das über Laserverdampfung hergestellt wurde, aus wässrigen Suspensionen Grünkörper mit Gründichten bis zu 52% der Theorie herstellen. Ein Schlüsselparameter bei der Ausnutzung des Potentials der Elektrophorese als leistungsfähiges Formgebungsverfahren für nanoskalige keramische Pulver ist damit neben einer blasenfreien Abscheidung, der Einsatz von deagglomerierten Abscheidesuspensionen.

Eine weitere Möglichkeit ohne eine konstruktiv aufwendige Abscheidezelle die störenden elektrochemischen Nebeneffekte während des Abscheideprozesses zu umgehen, stellt der Einsatz von polaren organischen Lösungsmitteln als Dispersionsmittel dar [125, 126, 127, 128, 129, 130, 131]. Dieser Aspekt erweckt im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit zu bearbeitenden Fragestellung besonderes Interesse.

Prinzipiell sind alle organischen Lösungsmittel, deren relative Dielektrizitätskonstanten zwischen 12 und 25 liegen, für die Elektrophorese geeignet wie aus intensiven Forschungsarbeiten über die elektrophoretische Abscheidungen von  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  für Sodium-Sulfur Batterien von Powers und Mitarbeiter [129] hervorgeht. So kommen neben Amylalkohol [129], Dichlormethan [128], Nitromethan/Chloroform-Gemisch [127] und Methanol [130], hauptsächlich Ethanol [125] und 2-Propanol [131] als Lösungsmittel zum Einsatz. Der Kreis der Lösungsmittel, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Dispergier- und Abscheideversuche mit dem nanoskaligen  $ZrO_2$  in Fragen kommen, engt sich auf diejenigen ein, welche neben einer hohen Dielektrizitätskonstante und einer niedrigen Viskosität, gesundheitlich unbedenklich sind, da

ein Handling der Suspensionen unter normalen Laborbedingungen gewährleistet sein muß. Hierbei bietet sich neben 2-Propanol vor allem Ethanol als Lösungsmittel an. Im Gegensatz zu 2-Propanol weist Ethanol eine höhere Dielektrizitätskonstante auf (2-Propanol  $\epsilon_r$ :18; Ethanol  $\epsilon_r$ :24,3) und zeichnet sich durch eine geringere Viskosität aus. So sind mit Ethanol als Lösungsmittel mit den nanoskaligen Pulvern Suspensionen mit höheren Feststoffgehalten zugänglich ohne eine merkliche Beeinflussung der Abscheidegeschwindigkeit (siehe Kapitel 2.3.3) zu erzielen. Darüber hinaus sind aus der Literatur eine Vielzahl von Arbeiten über Abscheideversuche in Ethanol mit oxidischen keramischen Pulvern im sub $\mu$ m Bereich bekannt, die für die durchzuführenden Untersuchungen mit nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> die Grundlage liefern können. Aus diesen Gründen soll in dieser Arbeit Ethanol als Lösungsmittel für die durchzuführenden Dispergier- und Abscheideversuche eingesetzt werden.

Frühe Untersuchungen von Andrews [125] mit in Ethanol dispergierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partikel mit Partikelgrößen im Bereich < 10  $\mu$ m zeigen, daß Abscheidegeschwindigkeiten von 0,33 mm/min erreicht werden können. Neuere Arbeiten beleuchten den Einfluß wichtiger Parameter wie Schlickerstabilität, Abscheideverhalten und Gefügebildung bei der elektrophoretischen Abscheidung am Beispiel von dispergiertem sub $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ethanol [132, 133, 134, 135]. Aus den Ergebnissen von Harbach [132] und Schmidt und Mitarbeiter [133], geht hervor, daß durch die Optimierung des Feststoffgehaltes, des Zeta-Potentiales und der Viskosität der Abscheidesuspensionen hohe Homogenitäten in den abgeschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grünkörper erzielt werden können, die sich neben hohen Gründichten (2,25 g/cm<sup>3</sup>) in niedrigeren Sintertemperaturen und hohen Festigkeiten äußern. Auch bei relativ breiten Partikelverteilungen treten weder Segregationseffekte noch Gradienten in den Porenradienverteilungen in den abgeschiedenen Grünkörpern auf, wie weitere Arbeiten von Naß und Schmidt [135] zeigen. Die Elektrophorese ist damit insbesondere für sehr feine Ausgangspulver ein sehr interessantes Formgebungsverfahren.

Neuere Arbeiten von Harbach und Nienburg [136], die sich auf die Untersuchungen des Dispergier- und Abscheideverhaltens von mit 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> mit einer Partikelgröße von  $d_{50}$ : 0,9  $\mu$ m konzentrierten, ergaben in Korrelation zu [132, 133] ebenfalls eine starke Abhängigkeit der resultierenden Grün- und Sinterkörpereigenschaften von den Suspensionsparametern. Untersuchungen zum Dis-

pergier- und Abscheideverhalten von nanoskaligem  $ZrO_2$  Pulver in Ethanol existieren derzeit nicht. Es bleibt damit offen, ob es möglich ist nanoskaliges  $ZrO_2$  in Ethanol zu dispergieren und elektrophoretisch abzuscheiden.

Im Hinblick auf die Formgebung von nanoskaligem  $ZrO_2$  über Elektrophorese ist zusammenfassend festzuhalten, daß die Elektrophorese aufgrund ihrer partikelunabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Scherbenbildungsrate [135] als nasses Formgebungsverfahren für sehr feine Partikel [122, 123, 132, 133, 136] ein großes Potential aufweist. Abscheideversuche mit nanoskaligem  $ZrO_2$  aus wäßrigen Suspensionen mit einer semipermeablen Membran vor der Abscheideelektrode resultieren allerdings in Grünkörpern mit relativ geringen Gründichten (40 - 45% bzw. 52% d. Theorie) [123, 124]. Die Basis der vorliegenden Arbeit muß daher die Entwicklung eines Dispergierverfahrens sein, das die Herstellung von deagglomerierten Abscheidesuspensionen in Ethanol ermöglicht, um ohne störende elektrochemische Nebeneffekte hohe Gründichten über Elektrophorese zu erhalten. In wieweit eine Erhöhung der Packungsdichten der abgeschiedenen Grünkörper aus nanoskaligem  $ZrO_2$  durch den Einsatz von Abscheidesuspensionen mit organischem Lösungsmittel (Ethanol) erreicht werden kann, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

## **2.5 Suspensionsstabilisierung in polaren organischen Medien**

Grundvoraussetzung für die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen keramischen Pulver bei der Herstellung von Formkörpern über Elektrophorese ist neben der Oberflächenladung der dispergierten Partikel (siehe Kapitel 2.3.2) die Herstellung von stabilen, deagglomerierten Suspensionen, denn die Qualität der Grünkörper und der gesinterten Bauteile werden maßgeblich von dem Dispergierzustand bestimmt. Die Dispergierbarkeit von Partikeln, die durch Untersuchungen der Agglomeration, der Sedimentation und der Viskosität verfolgt werden können, ist grundlegend von den wechselwirkenden Kräften zwischen den dispergierten Partikeln abhängig.

Der Dispergierzustand von keramischen Pulvern in einer Suspension wird nach der DLVO-Theorie [89, 90] beschrieben und ist maßgeblich von dem Van-der-Waals-Anziehungspotential und dem elektrostatischen Abstoßungspotential bestimmt (siehe Kapitel 2.3.3.1). Die Voraussetzung zur Herstellung einer stabilen keramischen Sus-

---

pension ist somit eine möglichst hohe elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander zu erreichen, in dem möglichst hohe Oberflächenladungen auf den Partikeloberflächen bzw. hohe Zeta-Potentiale in den Suspensionen realisiert werden.

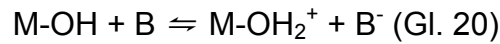
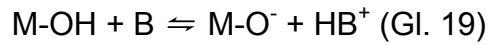
Feststoffpartikel in kolloidalen Suspensionen können wie bereits in Kapitel 2.3.2 ausführlich beschrieben wurde durch verschiedene Mechanismen Oberflächenladungen erhalten. Dazu zählen:

1. die Dissoziation von Oberflächengruppen
2. die Adsorption von Ionen bzw. ionisierbaren Molekülen
3. die isomorphe Substitution im Kristallgitter der Partikel.

Während in wäßrigen Suspensionen das Ladungsverhalten kolloidaler Partikel eingehend untersucht ist, sind organische Systeme erst in jüngster Zeit intensiver untersucht worden [137]. Im Vergleich zu Wasser zeichnen sich organische Lösungsmittel durch eine viel niedrigere Polarität und damit viel geringere Dielektrizitätskonstante aus. Sie sind daher weit weniger als Wasser in der Lage Ionen zu stabilisieren. Die Konzentration der Ladungsträger im Dispersionsmittel ist damit sehr gering, so daß nach Gleichung 3 (siehe Kapitel 2.3.2)  $\kappa$  trotz niedrigem  $\epsilon$  sehr klein, die diffuse Schicht also sehr ausgedehnt wird. Das Potential fällt nur langsam mit dem Abstand von der Partikeloberfläche ab. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln ist schwach, aber weitreichend. Die erforderlichen Oberflächenladungen kommen in nichtwäßrigen Suspensionen nach Lyklema [138] hauptsächlich durch Dissoziation oder Ionisation von Oberflächengruppen zustande.

Labib und Williams [139] haben das Ladungsverhalten der amphoteren Oxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Sie stellten einen Zusammenhang der Ladung der Oberfläche mit den Donoreigenschaften des Lösungsmittels nach Gutman [140] fest. Während  $\text{SiO}_2$  immer negative Ladungen aufwies, hatten  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  in Lösungsmitteln mit niedrigen Donorzahlen (geringe Basizität) eine positive und in Lösungsmitteln höherer Donorzahlen (hohe Basizität) eine negative elektrostatische Ladung. Danach können Oberflächenladungen in polaren organischen Lösungsmitteln durch folgende Prozesse entstehen:

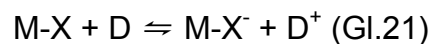
1. Säure-Base-Reaktion, wobei ein Proton von der Oberflächengruppe auf ein Lösungsmittelmolekül übertragen wird oder umgekehrt, z. B.



Die Dispersionsmoleküle wirken als Säure oder Base.

2. Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit Elektronenübergang zwischen Oberfläche und Lösungsmittel, wobei nach [139] das Vorzeichen der Oberflächenladung von der Richtung des Elektronenübergangs abhängt.

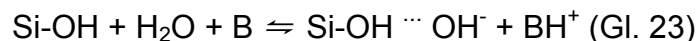
Lösungsmittel als Elektronendonator:



Lösungsmittel als Elektronenakzeptor:



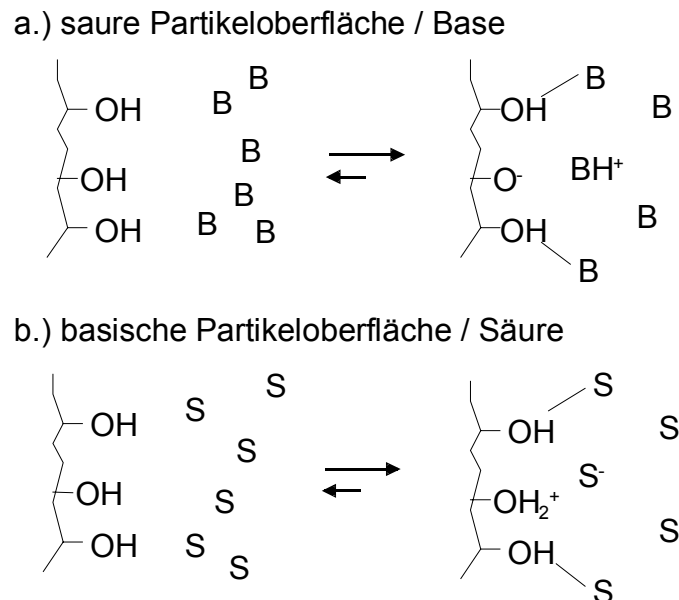
3. Durch Spuren von Wasser wird die Oberflächenladung nach [139] verändert. Das Wasser kann direkt als Säure oder Base wirken (wie bei 1.), oder ein Proton auf das Lösungsmittel übertragen, so daß OH<sup>-</sup>-Gruppen von der Oberfläche gebunden werden, wie das Beispiel mit SiO<sub>2</sub> von Spange und Mitarbeiter [141] zeigt:



In polaren organischen Medien existiert ebenfalls wie im wäßrigem Medium eine pH-Abhängigkeit der Partikeloberflächenladung [142, 143, 144]. So kann auch in nicht-wäßrigen Medien mit einer arbeitsfähigen pH-Skala (pH\*) ein isoelektrischer Punkt, an dem das Oberflächenpotential gleich null ist, definiert werden. Mit steigendem pH-Wert ändert sich die Oberflächenladung von positiv nach negativ wie Untersuchungen von [143] an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partikeln in Ethanol zeigen. Zur Erzeugung der Oberflächenladung kommt daher nur eine Adsorption von Protonen oder Hydroxidionen auf der Pulveroberfläche (Al-OH) in Frage. Der Mechanismus zur Ladungserzeugung ist je-



doch nach Fowkes [145] ein anderer als in Wasser. In Bild 8 ist dieses 1987 erstellte Modell zur Erzeugung von Oberflächenladungen von Fowkes dargestellt, das durch Studien an Suspensionen von Pigmenten in nicht wäßrigen Polymerlösungen bestätigt werden konnte [146].



**Bild 8: Modell zur Erzeugung von Oberflächenladungen durch Wechselwirkungen zwischen einer sauren Partikeloberfläche und einer Base nach Fowkes [145]**

Im Gegensatz zu wäßrigen Systemen erfolgt die Ladungsbildung in nicht wäßrigen Systemen in drei Schritten. Im ersten Schritt werden zunächst nicht-dissoziierte Säuren oder Basen, die über Wasserstoff-Brücken bzw. Säure/Base Reaktionen mit funktionellen Oberflächengruppen in Wechselwirkung treten können, adsorbiert. Durch Protonentransfer zwischen Oberflächengruppen und sauren bzw. basischen Zentren der adsorbierten Moleküle kommt es in einem zweiten Schritt zum Ausbilden von Ladungen. In einem dritten Schritt können geladene Moleküle in den folgenden Desorptions- und Adsorptionsvorgängen sich auf der Partikeloberfläche anlagern bzw. in das Lösungsmittel zurückgelangen. Es verbleibt eine negative bzw. positive Nettoladung auf der Partikeloberfläche zurück. Van der Hoeven und Lyklema [147] zeigten, daß einerseits genug Ionen in Lösung sein sollten um ein Potential auf den Partikeloberflächen zu erzeugen, aber andererseits die Ionenkonzentration nicht zu

---

hoch sein sollte, um ein Überwiegen der van-der-Waals'sche Anziehung zu vermeiden. Somit eignen sich für die elektrostatische Stabilisierung vorallem kurzkettige organische Säuren bzw. Basen wie zum Beispiel Essigsäure oder Citronensäure bzw. Tetramethylamoniumhydroxid oder Triethanolamin [142, 144] sehr gut. Der Betrag der sich auf diese Weise in den organischen Medien einstellenden Zeta-Potentiale ist jedoch in der Regel niedrig. Durch Zugabe von Wasser, das eine ausreichende Dissoziation der funktionellen Zentren der zugesetzten Verbindungen ermöglicht, werden genügend bewegliche Ladungen erzeugt. Damit läßt sich die Höhe der effektiven Ladungen, die für eine elektrostatische Stabilisierung sowie für die elektroforetische Beweglichkeit wichtig ist, über die Wasserzugabe festlegen [73].

Eine Schlüsselrolle bei der Ausbildung von Ladungen in nicht wäßrigen polaren Systemen spielen folglich einerseits Adsorptionsmechanismen zwischen den Partikeloberflächen und den zugesetzten Verbindungen, und andererseits Dissoziationsprozesse. Jede Adsorption eines Stoffes an einer Oberfläche folgt einer Gleichgewichtsreaktion, die durch thermodynamische Randbedingungen wie Adsorptionskoeffizient, Temperatur und Konzentration definiert wird. Da diese Parameter in der Regel nur begrenzt variabel sind, kann eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des adsorbierten Zustandes z. B. durch den Einsatz von polyfunktionellen Verbindungen wie polymere Säuren und Basen wie zum Beispiel Polyacrylsäure [73, 133, 136] erfolgen. Die Adsorption verläuft dabei ebenfalls über Wasserstoffbrücken bzw. Säure/Base Reaktionen zwischen reaktiven Gruppen der Partikeloberflächen und den sauren bzw. basischen Zentren der Polymere. Im Schnitt resultieren dabei auch bei ungünstigen Gleichgewichtsverteilungen noch genügend Haftpunkte, so daß das Makromolekül als Ganzes noch adsorbiert bleibt [73]. Darüber hinaus liefern die adsorbierten Polymere noch einen sterischen Beitrag zur Stabilisierung der Partikel [148]. Die resultierenden Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Partikeln kann man demnach als elektrosterisch bezeichnen [149]. Dieses Konzept der elektrosterischen Stabilisierung durch polyfunktionelle Verbindungen wird vorallem bei keramischen Pulvern im subµm Bereich sehr erfolgreich eingesetzt.

Die Menge an Additiv, die zur Kontrolle der auftretenden Partikel-Partikel Wechselwirkungen notwendig ist, ist direkt proportional zu der Partikeloberfläche. Das bedeutet, daß mit abnehmender Partikelgröße die relative Menge an Additiv zunimmt, was bei sehr feinen Pulvern zu einer Abnahme des Keramikgehaltes in den resultie-

renden Grünkörpern und damit verbunden zu geringen Gründichten führt. Für die Stabilisierung von nanoskaligen keramischen Pulvern in einem organischen Medium bedeutet dies, daß der Anteil an Additiv möglichst klein gehalten werden sollte. Nach einem Konzept von Schmidt und Mitarbeiter [66] gelingt das durch den Einsatz von kurzkettigen Molekülen als Oberflächenmodifikatoren wie Essigsäure oder Propionsäure mit deren Hilfe die Oberflächenwechselwirkungen der Partikel kontrolliert und Grünkörper mit hohen Gründichten hergestellt werden können.

In wie weit sich das Konzept der kurzkettigen Oberflächenmodifikatoren auf die Formgebung von nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulver über Elektrophorese übertragen läßt, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Darüber hinaus soll der Einfluß des Wassers auf die Erzeugung von Oberflächenladungen sowie auf die elektroforetische Beweglichkeit in den ethanolschen Suspensionen untersucht werden.

### 3 Zielsetzung und Lösungsansatz

Nanoskaliges  $ZrO_2$  erweckt aufgrund seiner niedrigen Sintertemperaturen gegenüber  $ZrO_2$  Pulvern im sub $\mu m$  Bereich großes Interesse auf dem Gebiet der Ingenieurkeramik. Im Vordergrund stehen dabei neben wirtschaftlichen Aspekten, neue Möglichkeiten und Perspektiven sowohl bei den keramischen Konstruktions- als auch bei den keramischen Funktionswerkstoffen. Grundlage für die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen Pulver ist eine agglomeratfreie Verarbeitung in kolloidalen Suspensionen. Darüber hinaus ist ein Formgebungsverfahren gefragt, das neben der Realisierung von hohen Packungsdichten auch eine gute Produktivität erlaubt. Die Elektrophorese, die eine nahezu von der Partikelgröße unabhängige Scherbenbildungsrate aufweist, stellt dabei eine interessante Alternative gegenüber anderen nassen Formgebungsverfahren dar. Erste elektrophoretische Abscheidungen mit nanoskaligem  $SiO_2$  und nanoskaligem  $ZrO_2$  aus wäßrigen Suspensionen von [122, 123] haben gezeigt, daß die Elektrophorese eine sehr leistungsfähige Methode ist mit der auch mit nanoskaligen Pulvern hohe Abscheideraten erzielt werden können. Die dabei erreichten geringen Gründichten von 40-45% der Theorie weisen auf den Entwicklungsbedarf im Bereich der Suspensionsherstellung mit dem nanoskaligem  $ZrO_2$  Pulver hin.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erörtert wurde, ist der Einsatz von organischen Lösungsmitteln, um störende elektrochemische Nebeneffekte bei der Elektrophorese zu vermeiden, eine Möglichkeit um homogene Grünkörper mit hohen Dichten zu erhalten. Hierbei bietet sich Ethanol als Lösungsmittel aufgrund seiner Dielektrizitätskonstante, seiner geringen Viskosität und seiner Ungiftigkeit an. Zur Stabilisierung der nanoskaligen Partikel in Ethanol ist neben dem Einsatz von kurzkettigen organischen Säuren und Basen als Oberflächenmodifikatoren, die Zugabe von bestimmten Mengen an Wasser für eine Ladungsgeneration notwendig.

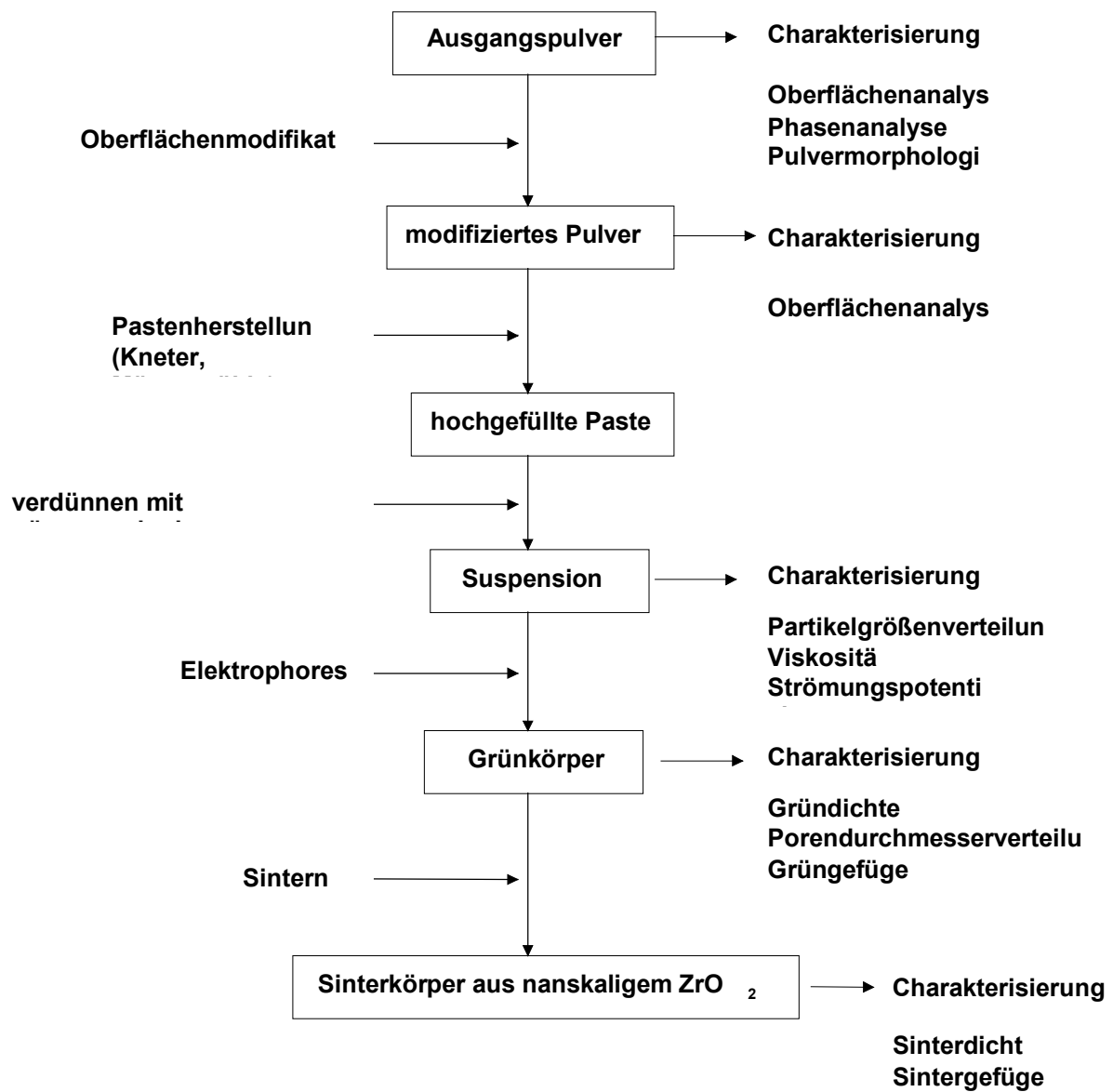
Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit steht die Entwicklung eines geeigneten Dispergiervorgangs, das eine Redispergierung der nanoskaligen Partikel auf ihre Primärpartikelgröße ermöglicht und damit die Voraussetzung für die Herstellung von Formkörpern mit hohen Packungsdichten über Elektrophorese schafft.

Als erster Schritt sollen hierbei zum Auffinden eines geeigneten Oberflächenmodifikators Untersuchungen des Dispergierverhaltens mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren durchgeführt werden. Für die Untersuchungen dient als Modellsubstanz das kommerzielle nanoskalige  $ZrO_2$  Pulver der Fa. Degussa. Für die Oberflächenmodifizierung sollen vor allem kurzkettige organische Säuren und Basen eingesetzt werden, die nach [35] gute Voraussetzungen bieten, um Grünkörper mit hohen Gründichten aus nanoskaligen Pulvern herstellen zu können. Die Charakterisierung der Oberflächenchemie des Ausgangspulver soll dabei Ausgangspunkt für die Wahl eines geeigneten Oberflächenmodifikators sein.

Nachdem die Partikel-Partikel Wechselwirkungskräfte durch einen geeigneten Oberflächenmodifikator erheblich reduziert werden konnten, soll in einem zweiten Schritt durch eingebrachte Scherkräfte in das Suspensionssystem eine vollständige Deagglomeration der nanoskaligen Partikel erreicht werden. Hierzu sollen in Aggregaten wie Mörsermühle und Knetter hochgefüllte Pasten mit oberflächenmodifiziertem Pulver hergestellt werden, die nach abgeschlossener Dispergierung mit Lösungsmittel zu niedrigviskosen Suspensionen rückverdünnt werden sollen. Die Übertragung der entwickelten Dispergiermethode auf ein nicht kommerzielles, am INM synthetisiertes  $ZrO_2$  Pulver mit größeren Oberflächen, soll in einem dritten Schritt erfolgen. Im Hinblick auf die Elektrophorese als Formgebungsverfahren soll neben der Ermittlung eines optimalen Feststoffgehaltes der einzusetzenden Abscheidesuspensionen, der Einfluß von geringen Mengen an Wasser auf das Einstellen von Oberflächenladungen sowie auf die elektrophoretische Beweglichkeit untersucht werden.

Für die Formgebung von Grünkörpern aus nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulvern soll die elektrophoretische Abscheidung als Verfahren erprobt werden. Die Beziehungen zwischen den Suspensionseigenschaften, den Abscheideparametern und den Grünkorpereigenschaften sollen dabei herausgearbeitet werden, um Grünkörper mit minimalen Porendurchmessern und maximalen Gründichten zu erhalten. Den Abschluß der Arbeiten bilden Sinterversuche und Charakterisierung der Sinterkörper, die Aufschluß über das Verdichtungsverhalten der Grünkörper aus den nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulver unterschiedlicher Syntheseverfahren geben sollen.

Das nachfolgende Flußdiagramm in Bild 9 zeigt schematisch den vorgesehenen Verlauf der Untersuchungen.



**Bild 9: Flußdiagramm des vorgesehenen Verlaufes der Untersuchungen**

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

#### 4.1.1 Festkörperphysikalische Eigenschaften

##### 4.1.1.1 Qualitative Phasenanalyse

Zur qualitativen Ermittlung des Phasenbestandes der eingesetzten Ausgangspulver wurden Röntgenbeugungsdiagramme herangezogen. Die Messungen erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer D-500 der Fa. Siemens. Die Diffraktogramme wurden mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung in einem Winkelbereich  $2\theta$  von  $20^\circ$  bis  $80^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  bei einer Winkelgeschwindigkeit von  $1,5$  s pro Schritt aufgenommen. Die Zuordnung der Reflexlagen der erhaltenen Spektren erfolgte computerunterstützt mit Hilfe der JCPDS-Kartei (Siemens Diffrac AT).

##### 4.1.1.2 Quantitative Phasenanalyse

Die quantitativen Phasenanteile der verwendeten Pulver wurden mittels Strukturverfeinerung nach der Rietveld Methode [150, 151] bestimmt. Hierbei wurde anhand eines Strukturmodells eine Verfeinerung durchgeführt, bis die beste mögliche Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Pulverspektrum erreicht war. Für die Auswertung stand ein Computerprogramm zur Verfügung, das die simultane Verfeinerung von bis zu acht Phasen ermöglichte und auch für die quantitative Phasenanalyse geeignet war.

##### 4.1.1.3 Bestimmung der mittleren Kristallitgröße

Die durchschnittlichen Kristallitgrößen der Ausgangspulver wurden nach der Scherrer-Gleichung (siehe Gleichung 24) aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe berechnet.

$$\beta_{1/2} = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta} \quad (\text{Gl. 24})$$

mit:

$\beta_{1/2}$  = rel. Halbwertsbreite des Reflexes

K = Formfaktor (zwischen 0,89 und 1,39)

$\lambda$  = Wellenlänge des Röntgenstrahles für Cu  $K\alpha$

D = mittlere Kristallitgröße

$\theta$  = Beugungswinkel

#### 4.1.1.4 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und der Pulvermorphologie

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mittels eines Ultrafine Particle Analyzer (UPA) der Fa. Grimm vom Typ 3.150 durch dynamische Laserstreuung an in Wasser bzw. in Ethanol dispergierten Pulverpartikeln bestimmt. Das dabei unter Ausnutzung des Doppler-Effektes erhaltene Frequenzspektrum wird direkt in eine anzahl- bzw. volumengewichtete Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Die mittleren Durchmesser der Anzahlverteilung  $\bar{d}_{an}$  bzw. der Volumenverteilung  $\bar{d}_{av}$  ergeben sich durch die arithmetische Mittelwertbildung (siehe Gleichung 25).

$$\bar{d}_{an} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (\text{Gl. 25a})$$

$$\bar{d}_{av} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (\text{Gl. 25b})$$

Hierbei ist d der Äquivalentdurchmesser eines als Kugel aufgefaßten Partikels und  $n_i$  die Anzahl der Partikel mit dem Äquivalentdurchmesser  $d_i$ . Die ermittelten Partikelgrößen ( $d_{10}$ ;  $d_{50}$ ;  $d_{90}$ ) wurden als Mittelwerte aus je 3 Messungen mit 60 s Meßdauer angegeben.

Die Messungen erfolgten mit hochverdünnten Suspensionen (Feststoffgehalt ca. 0,05 Gew.-%), die zuvor 5 Minuten mit Hilfe eines Ultraschall-Desintegrators der Fa. Sonifier homogenisiert wurden.



Die Charakterisierung der Ausgangspulver hinsichtlich ihrer Kornmorphologie und ihres Agglomeratzustandes erfolgte mit Hilfe eines Transmissions Elektronen Mikroskopes (TEM) vom Typ JEM-200CX der Fa. JOEL an hochverdünnten, wäßrigen Suspensionen der zu untersuchenden Pulver, die vor der Begutachtung auf ein kohlenstoffbedampftes Kupferdrahtnetz aufgebacht und eingetrocknet wurden.

#### 4.1.1.5 BET-Messungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Ausgangspulver wurde durch Stickstoffadsorption nach BRUNAUER, EMMET und TELLER [152] (BET) mit einem Gerät der Firma Micromeritics (ASAP 2400) durchgeführt. Die zu vermessenden Pulver wurden zuvor an der Meßstation im Vakuum bei 120 °C ca. 12 Stunden entgast. Die Einwaage in die Meßröhrchen (40 ml Volumen) betrug ca. 0,5 g.

#### 4.1.1.6 Pyknometer-Messungen

Die Feststoffdichten der einzusetzenden Pulver wurden mittels eines Pyknometers der Fa. Micromeritics vom Typ AccuPyc 1330 bestimmt, wobei als Meßgas Helium diente. Mit dem vollautomatischen Dichtemeßgerät kann über die Druckänderung des inerten Meßgases in dem zuvor kalibrierten Probenraum das Volumen und damit die Feststoffdichte der Proben ermittelt werden. Die pulverförmigen Proben wurden vor der Messung bei 100 C 12 h getrocknet.

#### 4.1.1.7 Thermische Analyse

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Temperaturen der Phasenumwandlungen sowie der temperaturabhängigen Massenänderungen der einzusetzenden Pulvern wurden simultan in einer DTA/TG STA 501 der Fa. BÄHR THERMOANALYSE bzw. DTA/TG L75/14 der Fa. LINSEIS in Luftatmosphäre durchgeführt. Die gefriergetrockneten, gewaschenen bzw. oberflächenmodifizierten ZrO<sub>2</sub> Pulver wurden zuvor bei 50 °C 12 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank bei 20 mbar getrocknet. Nach Einwiegen von ca. 100 mg (BÄHR DTA/TG) bzw. ca. 300 mg (LINSEIS DTA/TG) in

einen Korund- bzw. Platintiegel erfolgte ein Aufheizen der Proben mit 5 K/min bis auf 1400 °C bzw. bis auf 1000 °C.

## **4.1.2 Oberflächenchemische Eigenschaften**

### 4.1.2.1 Elektrokinetische Eigenschaften

#### 4.1.2.1.1 Zeta-Potential-Messungen

Für die Ermittlung der isoelektrischen Punkte sowie der Beurteilung des qualitativen Verlaufes des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes der verwendeten Pulver wurde das Zeta-Potential mittels Mikroelektrophorese mit einem ZetaSizer 4 der Fa. MALVERN bestimmt. Hierbei wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Wanderung der geladenen Partikel induziert. Unter Ausnutzung des Doppler Effektes kann mittels Laserstreuung die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel bestimmt werden, aus der das Zeta-Potential berechnet werden kann.

Für die durchzuführenden Messungen wurden hochverdünnte, wäßrige Suspensionen (Feststoffgehalt von ca. 0,05 Gew.-%) hergestellt. Nachdem in den Suspensionen mit 0,1 molarer Salzsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt wurde, erfolgte mit Hilfe eines automatischen Titrators DL 21 der Fa. METTLER die Titration der Suspensionen bis zu einem Ziel-pH-Wert von 10 mit 0,1 molarer Natronlauge. Die Bestimmung des isoelektrischen Punktes  $pH_{i.e.p.}$  wurde computerunterstützt mit dem Zeta-Potentialmeßwert  $\zeta = \pm 0$  mV durchgeführt.

#### 4.1.2.1.2 Strömungspotentialmessungen

Zur Bestimmung des Strömungspotentials erfolgten Messungen mit einem Partikelladungsdetektor vom Typ PCD 02 von der Firma MÜTEK ANALYTIK GmbH. Die Aufnahme des Strömungspotentials beruht hierbei auf der Trennung der Gegenionen von den geladenen Partikeln. Durch einen Kolben, der sich in einer zylindrischen Meßzelle mit einer konstanten Frequenz (4 Hz) bewegt, wird in einem definierten Spalt eine Flüssigkeitsströmung erzeugt, welche die freien Gegenionen der gelade-

nen Partikel abtrennt. Die Gegenionen induzieren an Goldelektroden einen Strom, der von der Elektronik gleichgerichtet und verstärkt wird und dem Störungspotential entspricht.

Für die Messungen wurden alkoholische, 1 Gew.-%ige Suspensionen sowohl mit Degussa ZrO<sub>2</sub>, als auch mit INM ZrO<sub>2</sub> Pulver eingesetzt, die durch Zugabe von 0,2 g Pulver zu 19,8 g Ethanol unter rühren mit anschließender Ultraschallbehandlung hergestellt wurden. Zur Begutachtung des Potentialverlaufes in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikatorgehaltes wurden jeweils 10 ml der Suspensionen in der PTFE-Meßzelle des Partikelladungsdetektors manuell mit 1 Gew.-%igen, ethanoli-schen Oberflächenmodifikatorlösungen titriert. Die Ermittlung des optimalen Gehaltes an Oberflächenmodifikator erfolgte anhand des maximalen PCD-Meßwertes. Eine Übersicht der hierbei eingesetzten Oberflächenmodifikatoren ist in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Eingesetzte Oberflächenmodifikatoren**

Oberflächenmodifikator	Molekulargewicht	Summenformel
Essigsäure <sup>1</sup>	60 g/mol	CH <sub>3</sub> COOH
Propionsäure <sup>1</sup>	88 g/mol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH
Caprylsäure <sup>1</sup>	116 g/mol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH
Decansäure <sup>1</sup>	172 g/mol	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH
Dioxaheptansäure <sup>2</sup>	148 g/mol	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
Trioxadecansäure <sup>2</sup>	178 g/mol	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH

#### 4.1.2.2 Bestimmung des pH-Wertes

Die pH-Messungen erfolgten mit einem pH-Meter vom Typ pH 535 der Firma WTW. Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde 1 g Pulver zu 20 g deionisiertem Wasser zugegeben, 1 Minute mit einem Magnetrührer gerührt und im Ultraschallbad eine weite-

<sup>1</sup> Fa. Merck

<sup>2</sup> Fa. Clariant

re Minute dispergiert. Nach eintauchen der Glaselektrode in die Suspension konnte nach ca. 1 Minute ein konstanter pH-Wert abgelesen werden.

#### 4.1.2.3 Leitfähigkeitsmessungen

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten der verwendeten Pulver wurde mittels eines Leitfähigkeits-Meßgerät (LF 2000) der Firma WTW durchgeführt. Die Pulver wurden wie bei den pH-Messungen (siehe 4.1.2.2) in deionisiertem Wasser dispergiert und die elektrolytische Leitfähigkeit gemessen.

#### 4.1.2.4 Chloridanalyse

Für die potentiometrische Bestimmung des Anteils an wasserlöslichen Chloriden auf der Pulveroberfläche des  $ZrO_2$  Pulvers der Fa. Degussa wurden ca. 170 mg Pulver in einem 100 ml Becherglas eingewogen, 15 ml deionisiertes Wasser zugegeben und 5 Minuten lang mit einem Desintegrator dispergiert. Die so erhaltene Suspension wurde 5 Minuten gekocht und anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte vor der Einstellung eines pH-Wertes von ca. 4 mit 1 molarer  $HNO_3$  die Verdünnung der Suspension auf 80 ml. Zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke wurden 200  $\mu$ l ISA-Lösung (ionic strength adjustment) zugegeben. Nach vollständiger Überführung der Suspension in einen 100 ml Meßkolben wurde mittels einer Chlorid-Einmeßstab-Meßkette der Fa. ORION RESEARCH INC der Chloridgehalt bestimmt.

#### 4.1.2.5 Kohlenstoffanalyse

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der eingesetzten  $ZrO_2$  Pulver stand ein Multiphasen Kohlenstoffanalysator von Typ RC-412 der Fa. LECO zur Verfügung. Hierbei wird das bei der Verbrennungsanalyse im Sauerstoffstrom gebildete Kohlendioxid IR-spektroskopisch dedektiert. Für die Messungen wurden ca. 170-200 mg der getrockneten Pulver in Quarzschiffchen eingewogen und in Sauerstoffatmosphäre (Reinheit 5,0) mit einer Aufheizrate von 50 K/min von 120 °C auf 950 °C erhitzt.

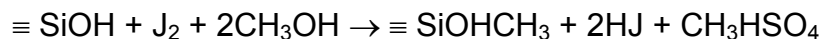
#### 4.1.2.6 DRIFT-Analysen

Zur Identifikation der funktionellen Oberflächengruppen der Ausgangspulver sowie zur Charakterisierung des Bindungszustandes des organischen Oberflächenmodifikators auf der Pulveroberfläche wurden DRIFT-Messungen (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) mittels eines Infrarotspektrometers vom Typ IFS 25 der Fa. BRUKER aufgenommen. Hierfür wurden die zuvor bei 100 °C getrockneten Pulverproben auf 2 Gew.-% mit KBr verdünnt, homogen vermengt und zu Presslingen verarbeitet. Die erhaltenen Proben wurden in Transmission (1000 Scans; Auflösung 2 cm<sup>-1</sup>) vermessen.

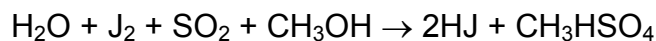
#### 4.1.2.7 Bestimmung der Hydroxylgruppendichte

Die Bestimmung der Hydroxylgruppendichte auf den ZrO<sub>2</sub> Pulveroberfläche wurde in Anlehnung an das Verfahren von Noll et al [153] durchgeführt, daß auf der Grundlage der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydroxylgruppen und adsorptiv gebundenem Wasser mit dem KARL-FISCHER-REAGENZ basiert. Hierdurch kann eine quantitative Bestimmung der OH-Gruppendichte aus der Differenz des Glühverlustes bei 1100 °C (Gesamtwasser) und des nach KARL-FISCHER bestimmten freien Wassers durchgeführt werden.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sind dadurch zurückzuführen, daß das KARL-FISCHER-REAGENZ mit Wasser und Hydroxylgruppen nach verschiedenartigen Mechanismen reagiert. Die Umsetzung des methanolhaltigen REAGENZES mit OH-Gruppen liefert am Beispiel von Silanolgruppen nach Gilman [154] Methoxysilane,



während Wasser folgendermaßen reagiert:



Hinzu kommt, daß die Umsetzung mit Wasser in homogener Phase verläuft, während die Reaktion mit den OH-Gruppen eine Grenzflächenreaktion ist. Testversuche von Noll [153] an monomeren Organosilanolen, denen kleine Mengen Wasser zudosiert wurden, ergaben, daß die zugegebenen Wassermengen neben den OH-Gruppen über die KARL-FISCHER-TITRATIONSMETHODE analytisch erfaßbar waren. Noll et. al konnten diese Methode zur Bestimmung des OH-Gruppengehaltes von verschiedenen Aerosilen und hochdispersum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgreich anwenden. Darüber hinaus zeigten die mit dieser Methode ermittelten OH-Gruppendichten an Aerosilen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Böhm und Schneider [155] nach der Thionylchloridmethode publizierten Werten.

Für die Untersuchungen wurden die gewaschenen, gefriergetrockneten  $\text{ZrO}_2$  Pulver zuvor bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  24 h im Trockenschrank getrocknet und bis zur Analyse in einem Exsikkator unter Silicagel aufbewahrt.

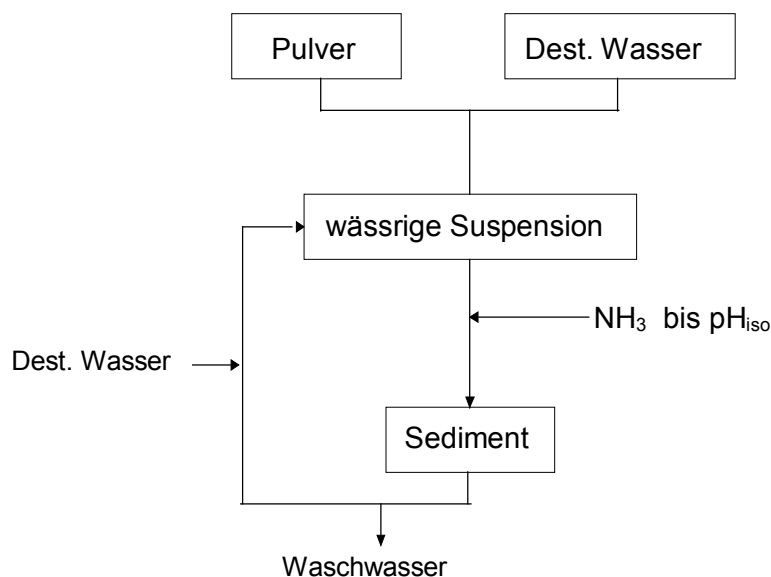
Zur selektiven Titration des freien Wassers mit der KARL-FISCHER METHODE wurden in einem Titrationsgefäß eines automatischen KARL-FISCHER-TITRATORS (MKS 210 der Fa. KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD) 30 ml HYDRANAL-COMPOSOLVER<sup>®</sup> vorgelegt und mit KARL-FISCHER-REAGENZ (HYDRANAL-COMPOSITE 5<sup>®</sup>) wasserfrei titriert. In das getrocknete Lösungsmittel wurden ca. 0,2 bis 0,8 g des getrockneten Pulvers eingewogen und 5 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Zur Erfassung des adsorptiv gebundenen Wassers erfolgte eine direkte Titration.

Zur Bestimmung des Gesamtwassergehaltes wurden ca. 110 mg der getrockneten Pulver (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ; INM  $\text{ZrO}_2$ ) in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel eingewogen und unter Luftatmosphäre in der DTA/TG der Fa. BÄHR THERMOANALYSEN GmbH (siehe Kapitel 4.1.1.7) bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  bis kein Gewichtsverlust mehr festgestellt werden konnte (Haltezeit: 1 h), geglüht.

## 4.2 Aufbereitung der Ausgangspulver

### 4.2.1 Waschprozeß der ZrO<sub>2</sub> Pulver

Zum Waschen der einzusetzenden Ausgangspulver wurden 1000 g Pulver in 20 l deionisiertem Wasser mit einem KPG-Rührer dispergiert. In den erhaltenen wäßrigen Suspensionen, die einen pH-Wert von 3 (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. von 4,5 (INM ZrO<sub>2</sub>) aufwiesen, wurden mit NH<sub>3</sub> die isoelektrischen Punkte der Pulver (pH<sub>IEP</sub>: 8,5 Degussa ZrO<sub>2</sub>; pH<sub>IEP</sub>: 7,5 INM ZrO<sub>2</sub>) eingestellt. Nach Sedimentation über Nacht erfolgte ein Abziehen des Waschwassers mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe. Der sedimentierte Pulverrückstand wurde anschließend durch Zugabe von ca. 15 l deionisiertem Wasser aufgeschlemmt und ca. 15 Minuten gerührt. Die auf diese Weise erhaltene Suspension wurde erneut durch Einstellung des isoelektrischen Punktes mit NH<sub>3</sub> sedimentiert. Der Waschprozeß wurde so oft wiederholt, bis das Waschwasser eine Leitfähigkeit < 10 µS/cm aufwies (Leitfähigkeit von deionisiertes Wasser ≈ 4 µS/cm). Das gewaschene Sediment wurde mittels einer Megafuge der Fa. HAERAEUS abzentrifugiert und in einem Gefriertrockner GAMMA 2-20 der Fa. CHRIST bei -20 °C und  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar gefriergetrocknet. Der durchgeführte Waschprozeß ist schematisch in dem Flußdiagramm in Bild 10 dargestellt.



**Bild 10: Flußdiagramm des durchgeführten Waschvorganges**

## 4.2.2 Oberflächenmodifizierung der ZrO<sub>2</sub> Pulver

Zur Oberflächenmodifizierung wurden zu 550 g des abzentrifugierten, gewaschenen Pulversedimentes, das einen Feststoffgehalt von ca. 42 Gew.-% aufwies, in einem Knetaggregat 9,7 g Trioxadecansäure zugetropft. Die Masse wurde ca. 30 Minuten bis zur vollständigen Verflüssigung geknetet. Die dabei erhaltenen stabilen wäßrigen Suspensionen wurden anschließend gefriergetrocknet. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die auf diese Weise oberflächenmodifizierten Pulver.

**Tabelle 4: Überblick der oberflächenmodifizierten Pulver**

Pulver	Oberflächenmodifikatorgehalt [Gew.-% bez. auf FS]	Oberflächenmodifikatorgehalt [g]
ZrO <sub>2</sub> Degussa	4,2	9,7
ZrO <sub>2</sub> INM	11,5	26,57

## 4.3 Suspensionsherstellung

### 4.3.1 Dispergieren mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren

Für die Ermittlung eines geeigneten Oberflächenmodifikators erfolgte zunächst die Herstellung von 20 Gew.-%igen ethanolischen ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren. Hierzu wurden 20 g gewaschenes Degussa ZrO<sub>2</sub> (siehe Kapitel 4.2.1) unter Rühren langsam zu einer ethanolischen Lösung aus 0,8 g Essigsäure (4 Gew.-% bez. auf ZrO<sub>2</sub>) und 59,2 g unvergällten, wasserfreien Ethanol zugegeben. Nach vollständiger Zugabe des Pulvers wurden die Suspensionen über Nacht gerührt und anschließend mit einem Ultraschall-Desintegrator (BRANSON SONIFIER W-400) 15 Minuten dispergiert. Die für die Suspensionsherstellung eingesetzten Oberflächenmodifikatoren sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.



**Tabelle 5: Zur Suspensionsherstellung eingesetzte Oberflächenmodifikatoren**

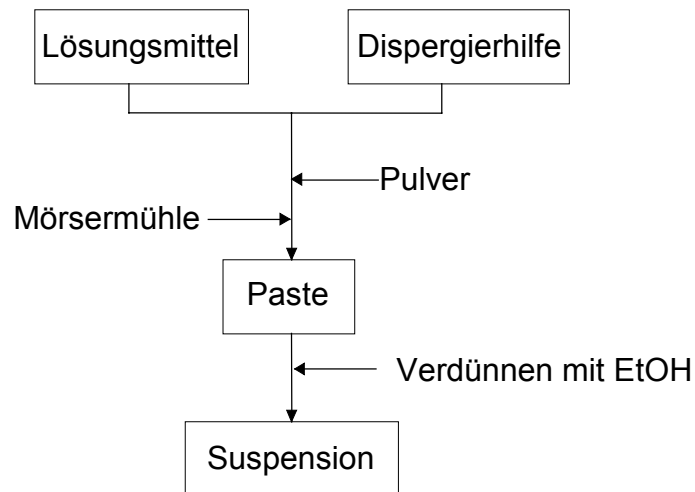
Oberflächenmodifikatoren	Gehalt [Gew.-% bez. auf ZrO <sub>2</sub> ]	Gehalt [g]
Essigsäure	4	0,8
Dioxaheptansäure	4	0,8
Trioxadecansäure	4,5	0,9

#### 4.3.2 Dispergieren in der Mörsermühle

Weitere Dispergierversuche wurden in einer Mörsermühle vom Typ KM 1 der Fa. RETSCH durchgeführt. Hierzu wurden hochgefüllte Pasten (63 Gew.-% Feststoffanteil) durch langsame Zugabe von 79,82 g gewaschenem ZrO<sub>2</sub> Pulver der Fa. Degussa in eine vorgelegte Lösung aus 43,68 g Ethanol und 3,19 g (4 Gew.-% bezogen auf ZrO<sub>2</sub>) Trioxadecansäure (TODS) hergestellt. Nach vollständiger Zugabe erfolgte nach verschiedenen Mahlzeiten (0, 15 und 30 Minuten) ein Verdünnen der erhaltenen Pasten zu 40 Gew.-%igen Suspensionen, in dem 73,45 g bzw. 98,64 g bzw. 105,64 g Ethanol in die Mörsermühle gegeben wurden. Eine Übersicht der hergestellten Suspensionen gibt Tabelle 15 in Kapitel 7.1.

Durch Zudosieren von 79,82 g gewaschenem Degussa ZrO<sub>2</sub> zu 46,8 g ethanolischen Trioxadecansäure-Lösungen, deren Gehalte zwischen 3 und 5 Gew.-% bezogen auf ZrO<sub>2</sub> lagen, wurden Pasten mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikator-Gehalten hergestellt. Die Mahlzeit betrug hierbei jeweils 30 Minuten. Die erhaltenen Pasten wurden ebenfalls zu 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Ethanol verdünnt (siehe Kapitel 7.1; Tabelle 16).

Die Vorgehensweise zur Dispergierung in der Mörsermühle mit Ethanol als Lösungsmittel ist schematisch in Bild 11 wiedergegeben



**Bild 11: Schematische Darstellung der Suspensionsherstellung mit der Mörsermühle**

#### 4.3.3 Dispergieren im Knetter

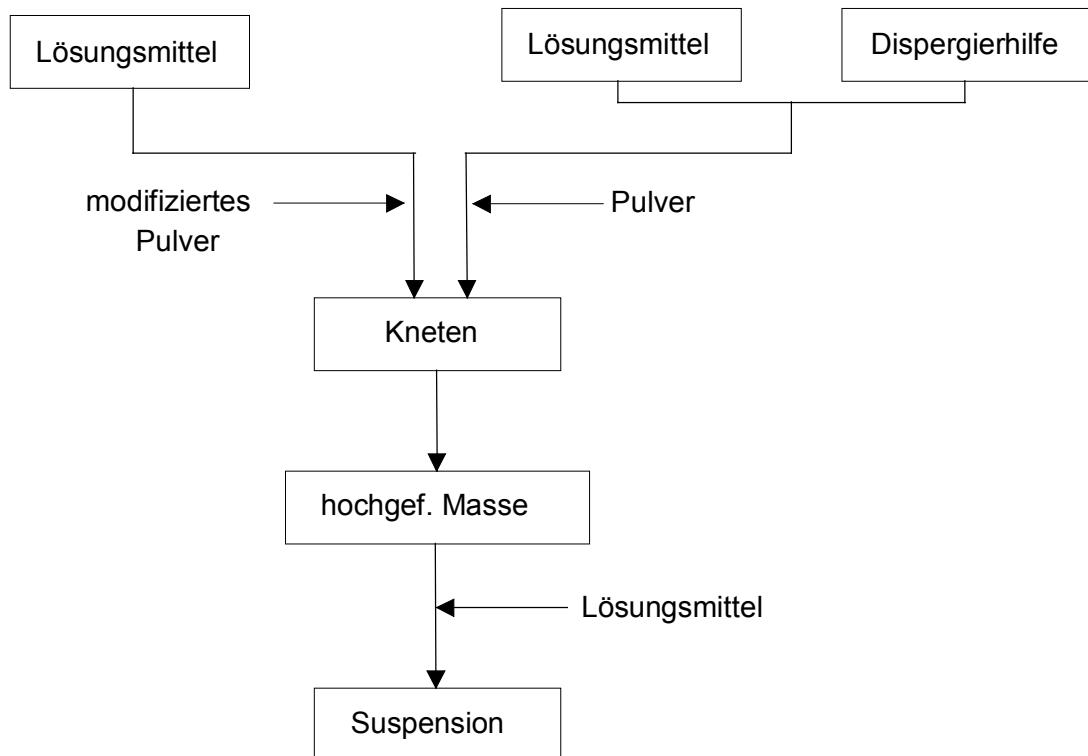
Für weitere Dispergierversuche wurde ein Knetaggregat vom Typ RHEOCORD 90 von der Fa. HAAKE eingesetzt mit dem die Massentemperatur und das Drehmoment während des Knetvorganges verfolgt werden konnte. Zu 70 g vorgelegtem unvergälltem Ethanol wurde über einen Zeitraum von ca. 40 Minuten 453,24 g mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure oberflächenmodifiziertes Degussa  $ZrO_2$  (siehe Kapitel 4.2.2) in eine 1000 ml Kneterkammer bei einer Kneterdrehzahl von 40 U/min zugegeben. Nach unterschiedlichen Gesamtknetzeiten (60, 100 und 190 Minuten) resultierten aufgrund der durch den unterschiedlichen Energieeintrag bedingten Aufkonzentration, Pasten mit verschiedenen Feststoffgehalten. Durch Zugabe von 618,05 g bzw. 640,45 g bzw. 648,35 g Ethanol wurden die erhaltenen Pasten zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt (siehe Kapitel 7.1 Tabelle 17).

In einer 250 ml Kneterkammer wurden 100 g gewaschenes INM  $ZrO_2$  Pulver (siehe Kapitel 4.2.1) über einen Zeitraum von ca. 70 Minuten zu 16,28 g ethanolischer Trioxadecansäure-Lösungen, deren Gehalt zwischen 10 und 14 Gew.-% (bezogen auf  $ZrO_2$ ) variierte, zudosiert. Nach einer Gesamtknetdauer, die zwischen 80 und 110 Minuten lag (je nach Trioxadecansäure-Gehalt) erfolgte durch Zugabe von 92,47 g Ethanol ein Verdünnen der erhaltenen Pasten zu 50 Gew.-%igen Suspen-

sionen. Einen Überblick über die verwendeten Knetparameter und die Pastenzusammensetzungen gibt Tabelle 18 in Kapitel 7.1.

385 g mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure oberflächenmodifiziertes INM  $ZrO_2$  (siehe Kapitel 4.2.2) wurden in der 1000 ml Kneterkammer zu 62,67 g Ethanol gegeben. Aus der nach einer Knetdauer von 110 Minuten bei einem maximalen Drehmoment von 65 Nm resultierenden Paste wurde durch Zugabe von 360,43 g Ethanol eine 50 Gew.-%ige Suspension hergestellt.

Der schematische Ablauf der Dispergierung im Kneteter mit Ethanol als Lösungsmittel ist in Bild 12 dargestellt.



**Bild 12: Schematische Darstellung der Suspensionsherstellung mit dem Kneteter**

#### 4.3.3.1 Suspensionsherstellung aus den gekneteten $ZrO_2$ Pasten

Zur Herstellung von ethanolischen Suspensionen aus Degussa  $ZrO_2$  bzw. INM  $ZrO_2$  mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (30 - 60 Gew.-%) wurden zu jeweils 50 g der

---

im Knetter hergestellten 93,5 bzw. 94 Gew.-%igen Pasten zwischen 105,83 g und 27,92 g bzw. zwischen 106,6 g und 28,33 g Ethanol zugegeben und 30 Minuten mit einem Magnetrührer dispergiert. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in Kapitel 7.1 in Tabelle 19 und Tabelle 20 wiedergegeben.

Durch Zugabe von 0,1 g bis 0,7 g bzw. von 1,25 g bis 6,25 g deionisiertem Wasser zu jeweils 50 g ethanolischer 40 Gew.-%iger (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. 50 Gew.-%iger (INM  $ZrO_2$ ) Suspension wurden verschiedene Wassergehalte (0,5 bis 4 Gew.-% bezogen auf  $ZrO_2$ ) eingestellt, nachdem zuvor mit Hilfe der Karl-Fischer-Titrations-Methode (siehe Kapitel 4.4.3) der jeweilige Wassergehalt der im Knetter hergestellten Ausgangssuspension bestimmt wurde. Die Zusammensetzungen der hergestellten Suspensionen sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 (Kapitel 7.1) dargestellt.

#### **4.4 Suspensionscharakterisierung**

##### **4.4.1 Bestimmung des Strömungspotentials**

Die Änderung des Strömungspotentials von alkoholischen 40 Gew.-%igen (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. 50 Gew.-%igen (INM  $ZrO_2$ ) Suspensionen als Funktion des Wassergehaltes wurde untersucht, in dem zu 10 ml Suspension kontinuierlich 23  $\mu$ l bzw. 33  $\mu$ l deionisiertem Wasser in die PTFE-Meßzelle des Partikelladungsdetektor PCD 02 von der Firma MÜTEK ANALYTIK GmbH (siehe Kapitel 4.1.2.1.2) zugegeben wurden. Die resultierenden unterschiedlichen Wassergehalte der vermessenen Suspensionen sind in Kapitel 7.1 in Tabelle 21 und Tabelle 22 zusammengefaßt.

##### **4.4.2 Viskositätsmessungen**

Mittels eines Rotationsviskosimeters vom Typ Rheolab MC20 der Firma Physica wurden die Viskositäten und die Fließverhalten der in der vorliegenden Arbeit hergestellten  $ZrO_2$  Suspensionen bestimmt. Hierbei wird ein Scherfeld in der zu analysierenden Suspension erzeugt und die dafür notwendige Kraft bzw. das dafür notwendige Momentum ermittelt. Für die Messungen wurde das Doppelspalt-Meßsystem vom Typ Z1 (DIN 54 453) verwendet mit dem Viskositäten  $\geq 1$  mPa s vermessen werden

können. Die benötigte Menge an Meß-Suspension beträgt hierbei 17 ml. Durch Vorgabe einer maximalen Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$  bei einer Steigung von  $43 \text{ s}^{-1}$  erfolgte bei einer Temperatur von  $20 \text{ °C}$  die Aufnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate.

Das Fließverhalten wurde in Abhängigkeit der verschiedenen eingesetzten Oberflächenmodifikatoren und Oberflächenmodifikator-Gehalte untersucht. Hierbei wurden zunächst 20 Gew.-%ige Suspensionen aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren (Essigsäure; Dioxahaptansäure; Trioxadecansäure) vermessen. Weiterhin erfolgten Untersuchungen der Fließverhalten von 40 (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. 50 Gew.-%igen (INM  $\text{ZrO}_2$ ) Suspensionen mit verschiedenen Trioxadecansäuregehalten (3 bis 5 Gew.-% bzw. 10 bis 14 Gew.-% bezogen auf  $\text{ZrO}_2$ ).

Zur Aufnahme der Viskosität als Funktion des Feststoffgehaltes der hergestellten Suspensionen erfolgten Viskositätsmessungen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  bzw. INM  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen, die Feststoffgehalten zwischen 30 und 60 Gew.-% bei einem TODS-Gehalt von 4,2 Gew.-% bzw. 11,5 Gew.-% bezogen auf  $\text{ZrO}_2$  aufwiesen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes der alkoholischen Suspensionen auf die rheologischen Eigenschaften wurden weitere Messungen mit 40 bzw. 50 Gew.-%igen ethanolischen  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen mit unterschiedlichen Wassergehalten im Bereich zwischen 0,5 bis 4 Gew.-% bezogen auf  $\text{ZrO}_2$  durchgeführt.

#### **4.4.3 Bestimmung der Wassergehalte**

Die quantitative Bestimmungen der Wassergehalte der alkoholischen  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen erfolgten über volumetrische KARL-FISCHER-TITRATION (siehe Kapitel 4.1.2.7). In das Titrationsgefäß wurden ca. 1 g 40 Gew.-%ige Degussa  $\text{ZrO}_2$  bzw. 50 Gew.-%ige INM  $\text{ZrO}_2$  Suspension mit einem Trioxadecansäuregehalt von 4,2 bzw. 11,5 Gew.-% eingewogen. Nach ca. 120 Sekunden andauerndem Rühren erfolgte durch direkte Titration die Ermittlung der Wassergehalte der Suspensionen, wobei aus jeweils 3 Messungen der Mittelwert gebildet wurde.

#### 4.4.4 Adsorptionsisothermen

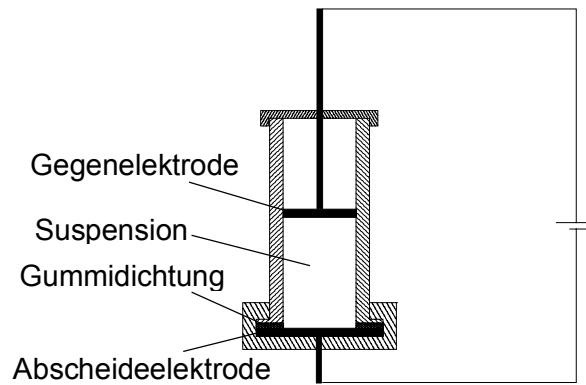
Zur Bestimmung molarer Adsorptionswärmen wurden 2 ml vorgelegte 1 Gew.-%ige Degussa bzw. INM  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen in einem Reaktionsgefäß einer 4 ml Titrationsampulle des isothermen Mikrokalorimeters THERMAL ACTIVITY MONITOR TAM 2277 der Fa. THERMOMETRIC AB mit 0,5 bzw. 2 Gew.-%igen ethanolischen Trioxadecansaurelosungen titriert. Hierbei wurden 20 Tropfen a 10  $\mu\text{l}$  mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1  $\mu\text{l/s}$  und einem zeitlichen Abstand von 60 Minuten zugegeben. Die Titrationsen wurden bei 25  $^\circ\text{C}$  gegen Ethanol als Referenz durchgeführt. Die Adsorptionswärmen  $Q$  [J/Tropfen] sind durch Integration der erhaltenen Peakflächen zugänglich. Die erhaltenen Werte wurden um die Verdünnungs- bzw. Neutralisationswärme, die bei der Titration von Ethanol frei wird und durch eine Blindmessung bestimmt wurde, korrigiert. Unter Annahme einer vollständigen Adsorption im Bereich niedriger Konzentrationen kann aus den bestimmten Wärmemengen die molare Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  [J/mol] ermittelt werden.

Mit Hilfe der molaren Adsorptionsenthalpien wurde der Zusammenhang zwischen adsorbierter Substanzmenge am Adsorptiv und der Gleichgewichtskonzentration für die Reaktion der funktionellen Oberflächengruppen mit dem organischen Oberflächenmodifikator (Trioxadecansäure) untersucht.

#### 4.5 Abscheideexperimente (Elektrophorese)

##### 4.5.1 Elektrophoreseapparatur

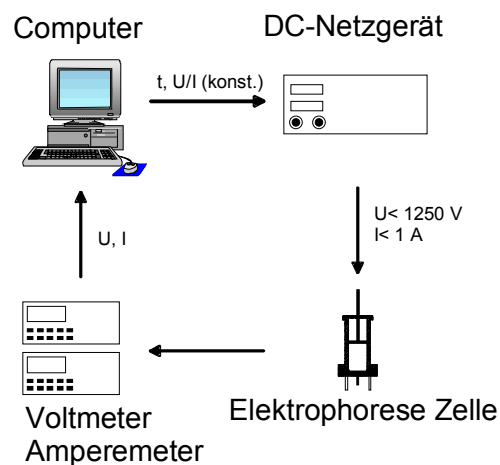
Für den Einsatz der Elektrophorese als Formgebungsverfahren wurden zylindrische Abscheidezellen aus Teflon mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet, die am INM in der mechanischen Werkstatt angefertigt wurden. Die Abscheidungen erfolgten in Richtung der Schwerkraft mit ca. 15 ml Suspension bei einem Elektrodenabstand von 30 mm und einer Elektrodenfläche von 4,7  $\text{cm}^2$ . Als Abscheideelektrode wurde polierter glasartiger Kohlenstoff eingesetzt, um die Haftung der Grünkörper während der Trocknung zu minimieren. Eine Prinzip-Skizze der verwendeten Elektrophoreseapparatur ist in Bild 13 wiedergegeben.



**Bild 13: Prinzip-Skizze der Elektrophoresezelle**

#### 4.5.2 Abscheideversuche

Die Abscheideversuche wurden mit einem Netzgerät vom Typ MTN 1400 - 1250 der Fa. F.u.G. ELEKTRONIK GMBH durchgeführt mit dem Spannungen von 0 bis 1250 V und Stromstärken von 0 bis 1 A geregelt werden konnten. Eine computerunterstützte Datenaufnahme ermöglichte die Verfolgung der Strom- bzw. Spannungsverläufe in Abhängigkeit von der Abscheidedauer. In Bild 14 ist der Versuchsaufbau der verwendeten Elektrophorese-Apparatur dargestellt.



**Bild 14: Aufbau der Elektrophorese-Apparatur**

---

Zur Untersuchung des Abscheideverhaltens in Abhängigkeit der Abscheidesuspensions-Parameter erfolgten zunächst Abscheideversuche mit konstanter Feldstärke (20 V/cm) und konstanter Abscheidedauer (30 Minuten) mit 40 (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 50 Gew.-%igen (INM ZrO<sub>2</sub>) Suspensionen, die mit verschiedenen Trioxadecansäuregehalten (3 bis 5 Gew.-% bzw. 10 bis 14 Gew.-% bezogen auf ZrO<sub>2</sub>) bzw. mit verschiedenen Knetzeiten (60; 100; 190 Minuten) der Ausgangspasten hergestellt wurden (siehe Kapitel 7.2 Tabelle 23).

Weitere Abscheidungen bei konstanter Feldstärke (20 V/cm) wurden mit 40 Gew.-%igen Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen bzw. 50 Gew.-%igen INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit Wassergehalten zwischen 0,5 und 4 Gew.-% (bezogen auf ZrO<sub>2</sub>) bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten durchgeführt. Die Zusammensetzungen der für diese Abscheidungen verwendeten Suspensionen sind in Tabelle 24 (siehe Kapitel 7.2) dargestellt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Abscheideparameter auf das Abscheideverhalten erfolgten weitere Abscheideversuche mit 40 (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 50 Gew.-%igen (INM ZrO<sub>2</sub>) Suspensionen, die einen konstanten Wassergehalt von 1,5 Gew.-% und einem Trioxadecansäuregehalt von 4,2 bzw. 11,5 Gew.-% (bezogen auf ZrO<sub>2</sub>) aufwiesen. Hierbei wurden zunächst in 5 bzw. 10 V/cm Schritten die Feldstärken zwischen 20 und 80 V/cm bei konstanter Abscheidedauer (15 Minuten) variiert. Anschließend erfolgten elektrophoretische Abscheidungen mit verschiedenen Abscheidedauern (15 - 60 Minuten) bei Feldstärken von 20, 30 und 40 V/cm. Die durchgeführten Abscheideversuche sind im Anhang in Kapitel 7.2 mit Tabelle 25 und Tabelle 26 zusammengefaßt.

### **4.5.3 Trocknung**

Die Trocknung der aus den elektrophoretischen Abscheidungen resultierenden Grünkörper erfolgte an Luftatmosphäre in Petrischalen mit Belüftungsnocken. Auf diese Weise wurde eine schonende und nahezu rißfreie Trocknung der ZrO<sub>2</sub> Grünkörper gewährleistet.



## **4.6 Grünkörpercharakterisierung**

### **4.6.1 Gründichten und Scherbenbildungsraten**

Da bei den elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern eine symmetrische Scheibenform vorlag, konnten die Gründichten und Scherbenbildungsraten geometrisch bestimmt werden. Hierzu erfolgte mit Hilfe einer Meßuhr und eines Meßschiebers die Aufnahme der Grünkörperdicken und -durchmessern, wobei immer aus jeweils drei Meßwerten der Mittelwert gebildet wurde. Durch anschließendes Auswiegen der Grünkörper konnten die Scherbenbildungsraten [ $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$ ] und die Gründichten [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] berechnet werden.

### **4.6.2 Porengrößen und Porengrößenverteilungen**

Die Charakterisierung der Porengrößen und der Porengrößenverteilungen der Grünkörper erfolgten mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption mit einer BET der Firma Mircomeritics (siehe Kapitel 4.1.1.5). Die zu vermessenden  $\text{ZrO}_2$  Grünkörper wurden vor der Messung ca. 12 Stunden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Vakuumtrockenschrank und ca. 6 Stunden direkt in den Meßröhrchen (40 ml Volumen) ausgeheizt. Das für die Messung eingesetzte Probengewicht lag bei ca. 0,5 g.

### **4.6.3 Grüngefüge**

Zur Untersuchung der Grüngefüge wurde ein hochauflösendesraster-elektronenmikroskop der Firma JEOL mit der Produktspezifikation JSM 640 genutzt. Die zu begutachtenden Grünkörper wurden bevor sie mit einer Goldschicht besputtert wurden ca. 12 Stunden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

## **4.7 Sinterverhalten**

Zunächst erfolgte zur Untersuchung des Ausbrennverhaltens der Trioxadecansäure aus den elektrophoretisch abgeschiedenen  $\text{ZrO}_2$  Grünkörpern die Aufnahme einer

DTA/TG (siehe Kapitel 4.1.1.7). Hierzu wurden Bruchstücke mit jeweils etwa 100 mg eingewogen und mit 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Aus den erhaltenen Peaks der exothermen Verbrennung konnte eine Ausbrenntemperatur ermittelt werden.

Für die dilatometrischen Untersuchungen stand ein Dilatometer (L75/42) der Fa. LINSEIS zur Verfügung. Dieses wurde nach Einbau der aus den Elektrophorese-Grüнкörpern präparierten quaderförmigen Proben (5 mm x 2 mm x 2 mm) zunächst mit 1 K/min bis 600 °C (Kalzinierung) und dann mit 5 K/min bis 1400 °C unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Das Auswertungsprogramm des Dilatometers erlaubte eine sofortige Umrechnung der aufgenommenen Längenänderung in die relative Längenänderung und die Sinterrate.

Zur weiteren Untersuchung des Sinterverhaltens wurden elektrophoretisch abge-schiedene Proben in elektrisch beheizten Öfen der Fa. THERMAL TECHNOLOGY mit einer Aufheizrate von 5 K/min bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten unter Luftatmosphäre gesintert. Vor der eigentlichen Sinterung erfolgte ein Kalzinierungsschritt mit einer Aufheizrate von 1 K/min bis 600 °C. Eine Zusammenfassung der untersuchten Sinter Temperaturen und -zeiten geben Tabelle 31 und Tabelle 32 (siehe Kapitel 7.4) wieder.

## **4.8 Charakterisierung der Sinterkörper**

### **4.8.1 Sinterdichten**

Die Bestimmung der Sinterdichten erfolgte über die Auftriebsmethode nach Archimedes. Hierbei wurden die Proben nachdem sie zuvor bei 100 °C 12 h in einem Trockenschrank getrocknet wurden mit deionisiertem Wasser in einem Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur und 10 mbar 30 min infiltriert. Die Massen der Proben uninfiltriert und infiltriert wurden an Luft mit einer Mikrowaage bestimmt. Durch erneutes Wiegen in deionisiertem Wasser der infiltrierten Proben konnten die Dichtewerte der Proben berechnet werden (siehe Gleichung 26).

$$\rho = \frac{m_{tr} \cdot \rho_W}{(m_{in} - m_{Auf}) - (m_{in} - m_{tr})} \quad (\text{Gl. 26})$$

$m_{tr}$  : Masse der getrockneten Probe

$m_{in}$  : Masse der infiltrierten Probe

$m_{Auf}$ : Masse der Probe im Wasser

$\rho_W$  : Dichte von Wasser (0,9982 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C)

#### **4.8.2 Sintergefüge**

Zur weiteren Charakterisierung der Sinterkörper wurden die Sintergefüge mittels hochauflösender Raster Elektronenmikroskopie (siehe Kapitel 4.6.3) begutachtet. Hierzu erfolgte die Beurteilung der Bruchflächen der Sinterkörper nachdem zuvor die Proben mit Gold besputtert wurden.

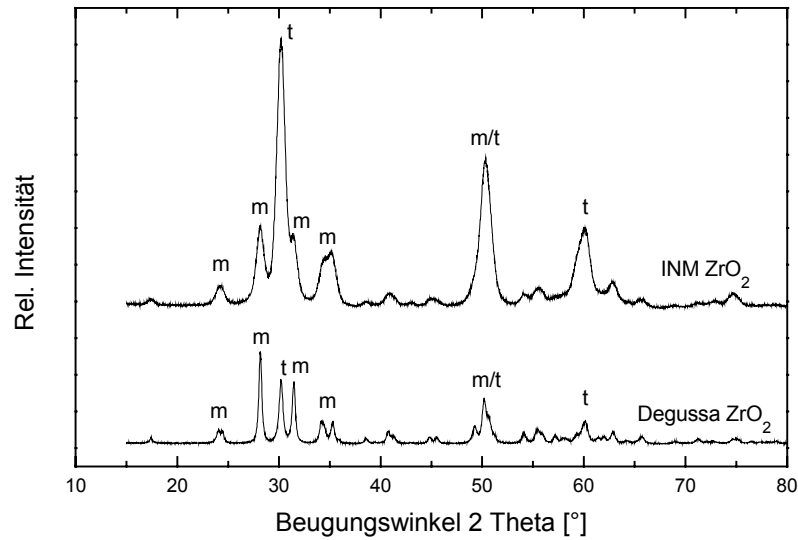
## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Pulvercharakterisierung

Im folgenden werden die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung der verwendeten  $ZrO_2$  Pulver (Degussa  $ZrO_2$ ; INM  $ZrO_2$ ) im Ausgangszustand vorgestellt und diskutiert. Die entscheidenden Faktoren, die für eine naßchemische Verarbeitung und eine anschließende thermische Verdichtung der Pulver die Grundlage darstellen, sind neben dem Phasenbestand, die Pulvermorphologie sowie die oberflächenchemischen Eigenschaften.

#### 5.1.1 Phasenanalyse

Die in Bild 15 dargestellten Röntgenspektren wurden durch Untersuchungen der  $ZrO_2$  Pulver im Ausgangszustand in einem Beugungswinkelbereich ( $2\theta$ ) zwischen 15 und 80 Grad erhalten. Beide Pulver weisen neben der bis Raumtemperatur existenten monoklinen Phase, deren Hauptreflexe bei Beugungswinkeln bei 28 und 32 Grad liegen, einen gewissen Anteil an tetragonaler Phase auf. Die intensitätsreichen Reflexe der tetragonalen Phase befinden sich bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von 30, 50 und 60 Grad. Wie aus Arbeiten von Heuer et al [14] hervorgeht, wird die Phasenumwandlungstemperatur tetragonal zu monoklin bei  $ZrO_2$  sehr stark von der Korngröße beeinflusst. So kann ab einem Korngrößenbereich unterhalb 2  $\mu m$  eine Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu tieferen Temperaturen hin beobachtet werden. Ab einer kritischen Korngröße, die bei ca. 0,3  $\mu m$  liegt, bleibt nach Gupta et al [18] ein metastabiler Restanteil an tetragonaler Phase erhalten. Die Koexistenz der monoklinen und der tetragonalen Phase bei den vermessenen Ausgangspulvern ist somit nach den Arbeiten von Gupta auf die geringen Partikelgrößen der  $ZrO_2$  Pulver zurückzuführen, die auf den tetragonalen Phasenanteil eine stabilisierende Wirkung ausüben. Die wichtigsten Reflexe sowohl der monoklinen, wie auch der tetragonalen Phase des  $ZrO_2$  sind in Tabelle 6 aus der JCPDS-Kartei zusammengefaßt.



**Bild 15: Röntgendiffraktometeraufnahme der eingesetzten  $ZrO_2$  Pulver im Ausgangszustand.**

**Tabelle 6: Intensitätsreiche Reflexe der monoklinen und tetragonalen Phase des  $ZrO_2$  nach der JCPDS-Kartei (Siemens Diffrac AT).**

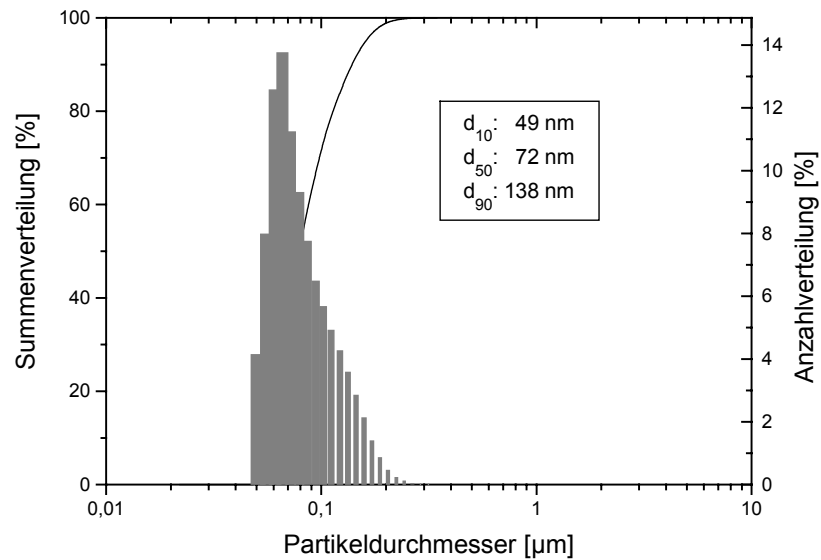
tetragonales $ZrO_2$			monoklines $ZrO_2$ (Baddeleyite)		
2 $\theta$	Intensität	h k l	2 $\theta$	Intensität	h k l
30,17	100	1 1 1	24,05	14	1 1 0
34,47	18	0 0 2	28,18	100	1 1 1
35,31	25	2 0 0	31,47	68	1 1 1
49,78	65	2 0 2	34,16	21	2 0 0
50,37	35	2 2 0	50,12	22	0 2 2
59,72	45	3 1 1			

Zur näheren Verifizierung des Einflusses der Partikelgrößen auf den Phasenbestand wurde mit den aufgenommenen Röntgenspektren neben einer Strukturverfeinerung nach der Rietveld Methode zur quantitativen Phasenanalyse, eine Bestimmung der Kristallitgröße über die Linienbreiten durchgeführt. Hierbei ergab die quantitative Phasenanalyse Phasenanteile monoklin zu tetragonal von 70% zu 30% für das Degussa  $ZrO_2$  bzw. von 60% zu 40% für das INM  $ZrO_2$ . Die nach der Debye-Scherrer

Gleichung (siehe Kapitel 4.1.1.3) ermittelten mittleren Kristallitgrößen lagen bei ca. 10 nm (INM ZrO<sub>2</sub>) bzw. bei ca. 40 nm (Degussa ZrO<sub>2</sub>). Setzt man die Primärpartikelgrößen, wie bei den Arbeiten von [18], in Korrelation mit den erhaltenen Ergebnissen des Phasenbestandes, dann zeigt sich, daß das Pulver mit der geringeren Primärpartikelgröße ein um 10% höheren metastabilen tetragonalen Phasenanteil aufweist. Somit kann bei den einzusetzenden ZrO<sub>2</sub> Pulvern ebenfalls ein Einfluß der Partikelgröße auf den Phasenbestand bei Raumtemperatur festgestellt werden.

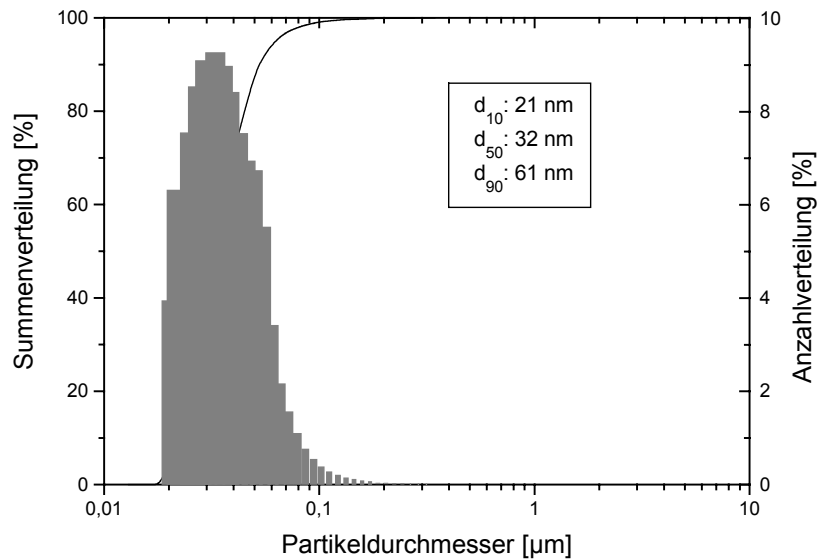
### **5.1.2 Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung**

Bei der kolloidalen Verarbeitung spielt die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver eine entscheidende Rolle. Insbesondere Fragen nach dem Agglomerationszustand, der primär Partikelgröße und der Pulvermorphologie sind hierbei von großer Bedeutung. Um Aufschluß über den Agglomerationszustand der Ausgangspulver zu bekommen, wurden Untersuchungen der Partikelgrößenverteilungen in wäßrigen Suspensionen mittels dynamischer Laserlichtstreuung mit Hilfe eines Ultrafine Particle Analysers (UPA) durchgeführt. Darüber hinaus sollten durch transmissions elektronen mikroskopische Aufnahmen der einzusetzenden Ausgangspulver, neben Erkenntnisse über die Kornmorphologie und die Aggregatbildung der Pulver, die Primärpartikelgrößen der ZrO<sub>2</sub> Pulver bestimmt werden. Erste Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung des kommerziellen ZrO<sub>2</sub> Pulvers im Ausgangszustand sind in Bild 16 wiedergegeben.



**Bild 16: Partikelgrößenverteilung des in Wasser bei pH 3 dispergierten, 5 min mit Ultraschall behandelten Degussa ZrO<sub>2</sub> Ausgangspulver. Gemessen an einer 0,05 Gew.-%igen Suspension über dynamische Laserlichtstreuung (UPA).**

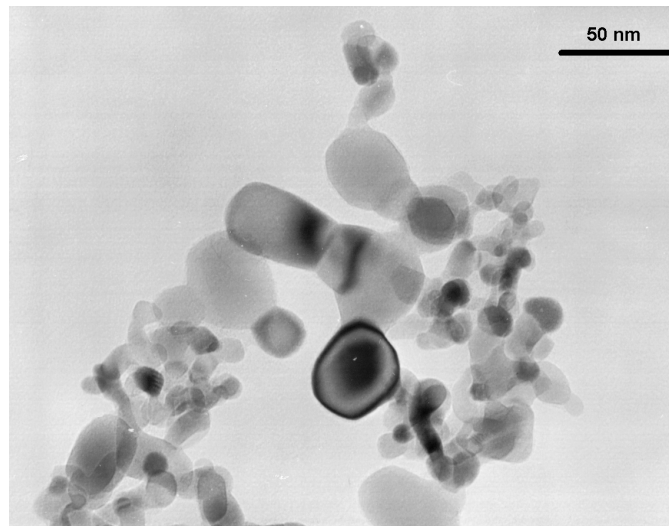
Das ZrO<sub>2</sub> Pulver der Fa. Degussa im Ausgangszustand weist eine Anzahlverteilung auf, die sich von 49 nm ( $d_{10}$ -Wert) bis zu 138 nm ( $d_{90}$ -Wert) erstreckt, wobei der Hauptpeak der Verteilung etwa bei 70 nm liegt. Die Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung des INM ZrO<sub>2</sub> Pulvers im Ausgangszustand ergeben eine etwas breitere Verteilung, die im Bereich zwischen ca. 20 nm und 120 nm liegt. Hierbei kann ein  $d_{10}$ -Wert von 21 nm und ein  $d_{90}$ -Wert von 61 nm beobachtet werden, wie Bild 17 zeigt.



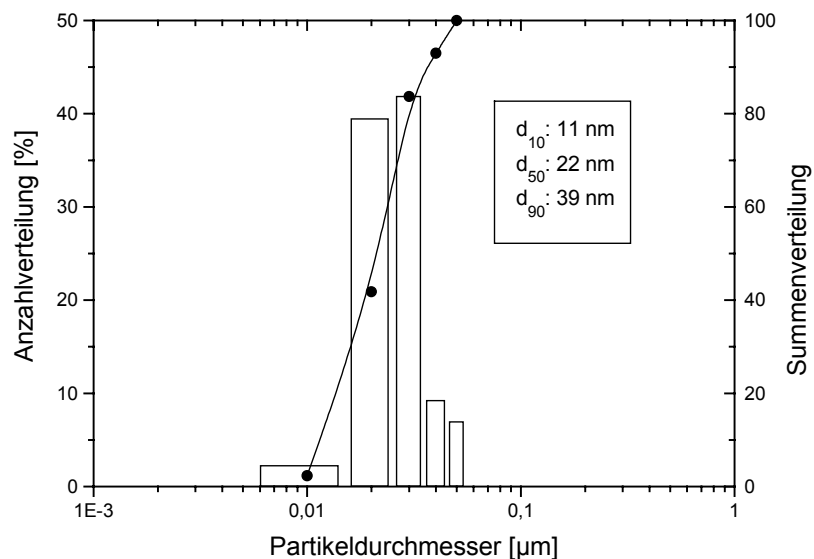
**Bild 17: Partikelgrößenverteilung des in Wasser bei pH 4 dispergierten, 5 min mit Ultraschall behandelten INM ZrO<sub>2</sub> Ausgangspulvers. Gemessen an einer 0,05 Gew.-%igen Suspension über dynamische Laserlichtstreuung (UPA).**

Um weitere Aussagen über Morphologie, Primärpartikelgröße und Agglomerationszustand treffen zu können erfolgten Begutachtungen von in Wasser dispergierten, eingetrockneten Suspensionen der Ausgangspulver am TEM (Transmissions Elektronen Mikroskop). Für die Aufnahmen wurde eine Hellfeldanordnung gewählt. Bei dieser Methode wird mit dem durchgehenden Elektronenstrahl ein vergrößertes Bild erzeugt, was die Pulverpartikel als dunklen Kontrast in der Abbildung erscheinen läßt. Repräsentative Aufnahmen der einzusetzenden Ausgangspulver sind in Bild 18 und Bild 20 dargestellt. Darüber hinaus wurden die TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Primärpartikelgrößen herangezogen. Aus den ausgemessenen Pulverpartikeln konnte eine Anzahl- sowie eine Summenverteilung ermittelt werden, wie aus Bild 19 und Bild 21 ersichtlich ist.





**Bild 18: TEM Aufnahme des Degussa  $ZrO_2$  Pulvers im Ausgangszustand**

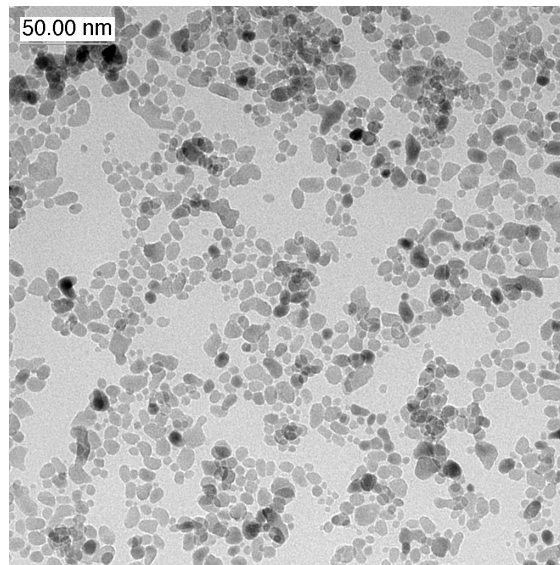


**Bild 19: Anzahl- und Summenverteilung des Degussa  $ZrO_2$  Pulvers ermittelt aus der TEM Aufnahme**

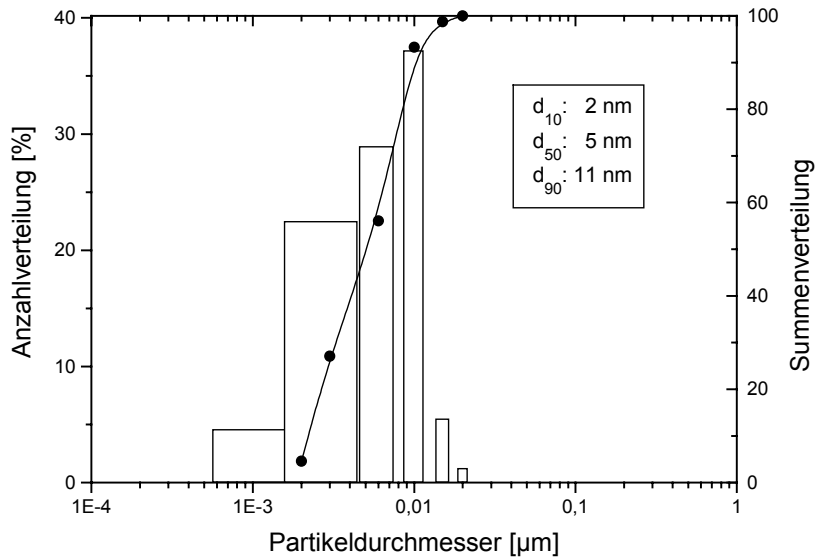
In Bild 18 ist zu erkennen, daß das Degussa Pulver neben Partikeln im Bereich von ca. 20 nm bis 30 nm, auch größere Partikel im Bereich von 50 nm aufweist, die stark miteinander verbunden sind und Agglomerate in der Größenordnung von ca. 100 nm bilden. Die an den nahezu sphärischen Pulverpartikeln erkennbare starke Aggregation ist auf die hohen Prozeßtemperaturen bei der Pulversynthese zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1.3.1), welche ein Zusammensintern der feinen Pulverpartikel verursachen. Durch diese Aggregatbildung wird eine vollständige Redispergierbarkeit des

Pulvers auf seine Primärpartikelgröße nicht möglich sein. Die ermittelte Primärpartikelgröße des Degussa Pulvers liegt zwischen 20 (d<sub>50</sub>-Wert) und 40 nm (d<sub>90</sub>-Wert) wie die in Bild 19 dargestellte aus der TEM-Aufnahme erhaltene Anzahlverteilung zeigt.

Das am INM hergestellte nanoskalige ZrO<sub>2</sub> Pulver zeichnet sich durch wesentlich kleinere Partikelgrößen aus, die im Bereich zwischen 5 nm und 10 nm liegen (siehe Bild 20). Die sphärischen bis ovalen Partikel sind ebenfalls zu großen Agglomeraten im Bereich von 50 nm bis 100 nm miteinander verbunden. Eine Aggregatbildung mit ausgeprägten Sinterhälsen zwischen den einzelnen Partikeln kann hier nicht beobachtet werden. Dieser Umstand liegt in dem bei dem INM ZrO<sub>2</sub> nach der Pulversynthese durchgeführten hydrothermalen Kristallisationsprozeß (230 °C; 50 bar) begründet, der ein Zusammenwachsen der Pulverpartikel verhindert und damit die Grundlage für eine vollständige Redispergierbarkeit schafft. Die aus der TEM Aufnahme ermittelte Primärpartikelgröße liegt im Bereich zwischen 5 (d<sub>50</sub>-Wert) und 10 nm (d<sub>90</sub>-Wert), wie Bild 21 zu entnehmen ist.



**Bild 20: TEM-Aufnahme des INM ZrO<sub>2</sub> Pulver im Ausgangszustand**



**Bild 21: Anzahl- und Summenverteilung des INM  $\text{ZrO}_2$  Pulvers ermittelt aus der TEM Aufnahme**

Die aus den TEM Aufnahmen erhaltenen Primärpartikelgrößen korrelieren sehr gut mit den aus der Halbwertsbreite der Röntgendiagramme ermittelten Partikelgrößen, die bei dem  $\text{ZrO}_2$  der Fa. Degussa bei ca. 40 nm und bei dem INM  $\text{ZrO}_2$  bei ca. 10 nm lagen (siehe Kapitel 5.1.1). Vergleicht man diese Ergebnisse mit den mit Hilfe der dynamischen Laserlichtstreuung erhaltenen Partikelgrößenverteilungen in Wasser (siehe Bild 16 und Bild 17), dann kann bei beiden Pulvern eine starke Agglomeration im Ausgangszustand festgestellt werden. Diese hohen Agglomerationsgrade, insbesondere bei dem INM  $\text{ZrO}_2$ , sind auf die starken Van-der-Waals Wechselwirkungen bedingt durch die kleinen Partikelgrößen zurückzuführen.

### 5.1.3 Spezifische Oberfläche und Dichte

Eine weitere entscheidende Rolle bei der Verarbeitung kommt den Oberflächen der Ausgangspulver zu, da diese die Wechselwirkungen zwischen Pulveroberfläche, organischen Additiven und Lösungsmittel bestimmen. Für die Herstellung eines agglomeratfreien kolloidalen Systems ist somit die Beschaffenheit und die Größe der Oberflächen der einzusetzenden Pulver ein wichtiger Faktor. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Ausgangspulver erfolgte in der vorliegenden Arbeit

über das in Kapitel 4.1.1.5 beschriebene BET-Verfahren. Die mit dieser Methode ermittelten spezifischen Oberflächen lagen bei ca.  $42 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  für das  $\text{ZrO}_2$  Pulver der Fa. Degussa und bei  $110 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  für das INM  $\text{ZrO}_2$  Pulver.

Aufgrund der aus der röntgenographischen Phasenanalyse hervorgehenden Koexistenz der monoklinen und der tetragonalen Phase der  $\text{ZrO}_2$  Ausgangspulver waren die Dichten der Pulver, insbesondere für eine spätere Spezifizierung der erreichbaren Grünkörperdichten, von weiterem Interesse. Die Bestimmung der Dichten der einzusetzenden  $\text{ZrO}_2$  Pulver erfolgte mit Hilfe eines Pyknometers (siehe Kapitel 4.1.1.6). Die erhaltenen Dichten der vermessenen Pulver lagen bei  $5,8 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$  für das Degussa  $\text{ZrO}_2$  und bei  $5,42 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$  für das am INM hergestellte  $\text{ZrO}_2$ . In Tabelle 7 ist eine Zusammenfassung der in Kapitel 5.1.1, 5.1.2 und 5.1.3 erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen der festkörperphysikalischen Eigenschaften wiedergegeben.

**Tabelle 7: Zusammenfassung der festkörperphysikalischen Eigenschaften**

Eigenschaften	Degussa $\text{ZrO}_2$	INM $\text{ZrO}_2$
Phasenbestandteile monoklin/tetragonal [%]	70 / 30 $\pm$ 5%	60 / 40 $\pm$ 5%
mittlere Korngrößen nach Röntgendiff. [nm]	40	10
Mittlere Korngrößen nach UPA $d_{50}$ [nm]	138	61
Mittlere Korngrößen nach TEM [nm]	20-40	5-10
BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	42 $\pm$ 0,2	110 $\pm$ 0,2
Spez. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	5,8 $\pm$ 0,01	5,42 $\pm$ 0,01

### 5.1.4 Reinheit der Ausgangspulver

Im weiteren war die Reinheit der verwendeten  $\text{ZrO}_2$  Pulver von Interesse. Hierzu wurden für das Degussa Pulver die Ergebnisse von dem chemischen Datenblatt des Pulvers herangezogen. Für das INM  $\text{ZrO}_2$  erfolgte eine analoge chemische Analyse, die sowohl am INM, als auch am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt wurde. Die festgestellten oxidischen Verunreinigungen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

**Tabelle 8: Oxidische Verunreinigungen der einzusetzenden  $\text{ZrO}_2$  Pulver**

Verunreinigungen	Degussa $\text{ZrO}_2$	INM $\text{ZrO}_2$ <sup>3</sup>
$\text{SiO}_2$	< 0,02%	0,15%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	< 0,5%	0,72%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 0,1%	0,17%
$\text{TiO}_2$	< 0,02%	0,4%
$\text{HfO}_2$	< 2%	1,86%
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-
$\text{Y}_2\text{O}_3$	-	-
$\text{ZrO}_2$	> 97%	97,6%

Beide Pulver weisen einen relativ hohen  $\text{HfO}_2$ -Gehalt im Bereich von 2% auf, der nach [12] ungefähr dem Gehalt der natürlichen Form des Baddeleyit entspricht. Da das Mineral durch seine weite Verbreitung und durch seinen geringen Preis als Grundlage für Zirkonium-Chemikalien eingesetzt wird, ist der hohe  $\text{HfO}_2$ -Gehalt auf Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsstoffe ( $\text{ZrOCl}_2$ ;  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ ), die zur Pulversynthese eingesetzt wurden, zurückzuführen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit des  $\text{HfO}_2$  in seiner Struktur und seinen Eigenschaften mit dem  $\text{ZrO}_2$  ist die Beeinflussung jedoch nur geringfügig. Im Gegensatz zu dem  $\text{ZrO}_2$  der Fa. Degussa weist das INM  $\text{ZrO}_2$  relativ hohe Gehalte an  $\text{SiO}_2$  (0,15% zu < 0,02%) und  $\text{TiO}_2$  (0,4% zu < 0,02%)

<sup>3</sup> Analyse wurde am MPI für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt

auf. Zur Klärung dieser beobachteten Diskrepanz wurde das zur Synthese für das INM  $ZrO_2$  eingesetzte  $Zr(O^iPr)$  auf diese Substanzen hin näher analytisch am INM untersucht. Hierbei ergaben sich Gehalte von 0,002% für  $SiO_2$  und 0,008% für  $TiO_2$ , womit eine Kontamination durch Verunreinigungen des eingesetzten Eduktes auszuschließen ist. Da auch eine Kontamination des Pulvers während des Syntheseprozesses unwahrscheinlich ist, ist keine eindeutige Zuordnung der gefundenen hohen  $TiO_2$  und  $SiO_2$  Gehalte des INM  $ZrO_2$  möglich. Nachteilig könnte sich hierbei der hohe  $SiO_2$  Gehalt auf die mechanischen Eigenschaften des  $ZrO_2$  auswirken, aufgrund der Bildung einer Glasphase während des Sinterprozesses.

Die gefundenen geringen Gehalte an  $Fe_2O_3$  von  $< 0,1\%$  bzw.  $0,17\%$  sind aufgrund des stark abrasiven Charakters des  $ZrO_2$  durch Kontamination der mit Stahl ausgekleideten Gerätschaften, die während des Syntheseprozesses eingesetzt werden, erklärbar. Die ermittelten Gesamtreinheiten von  $> 97\%$  (Degussa  $ZrO_2$ ) und  $97,6\%$  (INM  $ZrO_2$ ) liegen bei beiden Pulvern in der gleichen Größenordnung. Damit sind die erzielten Reinheiten der einzusetzenden  $ZrO_2$  Pulver unabhängig von dem jeweiligen Syntheseverfahren.

### 5.1.5 Oberflächenchemie der Ausgangspulver

Wie aus dem Stand der Technik hervorgeht muß in alkoholischen Suspensionen die Einstellung des für die Partikelwanderung im elektrischen Feld erforderlichen Zeta-Potentials durch Adsorption von ionischen Oberflächenmodifikatoren an den Pulveroberflächen erfolgen. Diese Adsorption läuft über Säure/Base Reaktionen und/oder Wasserstoffbrücken ab. Folglich ist die Charakterisierung der direkt an der Pulveroberfläche befindlichen funktionellen Gruppen der Schlüssel für eine erfolgreiche, gezielte Oberflächenmodifizierung der einzusetzenden Pulver bei der Entwicklung und Herstellung von abscheidbaren Suspensionen.

Aus diesem Grund war zunächst die Frage, ob die einzusetzenden Ausgangspulver bedingt durch die Syntheseprozesse mit Reaktionsrückständen kontaminiert waren, von großem Interesse. Die unterschiedlichen Synthesemethoden der Pulver ließen vermuten, daß sich sowohl bei der Hochtemperaturhydrolyse nach dem Aerosil-

Verfahren<sup>®</sup> von Degussa (siehe Kapitel 2.1.3.1), als auch bei der kontrollierten Wachstumsreaktion des INM's (Kapitel 2.1.3.2) noch Reaktionsrückstände in Form von HCl (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. Carbonatsalzen (INM ZrO<sub>2</sub>) auf den Pulveroberflächen befinden. Da im Durchschnitt jedes Zirkoniumatom an der Oberfläche eine Hydroxidgruppe trägt [156] und eine Wechselwirkung zwischen Pulveroberfläche und Oberflächenmodifikator über diese erfolgt [157], können die vorhandenen Reaktionsrückstände die Wechselwirkungen stark beeinflussen. Das hätte zur Folge, daß eine gezielte Oberflächenmodifizierung im Hinblick auf die Herstellung von kolloidalen Suspensionen nicht möglich wäre. Vor diesem Hintergrund war es notwendig in einem ersten Schritt, die oberflächenchemischen Eigenschaften der Ausgangspulver zu untersuchen und gegebenenfalls die Ausgangspulver für eine erfolgreiche Weiterverarbeitung aufzubereiten.

Hierzu erfolgten zunächst pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessungen an den einzusetzenden Ausgangspulvern. Die pH-Werte, die durch dispergieren von 5 Gew.-% Pulver in deionisiertem Wasser erhalten wurden, lagen bei pH 3 (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. pH 4 (INM ZrO<sub>2</sub>) bei einer Leitfähigkeit von ca. 450 µS/cm bei beiden dispergierten Pulvern.

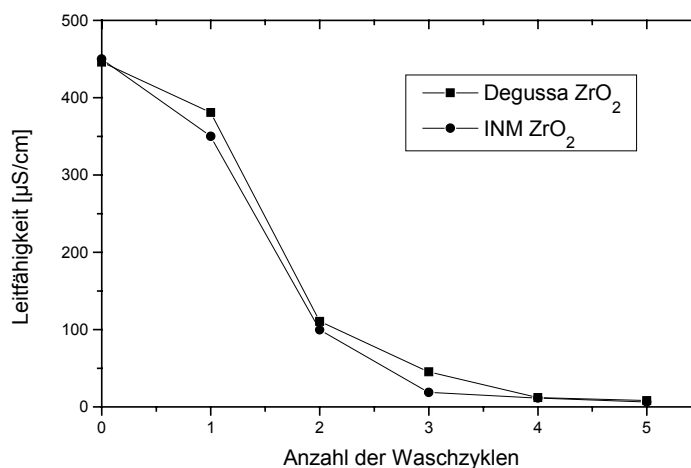
Die Analysen der Chloridgehalte der ZrO<sub>2</sub> Pulver erfolgten mittels einer ionenselektiven Einmeßstabmeßkette für Chlorid (siehe Kapitel 4.1.2.4). Der ermittelte Chloridgehalte des Degussa Ausgangspulvers betrug hierbei 0,5 Gew.-%. Der Chloridgehalt des INM Pulvers lag hingegen bei 0,02 Gew.-%.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der ZrO<sub>2</sub> Pulver im Ausgangszustand wurden nach der in Kapitel 4.1.2.5 beschriebenen Methode der Trägergas-Heißextraktion durchgeführt. Hierbei konnten für das Degussa Pulver ein Kohlenstoffgehalt von 0,015 Gew.-% ± 0,1% und für das INM Pulver ein Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew.-% ± 0,1% ermittelt werden.

Die ermittelten niedrigen pH-Werte und hohen Leitfähigkeiten der Ausgangspulver in Wasser deuten auf eine bereits statt gefundene Wechselwirkung der Pulveroberflächen mit Fremdionen hin. Die erhaltenen hohen Chloridgehalte bei dem Degussa Pulver bzw. die hohen Kohlenstoffgehalte bei dem INM Pulver bestätigen die Ver-

mutung der herstellungsbedingten Kontamination der Pulver. Für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung, die auf beide Pulver angewendet werden kann, sind jedoch neben identischen Oberflächenverhältnissen, reaktive funktionelle Hydroxidgruppen zur Anbindung Grundvoraussetzung. Aus diesem Grund wurden im folgenden die einzusetzenden Ausgangspulver zunächst einem Waschprozeß unterzogen, um gleiche Randbedingungen für eine mögliche Anbindung der Oberflächenmodifizierung zu schaffen.

Für den Waschprozeß wurden 5 Gew.-%ige, wäßrige Suspensionen hergestellt, die durch Einstellen der isoelektrischen Punkte (Degussa  $\text{ZrO}_2$   $\text{pH}_{\text{iso}}$ : 8,5; INM  $\text{ZrO}_2$   $\text{pH}_{\text{iso}}$ : 7,5) sedimentiert wurden. Das erhaltene Sediment wurde mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen (siehe Kapitel 4.2.1). Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen der gewaschenen Pulver in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschzyklen erfolgte eine Verifizierung des durchgeführten Waschprozesses. Die erhaltenen gewaschenen Pulver wurden nach dem Waschprozeß mittels Chlorid- und Kohlenstoffanalyse untersucht. Die Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit der verschiedenen Waschzyklen sind in Bild 22 dargestellt.



**Bild 22: Leitfähigkeiten der  $\text{ZrO}_2$  Pulver in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschzyklen.**

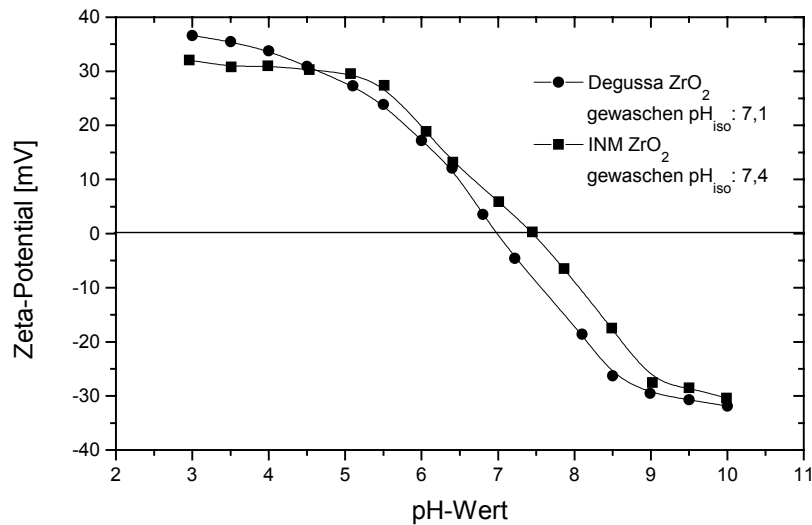
Wie Bild 22 zeigt weisen beide eingesetzten  $\text{ZrO}_2$  Pulver im Ausgangszustand hohe Anfangsleitfähigkeiten von ca.  $450 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf, bedingt durch die Fremdionenbelastung der Pulveroberflächen. Bereits nach zwei Waschzyklen tritt ein starker Abfall der Leitfähigkeiten auf  $110 \mu\text{S}/\text{cm}$  (Degussa Pulver) bzw.  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  (INM Pulver)



---

auf. Bei Fortsetzung des Waschvorganges ist ein weiterer Abfall der Leitfähigkeiten zu beobachten bis schließlich nach dem fünften Waschzyklus Leitfähigkeiten von 8,3 für das Degussa  $\text{ZrO}_2$  bzw. 6,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  für das INM  $\text{ZrO}_2$  erreicht werden. Diese Leitfähigkeiten entsprechen etwa der Leitfähigkeit des eingesetzten deionisierten Waschwassers, das bei ca.  $5 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 2 \mu\text{S}/\text{cm}$  liegt. Ein weiterer Waschzyklus würde daher keine nennenswerte weitere Reduzierung der Leitfähigkeiten der Pulver erzielen. Die anschließend mit den gewaschenen  $\text{ZrO}_2$  Pulvern durchgeführten Chlorid- und Kohlenstoffanalysen ergaben eine Reduzierung der Chlorid- bzw. Kohlenstoffgehalte um den Faktor 10.

Mit Hilfe von Zeta-Potentialmessungen der gewaschenen Pulver sollte im folgenden abgeklärt werden, in wie weit die Reaktivität der Hydroxidgruppen auf den Pulveroberflächen durch den Waschprozeß beeinflusst werden konnte und ob annähernd gleiche Oberflächenverhältnisse im Hinblick auf eine übertragbare Oberflächenmodifizierung eingestellt werden konnten. Hierzu wurde mit 0,1 molarer HCl bei wäßrigen 0,5 Gew.-%igen Suspensionen ein Anfangs-pH-Wert von 3 eingestellt und der Verlauf des Zeta-Potentials während der Titration mit 0,1 molarer NaOH bis zu einem pH-Wert von 10 mittels eines Zeta-Sizers (siehe Kapitel 4.1.2.1.1) verfolgt. Die erhaltenen Zeta-Potential-Kurven sind in Bild 23 wiedergegeben.

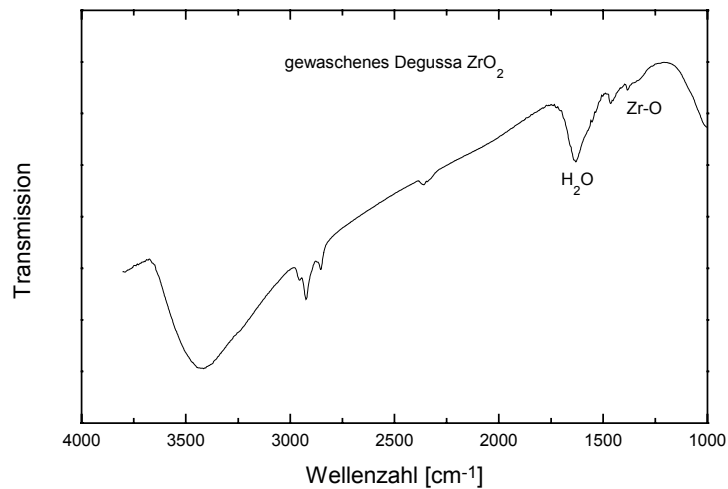


**Bild 23: Zeta-Potentialkurven von 0,5 Gew.-%igen n ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Wasser. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 0,1 molarer HCl auf 3 eingestellt bevor mit 0,1 molarer NaOH bis zu einem pH-Wert von 10 titriert wurde.**

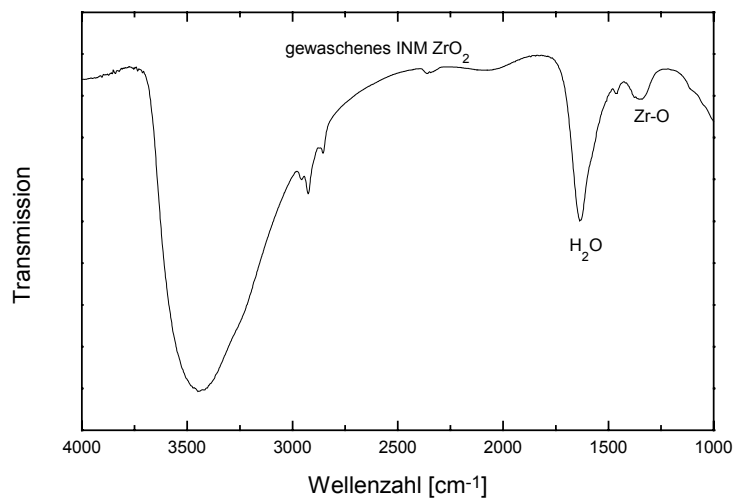
Wie aus Bild 23 hervorgeht, sind die aufgenommenen Zeta-Potentialkurven beider gewaschener Pulver nahezu identisch. Sie zeigen mit steigendem pH-Wert eine kontinuierliche Abnahme des Zeta-Potentials von +35 mV bzw. +30 mV bis auf -30 mV, was auf identische Oberflächenverhältnisse der vermessenen Pulver schließen läßt. Die ermittelten isoelektrischen Punkte der Pulver im pH-Bereich von 7 sind ein Indiz dafür, daß sich durch den Waschprozeß nur noch OH-Gruppen auf den Pulveroberflächen befinden, die durch eine Säure-/Basereaktion zunächst mit den zugegebenen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen und dann mit den OH<sup>-</sup>-Ionen in Wechselwirkung treten. Dabei wird der amphotere Charakter des ZrO<sub>2</sub> deutlich. Die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung ist damit für beide einzusetzenden Pulvern gegeben.

Gegenstand weiterer Untersuchungen war zunächst eine nähere Verifizierung der Oberflächenverhältnisse der gewaschenen Pulver bevor die Dispergierbarkeit der Pulver mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren überprüft werden sollte. Als oberflächensensitives Verfahren wurde hierzu die DRIFT Spektroskopie eingesetzt. Die gewaschenen Ausgangspulver wurden, wie in Abschnitt 4.2.1 beschreiben, vor

den Messungen 24 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und zu einem 2 Gew.-%igen KBr-Pressling verarbeitet. Danach erfolgte eine Vermessung der erhaltenen Proben in Transmission, wobei die Anzahl der Scans auf 1000 bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> gesetzt wurde. Zur Interpretation der erhaltenen DRIFT Spektren wurden Daten von FTIR-Transmissionsuntersuchungen herangezogen. In Bild 24 und Bild 25 sind die aufgenommenen Spektren der gewaschenen ZrO<sub>2</sub> Pulver dargestellt.



**Bild 24: DRIFT-Spektrum des gewaschenen Degussa ZrO<sub>2</sub> Pulvers**

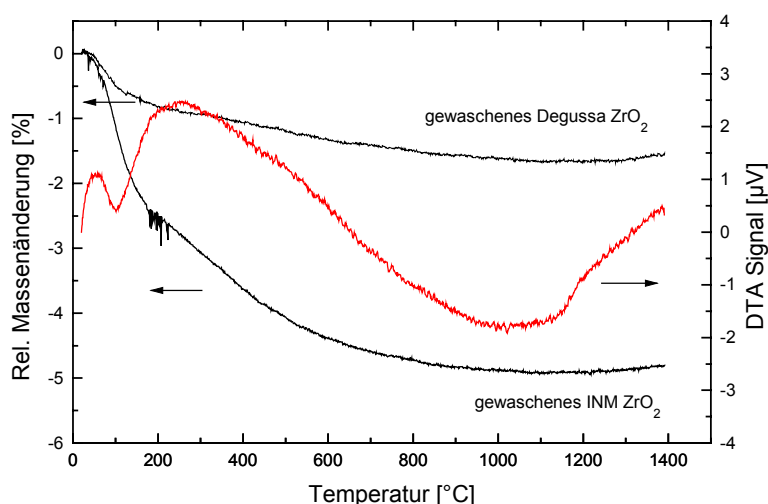


**Bild 25: DRIFT-Spektrum des gewaschenen INM ZrO<sub>2</sub> Pulvers**

Die aufgenommenen DRIFT Spektren der gewaschenen  $\text{ZrO}_2$  Pulver zeigen adsorbierte Wassermoleküle, deren symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung zwischen  $3200$  und  $3550\text{ cm}^{-1}$  liegen. Weiterhin können neben den H-O-H Deformationsschwingungen adsorbierter Wassermoleküle im Frequenzbereich zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  bei beiden Spektren mehr oder weniger stark ausgeprägte Schultern im Bereich zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, die den Zr-O Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Die relativ breiten Banden der OH-Valenzschwingungen um  $3400\text{ cm}^{-1}$  bei beiden Spektren deuten auf OH-Gruppen hin, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Wechselwirkung stehen. Die vorliegenden OH-Gruppen sind damit nach [158] auf der Partikeloberfläche mit aus der Atmosphäre physisorbierten Wassermolekülen hydratisiert. Es bildet sich eine Schicht von physisorbiertem Wasser um die Partikel aus.

Zur quantitativen Bestimmung der Wassergehalte der einzusetzenden  $\text{ZrO}_2$  Pulver wurden thermoanalytische Untersuchungen (DTA/TG der Fa. BÄHR THERMOANALYSEN GmbH) kombiniert mit Untersuchungen des Wassergehaltens in einem Multiphasen-Kohlenstoffanalysator (Fa. LECO INSTRUMENTE GmbH) mittels IR-Adsorption (siehe Bild 26 in Verbindung mit Tabelle 9).



**Bild 26: TG/DTA Messungen der Ausgangspulver mit 5 K/min bis 1400 °C unter Luftatmosphäre. Repräsentative DTA-Kurve am Beispiel des INM  $\text{ZrO}_2$  Pulvers.**

**Tabelle 9: Ermittelte Wasserwerte mit dem Multiphasen-Kohlenstoffanalysator**

Temperaturbereich [°C]	Degussa ZrO <sub>2</sub> Wassergehalt [Gew.-%]	INM ZrO <sub>2</sub> Was- sergehalt [Gew.-%]
80-200	0,85	2,58
200-955	0,78	2,38

Die mit Hilfe des Multiphasen-Kohlenstoffanalysators ermittelten Wasserwerte korrelieren sehr gut mit den thermogravimetrisch bestimmten Gewichtsverlusten, die damit eindeutig dem Wassergehalt der Pulver zuzuordnen sind. Beide TG-Kurven weisen im Temperaturbereich zwischen 0 und 200 °C einen starken Gewichtsverlust von ca. 0,8 Gew.-% bzw. ca. 2,5 Gew.-% auf. Die aus den Messungen des Kohlenstoffanalysators erhaltenen Wasserwerte liegen hierbei in der gleichen Größenordnung (0,85 Gew.-% (Degussa ZrO<sub>2</sub>); 2,58 Gew.-% (INM ZrO<sub>2</sub>)). Die repräsentative DTA-Messung des INM Pulvers zeigt einen ausgeprägten endothermen Peak bei ca. 100 °C (siehe Bild 26). Ausgehend von diesem Peak findet ab 100 °C eine Desorption von physisorbiertem und kapillarkondensiertem Wasser statt. Im Bereich zwischen 150 und 200 °C treten nach Young [159] bereits Kondensationsvorgänge von OH-Gruppen auf. Die Desorption des physisorbierten Wassers und die Kondensation der OH-Gruppen laufen damit nebeneinander ab, so daß keine scharfe Trennung der jeweiligen Temperaturbereiche möglich ist, wie auch aus Versuchen von Noll et. al [153] hervorgeht. Die erhaltenen weiteren Wassergehalte von ca. 0,8% bzw. von ca. 2,4% im Bereich zwischen 200 und 955 °C bzw. 1100 °C, die zu einem Gesamtwassergehalt von ca. 1,6% (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 4,9% (INM ZrO<sub>2</sub>) führen und durch einen sehr breiten DTA-Peak gekennzeichnet sind, sind der Desorption des chemisch gebundenen Wassers und der weiteren Kondensation von OH-Gruppen zuzuordnen. Ein Abgehen von physisorbiertes Wasser, das nach [160] durch doppelte Wasserstoffbrücken zu zwei OH-Gruppen an der Pulveroberfläche gebunden ist, ist jedoch noch bis über 300 °C möglich. Die durchgeführten Messungen korrelieren mit den IR-Untersuchungen und zeigen, daß sich die ZrO<sub>2</sub> Pulver stark im Gesamtwassergehalt (1,6% Degussa ZrO<sub>2</sub>; 4,9% INM ZrO<sub>2</sub>) unterscheiden, was auf die unterschiedlichen Kristallisationsgrade der eingesetzten Ausgangspulver zurückzuführen ist.

Für die Unterscheidung des ermittelten Wassergehaltes der  $ZrO_2$  Pulver in gebundenes Wasser und OH-Gruppen wurde im folgenden eine Bestimmung der OH-Konzentration in Anlehnung an das Verfahren von Noll et al [153] durchgeführt. Das Verfahren basiert auf der Grundlage der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydroxylgruppen und adsorptiv gebundenem Wasser mit dem KARL-FISCHER-REAGENZ (siehe Kapitel 4.1.2.7). Aus der Differenz des Gesamtwassergehaltes (Glühverlust bei 1100 °C) und des nach KARL-FISCHER bestimmten freien Wassers kann die quantitative OH-Konzentration bestimmt werden. Hierbei erfolgten neben thermogravimetrischen Untersuchungen der zu untersuchenden Pulver (Degussa  $ZrO_2$ ; INM  $ZrO_2$ ) bei 1100 °C und einer Haltezeit von 1 h, Wasseranalysen mittels volumetrischer KARL-FISCHER-TITRATION. Die Pulverproben wurden zuvor bei 100 °C 24 h im Trockenschrank getrocknet und bis zu den Analysen in einem Exikkator unter Silicagel aufbewahrt. Die erhaltenen Ergebnisse sowohl der thermogravimetrischen, als auch der Wasseranalysen nach KARL-FISCHER sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

**Tabelle 10: Glühverluste und Wassergehalte der bei 100 °C 24 h getrockneten  $ZrO_2$  Pulver.**

	Degussa $ZrO_2$	INM $ZrO_2$
[%] $H_2O$ gesamt bei 1100 °C	$1,51 \pm 0,1$	$4,86 \pm 0,1$
[%] $H_2O$ nach KARL-FISCHER	$0,81 \pm 0,1$	$2,21 \pm 0,1$
[%] OH	$0,7 \pm 0,1$	$2,65 \pm 0,1$

Für das Degussa  $ZrO_2$  konnte mit dieser Methode ein Differenzwassergehalt von  $0,7\% \pm 0,1\%$  und für das INM Pulver ein Differenzwassergehalt von  $2,65\% \pm 0,1\%$  ermittelt werden, der dem OH-Gehalt zuzuordnen ist. Unter Berücksichtigung, daß ein Mol Wasser zwei Molen OH-Gruppen äquivalent ist, konnte aus der Differenz an Gesamtwasser und KARL-FISCHER-Wasser der OH-Gruppengehalt der  $ZrO_2$  Pulver zu  $19,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Degussa  $ZrO_2$ ) und zu  $28,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (INM  $ZrO_2$ ) berechnet werden. Diese Werte stimmen sowohl mit Untersuchungen von Nawrocki et al [161] ( $20,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) an monoklinem  $ZrO_2$ , als auch mit Ergebnissen von Holmes et al

[162] ( $22,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), Randon et al [163] ( $23,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) und Kita et al [164] ( $21,95 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) überein. Dies zeigt, daß die Oberflächen der einzusetzenden Pulver hoch hydroxiliert sind, was im Hinblick auf eine Oberflächenmodifizierung für eine kolloidale Weiterverarbeitung der Pulver gute Voraussetzungen bietet. Der gefundene Unterschied in den OH-Gruppendichten des Degussa  $\text{ZrO}_2$  ( $22,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) und des INM  $\text{ZrO}_2$  ( $28,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) kann ebenfalls mit den unterschiedlichen Syntheseverfahren der Pulver (siehe Kapitel 2.1.3.1 und 2.1.3.2) erklärt werden. Während bei dem Degussa Pulver durch die Hochtemperaturhydrolyse bereits eine Kondensation an OH-Gruppen eingesetzt hat, ist der Kondensationsgrad der OH-Gruppen des in einem Autoklaven bei ca.  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  und mehreren bar Druck kristallisierten INM  $\text{ZrO}_2$  geringer.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der Pulvercharakterisierung gefolgert werden, daß beide kristallinen  $\text{ZrO}_2$  Pulver im Ausgangszustand stark agglomeriert vorliegen. Die Primärpartikelgrößen liegen bei  $20 - 40 \text{ nm}$  (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. bei  $5 - 10 \text{ nm}$  (INM  $\text{ZrO}_2$ ), wie die aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Anzahl- und Summenverteilungen sowie die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Ausgangspulver zeigten. Darüber hinaus ergaben die TEM-Untersuchungen eine ausgeprägte Aggregation der Pulverpartikel des  $\text{ZrO}_2$  der Fa. Degussa.

Untersuchungen der oberflächenchemischen Eigenschaften zeigten, daß die Pulver im Ausgangszustand bereits eine Belegung der Oberflächen mit herstellungsbedingten Fremdionen aufwiesen. Durch einen Waschprozeß gelang es die Fremdionen zu beseitigen und gleiche Oberflächenbeschaffenheiten bei den einzusetzenden  $\text{ZrO}_2$  Pulvern einzustellen. Eine quantitative Bestimmung der OH-Gruppenkonzentration ergab für das Degussa Pulver eine OH-Gruppendichte von ca.  $22,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  und für das INM  $\text{ZrO}_2$  eine OH-Gruppendichte von ca.  $28,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Die oberflächenchemischen Eigenschaften der gewaschenen n- $\text{ZrO}_2$  Pulver, die Grundlage für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung sind, sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

**Tabelle 11: Oberflächenchemische Eigenschaften der gewaschenen n-ZrO<sub>2</sub> Pulver**

Oberflächenchemische Eigenschaften	Degussa ZrO <sub>2</sub>	INM ZrO <sub>2</sub>
Cl <sup>-</sup> -gehalt	0,05%	0,02%
C-Gehalt	0,02% ± 0,1%	0,08% ± 0,1%
OH-Gruppendichte	22,1 μmol/m <sup>2</sup>	28,3 μmol/m <sup>2</sup>
Gesamtwassergehalt	1,6% ± 0,1%	4,9% ± 0,1%
Isoelektrischer Punkt	pH 7,1	pH 7,5

## 5.2 Suspensionsentwicklung und Entwicklung eines Dispergiervfahrens

Nach der Charakterisierung der gewaschenen Ausgangspulver sollte für die Entwicklung von Abscheidesuspensionen aus n-ZrO<sub>2</sub> in einem nächsten Schritt festgestellt werden, ob die ZrO<sub>2</sub> Pulver auf ihre Primärpartikel dispergiert werden können und ob die resultierenden Suspensionen den Anforderungen der elektrophoretischen Formgebung genügen. Hierbei sollten die Suspensionen, wie aus dem erarbeiteten Stand der Technik hervorgeht, über eine ausreichende Stabilität, eine möglichst niedrige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt und einem möglichst hohen Zeta-Potential verfügen. Zur Vermeidung von störenden Elektrolyseprozessen während den elektrophoretischen Abscheidungen sollten die Dispergierversuche in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden.

### 5.2.1 Dispergierversuche mit Degussa ZrO<sub>2</sub> Pulver

Die Basis für eine erfolgreiche Entwicklung eines Schlickersystems ist der Einsatz von Komponenten, die in größeren Mengen mit bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften verfügbar sind, um systematische reproduzierbare Untersuchungen zu gewährleisten. Für grundlegende Dispergierversuche wurde aus diesem Grund als Modellsubstanz das ZrO<sub>2</sub> der Fa. Degussa in gewaschener Form (siehe Kapitel 5.1.5) verwendet, bei dem größere Pulvermengen der gleichen Pulvercharge



---

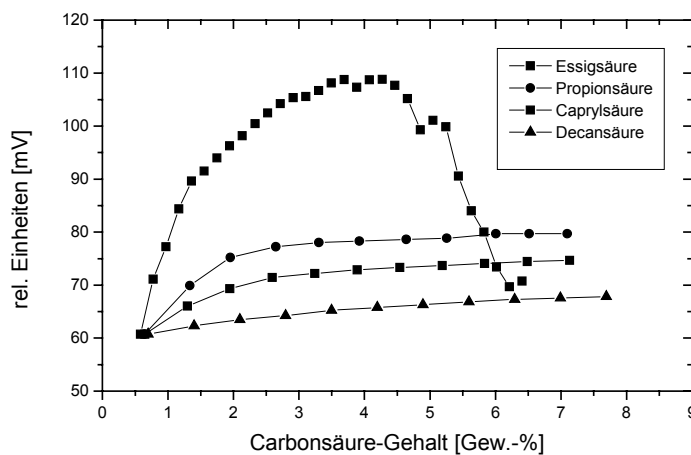
zur Verfügung standen. Als Lösungsmittel für die durchzuführenden Versuche wurde, wie bereits im Stand der Technik in Kapitel 2.4 erarbeitet, Ethanol eingesetzt.

Eine entscheidende Rolle für die erfolgreiche Dispergierung des  $\text{ZrO}_2$  Pulvers spielt die Auswahl geeigneter Oberflächenmodifikatoren. Hierzu wurde der in Kapitel 5.1.5 aufgenommene Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes des gewaschenen Degussa  $\text{ZrO}_2$  Pulvers herangezogen. Dieser Verlauf (siehe Bild 23) zeigt, daß sowohl mit einer Säure als auch mit einer Base ein hohes Zeta-Potential auf der Pulveroberfläche erzielt werden kann. Somit kommt zur Stabilisierung des Degussa Pulvers als Oberflächenmodifikator sowohl eine Säure als auch eine Base in Betracht. Hierbei sind vorallem organische Säuren und Basen, die aufgrund ihrer Struktur einen zusätzlichen sterischen Stabilisierungseffekt ermöglichen, interessant, weil die Ladungsausbildung aufgrund mangelnder Dissoziation der Säuren bzw. Basen in Ethanol nicht so stark ausgeprägt ist wie in wäßrigen Lösungsmitteln. Da bereits mit Carbonsäuren als Oberflächenmodifikator erfolgreich nanoskalige Pulver am INM dispergiert werden konnten [35], wurden für erste Dispergierversuche mit dem Degussa  $\text{ZrO}_2$  Carbonsäuren mit unterschiedlichen Molekulargewichten (siehe Kapitel 4.3.1) auf ihre Eignung als Oberflächenmodifikator untersucht.

Vor diesem Hintergrund wurden Strömungspotential-Messungen mit einem Partikel-ladungsdetektor vom Typ PCD 02 (Fa. MÜTEK) von ethanolischen Suspensionen mit unterschiedlichen Carbonsäuregehalten durchgeführt. Hierzu wurden 1 Gew.%ige Suspensionen mit jeweils 65  $\mu\text{l}$  einer 1 Gew.%igen ethanolischen Carbonsäure-Lösungen bis zu einem Gehalt von etwa 7 Gew.-% (bezogen auf den Feststoff) titriert und dabei der Verlauf des Strömungspotentials verfolgt. Die dabei eingesetzten Carbonsäuren sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die resultierenden Kurvenverläufe sind in Bild 27 wiedergegeben.

**Tabelle 12: Zur Strömungspotentialmessungen eingesetzte Carbonsäuren**

Oberflächenmodifikatoren	Molekulargewichte	Summenformel
Essigsäure	60 g/mol	CH <sub>3</sub> COOH
Propionsäure	88 g/mol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH
Caprylsäure	116 g/mol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH
Decansäure	172 g/mol	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH



**Bild 27: Störungspotential von 1 Gew.-%igen ethanolischen ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Abhängigkeit von verschiedenen Carbonsäuren und Carbonsäure-Gehalten. Es erfolgte eine Titration mit 1 Gew.-%igen ethanolischen Carbonsäure-Lösungen bis zu einem Gehalt von ca. 7 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil.**

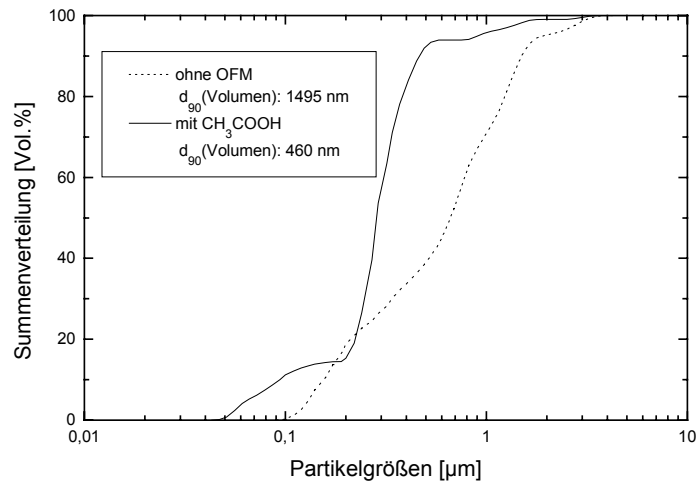
Wie Bild 27 zu entnehmen ist, zeigt die Störungspotentialkurve der ethanolischen ZrO<sub>2</sub> Suspension, die mit Essigsäure titriert wurde, eine stetige Zunahme des positiven Störungspotentials bis auf einen Wert von 110 mV. Nach Durchschreiten eines Maximums bei einem Essigsäure-Gehalt von ca. 4 Gew.-% kann ein Abfall bis auf ca. 70 mV beobachtet werden. Geht man davon aus, daß die Dissoziation von Ethanol vernachlässigbar gering ist und die Essigsäure die einzige Elektrolytart ist, die sich in dem System befindet, dann kann der Ladungsmechanismus nur auf der Adsorption von Protonen der Essigsäure basieren. Der beobachtete Abfall des Störungspotentials bei weiterer Zugabe von Essigsäure ist auf die Erhöhung der Ionenstärke

---

in dem System zurückzuführen. Das gefundene Maximum bei 110 mV und 4 Gew.-% Essigsäure entspricht damit dem maximalen Betrag an Oberflächenladung, der mit Essigsäure als Oberflächenmodifikator erreicht werden kann.

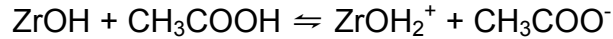
Die ebenfalls in Bild 27 dargestellten Strömungspotentialverläufe der  $ZrO_2$  Suspensionen, die mit Propionsäure, Caprylsäure und Decansäure titriert wurden, zeigen mit abnehmender Säurestärke abnehmende maximale Werte von 74 mV (Propionsäure) über 70 mV (Caprylsäure) bis auf 66 mV (Decansäure). Darüber hinaus ist eine abnehmende Steigung der Verläufe zu beobachten, bis schließlich bei der Decansäure als Oberflächenmodifikator ein fast horizontaler Verlauf auftritt. Das deutet auf eine Säureabhängigkeit des Mechanismus hin, der für die Erzeugung von Oberflächenladungen auf den in Ethanol dispergierten  $ZrO_2$  Partikeln verantwortlich ist und korreliert mit Untersuchungen von Wang und Widegren [143, 144], die in Ethanol dispergierten Partikeln eine pH-Abhängigkeit des Dispergierzustandes fanden. Der abnehmende Oberflächenmodifikatorcharakter der eingesetzten Carbonsäuren wird noch durch die mit zunehmendem Molekulargewicht auftretende Hydrophilie verstärkt. Im Hinblick auf die für die elektrophoretische Formgebung gestellten Anforderungen an die Suspensionen kann aus den Strömungspotential-Messungen geschlossen werden, daß sich von den ausgewählten Substanzen nur die Essigsäure als Oberflächenmodifikator zur Dispergierung eignet.

Für weitere Voruntersuchungen wurden daher 20 Gew.-%ige Suspensionen mit gewaschenem  $ZrO_2$  Pulver der Fa. Degussa in Ethanol unter Rühren hergestellt. Als Oberflächenmodifikator wurden 4 Gew.-% Essigsäure bezogen auf das  $ZrO_2$  eingesetzt. Zur Deagglomeration erfolgte anschließend eine 10 Minuten andauernde Ultraschallbehandlung. Für die Beurteilung des Einflusses der Essigsäure auf den Agglomerationsgrad der  $ZrO_2$  Partikel wurden vergleichende Suspensionen ohne Oberflächenmodifikator in Ethanol auf die gleiche Weise hergestellt. Die erhaltenen Suspensionen wurden mittels eines Ultrafine Particle Analyzer (UPA) der Fa. Grimm durch Laseradsorption im Bezug auf ihre Partikelgrößenverteilungen charakterisiert (siehe Bild 28).



**Bild 28: Partikelgrößenverteilungen von ethanolischen Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen ohne Oberflächenmodifikator (pH 6,5) und mit 4 Gew.-% Essigsäure als Oberflächenmodifikator (pH 3,8) 10 min mit Ultraschall dispergiert.**

Bild 28 zeigt die repräsentativen Partikelgrößenverteilungen des in Ethanol dispergierten  $ZrO_2$  Pulvers ohne Oberflächenmodifikator und mit Essigsäure als Oberflächenmodifikator. Die mittlere Partikelgrößen des Volumenanteils werden hiernach von einem  $d_{90}$ -Wert von 1495 nm auf einen  $d_{90}$ -Wert von 460 nm durch den Einsatz von Essigsäure als Oberflächenmodifikator reduziert. Weiterhin ist Bild 28 zu entnehmen, daß durch die Dispergierung mit Essigsäure zwar eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu feineren Anteilen hin auftritt, jedoch ca. 50% der Partikel immer noch stark agglomeriert vorliegen ( $d_{50}$ (Volumen) : 286 nm). Dies belegen auch Viskositätsmessungen der 20 Gew.-%igen Suspensionen, die ein stark strukturviskoses Fließverhalten (Abnahme von 61 mPa s auf 9,5 mPa s) bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$  zeigten. Die beobachtete Abnahme des pH-Wertes der hergestellten Suspensionen von pH 6,5 auf pH 3,8 durch Zugabe von Essigsäure als Oberflächenmodifikator unterstreicht die aus den Strömungspotentialmessungen hervorgehende Säureabhängigkeit der Oberflächenladung auf den in Ethanol dispergierten  $ZrO_2$  Partikeln. Der auftretende Ladungsmechanismus der Partikeloberflächen könnte nach Arbeiten von Wang et al [143], die entsprechend das Dispergierverhalten von  $Al_2O_3$  Partikeln in Ethanol mit Essigsäure als Oberflächenmodifikator untersuchten, folgender sein:



Die Reaktion beschreibt nach [143] die Adsorption von Protonen als potentialbestimmende Ionen auf den Pulveroberflächen.

Aus den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung und der Viskositätsmessung geht hervor, daß die mit der Essigsäure erreichte elektrostatische Abstoßung jedoch noch nicht ausreicht, um die  $\text{ZrO}_2$  Partikel vollständig zu deagglomerieren. Ursache hierfür ist demzufolge ein noch zu geringer Betrag an Oberflächenladungen, um eine vollständige Deagglomeration durch elektrostatische Abstoßung zu erreichen.

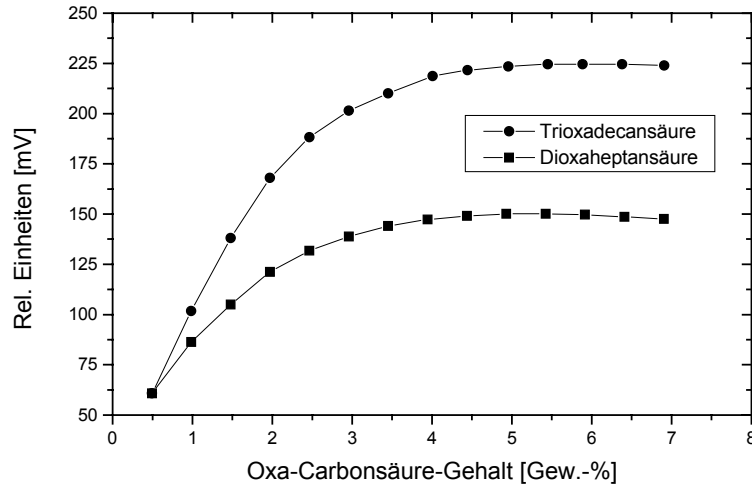
Für die weitere Entwicklung von agglomeratfreien n- $\text{ZrO}_2$  Suspensionen bedeutet dies, daß eine weitere Erhöhung der elektrostatischen Abstoßungskräfte erreicht werden muß. Zu diesem Zweck wurden Oxa-Carbonsäuren, die zusätzliche Oxa-Gruppen in der aliphatischen Kette besitzen, als Oberflächenmodifikatoren für weitere Vorversuche eingesetzt. Neben einem saureren Charakter als Essigsäure weisen die Oxa-Carbonsäuren auch bei Kettenlängen im Bereich zwischen acht und zehn C-Atomen keine hydrophoben Eigenschaften auf und bieten durch eine eventuelle Adsorption über die Ethergruppen die Möglichkeit mehrere Anknüpfungspunkte. Die als Oberflächenmodifikatoren verwendeten organischen Säuren sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

**Tabelle 13: Als Oberflächenmodifikator eingesetzte organische Säuren.**

Oberflächenmodifikatoren	Molekulargewichte	Summenformel
Dioxaheptansäure	148 g/mol	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Trioxadecansäure	178 g/mol	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{COOH}$

Es erfolgten analoge Voruntersuchungen des Stömungspotentials an 1 Gew.-%igen  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen in Abhängigkeit der verwendeten Oberflächenmodifikatoren und Oberflächenmodifikator-Gehalte wie bei den zuvor eingesetzten Carbonsäuren. Hierzu wurden 17 ml der alkoholischen Suspensionen, die wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, hergestellt wurden, während der Aufnahme des Strömungspotentials mit

1 Gew.-%igen alkoholischen Dioxaheptansäure- bzw. Trioxadecansäure-Lösungen titriert. Die ermittelten Strömungspotentialkurven sind in Bild 29 dargestellt.

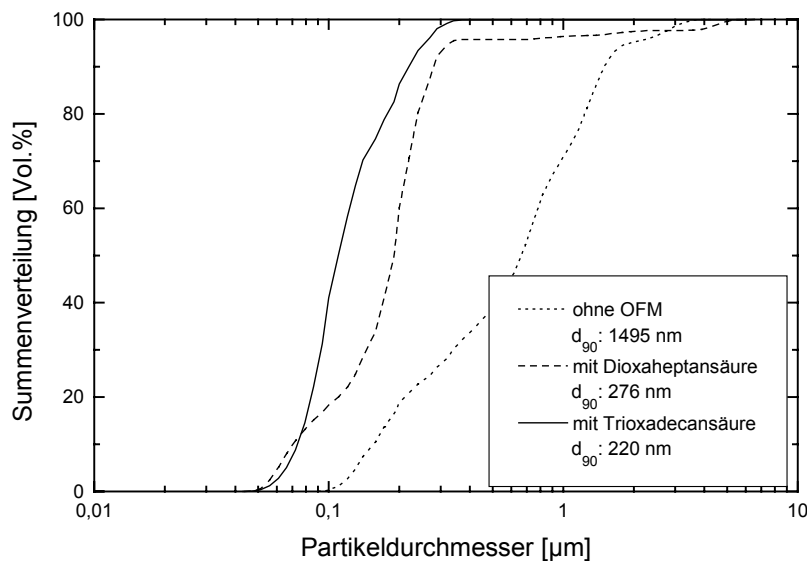


**Bild 29: Stömungspotential von 1 Gew.-%igen ethanolischen  $ZrO_2$  Suspensionen in Abhängigkeit von verschiedenen Oxa-Carbonsäuren und Oxa-Carbonsäure-Gehalten. Es erfolgte eine Titration mit 1 Gew.-%igen ethanolischen Oxa-Carbonsäure-Lösungen bis zu einem Gehalt von ca. 7 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil.**

Beide Strömungspotentialkurven zeigen eine stetige Zunahme mit steigendem Säuregehalt bis zum Erreichen eines Plateaus, das bei beiden Systemen bei einem Säuregehalt von etwa 4 Gew.-% und 150 mV bzw. 225 mV durchschritten wird. Im Vergleich zu dem Verlauf des Strömungspotentials der  $ZrO_2$  Suspension, die mit Essigsäure titriert wurde (Bild 27), können in Bild 29 bei beiden Potentialverläufen höhere positive Strömungspotentialwerte beobachtet werden. Ursache hierfür kann neben dem saureren Charakter der Oxa-Carbonsäuren, die im Vergleich zu Essigsäure (pKs-Wert: 4,76) pKs-Werte von ca. 3 aufweisen, der Umstand sein, daß der bestimmende Mechanismus zur Erzeugung der Oberflächenladungen auch eventuell durch Adsorption der Säuren über die Ethergruppen erfolgen kann. Der ermittelte Verlauf der mit Trioxadecansäure titrierten alkoholischen Suspension weist neben der mit Dioxaheptansäure titrierten Suspension ein höheres Strömungspotential auf. Darüber hinaus tritt bei dem Strömungspotentialverlauf mit der Trioxadecansäure im

Bereich zwischen 0,5 Gew.-% und 2 Gew.-% Säuregehalt (bezogen auf das  $\text{ZrO}_2$ ) eine größere Steigung auf.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Oxa-Carbonsäuren auf das Dispergierverhalten des Degussa  $\text{ZrO}_2$  Pulvers wurden analog zu den Suspensionen mit Essigsäure als Oberflächenmodifikator 20 Gew.-%ige Suspensionen mit den aus den Strömungspotential-Messungen ermittelten optimalen Gehalten an (4 Gew.-% bezogen auf  $\text{ZrO}_2$ ) Dioxaheptansäure bzw. Trioxadecansäure mit Ethanol als Lösungsmittel hergestellt. Die Suspensionen wurden ebenfalls 10 Minuten mit Ultraschall dispergiert. Zur Beurteilung des Dispergierzustandes erfolgte eine Charakterisierung der erhaltenen Suspensionen im Hinblick auf die Partikelgrößenverteilungen und das Fließverhalten. Die mittels Laseradsorption ermittelten Partikelgrößenverteilungen gibt Bild 30 wieder.



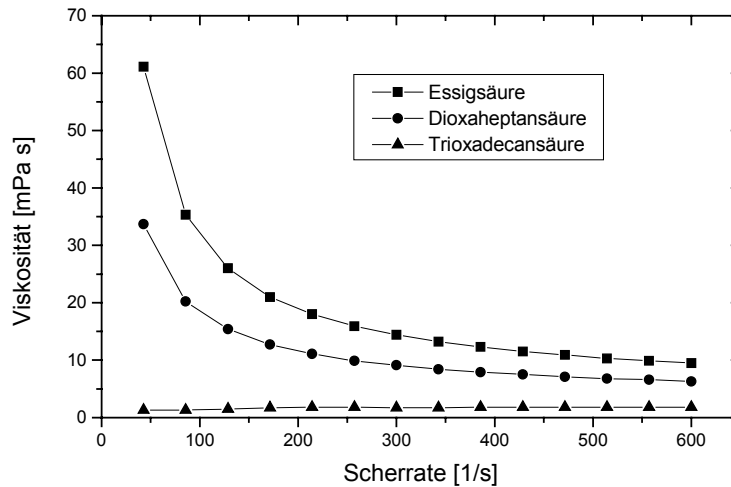
**Bild 30: Partikelgrößenverteilungen von ethanolischen Degussa  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen ohne Oberflächenmodifikator (pH 6,5) mit Dioxaheptansäure (pH 2,9) und mit Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator (pH 2,8). Der Oberflächenmodifikator-Gehalt betrug 4 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt.**

Wie Bild 30 zu entnehmen ist, tritt gegenüber den im Ausgangszustand dispergierten  $\text{ZrO}_2$  Partikeln eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilungen von einem  $d_{90}$ -Wert von 1495 nm auf einen  $d_{90}$ -Wert von 276 nm mit Dioxaheptansäure bzw. eine Ver-

---

schiebung auf einen  $d_{90}$ -Wert von 220 nm mit Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator auf. Neben der leicht bimodalen Verteilung der mit Dioxaheptansäure oberflächenmodifizierten dispergierten Partikel, weist die Suspension dennoch einen wesentlich höheren Deagglomerationsgrad als die mit Essigsäure stabilisierte alkoholische Suspension mit einem  $d_{90}$ -Wert von 460 nm (siehe Bild 28) auf. Dieser Sachverhalt liegt in den unterschiedlichen Oberflächenpotentialen (150 mV und 110 mV) begründet, die entweder auf die unterschiedlichen Säurenstärken oder auf eine eventuelle Adsorption der Dioxaheptansäure über die Ethergruppen zurückzuführen ist. Die Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator weist das höchste Strömungspotential von ca. 225 mV auf, was in der besten Partikelgrößenverteilung mit einem  $d_{90}$ -Wert von 220 nm resultiert. Die Strömungspotentialverläufe sowie die gemessenen Partikelgrößenverteilungen korrelieren mit den in Bild 31 dargestellten Viskositätsuntersuchungen der 20 Gew.-%igen Suspensionen. Mit zunehmendem Strömungspotential (von 110 mV über 150 mV bis auf 225 mV) tritt eine Abnahme der Viskositäten von 9,5 mPa s über 6,2 mPa s bis auf 1,8 mPa s bei einer maximalen Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$  auf. Weiterhin kann bei den Suspensionen mit Essigsäure und Dioxaheptansäure als Oberflächenmodifikatoren mit zunehmender Scherrate eine Abnahme der Viskosität beobachtet werden (Strukturviskosität). Dieser Sachverhalt deutet nach [165, 166] auf noch vorhandene Agglomerate hin. Mit zunehmender Scherrung der dispergierten Partikel erfolgt eine Ausrichtung der Agglomerate in der Suspension in Richtung der wirkenden Scherrate, was in einer Abnahme der Viskosität resultiert. Die Suspension mit Trioxadecansäure hingegen zeigt eine von der Scherrate unabhängige Viskosität. Dieses Fließverhalten wird als Newton'sches Fließverhalten bezeichnet und deutet auf eine ideale Dispergierung hin.





**Bild 31: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von 20 Gew.-%igen Suspensionen mit 4 Gew.-% Dioxaheptansäure, 4 Gew.-% Essigsäure und 4 Gew.-% Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator. Die Messung erfolgte in einem Rotationsviskosimeter bis zu einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$ .**

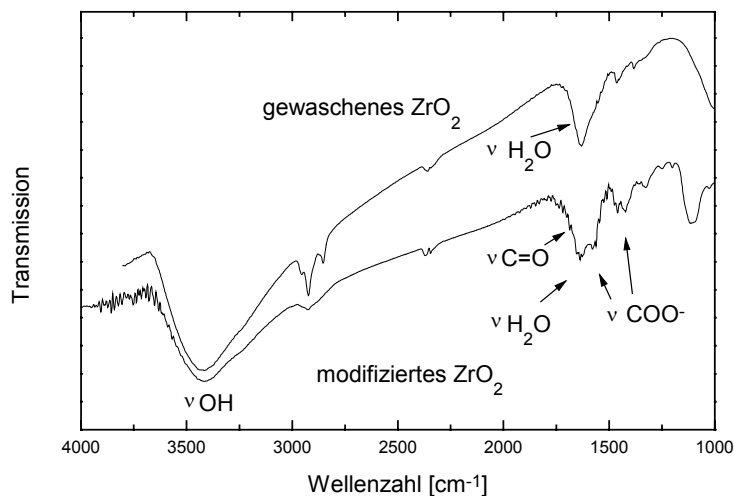
Die vorgestellten ersten Dispergierversuche mit dem nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver der Fa. Degussa haben gezeigt, daß die größte Reduzierung der herrschenden Wechselwirkungskräfte zwischen den Pulverpartikeln mit Hilfe der Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator erzielt werden konnte, wodurch eine Verarbeitung der Partikel im deagglomerierten Zustand ermöglicht wird. Grundlage dieses Ergebnisses ist die Anbindung der Trioxadecansäure auf der Pulveroberfläche, die im Folgende näher untersucht werden soll.

#### 5.2.1.1 Anbindungsmechanismus der Trioxadecansäure an die Pulveroberfläche

Die Wechselwirkung der Trioxadecansäure mit der Pulveroberfläche stellt die Grundlage für eine agglomeratfreie, kolloidale Verarbeitung der nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulver dar. Darüber hinaus ist im Hinblick auf den Transfer der entwickelten Oberflächenmodifizierung auf das INM  $\text{ZrO}_2$  Pulver das Verständnis der Wirkungsweise der Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator von entscheidender Bedeutung. Vor

diesem Hintergrund werden im Folgenden die möglichen Anbindungsmechanismen, die sich aus den oberflächenchemischen Untersuchungen ergeben, diskutiert.

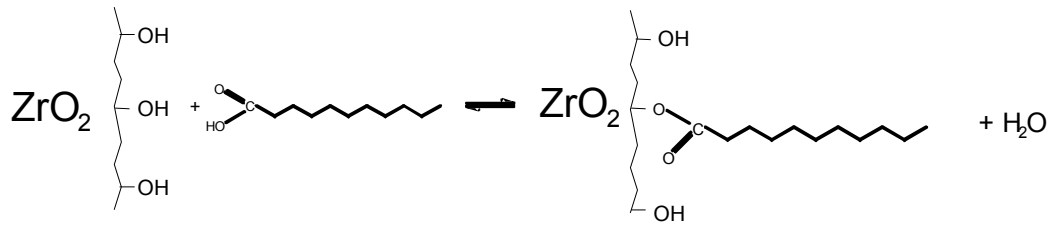
Wie bereits bei der Charakterisierung der Ausgangspulver (Kapitel 5.1.5) aufgezeigt, ist die  $\text{ZrO}_2$  Oberfläche durch das Vorhandensein von Hydroxylgruppen gekennzeichnet. Diese stellen potentielle Anknüpfungspunkte im Bezug auf eine Wechselwirkung der Trioxadecansäure mit der Pulveroberfläche dar. Im Falle der Trioxadecansäure kommt als Wechselwirkung eine Säure/Base Reaktion in Frage, bei der eine  $\text{H}^+$  Adsorption an den Hydroxylgruppen statt findet. Dies wird bedingt durch die positiven Ladungen der unterkoordinierten Oberflächenmetallatome  $\text{Zr}^{\delta+}$ , die als Lewis-Säure-Zentren wirken können. Zur näheren Untersuchung der auftretenden Oberflächenreaktionen wurden zunächst DRIFT-Messungen (IR-Spektroskopie) mit Degussa  $\text{ZrO}_2$ , das mit Trioxadecansäure oberflächenmodifiziert wurde, durchgeführt. Bild 32 zeigt dazu repräsentative Spektren.



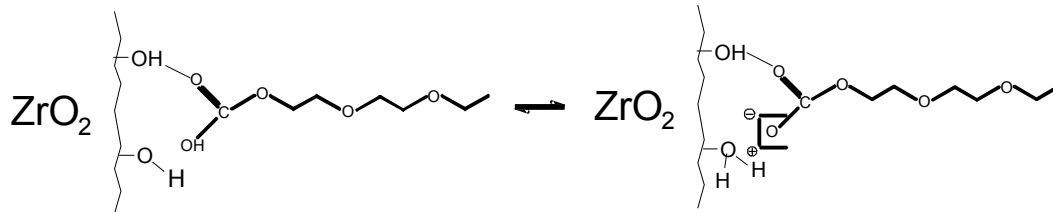
**Bild 32: DRIFT-Spektrum von mit 4 Gew.-% Trioxadecansäure oberflächenmodifiziertem und nicht oberflächenmodifiziertem Degussa  $\text{ZrO}_2$ . Für die Messung wurde das Pulver bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  12 Stunden getrocknet und ein KBr Pressling hergestellt.**

Wie Bild 32 zu entnehmen ist, weisen beide Spektren bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  die für an OH-Oberflächengruppen physisorbierten Wassermoleküle typischen Banden auf. Somit ist trotz der aus den Strömungspotentialmessungen (siehe Bild 29) hervorgehenden vollständigen Oberflächenbelegung noch physisorbiertes Wasser auf der mit

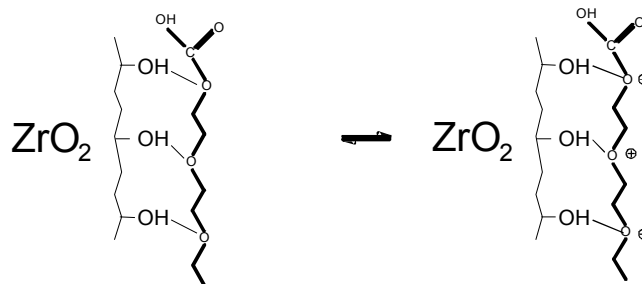
4 Gew.-% Trioxadecansäure modifizierten Pulveroberfläche vorhanden. Das bestätigt auch die bei beiden Spektren deutlich erkennbare Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Deformationsschwingung von adsorbiertem Wasser zurückzuführen ist. Die Banden bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1445\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylat-Gruppe der Trioxadecansäure. Bei der Wellenzahl von  $1700\text{ cm}^{-1}$  ist noch eine schwache Schulter erkennbar, was ein Indiz dafür ist, daß sich noch freien Säureanteile auf der Pulveroberfläche befinden. Damit ergeben sich aus den DRIFT-Messungen grundsätzlich drei verschiedene Anbindungsmöglichkeiten der Trioxadecansäure auf der  $\text{ZrO}_2$  Pulveroberfläche. Diese sind schematisch in Bild 33 dargestellt.



a) Anbindung der Carboxyl-Gruppe  
an die  $Zr^{\delta+}$  Lewis-Säure



b) Anbindung der Carboxyl-Gruppe  
an die protonierte  $Zr-OH^{2+}$  Brönsted-Base



c) Reaktion der Oxagruppen mit der Pulveroberfläche

**Bild 33: Möglichkeiten der Anbindungsart der Trioxadecansäure auf der  $ZrO_2$ -Oberfläche.**

In dem dargestellten Anbindungsmodell in Fall a) wirkt die Pulveroberfläche  $Zr^{\delta+}$  als Lewis-Säure und geht mit der Carboxylat-Gruppe der Trioxadecansäure eine Veresterung ein. Ein Indiz für diese Anbindungsmöglichkeit sind nach [167] die gefundenen Carboxylatbanden. Demnach würde eine kovalente Bindung vorliegen. Für diese Veresterungsreaktion sind nach [168] meist höhere Temperaturen oder Katalysatoren erforderlich. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die  $ZrO_2$  Oberfläche bei der Veresterung eine katalytische Wirkung ausübt. Für die Veresterung sprechen auch die über die IR-Messungen gefundenen, nicht umgesetzten OH-Gruppen, an denen

noch Wassermoleküle physisorbiert sind. Allerdings spricht die nach den Strömungspotentialmessungen gefundene positive Partikelladung gegen eine Veresterungsreaktion der Trioxadecansäure mit der Pulveroberfläche.

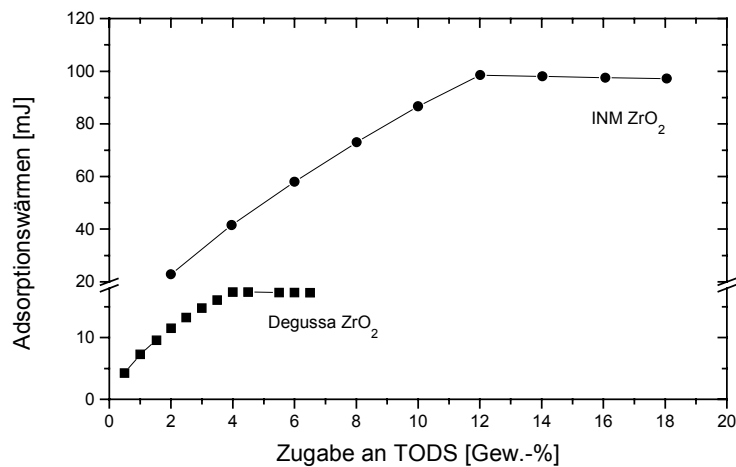
Bei der in Fall b aufgezeigte Reaktion an der Pulveroberfläche wirkt die Zr-OH Gruppe als protonierte Brönsted-Base  $\text{Zr-OH}_2^+$ . Hierbei erfolgt zunächst eine Protonierung der  $\text{ZrO}_2$  Oberfläche der sich eine Anlagerung des Säureanions der Trioxadecansäure anschließt. Diese Reaktion würde mit der ermittelten positiven Oberflächenladung korrelieren. Fall a und Fall b sind mit der qualitativen IR-Spektroskopie nicht unterscheidbar, da sich neben den detektierbaren Carboxylatsalzen immer noch Wasser oder freie Hydroxid-Gruppen auf der Pulveroberfläche befinden können.

In dem aufgezeigten Anbindungsmechanismus in Fall c findet nach Ausbildung von Wasserstoffbrücken eine Reaktion der Oxagruppen der Trioxadecansäure mit den Protonen der  $\text{ZrO}_2$  Pulveroberfläche unter Bildung von Oxoniumsalzen statt. Je nach der Zahl der mit dem Sauerstoffatom verbundenen C-haltigen Gruppen (ein-, zwei- oder drei Alkyl- oder Arylreste) unterscheidet man zwischen primäre, sekundäre oder tertiäre Oxoniumsalzen. Hierbei handelt es sich um ein sekundäres Oxoniumsalz, das präparativ nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Nachweis der Ethergruppierungen über IR-Spektroskopie konnte nicht erbracht werden, da die Adsorptionsbanden im Bereich zwischen  $1310\text{ cm}^{-1}$  bis  $820\text{ cm}^{-1}$  mit der Kontrollbande zwischen  $950$  und  $810\text{ cm}^{-1}$  liegen [169], wo bereits das  $\text{ZrO}_2$  adsorbiert. Ein Indiz für diesen Anbindungsmechanismus ist jedoch die schwache Schulter des freien Säurerestes bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus beansprucht die Trioxadecansäure in diesem Anbindungsfall einen im Vergleich zu den beiden anderen Anbindungsmöglichkeiten wesentlich größeren Platzbedarf auf der Pulveroberfläche, was die aus der IR-Messung hervorgehenden ungebundenen Hydroxidgruppen auf der Oberfläche erklären würde. Weiterhin liegt ebenfalls eine positive Oberflächenladung des  $\text{ZrO}_2$  Pulvers vor.

Demnach sind nach den IR-Messungen prinzipiell alle drei vorgestellten Anbindungsmechanismen möglich. Zieht man jedoch für die Eingrenzung die aus den Strömungspotentialmessungen (siehe Kapitel 5.2.1 Bild 29) hervorgehende positive Oberflächenladung, die bei der Oberflächenmodifizierung mit der Trioxadecansäure entsteht, mit in Betracht, so scheidet die Veresterungsreaktion (Fall a) aus. Für den

möglichen Anbindungsmechanismus kommen damit nur noch Fall b und Fall c (siehe Bild 33) in Frage.

Um eine weitere Eingrenzung der beiden in Betracht kommende Anbindungsmechanismen zu ermöglichen sollten Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Trioxadecansäure auf der  $ZrO_2$  Oberfläche in ethanolischer Lösung Aufschluß über die adsorbierte Menge und die Stärke der Adsorptionsbindung geben. Hierzu wurden Adsorptionswärmen mit Hilfe eines Mikrokalorimeters der Fa. THERMOMETRIC AB während der Titration einer 1 Gew.-%igen ethanolischen  $ZrO_2$  Suspension mit einer 0,5 Gew.-%igen bzw. 2 Gew.-%igen ethanolischen Trioxadecansäurelösung bestimmt. Diese Messungen erfolgten sowohl mit dem Degussa, als auch mit dem INM  $ZrO_2$  Pulver. Die durch Integration der einzelnen Peakflächen erhaltenen Adsorptionswärmen wurden aufsummiert und sind in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes in Bild 34 wiedergegeben.

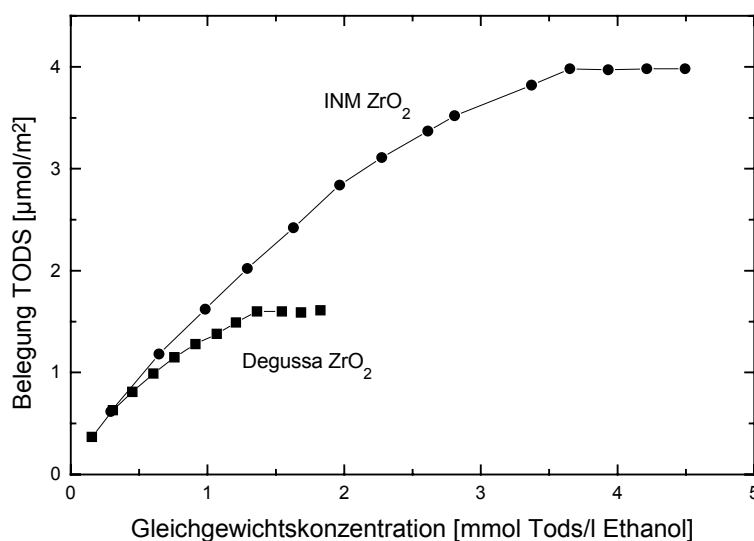


**Bild 34: Aufsummierte Adsorptionswärmen des Degussa  $ZrO_2$  bzw. INM  $ZrO_2$  Pulvers in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes in 1 Gew.-%iger ethanolischer Suspension gemessen mit dem Mikrokalorimeter der Fa. THERMOMETRIC AB bei 25 °C.**

Beide in Bild 34 in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes dargestellte aufsummierte Adsorptionswärmen weisen mit steigendem Trioxadecansäuregehalt eine stetige Zunahme der Adsorptionswärmen auf, bis ein Plateau erreicht wird. Das heißt es findet bei konstant bleibender Temperatur zunächst bei beiden Pulvern eine steti-

ge Adsorption der Trioxadecansäure auf der Pulveroberfläche statt. Ab einem Säuregehalt von ca. 4 Gew.-% und einer Adsorptionswärme von ca. 17 mJ bei dem Degussa Pulver bzw. ab einem Säuregehalt von ca. 12 Gew.-% und einer Adsorptionswärme ca. 98 mJ bei dem INM Pulver können keine Änderungen der aufgenommenen Adsorptionswärmen mehr beobachtet werden. Die Pulveroberflächen sind damit vollständig mit Trioxadecansäure belegt. Die ermittelten Sättigungsgehalte stehen in Korrelation mit den aus den Strömungspotentialmessungen erhaltenen optimalen Trioxadecansäuregehalten (siehe Kapitel 5.2.1 Bild 29 und Kapitel 5.2.2.1 Bild 45).

Um weitere Erkenntnisse im Bezug auf das Adsorptionsverhalten und die Stärke der Adsorptionsbindung für eine weitere Spezifizierung der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu bekommen, wurden die ermittelten Wärmemengen zur Untersuchung des Zusammenhanges der adsorbierten Substanzmenge und der Gleichgewichtsreaktion der Anbindung herangezogen. Hierbei erfolgte unter der Annahme, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und eine vollständige Adsorption der Trioxadecansäure im Bereich niedriger Konzentrationen stattfindet, die Bestimmung der molaren Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  [J/mol] aus den gemessenen Adsorptionswärmen. Mit Hilfe dieser molaren Adsorptionseenthalpien konnten die Belegungsdichten in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration ermittelt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 35 wiedergegeben.



**Bild 35: Adsorptionsisothermen für die Belegung der Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub> Oberflächen mit Trioxadecansäure in Ethanol als Lösungsmittel bei 25 °C.**

Zunächst steigt die auf den  $\text{ZrO}_2$  Pulveroberflächen adsorbierte Menge an Trioxadecansäure mit der Erhöhung der Sorbenden-Konzentration in den Suspensionen steil an. Mit zunehmendem Gehalt an Trioxadecansäure nimmt die adsorbierte Menge ab, bis schließlich ein Sättigungswert erreicht wird, bei dem trotz weiterer Erhöhung der Trioxadecansäure-Konzentration keine weitere Adsorption mehr stattfindet. Beide Adsorptionsisothermen entsprechen damit nach [170] der Isotherme nach Freundlich [171], die bei einem Exponenten  $n < 1$  schon bei niedrigen Konzentrationen hohe Belegungswerte aufweist. Derartige Isothermen werden deshalb auch als günstige Isothermen bezeichnet. Das Auftreten eines Grenzwertes ist darauf zurückzuführen, daß maximal eine monomolekulare Schicht des Sorbenden angelagert werden kann, bis die Grenzfläche vollständig bedeckt ist [172]. Eine weitere Adsorption findet nicht statt, weil keine unmittelbare Wechselwirkung mit der Oberfläche mehr möglich ist. Die Sättigungswerte liegen bei 1,4 mmol Tods/l EtOH bei einer Belegung von ca.  $1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. bei 3,6 mmol Tods/l EtOH bei einer Belegung von ca.  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (INM  $\text{ZrO}_2$ ). Der etwa um den Faktor 2,6 höhere Sättigungswert des INM  $\text{ZrO}_2$  Pulvers kann auf die größere Oberfläche des Pulvers ( $42 \text{ m}^2/\text{g}$  Degussa  $\text{ZrO}_2$   $110 \text{ m}^2/\text{g}$  INM  $\text{ZrO}_2$ ) zurückgeführt werden.

Ob bei der Adsorption eine Chemisorption oder eine Physisorption vorliegt, läßt sich in der Regel aus dem Zahlenwert der Adsorptionseenthalpie ablesen. Die Adsorptionswärmen sollten bei einer Chemisorption nach [173] in der Größenordnung von Reaktionswärmern liegen, das heißt im Bereich von etwa 40 KJ/mol. Die aus den gemessenen Adsorptionswärmen bestimmten molaren Adsorptionseenthalpien liegen jedoch bei 13,8 KJ/mol und 16,9 KJ/mol (Degussa  $\text{ZrO}_2$  bzw. INM  $\text{ZrO}_2$ ), was auf keinen kovalenten Bindungscharakter zwischen Adsorbens und Adsorptiv schließen läßt.

Vergleicht man die ermittelten maximalen Belegungsdichten der Pulver (Degussa  $\text{ZrO}_2$  ca.  $1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ; INM  $\text{ZrO}_2$  ca.  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) mit den in Kapitel 5.1.5 bestimmten OH-Gruppendichten der  $\text{ZrO}_2$  Pulver ( $22,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  bzw.  $28,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) so kann festgestellt werden, daß zwischen Belegungsdichte und OH-Gruppenkonzentration eine große Differenz besteht. Daraus resultiert eine große Anzahl von Oberflächenhydroxidgruppen, die nicht mit der Trioxadecansäure in Wechselwirkung getreten sind. Aus den gemessenen Adsorptionsisothermen geht jedoch eine vollständig belegte



Oberfläche hervor. Das heißt, daß wohl wegen des Platzbedarfs eines Säuremoleküls nur ein kleiner Teil der OH-Gruppen umgesetzt werden kann. Eine Wechselwirkung mit der Pulveroberfläche bei der die Trioxadecansäure pro Molekül einen sehr großen Platzbedarf benötigt, ist die in Bild 33 diskutierte Reaktion der Oxagruppen der Trioxadecansäure mit der  $ZrO_2$  Oberfläche.

Zusammenfassend kann im Bezug auf den Anbindungsmechanismus der Trioxadecansäure auf der Pulveroberfläche aufgrund der erhaltenen Ergebnisse festgestellt werden, daß sowohl die Reaktion der Oxagruppen der Trioxadecansäure mit den Protonen der  $ZrO_2$  Oberfläche (siehe Bild 33 Fall c), als auch die Protonierung der  $ZrO_2$  Oberflächen mit anschließender Anlagerung des Säureanions (siehe Bild 33 Fall b) möglich ist. Eine Veresterungsreaktion der Carboxylat-Gruppe mit der  $ZrO_2$  Oberfläche ist aufgrund der positiven Oberflächenladung und der ermittelten geringen molaren Adsorptionseenthalpien (13,8 KJ/mol bzw. 16,9 KJ/mol) auszuschließen.

Für den Anbindungsmechanismus über die Oxagruppen sprechen die aus den Adsorptionsisothermen hervorgehenden geringen Belegungsdichten von  $1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw.  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (INM  $ZrO_2$ ), die ein Indiz dafür sind, daß sich das Molekül der Trioxadecansäure der Länge nach auf die Pulveroberfläche legt. Das steht sowohl in Korrelation mit den IR-Messungen der oberflächenmodifizierten Pulver, die die typischen Banden ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) für an OH-Oberflächengruppen physisorbierten Wassermoleküle aufweisen, als auch mit der gefundenen hohen Anzahl an noch freien OH-Gruppen auf der mit Trioxadecansäure oberflächenmodifizierten  $ZrO_2$  Oberfläche. Ein Nachweis der Oxoniumsalze über IR-Spektroskopie gelang jedoch nicht. Ein Indiz für den Anbindungsmechanismus durch Anlagerung des Säureanions sind die durch IR-Messungen nachgewiesenen Carboxylatsalze auf der  $ZrO_2$  Oberfläche. Die ermittelten positiven Oberflächenladungen, sowie die relativ geringen molaren Adsorptionseenthalpien von 13,8 KJ/mol bzw. 16,9 KJ/mol sind auf beide diskutierten Reaktionsmechanismen zutreffend. Damit kann mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht eindeutig der Anbindungsmechanismus der Trioxadecansäure an der  $ZrO_2$  Oberfläche geklärt werden. Eine Kombination von beiden Anbindungsmechanismen ist dabei auch nicht auszuschließen.

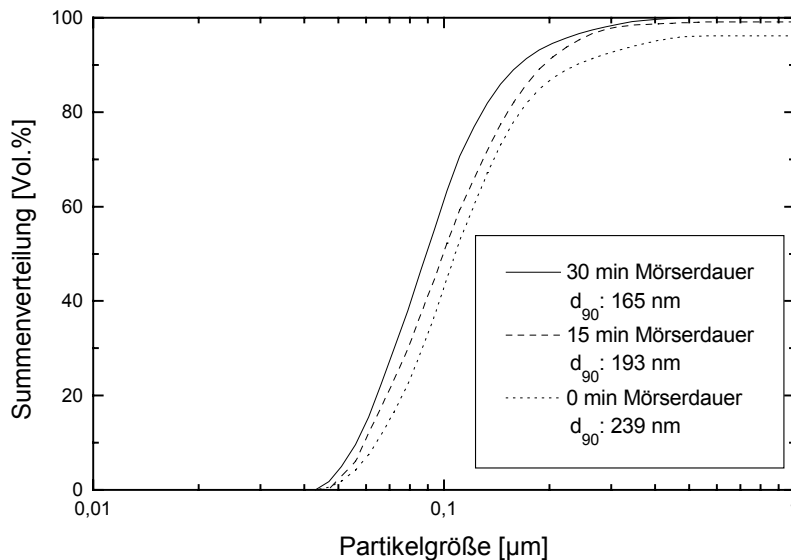
### 5.2.1.2 Suspensionsherstellung in der Mörsermühle

Vergleicht man die in Kapitel 5.2.1 mit Trioxadecansäure erhaltenen Dispergierergergebnisse mit den in Kapitel 5.1.2 dargestellten TEM-Aufnahmen (siehe Bild 18) des Ausgangspulvers, dann zeigt sich, daß mit Hilfe der Trioxadecansäure die Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln erheblich reduziert werden konnten. Die dispergierten Partikel in der ethanolischen Suspension weisen jedoch noch immer einen gewissen Agglomerationsgrad auf, wenn man die erhaltenen Dispergierergergebnisse mit den ermittelten Primärpartikelgrößen des  $ZrO_2$  Pulvers der Fa. Degussa (40 bis 100 nm) vergleicht. Ein Aufbrechen dieser Agglomerate kann nur durch Einbringen von hohen Scherkräften realisiert werden. Konventionelle Dispergieraggregate, wie z. B. Magnetrührer, Ultraschall oder Kugelmühlen besitzen hierzu eine zu geringe Leistungsfähigkeit.

In Frage kommende Aggregate sind Mörsermühle und Knetter, die bereits in der Pigmentdispersionsherstellung ihre Anwendung finden [174]. Eine hohe Energiedissipation kann bei diesen Aggregaten allerdings nur dann über den gesamten Dispergierprozeß aufrecht erhalten werden, wenn hohe Feststoffgehalte eingesetzt werden [175].

Zur Verbesserung des Dispergierzustandes erfolgte deshalb in einem nächsten Schritt die Herstellung von Pasten mit Feststoffgehalten von ca. 63 Gew.-% in einer Mörsermühle (KM 1) der Fa. Retsch mit dem bereits entwickelten Suspensionsystem. Hierzu wurde in der Mörsermühle in ein vorgelegtes Gemisch aus 43,1 g Ethanol und 3,19 g Trioxadecansäure kontinuierlich 79,82 g  $ZrO_2$  Pulver zugegeben. Nach einer Mahldauer von ca. 30 Minuten erfolgte eine thermogravimetrische Bestimmung des Feststoffgehaltes der Paste durch zweistündiges Glühen bei 400 °C von drei aus der Mörsermühle entnommenen Proben. Hierbei ergab sich ein Anstieg des Feststoffgehaltes der Pasten von 63 Gew.-% (ca. 19 Vol.-%) auf ca. 82 Gew.-% (ca. 38 Vol.-%) aufgrund der Verflüchtigung des Lösungsmittels während des Dispergiervorganges in der Mörsermühle. Die erhaltenen Pasten wurden anschließend mit Ethanol zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Mörserdauer auf den Dispergierzustand der alkoholischen Suspensionen wurden Pasten mit unterschiedlichen Mörserdauern hergestellt, die zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt und im Bezug auf ihre Partikelgrößenverteilungen untersucht wurden. Die resultierenden Ergebnisse sind in Bild 36 zusammengefaßt.

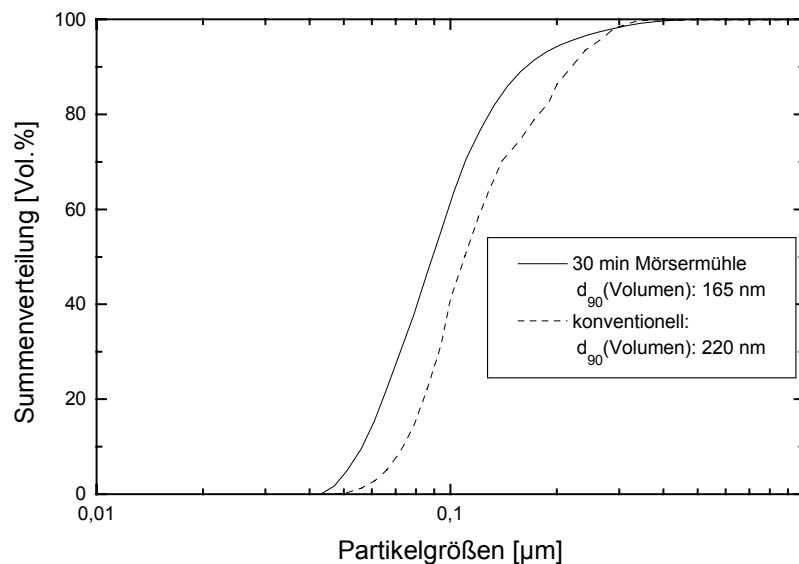


**Bild 36: Partikelgrößenverteilungen von in der Mörsermühle hergestellten Suspensionen in Abhängigkeit von der Mörserdauer. Als Oberflächenmodifikator wurden 4 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffanteil eingesetzt.**

Die in Bild 36 dargestellten Partikelgrößenverteilungen zeigen, daß eine Steigerung der Mörserdauer von 0 Minuten auf 30 Minuten eine Reduzierung der Partikelgrößen von einem  $d_{90}$ -Wert von 239 nm auf einen  $d_{90}$ -Wert von 165 nm zur Folge hat. Dies korreliert mit dem von Reichert und Rühling [175] erörterten Sachverhalt, daß der eingebrachte Energieeintrag in engem Zusammenhang mit den Feststoffgehalten der Pasten steht. Mit steigendem Feststoffgehalt nimmt die Energiedissipation in der Mörsermühle während der Dispergierung zu, was eine Erhöhung des Energieeintrages und damit verbunden, eine zunehmende Deagglomeration der Partikel mit zunehmender Mörserdauer zur Folge hat. Bei Mörserdauern über 30 Minuten wurden die hochgefüllten Pasten nicht mehr dem Pistil zugeführt. Längere Mörserdauern ergeben damit keine weitere Erhöhung der Feststoffgehalte bzw. der Energiedissipati-

on. Der maximale Feststoffgehalt bzw. der maximale Energieeintrag ist damit für das ethanolische Pastensystem in der Mörsermühle nach 30 Minuten erreicht.

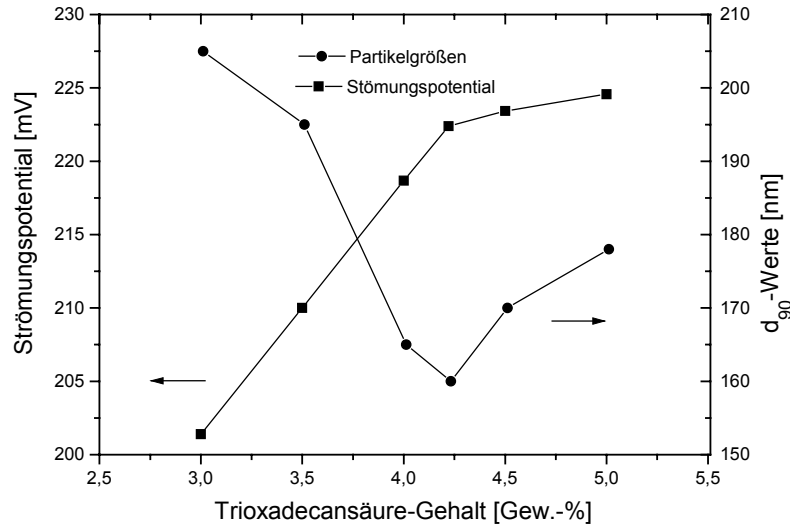
Vergleicht man die Partikelgrößenverteilungen der in der Mörsermühle dispergierten Suspensionen mit denen mit Magnetrührer und Ultraschall dispergierten Suspensionen (siehe Bild 37) so zeigt sich, daß sich durch die Dispergierung über die Pastenherstellung in der Mörsermühle eine Verschiebung der Partikelgrößen von 220 nm auf 165 nm ( $d_{90}$ -Wert (Volumen)) ergibt. Damit stellt das Dispergiervverfahren der Pastenherstellung mit anschließender Rückverdünnung die Grundlage zur Herstellung von deagglomerierten Suspensionen aus nanoskaligem  $ZrO_2$  dar.



**Bild 37: Partikelgrößenverteilungen von 40 Gew.-%igen Suspensionen mit 4 Gew.-% Trioxadecansäure (bezogen auf  $ZrO_2$ ), die durch Verdünnung von Pasten aus der Mörsermühle und über konventionelle Dispergiermethoden (Magnetrührer, Ultraschall) hergestellt wurden.**

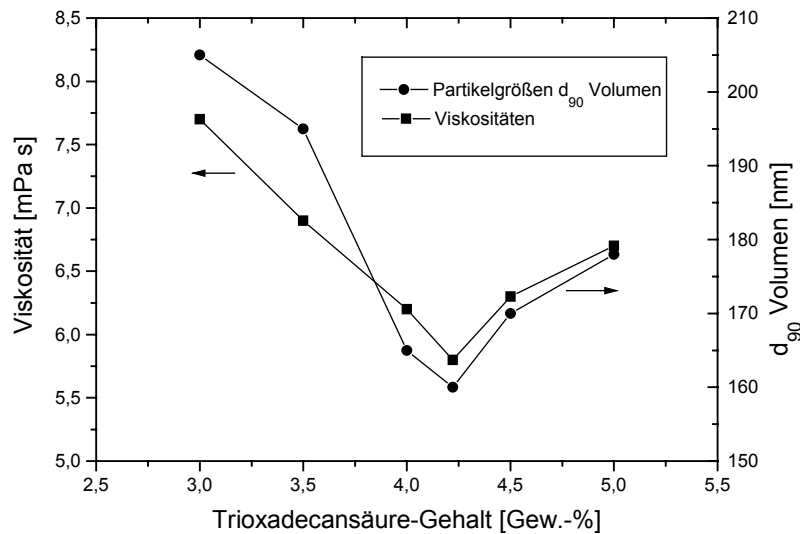
Gegenstand weiterer Untersuchungen war die Ermittlung eines optimalen Oberflächenmodifikatorgehaltes der Pasten. Hierzu wurden Pasten mit Trioxadecansäuregehalten zwischen 3 Gew.-% und 5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil hergestellt. Die anschließend auf 40 Gew.-% verdünnten ethanolischen Suspensionen wurden durch Bestimmungen der Partikelgrößen, des Strömungspotentials und der Viskositäten charakterisiert. Die Verläufe der Partikelgrößen und des Strömungspo-

tentials in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikator-Gehaltes sind in Bild 38 wiedergegeben.



**Bild 38: Partikelgröße und Strömungspotential in Abhängigkeit des Triodecansäure-Gehaltes von 40 Gew.-%igen ethanolischen  $ZrO_2$  Suspensionen. Der Triodecansäure-Gehalt wurde von 3 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variiert.**

Wie in Bild 38 zu erkennen ist, tritt bei einem Triodecansäure-Gehalt von ca. 4,2 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt) ein Minimum der  $d_{90}$ -Werte der Partikelgrößen von 160 nm in den untersuchten Suspensionen auf. Der Verlauf des Stömungspotentials korreliert mit den Partikelbestimmungen. Er geht bei einem Oberflächenmodifikator-Gehalt von ca. 4,2 Gew.-% bei einem Potential von ca. 222 mV in ein Plateau über. Das bedeutet, daß bei diesem Gehalt eine optimale gegenseitige Abstoßung der  $ZrO_2$  Partikel in dem alkoholischen System bei einem Triodecansäure-Gehalt von 4,2 Gew.-% vorliegt. Nach überschreiten des optimalen Säure-Gehaltes kann wieder eine Zunahme der Partikelgrößen auf ca. 180 nm beobachtet werden. Hierzu in Korrelation stehen die bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$  untersuchten Viskositäten in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikator-Gehaltes, die in Bild 39 dargestellt sind.



**Bild 39: Viskositäten und Partikelgrößen in Abhängigkeit des Trioxadecansäure-Gehaltes der 40 Gew.-%igen alkoholischen Suspensionen gemessen mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$ . Der Trioxadecansäure-Gehalt wurde von 3 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variiert.**

Die Viskositätsuntersuchungen zeigen ein Minimum bei  $5,8 \text{ mPa s}$  bei einem Trioxadecansäure-Gehalt von  $4,2 \text{ Gew.-%}$ . Nach Durchschreiten des Minimums kann mit steigendem Oberflächenmodifikator-Gehalt wieder ein leichter Anstieg von  $5,8 \text{ mPa s}$  auf  $6,7 \text{ mPa s}$  beobachtet werden. Auch die Partikelgrößen zeigen in diesem Bereich der Trioxadecansäuregehalte eine Zunahme der  $d_{90}$ -Werte von  $160 \text{ nm}$  auf  $180 \text{ nm}$ . Darüber hinaus zeigten die  $40 \text{ Gew.-%igen}$  Suspensionen bei Gehalten zwischen  $4 \text{ Gew.-%}$  und  $4,5 \text{ Gew.-%}$  Trioxadecansäure eine von der Scherrate unabhängigen Viskositätsverlauf (newton'sches Fließverhalten). Hingegen bei Oberflächenmodifikator-Gehalten von  $3 \text{ Gew.-%}$ ,  $3,5 \text{ Gew.-%}$  und  $5 \text{ Gew.-%}$  konnte mit zunehmender Scherrate eine Abnahme der Viskositäten beobachtet werden (strukturviskoses Fließverhalten).

Somit geht aus den Messungen des Stömungspotentials, der Partikelgrößen und der Viskositäten der hergestellten Suspensionen hervor, daß bei einem Trioxadecansäuregehalt von  $4,2 \text{ Gew.-%}$  (bezogen auf das  $\text{ZrO}_2$ ) der Dispergierzustand mit der geringsten Agglomeratbildung vorliegt.

### 5.2.1.3 Suspensionsherstellung mit dem Knetter

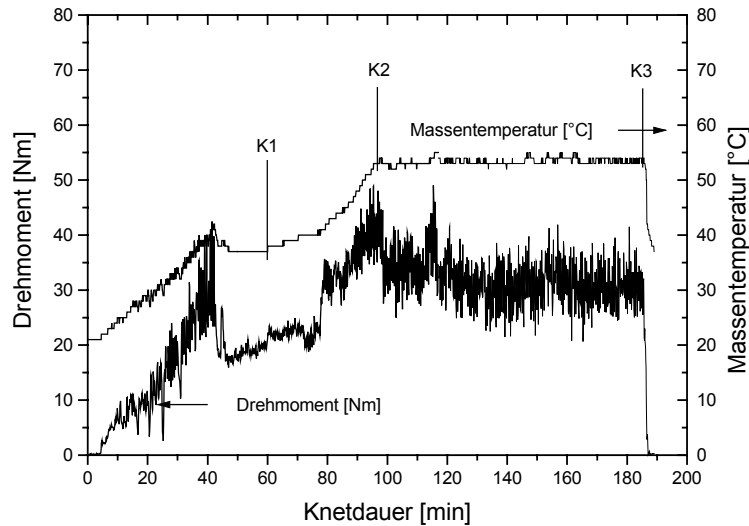
Das im letzten Kapitel eingesetzte Dispergiervfahren über die Pastenherstellung in der Mörsermühle zeigte zwar gegenüber dem konventionellen Dispergiervfahren eine erhebliche Reduzierung der Partikelgrößen in der Volumenverteilung von einem  $d_{90}$ -Wert von 220 nm auf einen  $d_{90}$ -Wert von 160 nm in den  $ZrO_2$  Suspensionen. Eine Dispergierung auf Primärpartikelgröße (ca. 40 nm) konnte dennoch nicht erreicht werden. Weiterhin ergab sich aus den Dispergierversuchen in der Mörsermühle, daß der Energieeintrag in engem Zusammenhang mit dem Feststoffgehalt der hergestellten Pasten steht, wodurch mit steigendem Feststoffgehalt der Pasten eine Verbesserung des Dispergierzustandes erreicht werden konnte.

Mit diesen Erkenntnissen stellt sich die Frage, ob eine weitere Deagglomeration der  $ZrO_2$  Partikel in Ethanol über die Herstellung von Pasten, deren Feststoffgehalt über 82 Gew.-% (38 Vol.-%) liegt, erreicht werden kann. Knetaggregate, die beispielsweise zur Aufbereitung von keramischen Massen für Extrusion oder Spritzguß eingesetzt werden, weisen eine wesentlich höhere Energiedissipation als Mörsermühlen auf. Eine hohe Energiedissipation während des gesamten Knetprozesses läßt sich nach [175] bei diesen Aggregaten jedoch nur dann aufrecht erhalten, wenn hohe Feststoffvolumenkonzentrationen eingesetzt werden. Aus diesem Grund erscheint zur Klärung der obigen Frage der Einsatz eines Knetaggregates für sinnvoll.

Ziel weiterer Untersuchungen war es daher festzustellen, ob mit einem Knetaggregat höhere Feststoffgehalte als in der Mörsermühle erzielt werden können und welchen Einfluß diese auf den Dispergierzustand der resultierenden Pasten haben.

Für die Herstellung der Pasten stand ein Meßknetter vom Typ Rheocord 90 der Fa. Haake zur Verfügung, der eine Aufnahme der Massentemperatur und des Drehmomentes während des Knetvorganges erlaubte. Durch kontinuierliches Zugeben von oberflächenmodifiziertem  $ZrO_2$  Pulver (siehe Kapitel 4.3.3) in ein vorgelegtes Gemisch aus Ethanol konnten Pasten mit einem Anfangsfeststoffgehalt von 86 Gew.-% (45 Vol.-%) hergestellt werden. Damit liegt der in dem Knetter erzielte Anfangsfeststoffgehalt der Pasten bereits über dem Endfeststoffgehalt von 82 Gew.-% (38 Vol.-%), der in der Mörsermühle erreicht werden konnte.

Zur Untersuchung des Einflusses des Feststoffgehaltes der hergestellten Pasten auf den Dispergierzustand wurden im Folgenden Knetversuche bei unterschiedlichen Knetzeiten und Drehmomenten durchgeführt. Dabei ergab sich für alle Knetversuche ein identischer Kurvenverlauf, der in Bild 40 wiedergegeben ist.



**Bild 40: Massentemperatur und Drehmoment in Abhängigkeit der Knetdauer von ethanolischen  $ZrO_2$  Pasten mit einem Anfangsfeststoffgehalt von 86 Gew.-% und einem Oberflächenmodifikator-Gehalt von 4,2 Gew.-%.**

In Bild 40 ist ein repräsentativer Verlauf der Massentemperatur und des Drehmomentes der durchgeführten Knetversuche mit dem Degussa  $ZrO_2$  Pulver als Funktion der Knetdauer dargestellt. Der anfangs kontinuierliche Anstieg sowohl der Massentemperatur auf ca. 42 °C, als auch des Drehmomentes auf ca. 35 Nm in dem Zeitraum von 0 bis ca. 40 Minuten ist der kontinuierlichen Pulverzugabe zu dem vorgelegtem Ethanol in diesem Zeitraum zuzuordnen (siehe Kapitel 4.3.3). Danach kann aufgrund der eintretenden Homogenisierung des Systems Pulver / Lösungsmittel ein Abfall der Massentemperatur von etwa 42 °C auf 36 °C bzw. ein Abfall des Drehmomentes von etwa 35 Nm auf etwa 17 Nm beobachtet werden. Dem schließt sich ein Plateau an bei dem bereits neben der Homogenisierung ein Aufbrechen größerer Agglomerate erfolgt, wie aus dem leichten Anstieg des Drehmomentes von 17 Nm auf 22 Nm zu entnehmen ist. Eine merkliche Verflüchtigung des Ethanols tritt in diesem Knetstadium noch nicht ein. Die geringe Änderung des Feststoffgehaltes von



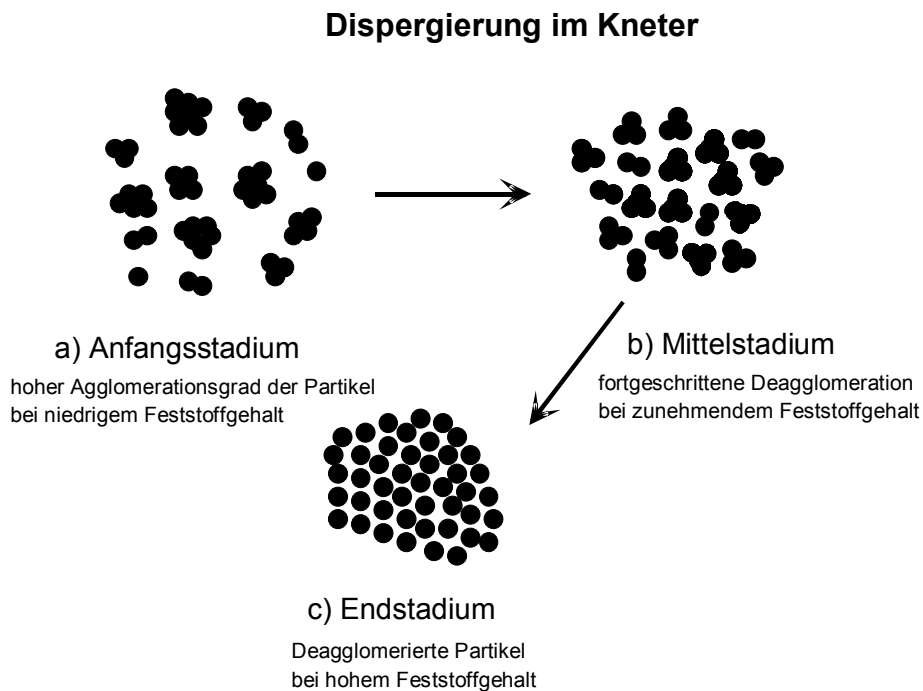
---

den 86 Gew.-% (45 Vol.-%) der Anfangspaste auf 88 Gew.-% (50 Vol.-%) der Paste aus dem Knetversuch K1 (siehe Bild 40) belegt dies.

Mit fortschreitender Knetdauer ist die Homogenisierung abgeschlossen und es überwiegt der Dispergiervorgang, was durch den kontinuierlichen Anstieg, sowohl der Massentemperatur von 37 °C bis auf 54 °C, als auch des Drehmomentes von 22 Nm bis auf 42 Nm sichtbar wird. Kleine Agglomerate brechen große Agglomerate auf, die ihrerseits wieder auf weitere Partikelcluster deagglomerierend wirken. Die aus dem Dispergiervorgang resultierende Zunahme der Massentemperatur verursacht eine Verdampfung des Lösungsmittels, was eine Erhöhung des Feststoffgehaltes bzw. der Energiedissipation während des Dispergiervorganges zur Folge hat. Dieser Abschnitt des Knetvorganges ist damit im Hinblick auf die Dispergierung der effektivste. Der erreichte Feststoffgehalt der Paste, die aus dem Knetversuch K2 nach einer Knetdauer von ca. 100 Minuten hervorgeht, liegt bei ca. 92 Gew.-% (ca. 61 Vol.-%).

Mit weiter fortschreitendem Knetprozeß tritt eine Verringerung der unterschiedlichen Agglomeratgrößen ein, bis schließlich Agglomerate nahezu gleicher Größe vorliegen, was sich zunächst in einem geringen Abfall sowohl des Drehmomentes als auch der Massentemperatur äußert. Danach kann nahezu ein konstanter Energieeintrag beobachtet werden. Die vorhandenen Agglomerate wirken dispergierend auf Agglomerate nahezu gleicher Größe. Daraus resultiert eine konstante Massentemperatur im Bereich von  $53\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , die über die restliche Knetdauer ein langsames Austreiben des noch vorhandenen Ethanol bewirkt. Nach einer Knetdauer von ca. 190 Minuten ist der Feststoffgehalt der Paste so hoch, daß die Paste nicht mehr fließt und inhomogen wird. Sowohl die Massentemperatur als auch das Drehmoment fallen ab. Ein Kneten über diese 190 Minuten hinaus erzielt damit keinen weiteren Dispergiereffekt mehr. Die aus dem Knetversuch K3 erhaltene Paste weist einen Feststoffgehalt von ca. 93,5 Gew.-% (66 Vol.-%) auf.

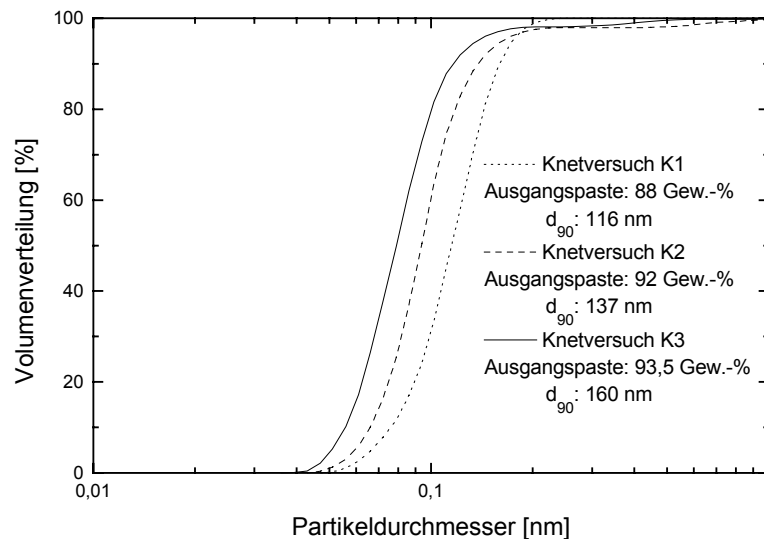
Mit Hilfe von mehreren Knetansätzen mit identischen Mengen an Pulver und Lösungsmittel konnten die in Bild 40 dargestellten Verläufe der Massentemperatur und des Drehmomentes, sowie die erreichten Feststoffgehalte der Pasten bei den unterschiedlichen Knetdauern reproduziert werden. Die Ergebnisse lassen sich mit dem in Bild 41 wiedergegebenen Schema in Erklärung bringen.



**Bild 41: Schema zur Deagglomeration der nanoskaligen Partikel während des Knetvorganges.**

Im frühen Knetstadium liegen noch stark agglomerierte, unterschiedlich große Partikelverbände vor (siehe Bild 41 a)), die aufgrund des noch geringen Anfangsfeststoffgehaltes relativ große Abstände zueinander aufweisen. Kleinere Agglomerate brechen größere auf, was mit einer Erhöhung des Energieeintrages und damit mit einer steigenden Partikelzahl verbunden ist, was wiederum eine Erhöhung der Energiedissipation während des Dispergierprozesses zur Folge hat. In dem fortgeschrittenen Knetstadium liegen nahezu gleiche Agglomeratgrößen mit wesentlich kleineren gegenseitigen Abständen vor, wie es Bild 41 b) zeigt. Durch die vorhandenen homogenen Agglomeratgrößen der Pulverpartikel in der gesamten Paste wirken nahezu gleiche Hebelkräfte, die den zur Dispergierung notwendigen Energieeintrag auf einem nahezu konstanten Niveau halten. Der Dispergierungsfortschritt hängt im wesentlichen von der Knetdauer ab. Der in Bild 41 c) dargestellte erreichte Enddispergierzustand zeichnet sich durch eine Paste aus, die neben agglomeratfreien Partikeln auch einen hohen Feststoffgehalt aufweist.

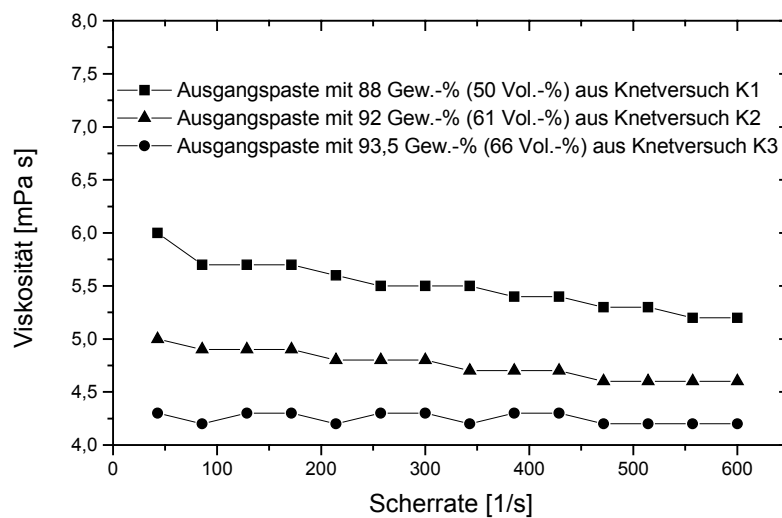
Zur Verifizierung des entwickelten Dispergiervfahrens wurden die aus den Knetversuchen resultierenden  $\text{ZrO}_2$  Pasten mit Ethanol auf 40 Gew.-%ige Suspensionen verdünnt und im Bezug auf ihre Partikelgrößenverteilungen und ihre Viskositäten untersucht. Die hierbei mittels Laseradsorption erhaltenen Partikelgrößenverteilungen sind in Bild 42 zusammengefaßt.



**Bild 42: Partikelgrößenverteilungen der aus  $\text{ZrO}_2$  Pasten hergestellten 40 Gew.-%igen Suspensionen in Abhängigkeit der Feststoffgehalte der Pasten. Als Oberflächenmodifikator wurden 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffanteil eingesetzt.**

Wie in Bild 42 zu erkennen ist, tritt mit zunehmendem Feststoffgehalt der eingesetzten Ausgangspasten eine Reduzierung der Partikelgrößen von 160 nm bis auf 116 nm ( $d_{90}$ -Wert Volumen) bei den resultierenden 40 Gew.-%igen Suspensionen auf. Die mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführten Viskositätsuntersuchungen zeigen ebenfalls mit zunehmendem Feststoffgehalt der Ausgangspasten eine Abnahme der Viskosität der 40 Gew.-%igen Suspensionen von 5,4 mPa s auf 4,2 mPa s bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$ . Analog dazu kann eine Abnahme des strukturviskosen Charakters der Suspensionen beobachtet werden (Bild 43). Daraus geht hervor, daß wie bei den Dispergierversuchen in der Mörsermühle (siehe Kapitel 5.2.1.2) ein enger Zusammenhang zwischen Deagglomerationsgrad und Feststoffkonzentration der Ausgangspasten besteht. Das gefundene nahezu Newton'sche Fließverhalten (Abnahme der Viskosität von 4,9 mPa s auf 4,6 mPa s) bei der

40 Gew.-%igen Suspension, die aus dem Knetversuch K2 hervorgeht, ist darauf zurückzuführen, daß etwa gleich große Agglomerate vorliegen, die in ihrem Fließverhalten mit gut dispergierten größeren Pulverpartikeln zu vergleichen sind. Dieser Sachverhalt korreliert sehr gut mit den ermittelten Parametern (Drehmoment, Mas- sentemperatur) während des Knetvorganges (siehe Bild 40). Mit fortschreitender Knetdauer tritt eine weitere Deagglomeration der Partikel ein, wie die geringe Visko- sität von  $4,2 \text{ mPa s}$  bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$  und der Newton'sche Fließcha- rakter der Suspension aus dem Knetversuch K3 zeigen.



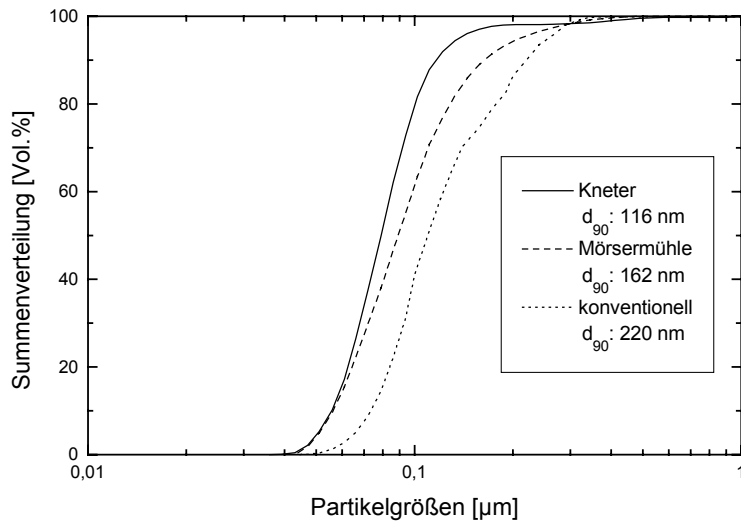
**Bild 43: Viskositäten der aus  $\text{ZrO}_2$  Pasten hergestellten 40 Gew.-%igen Suspensionen in Abhängigkeit der Knetparameter. Als Oberflächenmodifikator wurden 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffgehalt eingesetzt. Die Scherrate betrug  $600 \text{ s}^{-1}$ .**

Vergleicht man das aus dem Knetversuch K3 erhaltene Dispergierergebnis mit den Ergebnissen der Pulvercharakterisierung des Degussa Pulvers in Kapitel 5.1.2, dann fällt auf, daß eine vollständige Redispergierbarkeit auf Primärpartikelgröße nicht ganz erreicht wird. So zeigt die aus den TEM-Aufnahmen ermittelte Anzahlverteilung der Primärpartikel (siehe Kapitel 5.1.2 Bild 19), daß 90% der Partikeldurchmesser bei 40 nm liegen. Ursachen für die noch vorhandenen Agglomerate kann einerseits eine abnehmende Wirkung der Scherkräfte mit zunehmender Verringerung der Partikel- bzw. Agglomeratgrößen sein, andererseits ist die erreichte Deagglomeration eine Funktion des eingebrachten Energieeintrages während des Dispergiervorganges. Bei

zu geringem Energieeintrag ist eine vollständige Redispergierung auf Primärpartikelgröße nicht möglich.

Betrachtet man unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte die aus Bild 42 hervorgehenden erreichten Verschiebungen der Agglomeratgrößen durch den Knetprozeß von 160 über 137 bis 116 nm ( $d_{90}$ -Werte), dann kann eine mangelnde Wirksamkeit der Scherkräfte aufgrund vorliegender zu geringer Agglomeratgrößen ausgeschlossen werden. Vielmehr ist die Ursache bedingt durch das niedrig siedende Lösungsmittel (Ethanol), das die energiedissipationsreiche Knetdauer mit hohem Feststoffgehalt begrenzt. Ein Aufbrechen der noch vorhandenen Restagglomerate durch einen hohen über längere Zeit andauernden konstanten Energieeintrag ist damit nicht gewährleistet. Da das Lösungsmittel wie aus dem Stand der Technik hervorgeht (siehe Kapitel 2.4) im Hinblick auf die elektro-phoretische Formgebung gewisse Randbedingungen zu erfüllen hat, ist der Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel vorgegeben. Die erzielbare Deagglomeration der  $ZrO_2$  Partikel ist damit neben der Dispergiermethode von dem Suspensionssystem abhängig, das wiederum durch die vorgegebenen Randbedingungen der Formgebung bestimmt wird.

In Bild 44 sind zur Beurteilung der im Knetter erhaltenen Dispergierergergebnisse repräsentativen Partikelgrößenverteilungen von 40 Gew.-%igen Suspensionen, die mit verschiedenen Dispergierverfahren hergestellt wurden, zum Vergleich dargestellt.



**Bild 44: Partikelgrößenverteilungen von 40 Gew.-%igen Suspensionen, die durch Verdünnung von Pasten aus dem Knetter, aus der Mörsermühle und über konventionelle Dispergiermethoden hergestellt wurden. Als Oberflächenmodifikator wurden 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffgehalt eingesetzt.**

Aus Bild 44 ist zu entnehmen, daß grundsätzlich eine erhebliche Verringerung der Partikelgrößen durch die Dispergierung in Form von Massen im lösungsmittelarmen Zustand erreicht wird. Im Vergleich zu den Dispergierversuchen in der Mörsermühle können durch die wesentlich höheren erzielten Feststoffgehalte der Ausgangspasten (82 Gew.-% (38 Vol.-%) in der Mörsermühle; 93,5 Gew.-% (66 Vol.-%) im Knetter) eine höhere Energiedissipation und damit eine Verschiebung der  $d_{90}$ -Werte von 162 nm auf 116 nm in den 40 Gew.-%igen alkoholischen Suspensionen erreicht werden. Der Deagglomerationsgrad ist damit von dem erzielten Feststoffgehalt der Ausgangspasten abhängig, die die Grundlage zur Suspensionsherstellung bilden.

Im Hinblick auf die Suspensionsentwicklung und die Entwicklung eines für nanoskalierte Partikel geeigneten Dispergierverfahrens kann folgendes zusammengefaßt werden:

Mit Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator wird bei der Dispergierung des  $ZrO_2$  Pulvers der Fa. Degussa im gewaschenen Zustand in Ethanol als Lösungsmittel

der höchste Deagglomerationsgrad der Partikel (Volumenverteilung  $d_{90}$ -Wert: 220 nm) erreicht. Die Dispergierung erfolgte hierbei durch Magnetrührer mit anschließender Ultraschallbehandlung.

Dispergierversuche in der Mörsermühle von Pasten mit ca. 82 Gew.-% (ca. 38 Vol.-%), die zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt wurden, zeigten, daß durch eine hohe Energiedissipation während des Dispergiervorganges eine weitere Deagglomeration der  $ZrO_2$  Partikel auf einen  $d_{90}$ -Wert von 162 nm erreicht werden konnte. Eine systematische Variation der Trioxadecansäure-Konzentration ergab für die Pastenherstellung einen optimalen Oberflächenmodifikator-Gehalt von 4,2 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt bei dem die resultierenden 40 Gew.-%igen Suspensionen ein Minimum der Partikelgrößen bei 160 nm und ein Minimum der Viskositäten bei 5,8 mPa s aufwiesen.

Durch Dispergierung der Ausgangspasten mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure in einem Knetaggregat konnten Pasten mit maximalen Feststoffgehalten von 93,5 Gew.-% (66 Vol.-%) in Ethanol erhalten werden. Die Knetdauer betrug hierbei 190 Minuten bei einer maximalen Massentemperatur von 54 °C und einem maximalem Drehmoment von 40 Nm. Die resultierenden, rückverdünnten 40 Gew.-%igen Suspensionen wiesen dabei Partikelgrößenverteilungen mit  $d_{90}$ -Werten von 116 nm und Viskositäten von 4,2 mPa s bei newton`schem Fließverhalten auf. Die erreichte Deagglomeration wurde hierbei durch das ethanolische Suspensionssystem eingeschränkt.

## **5.2.2 Dispergierversuche mit INM $ZrO_2$ Pulver**

### **5.2.2.1 Transfer des entwickelten Dispergiervorganges auf das INM $ZrO_2$ Pulver**

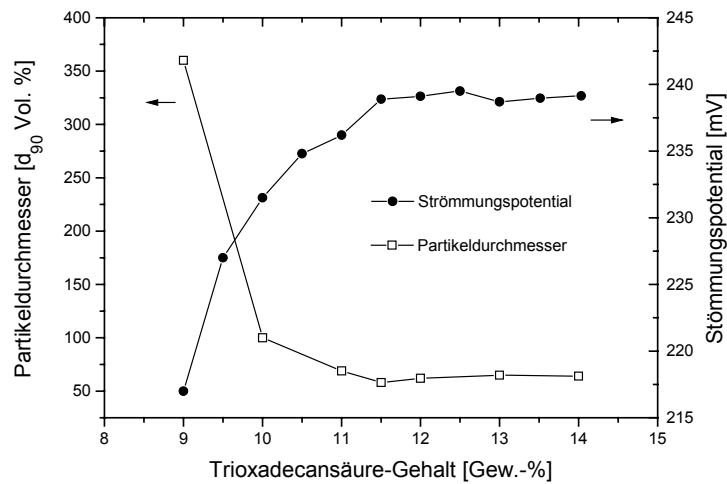
Zur Übertragung des am Beispiel des kommerziellen  $ZrO_2$  Pulvers der Fa. Degussa entwickelten Dispergiervorganges auf die Dispergierung des INM  $ZrO_2$  Pulvers in alkoholischen Suspensionen wurden hochgefüllte Pasten mit gewaschenem INM Pulver in einem Knetaggregat hergestellt. Anschließend erfolgte eine Rückverdünung der Pasten zu niedrigviskosen Suspensionen (vgl. Kapitel 5.2.1.3). Als Oberflächenmodifikator wurde hierbei ebenfalls Trioxadecansäure eingesetzt, da das INM

---

Pulver im gewaschenem Zustand ebenfalls OH-Gruppen als funktionelle Oberflächengruppen (siehe Kapitel 5.1.5) aufwies.

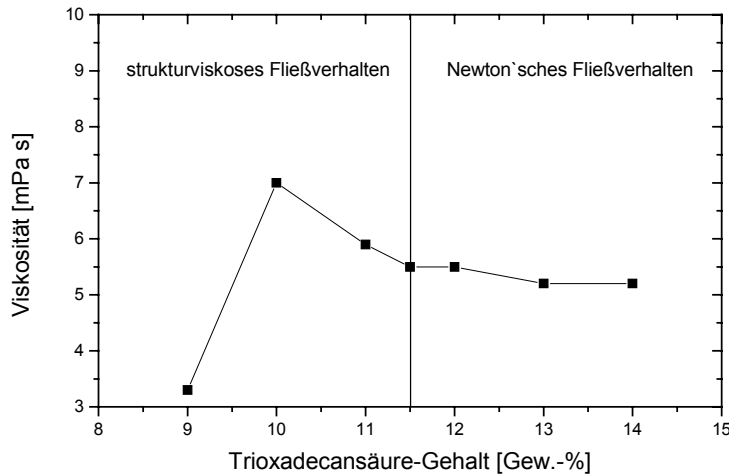
In einem ersten Schritt zur Herstellung von deagglomerierten Suspensionen erfolgten Knetversuche in einem Knetter der Fa. Haake bei denen Pasten mit verschiedenen Oberflächenmodifikator-Konzentrationen im Bereich von 9-14 Gew.-% (bezogen auf  $ZrO_2$ ) hergestellt wurden. Der Trioxadecansäuregehalt von 9 Gew.-% war dabei die untere Grenze, die die Verarbeitung zu einer homogenen, fließfähigen Masse noch ermöglichte. Im Hinblick auf systematische Untersuchungen des Dispergierzustandes in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes der rückverdünnten Suspensionen, war zunächst der einzustellende Feststoffgehalt der zu untersuchenden Suspensionen von besonderem Interesse. Hierzu wurden Pasten, die den zur Verarbeitung notwendigen minimalsten Gehalt an Trioxadecansäure (9 Gew.-% bezogen auf  $ZrO_2$ ) enthielten, für Verdünnungsversuche herangezogen. Rheologische Untersuchungen mit den resultierenden Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (40 - 60 Gew.-%) ergaben, daß bei einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% noch Viskositäten im Bereich  $< 10 \text{ mPa s}$  erreicht werden konnten, die im Hinblick auf die Elektrophorese noch vertretbare Abscheideraten ermöglichten. Aus diesem Grund wurden zunächst zur Charakterisierung des Dispergierzustandes alle hergestellten Pasten mit Ethanol zu 50 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt. Die erhaltenen Suspensionen wurden im Bezug auf ihre Partikelgrößenverteilungen, ihre Strömungspotentiale und ihre Viskositäten charakterisiert. Bild 45 zeigt die erhaltenen Partikelgrößen und Strömungspotentiale in Abhängigkeit des Trioxadecansäure-Gehaltes.





**Bild 45: Partikelgrößen und Strömungspotentiale in Abhängigkeit des Trioxadecansäure-Gehaltes von 50 Gew.-%igen ethanolischen Suspensionen aus INM ZrO<sub>2</sub>. Der Trioxadecansäure-Gehalt wurde hierbei von 9 bis 14 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variiert.**

Bild 45 zeigt nach einer Abnahme der Partikelgrößen von 360 nm auf 58 nm ( $d_{90}$ -Werte) mit zunehmendem Trioxadecansäure-Gehalt ein Plateau, das bei etwa 11,5 Gew.-% erreicht wird. Der aufgenommene Strömungspotential-Verlauf der 50 Gew.-%igen ZrO<sub>2</sub> Suspensionen zeigt auch bei 11,5 Gew.-% seinen maximalen Wert von ca. 240 mV bevor er in ein Plateau übergeht. In Korrelation dazu stehen die in Bild 46 dargestellten Viskositätsuntersuchungen der 50 Gew.-%igen Suspensionen. Nach einem Anstieg im Bereich zwischen 9 und 10 Gew.-% Trioxadecansäure ist eine Abnahme der Viskositäten von 7 mPa s auf 5,5 mPa s bis zu einem Oberflächenmodifikatorgehalt von 11,5 Gew.-% bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup> zu beobachten. Ab einer Säure-Konzentration von 11,5 Gew.-% wird ein Plateau durchschritten, das bei 13 Gew.-% Trioxadecansäure eine weitere geringfügige Verringerung der Viskosität auf 5,2 mPa s zeigt, die jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit des Rotationsviskosimeters von  $\pm 0,2$  mPa s liegt. Weiterhin konnte ein Übergang von strukturviskosem Fließverhalten zu newton'schem Fließverhalten bei einem Trioxadecansäuregehalt von 11,5 Gew.-% beobachtet werden. Somit liegt ab einem Oberflächenmodifikatorgehalt von 11,5 Gew.-% ein optimaler Abstand zwischen den dispergierten ZrO<sub>2</sub> Partikeln vor, so daß der Dispergierzustand bei diesem Gehalte als ideal bezeichnet werden kann.



**Bild 46: Viskositäten der aus INM ZrO<sub>2</sub> Pasten hergestellten 50 Gew.-%igen Suspensionen in Abhängigkeit des Trioxadecansäure-Gehaltes bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup>. Der Trioxadecansäure-Gehalt wurde von 9 bis 14 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variiert.**

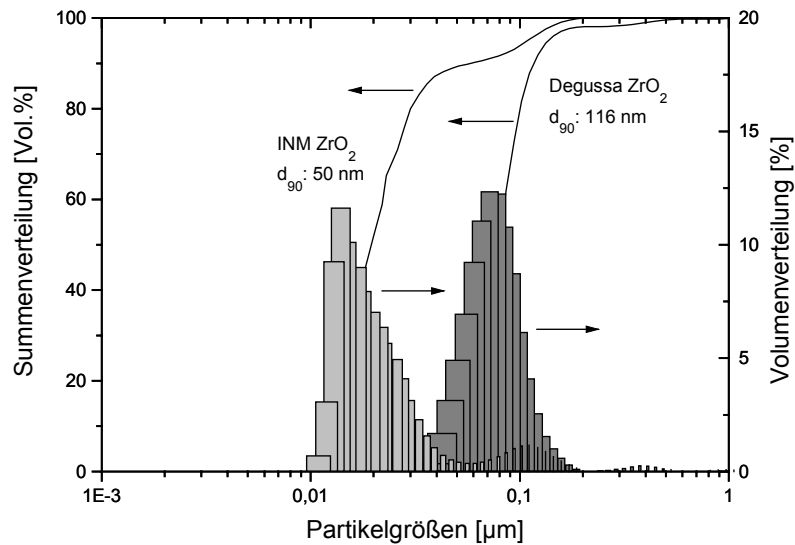
Der zwischen 9 und 10 Gew.-% Trioxadecansäure auftretende Anstieg der Viskosität von 3,3 mPa s auf 7 mPa s ist darauf zurückzuführen, daß durch die starke Reduzierung der Agglomeratgrößen von 360 nm auf 100 nm (siehe Bild 45) in diesem Bereich die Anzahl der dispergierten Partikel bei gleichbleibendem Volumen ansteigt. Damit verbunden ist eine Erhöhung des Füllgrades der Suspensionen. Aufgrund der in diesem Dispergierstadium noch auftretenden starken Wechselwirkungskräften (Van der Waals) zwischen den Partikeln, ist ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Durch die weitere Erhöhung des Oberflächenmodifikator-Gehaltes werden die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zunehmend reduziert, was sich durch eine Abnahme der Viskosität, bis hin zu einem Newton'schen Fließverhalten ab einem Trioxadecansäuregehalt von 11,5 Gew.-%, äußert (siehe Bild 46).

Aus den dargelegten Ergebnissen der 50 Gew.-%igen Suspensionen, die aus Knetversuchen mit unterschiedlichen Trioxadecansäuregehalten resultieren, kann ein optimaler Gehalt an Trioxadecansäure von 11,5 Gew.-% ermittelt werden, bei dem Partikelgrößen von 58 nm ( $d_{90}$ -Wert) und Viskositäten von 5,5 mPa s erreicht werden.

Im Hinblick auf die Herstellung von deagglomerierten Suspensionen aus INM ZrO<sub>2</sub> wurden in einem zweiten Schritt durch Knetversuche in einem Meßknetter der Fa. Haake die optimalen Knetparameter, die analog zu Dispergierversuchen mit dem Degussa ZrO<sub>2</sub> (siehe Kapitel 5.2.1.3) Ausgangspasten mit maximalem Feststoffgehalt liefern, ermittelt. Hierzu wurden Pasten mit einem Anfangsfeststoffgehalt von 86 Gew.-% (45 Vol.-%) mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure oberflächenmodifiziertem Pulver (siehe Kapitel 4.3.3) in Ethanol dispergiert und während des Knetvorganges die Massentemperatur und das Drehmoment in Abhängigkeit von der Knetdauer aufgenommen.

Die Knetversuche ergaben Ausgangspasten mit einem maximalen Feststoffgehalt von 94 Gew.-% (68 Vol.-%). Die Knetdauer betrug dabei ca. 110 Minuten bei einer maximalen Massentemperatur von ca. 71 °C und einem Drehmoment von ca. 65 Nm. Das im Vergleich zu den Knetversuchen mit dem Degussa Pulver (siehe Kapitel 5.2.1.3) wesentlich höhere Drehmoment bzw. die daraus resultierende höhere Massentemperatur ist auf die kleineren Partikelgrößen des INM ZrO<sub>2</sub> Pulvers (Primärpartikelgröße: ca. 20 nm) zurückzuführen, die einen wesentlich höheren Füllgrad bei gleichem Knetervolumen ergeben, und damit eine höhere Energiedissipation während des Knetvorganges erreichen.

Die im Knetter hergestellten Pasten waren Ausgangspunkt für niedrigviskose 50 Gew.-%ige Suspensionen, die durch Rückverdünnen mit Ethanol erhalten wurden. Die Charakterisierung dieser Suspensionen erfolgte mittels Laseradsorption und Rotationsviskosimetrie. In Bild 47 ist ein Vergleich der resultierenden Partikelgrößenverteilungen von Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> und von Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> Pulver dargestellt.



**Bild 47: Partikelgrößenverteilungen der alkoholischen 40 Gew.-%igen Suspension aus Degussa  $ZrO_2$  mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und der alkoholischen 50 Gew.-%igen Suspension aus INM  $ZrO_2$  mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure gemessen über Laseradsorption.**

Wie aus Bild 47 ersichtlich ist, konnten durch den Knetprozeß Suspensionen mit dem INM  $ZrO_2$  Pulver hergestellt werden, die  $d_{90}$ -Werte von 50 nm aufweisen. Es liegen allerdings noch wenige Agglomerate im Bereich von 100 nm vor, wie die leicht bimodale Verteilung zeigt. Daraus geht hervor, daß die vorhandenen Restagglomerate aufgrund der relativ kurzen Knetdauer mit hoher Energiedissipation (ca. 20 Minuten), bedingt durch das starke Abdampfen des Ethanol bei der erreichten Massentemperatur von ca. 71 °C, nicht vollständig zerstört werden konnten. Die maximal mögliche Deagglomeration der Partikel wird damit, analog zu den Knetversuchen mit dem Degussa  $ZrO_2$  (siehe Kapitel 5.2.1.3), durch den Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel begrenzt. Eine Deagglomeration der Partikel auf Primärpartikelgröße, wie der Vergleich mit der in Kapitel 5.1.2 in Bild 21 ermittelten Anzahlverteilung des INM  $ZrO_2$  Pulvers ergibt ( $d_{90}$ -Wert: 11 nm), kann daher ebenfalls nicht erreicht werden. Dennoch sind 50% der in der Suspension dispergierten Gesamtpartikeln bezogen auf das Volumen kleiner als 20 nm.

Im Vergleich zu dem dispergierten Degussa  $ZrO_2$  kann aufgrund der geringeren Ausgangsgrößen der Partikel des INM  $ZrO_2$  Pulvers eine deutliche Verschiebung der

Partikelgrößenverteilungen von einem  $d_{90}$ -Wert von 116 nm auf 50 nm beobachtet werden. Die ermittelten Viskositäten der 50 Gew.-%igen Suspensionen aus INM  $ZrO_2$  liegen bei etwa 5,2 mPa s bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$  gegenüber von Viskositäten der 40 Gew.-%igen Degussa Suspensionen bei 5,4 mPa s bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$ .

### 5.2.3 Optimierung der Suspensionen für die Elektrophorese

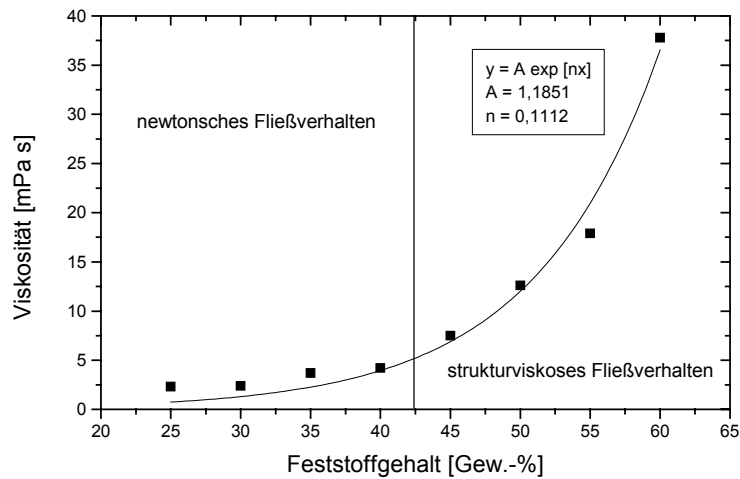
Wie bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, konnte mit Hilfe von Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator und der Dispergierung von Massen im lösungsmittelarmen Zustand in einem Knetaggregat eine fast vollständige Redispergierung der nanoskaligen  $ZrO_2$  Partikel (Degussa und INM  $ZrO_2$ ) erreicht werden. Die resultierenden alkoholischen Suspensionen zeichneten sich durch hohe Strömungspotentiale und niedrige Viskositäten aus. Dies stellt die Ausgangsbasis für die erfolgreiche elektrophoretische Formgebung der nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulver aus stabilen agglomerationsfreien Abscheidesuspensionen dar.

#### 5.2.3.1 Optimierung des Feststoffgehaltes der Suspensionen

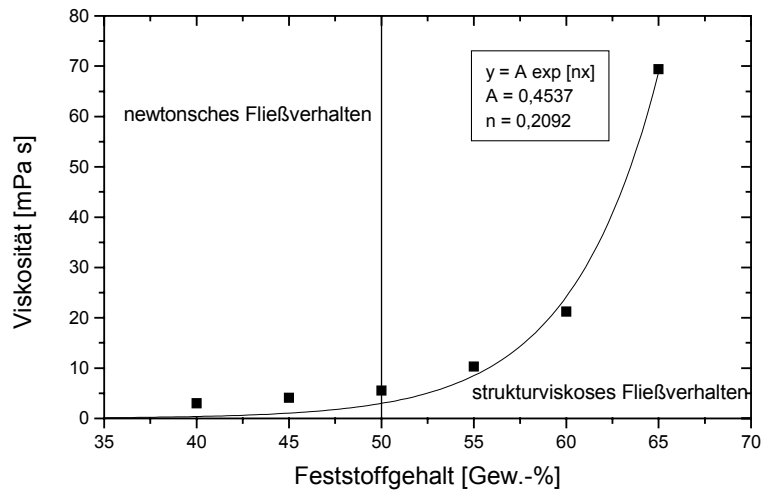
Eine weitere entscheidende Rolle bei den Abscheidesuspensionen spielt die Feststoffkonzentration. Zum Einen sind die Abstoßungskräfte im Sinne der Coulombschen Wechselwirkung abhängig von den Partikelabständen in der flüssigen Phase, was eine Beeinflussung des Dispergierzustandes mit steigendem Feststoffgehalt zur Folge hat. Zum Anderen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Feststoffgehalt der Abscheidesuspension und der über Elektrophorese erreichbaren Abscheiderate, wie bereits in Kapitel 2.3.3.2 im Stand der Technik erläutert wurde.

Aus diesem Grund wurde in einem ersten Schritt der Einfluß des Feststoffgehaltes der  $ZrO_2$  Suspensionen auf den Dispergierzustand untersucht mit dem Ziel den Feststoffgehalt so zu optimieren, daß neben einer maximale Abstoßung der Pulverpartikel, eine hohe Abscheiderate bei der elektrophoretischen Formgebung gewährleistet wird.

Hierzu wurden die im Knetter hergestellten Pasten aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub> mit Ethanol zu unterschiedlichen Feststoffgehalten verdünnt. Zur Charakterisierung des Dispergierzustandes der resultierenden Suspensionen in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes wurden Viskositätsmessungen, die in Bild 48 und Bild 49 dargestellt sind, durchgeführt.



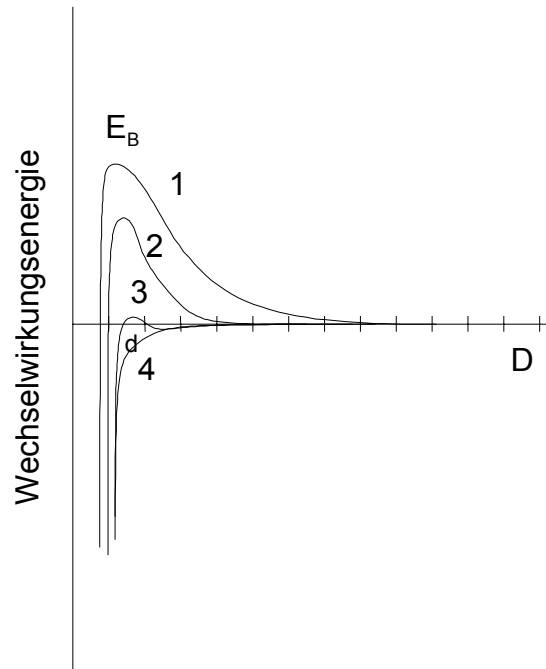
**Bild 48: Viskositäten in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes von alkoholischen Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup> durchgeführt.**



**Bild 49: Viskositäten in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes von alkoholischen Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$  durchgeführt.**

Bild 48 und Bild 49 zeigen, daß bis zu einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% bei den Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen bzw. bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% bei den INM  $ZrO_2$  Suspensionen newtonsches Fließverhalten vorliegt. Ab einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% bzw. 50 Gew.-% kann sowohl bei den Suspensionen mit Degussa Pulver, als auch bei den Suspensionen mit INM Pulver mit zunehmendem Feststoffgehalt (von 40 Gew.-% auf 60 Gew.-% bzw. von 50 Gew.-% auf 65 Gew.-%) ein Anstieg der Viskositäten von 4,2 mPa s auf 37,8 mPa s (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. von 5,5 mPa s auf 69,4 mPa s (INM  $ZrO_2$ ) bei einer Scherrate von  $600\text{ s}^{-1}$  beobachtet werden. Dieser Anstieg kann mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben werden, wie die eingesetzten Fitfunktionen in Bild 48 und Bild 49 zeigen. Hierbei konnte für die Viskositäten der Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  ein Exponent  $n$  von 0,1112 und für die Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  ein Exponent  $n$  von 0,2092 ermittelt werden.

Für die Interpretation der aufgenommenen Viskositätsverläufe wird die nach der DLVO-Theorie in Bild 50 bei verschiedenen Konzentrationen dargestellte Wechselwirkungsenergie-Abstands-Funktion herangezogen.



**Bild 50: Wechselwirkungsenergie-Abstands-Funktion bei von Kurve 1 bis Kurve 4 zunehmender Elektrolytkonzentration nach der DLVO-Theorie [86].**

Das gesamte Wechselwirkungspotential, das sich aus dem elektrostatischen Abstoßungspotential und dem Van-der-Waals'schen Anziehungspotential zusammensetzt (vgl. Kapitel 2.5), zeigt bei einem Abstand  $d$  einen Peak der Höhe  $E_B$ . Dieser Peak stellt die Energiebarriere der Partikelkoagulation dar. Nähern sich nun die Partikel aufgrund der Erhöhung des Feststoffgehaltes einander an, so nehmen durch die zunehmende Durchdringung der Doppelschichten die Coulombschen Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln zu. Dies ist mit einem Anstieg der Viskosität verbunden, wobei jedoch das Fließverhalten zunächst nicht beeinflusst wird. Mit weiter steigendem Feststoffgehalt kommt es zu einer Komprimierung des diffusen Anteils der Doppelschichten, was eine Änderung des Verlaufes der Coulombschen Abstoßungskräfte zur Folge hat. Die Energiebarriere verringert sich bis schließlich das Van-der-Waals'sche Anziehungspotential überwiegt, wie aus dem Kurvenverlauf 1 bis 4 in Bild 50 ersichtlich ist. Es findet eine irreversible Koagulation statt. Eine Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung durch Verringerung der Partikelabstände ist damit nicht unbegrenzt möglich. Der optimale Partikelabstand bei dem noch eine ausreichende Energiebarriere vorhanden ist um eine Koagulation der Partikel zu verhindern, liegt damit nach den Viskositätsmessungen (siehe Bild 48 bzw. Bild 49) bei



den Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen bei einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% bzw. bei den INM  $ZrO_2$  Suspensionen bei einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% vor. Bei weiterer Erhöhung des Feststoffgehaltes tritt aufgrund der verschwindenden Energiebarriere eine Koagulation der dispergierten Partikel ein, was sich sowohl in dem exponentiellen Anstieg der Viskositätsverläufe, als auch in den beobachteten strukturviskosen Fließverhalten der Suspensionen mit steigendem Feststoffgehalt zeigt. Der dabei ermittelte höhere Exponent  $n$  bei der Exponentialfunktion, die den Viskositätsverlauf in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes der Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  beschreibt, ist auf die geringere Partikelgröße des INM  $ZrO_2$  Pulvers und dem damit verbundenen höheren Van-der-Waal'schen Anziehungspotential zurückzuführen.

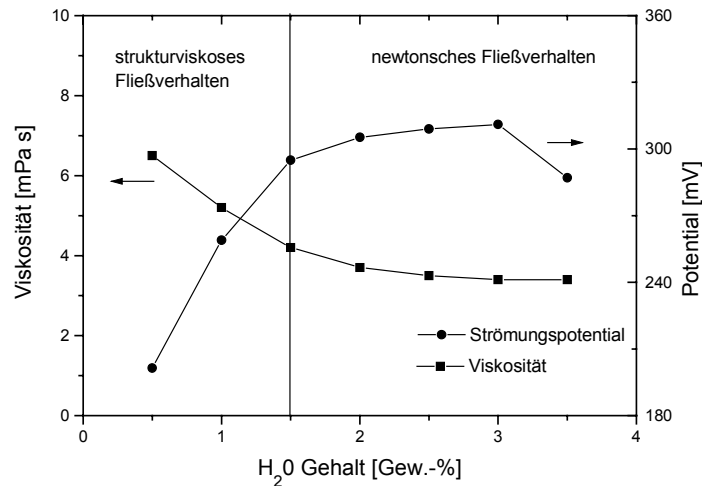
#### 5.2.3.2 Optimierung der Wassergehalte der Suspensionen

Ein Hauptkriterium für die Elektrophorese sind die für die Partikelwanderung notwendigen vorhandenen Oberflächenladungen auf den dispergierten Partikeln. Um Suspensionen mit möglichst hohen Strömungspotentialen herzustellen muß jedoch gewährleistet sein, daß durch eine ausreichende Dissoziation der funktionellen Zentren des zugesetzten Oberflächenmodifikators genügend Ladungen erzeugt werden. Die Dissoziation und damit verbunden die Abstoßung bzw. die elektrophoretische Beweglichkeit der dispergierten Partikel lassen sich in Alkoholen, wie Arbeiten von Lyklema [138], Remo [176] und Meisel [130] zeigen, durch Zugabe von Wasser einstellen.

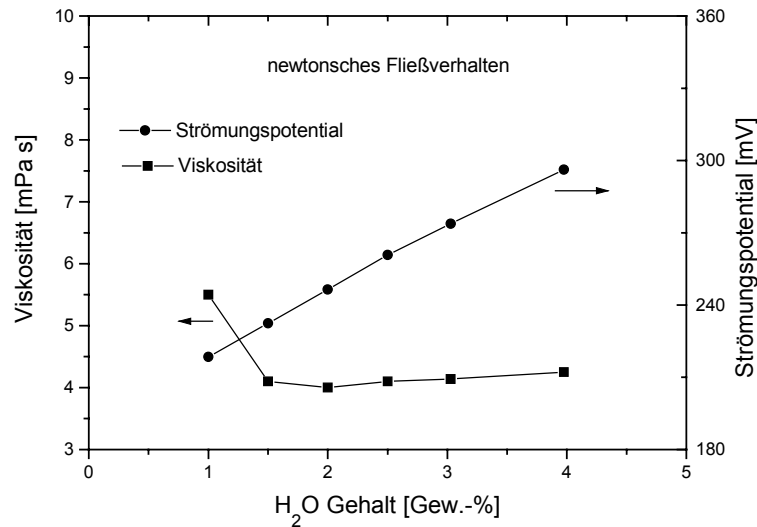
Im Hinblick auf diese Sachverhalte wurde, um eine maximale Ladungsgeneration in den Abscheidesuspensionen zu erzeugen, im Folgenden Untersuchungen der Viskosität und des Strömungspotentials in Abhängigkeit des Wassergehaltes der alkoholischen  $ZrO_2$  Suspensionen durchgeführt.

Hierzu wurden Ausgangspasten (siehe Kapitel 5.2.2.1) sowohl aus Degussa  $ZrO_2$ , als auch aus INM  $ZrO_2$  mit den optimalen Trioxadecansäuregehalten (4,2 Gew.-% bei Degussa  $ZrO_2$  bzw. 11,5 Gew.-% bei INM  $ZrO_2$ ) hergestellt. Diese Pasten wurden durch Zugabe von Ethanol zu 40 Gew.-%igen bzw. 50 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt. Nach einer Bestimmung der Ausgangswassergehalte der Suspensionen durch Karl-Fischer-Titration mittels eines Titrators der Fa. Kyoto (siehe Kapitel 4.4.3)

wurde kontinuierlich im Bereich von 1-4 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) Wasser zu gegeben. Die resultierenden alkoholischen Suspensionen wurden im Bezug auf ihr Fließverhalten und ihre Strömungspotentiale untersucht. Die erhaltenen Charakterisierungsergebnisse sind in Bild 51 und Bild 52 wiedergegeben.



**Bild 51: Viskosität und Strömungspotential der 40 Gew.-%igen alkoholischen Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Wassergehaltes bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup> gemessen.**



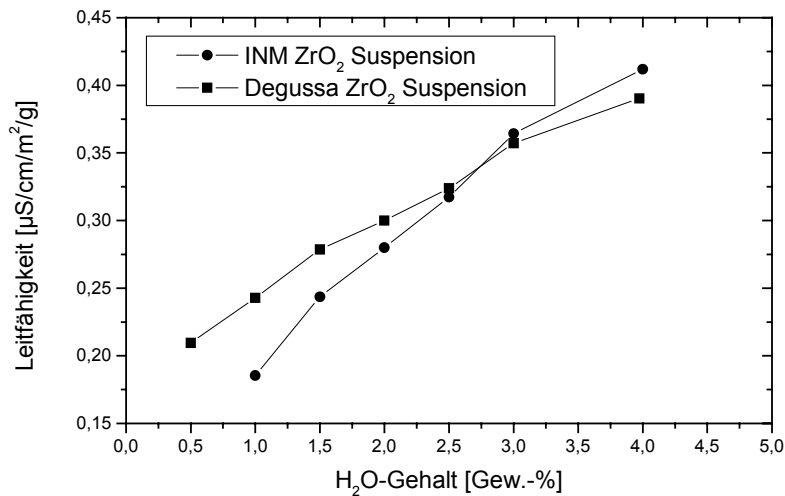
**Bild 52: Viskosität und Strömungspotential der 50 Gew.-%igen alkoholischen Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Wassergehaltes bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup> gemessen.**

Die in Bild 51 und Bild 52 dargestellten Abhängigkeiten des Wassergehaltes der Viskositätsverläufe zeigen mit zunehmendem Wassergehalt eine Abnahme der Viskositäten von 6,5 mPa s auf 3,4 mPa s (Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen) bzw. von 5,5 mPa s auf 4,2 mPa s (INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen) bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup>. Ab einem Wassergehalt von etwa 1,5 Gew.-% kann bei den Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen newtonsches Fließverhalten bei einer Viskosität von 4,2 mPa s beobachtet werden. Bei dem selben Wassergehalt weisen die Viskositäten der Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> ein Plateau bei etwa 4,2 mPa s auf. Die ermittelten Strömungspotentialverläufe zeigen bei dem dispergierten Degussa Pulver zunächst einen Anstieg von ca. 200 mV auf ca. 310 mV bevor ein Plateau ab einem Wassergehalt von etwa 2 - 2,5 Gew.-% erreicht wird. Bei dem Strömungspotential der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen hingegen kann ein stetige Zunahme von 218 mV auf ca. 300 mV beobachtet werden. Somit besteht eine eindeutige Abhängigkeit zwischen den Wassergehalten der untersuchten Suspensionen und deren Viskositäten und Strömungspotentiale.

Grundlage für eine erfolgreiche elektrostatische Stabilisierung ist die Erzeugung von ausreichend beweglichen Ladungen. Die Dissoziationskonstante des Lösungsmittels

spielt dabei eine entscheidende Rolle. Ethanol besitzt jedoch eine sehr geringe Dissoziationskonstante. Durch Zugabe von Wasser kann nach [73] in Alkoholen eine ausreichende Dissoziation des an der Pulveroberfläche adsorbierten Oberflächenmodifikators erreicht werden. Damit kann über den Wassergehalt die Höhe der effektiven Ladung festgelegt werden, was auch Arbeiten von [130, 176] belegen. Neben einer geringeren Wechselwirkung der dispergierten Partikel untereinander, kann so auch die elektrophoretische Beweglichkeit beeinflusst werden. Die in Bild 51 und Bild 52 bei einem Wassergehalt von ca. 1,5 Gew.-% beobachtete Verringerung der Viskositäten, sowie das Ansteigen der Strömungspotentiale der  $ZrO_2$  Suspensionen in Abhängigkeit des Wassergehaltes ist somit auf den höheren Dissoziationsgrad der Trioxadecansäure durch die Wasserzugabe zurückzuführen.

Die Erhöhung der Anzahl der freien Ladungsträger müßte auch eine Zunahme der Leitfähigkeiten der Suspensionen in Abhängigkeit von dem Wassergehalt hervorrufen. Durch Messungen der spezifischen Leitfähigkeiten, die in Bild 53 wiedergegeben sind, wurde dieser Sachverhalt näher untersucht.



**Bild 53:** Auf die Pulveroberfläche normierten spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des Wassergehaltes der alkoholischen 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und der alkoholischen 50 Gew.-%igen Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure.

Wie aus Bild 53 ersichtlich ist, zeigt sich, daß die Wasserzugabe bei beiden alkoholischen Suspensionssystemen einen annähernd linearen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeiten, die auf die Pulveroberfläche normiert wurden, verursacht. So kann bei den 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  eine Zunahme von ca.  $0,21 \mu S/cm/m^2/g$  auf ca.  $0,39 \mu S/cm/m^2/g$  und bei den 50 Gew.-%igen Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  eine Zunahme von ca.  $0,19 \mu S/cm/m^2/g$  auf ca.  $0,41 \mu S/cm/m^2/g$  beobachtet werden. Folglich nimmt in beiden Fällen die Konzentration der freien Ladungsträger in den Suspensionen annähernd im gleichen Maße durch die Wasserzugabe zu. Das steht in Korrelation mit den Viskositätsmessungen (siehe Bild 51 und Bild 52), die bei beiden Suspensionsarten bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% neben newtonschem Fließverhalten, niedrige Viskositäten von ca.  $4,2 \text{ mPa s}$  bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$  aufweisen. Die auftretenden unterschiedlichen Steigungen der normierten spezifischen Leitfähigkeitsverläufe sind auf die unterschiedlichen Feststoffgehalte, die eine unterschiedliche Ladungsträger-Anfangskonzentration bei den untersuchten Suspensionen darstellen, zurückzuführen.

Diese Ergebnisse korrelieren mit Arbeiten von [130, 176], die gezeigt haben, daß die Höhe der effektiven Ladungen in organischen Lösungsmitteln durch die Zugabe von Wasser gesteuert werden kann und damit gezielte elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeiten erreicht werden können.

### 5.3 Abscheideexperimente (Elektrophorese)

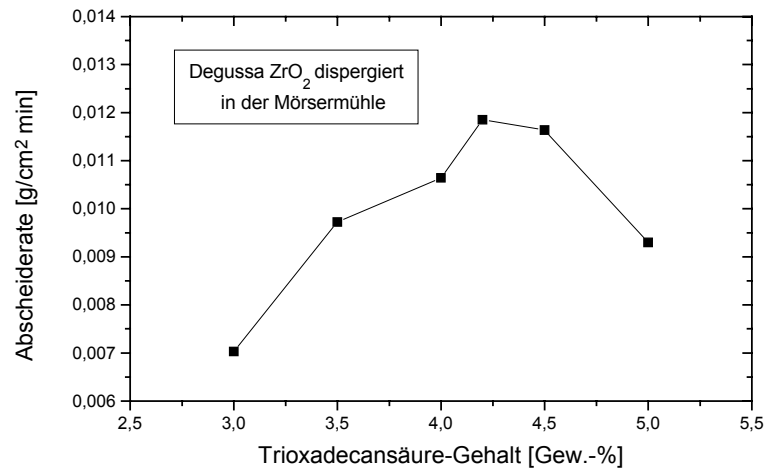
Wie bereits in dem Stand der Technik in Kapitel 2.3.3.1 dargelegt wurde stellt die Elektrophorese dann ein Formgebungsverfahren mit hohem Potential für sehr feine Partikel dar, wenn es gelingt, hohe Gründichten zu erzielen. Abscheideversuche von Clasen [123] mit dem  $ZrO_2$  Pulver der Fa. Degussa aus wäßrigen Suspensionen (siehe Kapitel 2.4) ergaben zwar hohe Abscheideraten von ca.  $0,5 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ , die erhaltenen Grünkörper wiesen jedoch nur geringe Gründichten zwischen 40 und 45% der Theorie auf. In wieweit das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Dispergiervverfahren in Ethanol das Abscheideverhalten und die resultierenden Packungsdichten der abgeschiedenen Grünkörper beeinflusst, soll Gegenstand der weiteren Untersuchungen sein.

### 5.3.1 Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub>

Zur Klärung der in Kapitel 5.3 aufgeworfenen Fragestellung wurde zunächst der Einfluß des Dispergierzustandes auf das Abscheideverhalten untersucht. Hierzu erfolgten in einem ersten Schritt Abscheideversuche mit 40 Gew.-%igen Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen, die durch Rückverdünnen von in der Mörsermühle hergestellten Pasten, erhalten wurden. Die Trioxadecansäuregehalte der verwendeten Abscheidesuspensionen variierten dabei zwischen 3 und 5 Gew.-% bezogen auf das ZrO<sub>2</sub>. Weitere Abscheideversuche konzentrierten sich auf das Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Knetdauer der Ausgangspasten. Dazu wurden 40 Gew.-%ige Suspensionen mit einem optimalen Trioxadecansäuregehalt von 4,2 Gew.-%, die aus Pasten mit unterschiedlichen Knetzeiten (von 60 bis 190 Minuten) hergestellt wurden, eingesetzt.

Um eine Beeinflussung des Abscheideverhaltens aufgrund zu hoher Feldstärken und zu langer Abscheidedauern, die eine Verarmung der eingesetzten Suspensionen an Feststoffgehalt bzw. einen zu starken Potentialabfall während der Abscheidung bewirken, zu vermeiden, wurden zunächst in Vorversuchen Abscheideparameter ermittelt bei denen neben einem nahezu konstanten Abscheidestromverlauf, Grünkörper resultierten, die aufgrund ihrer Abmessungen eine geometrische Auswertung der Gründichten mit geringem Meßfehler zuließen. Diese Kriterien konnten für alle eingesetzten Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten erfüllt werden.

Die ermittelten Abscheideparameter wurden im folgenden für Abscheideexperimente in Abhängigkeit des Dispergierzustandes der Suspensionen aus Degussa ZrO<sub>2</sub>, die in der Mörsermühle hergestellt wurden, herangezogen. Zur Untersuchung des Abscheideverhaltens wurden die aus den Abscheidungen resultierenden Grünkörper im Bezug auf ihr Gewicht pro Zeiteinheit [g/cm<sup>2</sup> min] (siehe Kapitel 4.6.1) charakterisiert. Die ermittelten Abscheideraten in Abhängigkeit der Trioxadecansäuregehalte der in der Mörsermühle hergestellten Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> sind in Bild 54 zusammengefaßt.



**Bild 54: Abscheiderate in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes von 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$ , die in der Mörsermühle bei einer konstanten Mahldauer von 30 Minuten hergestellt wurden. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten und einer Abscheideelektrodefläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Wie Bild 54 zeigt, nehmen zunächst mit steigendem Trioxadecansäuregehalt die Abscheideraten bis zu einem Maximum von 0,012 g/cm<sup>2</sup> min bei einem Säuregehalt von 4,2 Gew.-% zu. Ab einem Trioxadecansäuregehalt von 4,5 Gew.-% kann dann wieder ein Abfall der Abscheideraten bis auf ca. 0,0095 g/cm<sup>2</sup> min bei einem Säuregehalt von 5 Gew.-% beobachtet werden. Das ermittelte Abscheideverhalten in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes korreliert mit den in Kapitel 5.2.1.2 in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes erhaltenen Suspensionseigenschaften. Hierbei tritt bei einem Trioxadecansäuregehalt von 4,2 Gew.-% neben einem Minimum in den Partikelgrößen ( $d_{90}$ -Wert von 160 nm) und einem Minimum in den Viskositäten (5,8 mPa s bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup>), ein Plateau bei dem Strömungspotential bei 222 mV auf. Demnach ist das Maximum der Abscheideraten bei einem Trioxadecansäuregehalt von 4,2 Gew.-% entsprechend der Smoluchowski-Gleichung (siehe Kapitel 2.3.3.1 Gl. 8) auf die größte elektrophoretische Beweglichkeit der dispergierten Partikel bei diesem Säuregehalt zurückzuführen.

Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf das Abscheideverhalten der Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  bei unterschiedlichen Knetdauern der Ausgangspasten.

Die bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten ermittelten Abscheideraten der 40 Gew.-%igen Suspensionen, die durch Rückverdün-  
nen der gekneteten Ausgangspasten hergestellt wurden, sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

**Tabelle 14: Abscheideraten der 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure, die im Knetzer mit unterschiedlichen Knetdauern hergestellt wurden. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten und einer Abscheideelektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Knetdauer der Ausgangspasten [min]	60	100	190
Abscheiderate [g/cm <sup>2</sup> min]	0,0122	0,013	0,0135

Aus Tabelle 14 wird ersichtlich, daß bei den durchgeführten Abscheideversuchen mit zunehmender Knetdauer der Ausgangspasten die Abscheideraten der resultierenden Suspensionen von 0,0122 g/cm<sup>2</sup> min auf 0,0135 g/cm<sup>2</sup> min zunehmen. Das steht in Korrelation mit den Charakterisierungsergebnissen in Kapitel 5.2.1.3, die sowohl bei den Partikelgrößenverteilungen, als auch bei den Viskositäten mit zunehmender Knetdauer eine erhebliche Verringerung von 160 nm auf 116 nm (d<sub>90</sub>-Wert) bzw. von 5,4 mPa s auf 4,2 mPa s gegenüber den in der Mörsermühle hergestellten Suspensionen ergaben. Daraus geht hervor, daß durch das weitere Aufbrechen der Agglomerate durch den Knetprozeß mit zunehmender Knetdauer die Effizienz des Oberflächenmodifikators erhöht wird, woraus eine Erhöhung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit und damit eine Erhöhung der Abscheiderate mit zunehmender Knetdauer resultiert. Somit kann mit den Suspensionen, die aus Pasten mit einer Knetdauer von 190 Minuten hervor gehen, die höchste Abscheiderate von 0,0135 g/cm<sup>2</sup> min erreicht werden.

Bei dem Vergleich der Abscheideraten, die mit den Suspensionen aus der Mörsermühle bei einer Mahldauer von 30 Minuten erzielt wurden (0,012 g/cm<sup>2</sup> min), und der

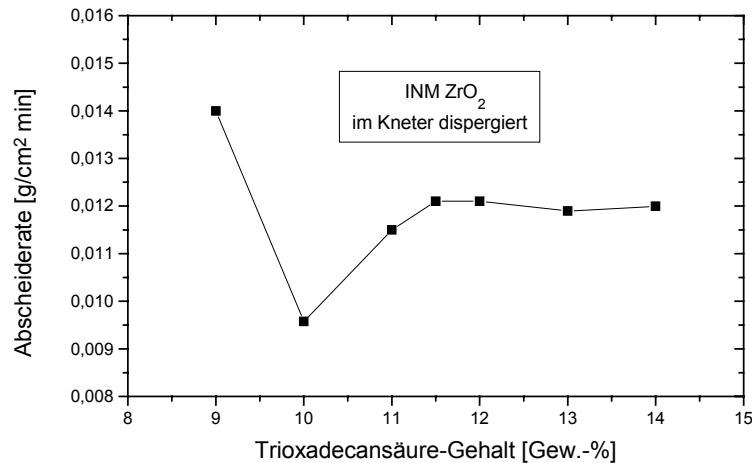


Abscheideraten, die mit dem Knetter bei einer Knetdauer von 60 Minuten erhalten wurden ( $0,0122 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ ), fällt auf, daß die erzielten Abscheideraten annähernd gleich sind. Dieser Sachverhalt ist auf die nahezu gleichen Suspensionsparameter zurückzuführen, welche bei beiden Dispergierverfahren resultieren (siehe Kapitel 5.2.1.2 und Kapitel 5.2.1.3). So weisen beide Suspensionen Partikelgrößenverteilungen von ca. 160 nm und Viskositäten von ca. 5,8 mPa s (Mörsermühle) bzw. 5,4 mPa s (60 Minuten Knetter) bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$  auf. Damit kann bei beiden Suspensionsarten auf annähernd gleiche Oberflächenladungen der dispergierten Partikel geschlossen werden, worauf die beobachteten annähernd gleichen Abscheideraten zurückzuführen sind.

### **5.3.2 Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit INM $\text{ZrO}_2$**

In einem nächsten Schritt wurde das Abscheideverhalten in Abhängigkeit des Dispergierzustandes der INM  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen untersucht. Hierzu wurden 50 Gew.-%ige Suspensionen, die aus gekneteten Pasten mit Trioxadecansäuregehalten im Bereich zwischen 9 und 14 Gew.-% (bezogen auf  $\text{ZrO}_2$ ) durch Verdünnen hergestellt wurden, verwendet. Die Knetdauern der Ausgangspasten mit unterschiedlichen Trioxadecansäuregehalten lagen bei ca. 110 Minuten. Durchgeführte analoge Abscheidevorversuche zu Kapitel 5.3.1 ergaben für die Suspensionen aus INM  $\text{ZrO}_2$  ebenfalls eine Feldstärke von 20 V/cm und eine Abscheidedauer von 30 Minuten, bei der ein nahezu konstanter Abscheidestromverlauf beobachtet werden konnte und darüber hinaus, aufgrund der Abmessungen der resultierenden Grünkörper, noch eine geometrische Grünkörpercharakterisierung mit geringem Meßfehler möglich war.

Die durch Abscheidungen mit diesen Abscheideparametern erhaltenen Grünkörper wurden im Bezug auf ihre Abscheideraten (siehe Kapitel 5.3.1) ausgewertet. Die ermittelten Abscheideraten in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes sind in Bild 55 dargestellt.

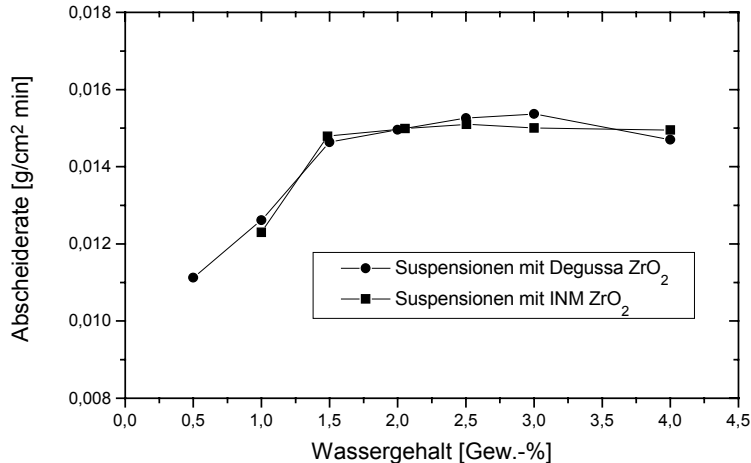


**Bild 55: Abscheideraten in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes der 50 Gew.-%igen ethanolischen Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub>, die im Knetter bei einer Knetdauer von ca. 110 Minuten hergestellt wurden. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten und einer Abscheideelektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Wie aus Bild 55 ersichtlich ist, nimmt die Abscheiderate zunächst bei zunehmendem Trioxadecansäuregehalt von 9 auf 10 Gew.-% von ca. 0,014 g/cm<sup>2</sup> min auf ca. 0,0095 g/cm<sup>2</sup> min ab. Dem schließt sich eine Zunahme der Abscheiderate an bis ein Plateau bei ca. 0,012 g/cm<sup>2</sup> min ab einem Säuregehalt von 11,5 Gew.-% erreicht wird. Der dargestellte Verlauf der Abscheideraten als Funktion der Trioxadecansäuregehalte der Suspensionen korreliert mit den in Kapitel 5.2.2.1 ermittelten Abhängigkeiten der Partikelgrößen und Strömungspotentiale von den Trioxadecansäuregehalten der Suspensionen (siehe Bild 45) sehr gut. Hierbei konnte ebenfalls bei einem Säuregehalt von 11,5 Gew.-% sowohl ein Plateau bei der Partikelgröße ( $d_{90}$ -Wert: 60 nm), als auch bei dem Strömungspotential (238 mV) gefunden werden. Aufgrund der starken Reduzierung der Agglomerate von 360 nm auf 100 nm bei gleichbleibendem Volumen zwischen 9 und 10 Gew.-% Trioxadecansäure (siehe Bild 45) nimmt die Viskosität von 3,3 mPa s auf 7 mPa s bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup> (siehe Bild 46) zu. Daraus resultieren bei der Partikelwanderung im elektrischen Feld bei den Abscheidesuspensionen mit diesen Trioxadecansäuregehalten unterschiedlich große Wanderungsgeschwindigkeiten, die den in Bild 55 dargestellten Abfall der Abscheideraten von ca. 0,014 g/cm<sup>2</sup> min auf ca. 0,0095 g/cm<sup>2</sup> min erklären.

### 5.3.3 Abscheideverhalten in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Abscheidesuspensionen

Gegenstand weiterer Untersuchungen waren die Auswirkungen der zur Ladungsgeneration in nicht wäßrigen Systemen erforderlichen Zugabe von Wasser auf das Abscheideverhalten, insbesondere auf die Abscheideraten der Suspensionen. Zu diesem Zweck wurden die 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  und die 50 Gew.-%igen Suspensionen mit dem INM  $ZrO_2$ , die bereits in Kapitel 5.2.3 für die Untersuchung der Ladungsgeneration in Abhängigkeit des Wassergehaltes charakterisiert wurden, für Abscheideversuche herangezogen. Die Wassergehalte der eingesetzten Suspensionen variierten von 0,5 bis 4 Gew.-% (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. von 1 bis 4 Gew.-% (INM  $ZrO_2$ ) bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Abscheideexperimente zur Ermittlung der Abscheideraten in Abhängigkeit des Wassergehaltes erfolgten mit einer Feldstärke von 20 V/cm und einer konstanten Abscheidedauer von 30 Minuten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 56 dargestellt.



**Bild 56: Abscheideraten in Abhängigkeit des Wassergehaltes von ethanolischen 40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  und 50 Gew.-%igen Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**

Bild 56 zeigt, daß sowohl bei den Abscheidungen mit Suspensionen mit  $ZrO_2$  der Fa. Degussa, als auch mit Suspensionen, die INM  $ZrO_2$  Pulver enthalten, eine Zunahme der Abscheideraten von ca. 0,011 g/cm<sup>2</sup> min auf ca. 0,015 g/cm<sup>2</sup> min bzw. von ca.

0,012 g/cm<sup>2</sup> min auf ca. 0,015 g/cm<sup>2</sup> min mit steigendem Wassergehalt auftritt. Bei beiden Suspensionsarten kann ab einem Wassergehalt von etwa 1,5 Gew.-% (bezogen auf ZrO<sub>2</sub>) ein Plateau beobachtet werden, das bei Abscheideraten bei etwa 0,015 g/cm<sup>2</sup> min liegt. Zieht man zur Interpretation die in Kapitel 5.2.3 erhaltenen Suspensionscharakteristika in Abhängigkeit des Wassergehaltes (siehe Bild 51 und Bild 52) hinzu, dann können die trotz der unterschiedlichen Feststoffgehalte der Abscheidesuspensionen ermittelten identischen Abscheideraten bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% auf die etwas unterschiedlichen Strömungspotentiale (295 mV Degussa ZrO<sub>2</sub> bzw. 235 mV INM ZrO<sub>2</sub>) der beiden Suspensionsarten zurückgeführt werden.

Durch die Zugabe von Wasser zu den alkoholischen Suspensionen kann somit eine gezielte Dissoziation des Oberflächenmodifikators erreicht werden, was mit einer gezielten Einstellung der Wanderungsgeschwindigkeit bzw. der Abscheideraten verbunden ist. Das beobachtete anschließende Plateau der Abscheideraten ist darauf zurückzuführen, daß ab einem Wassergehalt von etwa 3 Gew.-% die auf der Pulveroberfläche adsorbierte Trioxadecansäure vollständig dissoziiert vorliegt und die Potentiale, die für die abgeschiedene Masse pro Zeiteinheit verantwortlich sind, durch weitere Wasserzugabe nicht mehr beeinflusst werden.

Zusammenfassend geht aus den Abscheideversuchen mit einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten hervor, daß mit Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit Feststoffgehalten von 40 Gew.-%, Trioxadecansäuregehalten von 4,2 Gew.-% und Wassergehalten von 1,5 Gew.-% maximale Abscheideraten von ca. 0,015 g/cm<sup>2</sup> min erreicht werden. Die Abscheideversuche mit Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> ergaben ebenfalls bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten mit Feststoffgehalten von 50 Gew.-%, Trioxadecansäuregehalten von 11,5 Gew.-% und Wassergehalten von 1,5 Gew.-% maximale Abscheideraten von 0,015 g/cm<sup>2</sup> min.

### 5.3.4 Abscheideverhalten in Abhängigkeit der Abscheideparameter

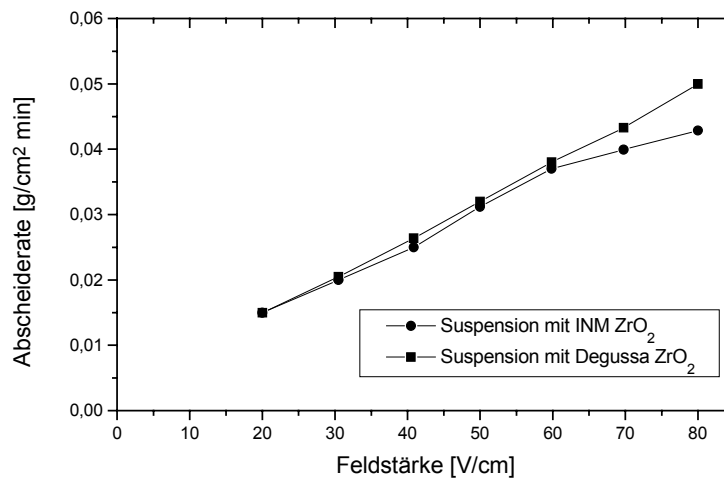
Nachdem der Einfluß der Suspensionseigenschaften auf das Abscheideverhalten ausführlich untersucht wurde, war im weiteren der Einfluß der Abscheideparameter auf das Abscheideverhalten von großem Interesse. Im Vordergrund stand hierbei die Untersuchung der funktionellen Zusammenhänge zwischen den Abscheideparametern und den Abscheideraten.

Wie bereits im Stand der Technik (siehe Kapitel 2.3.3.2) erläutert wurde, besteht nach Gleichung 14 bei gegebenem Zeta-Potential und konstant bleibender Konzentration der Abscheidesuspension ein linearer Zusammenhang zwischen der elektro-phoretisch abgeschiedenen Masse und der angelegten Feldstärke. Ebenso ist ein linearer Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Masse und der Abscheidedauer zu erwarten. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung der Abscheidesuspension während des Abscheideprozesses besteht jedoch nach Gleichung 16 in Kapitel 2.3.3.2 eine exponentielle Abhängigkeit der Abscheiderate von der Abscheidedauer, was insbesondere für lange Abscheidedauern eine erhebliche Abweichung von dem linearen Verhalten bedeutet.

In der Literatur treten zur quantitativen Beschreibung der experimentell ermittelten Zusammenhänge unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten auf. So zeigen Arbeiten von [73, 98, 99, 130] eine lineare Abhängigkeit der Abscheiderate von dem Abscheidestrom und der Abscheidespannung. Hingegen andere Autoren [95, 177, 99, 112] fanden Abweichungen des linearen Verhaltens. Darüber hinaus konnten insbesondere bei Abscheideversuchen mit konstanter Spannungsführung und längeren Abscheidezeiten auch Abweichungen des von Zhang beschriebenen exponentiellen Verhaltens beobachtet werden, wie Arbeiten von [95] zeigen. Die ermittelten Abhängigkeiten des Abscheideverhaltens der Suspensionen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden, werden im folgendem vorgestellt und anhand der bekannten Gesetzmäßigkeiten diskutiert.

Im Hinblick auf die systematische Klärung der funktionellen Zusammenhänge erfolgte zunächst die Untersuchung der Abscheiderate als Funktion der Abscheidespannung bzw. des Abscheidestromes. Hierzu wurden Abscheideversuche mit

40 Gew.-%igen Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> und mit 50 Gew.-%igen Suspensionen mit INM Pulver bei unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt. Die eingesetzten Suspensionen enthielten 4,2 Gew.-% (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 11,5 Gew.-% (INM ZrO<sub>2</sub>) Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator und einen Wassergehalt von 1,5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt. Die Abscheidefeldstärken wurden im Bereich zwischen 20 und 80 V/cm variiert. Als Abscheidedauer wurden jeweils 15 Minuten gewählt. Nach den Abscheidungen erfolgte ein Auswiegen der erhaltenen an Luft getrockneten Grünkörper. Die resultierenden Ergebnisse der Abscheiderversuche sind in Bild 57 wiedergegeben.



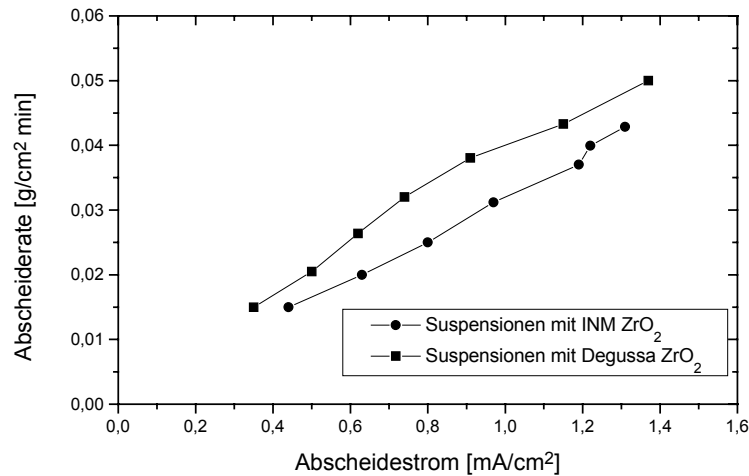
**Bild 57: Elektrophoretische Abscheideraten in Abhängigkeit von der Feldstärke von ethanolischen Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa ZrO<sub>2</sub> ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und von ethanolischen Suspensionen mit 50 Gew.-% INM ZrO<sub>2</sub>; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure. Die Wassergehalte der Suspensionen lagen bei 1,5 Gew.-%. Die Abscheidedauer betrug jeweils 15 Minuten bei einer Elektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Wie aus Bild 57 ersichtlich ist, besteht bei beiden Systemen ein linearer Zusammenhang zwischen der Abscheiderate und der Abscheidefeldstärke. So kann bei den Abscheidungen mit den Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen eine Zunahme der Abscheiderate von 0,015 g/cm<sup>2</sup> min bei einer Feldstärke von 20 V/cm auf 0,05 g/cm<sup>2</sup> min bei einer Feldstärke von 80 V/cm beobachtet werden. Die Abscheideraten der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen steigen von 0,015 g/cm<sup>2</sup> min bei 20 V/cm auf 0,037 g/cm<sup>2</sup> min bei 60 V/cm

an. Ab einer Feldstärke von 70 V/cm tritt bei den Abscheidungen mit den INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen eine erkennbare Abweichung von dem proportionalen Verhalten auf, die sich durch den Wert von ca. 0,045 g/cm<sup>2</sup> min bei 80 V/cm fortsetzt. Dies steht zunächst im Widerspruch zu den theoretischen Überlegungen, die von einer gleichbleibender Konzentration der Abscheidesuspensionen ausgehen und bei denen die abgeschiedenen Massen direkt proportional zu dem angelegten elektrischen Feld sein sollten. In wie weit dieser Sachverhalt in Korrelation zu einer möglichen Konzentrationsänderung der Abscheidesuspensionen während des Abscheideprozesses steht, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Darüber hinaus ist in Bild 57 erkennbar, daß sich die Abscheideraten sowohl der Degussa, als auch der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen trotz des unterschiedlichen Feststoffgehaltes, in den gleichen Größenordnungen bewegen. Dies steht in Korrelation mit den Suspensionscharakterisierungen in Kapitel 5.2.3. Hierbei ergaben sich zwar bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% für beide Suspensionstypen gleiche Viskositäten von 4,2 mPa s bei einer Scherrate von 600 s<sup>-1</sup>. Die Strömungspotentiale unterscheiden sich jedoch. So liegen im Gegensatz zu den Suspensionen mit INM Pulver, die Strömungspotentiale von ca. 235 mV aufweisen, die Strömungspotentiale der Suspensionen mit Degussa Pulver bei ca. 295 mV.

Trägt man die Abscheideraten als Funktion des Abscheidestromes nach einer jeweiligen Abscheidedauer von 15 Minuten auf (Bild 58), so zeigt sich, daß eine Korrelation zu den untersuchten Abhängigkeiten der Abscheideraten von den Feldstärken besteht.



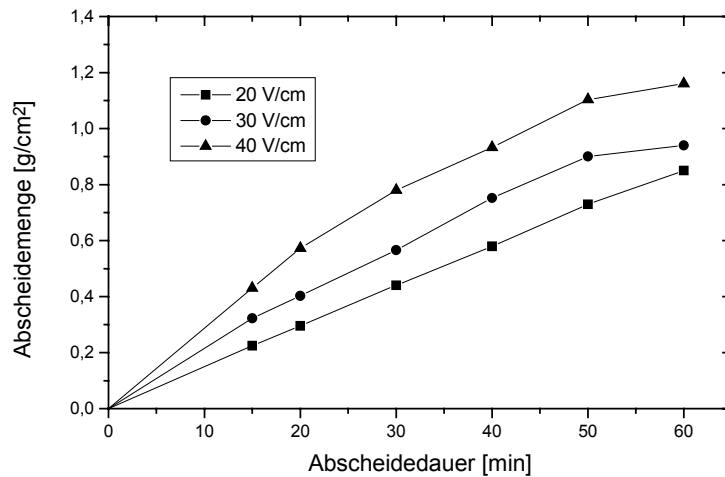
**Bild 58: Elektrophoretische Abscheiderate als Funktion des Abscheidestromes für ethanolische Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und für ethanolische Suspensionen mit 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$ ; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure. Die Wassergehalte der Suspensionen lagen bei 1,5 Gew.-%. Die Abscheidefeldstärken variierten von 20 – 80 V/cm bei einer Abscheidedauer von 15 Minuten und einer Elektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Wie aus Bild 58 zu entnehmen ist, steigen auch hier die Abscheideraten linear in Abhängigkeit des Abscheidestromes an. Bei 0,35 mA/cm<sup>2</sup> (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. 0,44 mA/cm<sup>2</sup> (INM  $ZrO_2$ ) betragen die Abscheideraten 0,015 g/cm<sup>2</sup> min und steigen bis auf 0,05 g/cm<sup>2</sup> min bzw. 0,043 g/cm<sup>2</sup> min bei 1,37 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 1,3 mA/cm<sup>2</sup> an. Somit kann davon ausgegangen werden, daß der elektrophoretische Stofftransport nahezu linear mit der geflossenen Ladungsmenge korreliert.

Die in Bild 57 festgestellte Abweichung des linearen Verhaltens zwischen Abscheiderate und Feldstärke bei über 60 V/cm bei den Abscheidesuspensionen mit INM  $ZrO_2$  kann auch zwischen der Abscheiderate und dem Abscheidestrom bei einer Stromstärke von etwa 1,2 mA/cm<sup>2</sup> und einer Abscheiderate von 0,039 g/cm<sup>2</sup> min (siehe Bild 58) beobachtet werden. Somit kann die bereits in Bild 57 gefundene Diskrepanz zwischen den theoretischen Überlegungen von Egerer und Landsperg [97] und den experimentellen Ergebnissen des Abscheideverhaltens der Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  Pulver bestätigt werden.



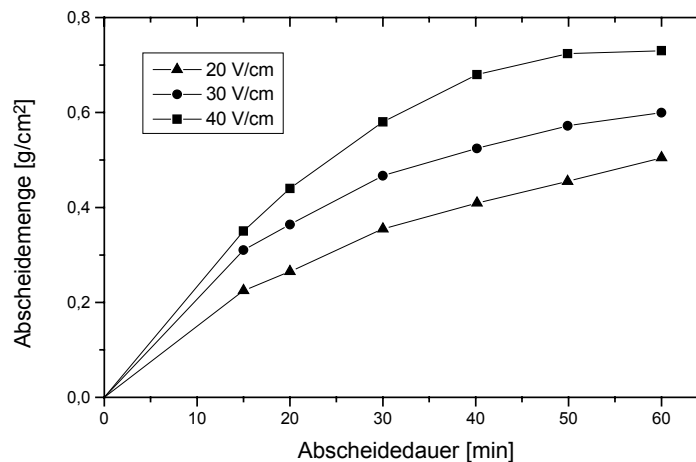
Zur näheren Untersuchung dieser Diskrepanz waren zunächst Abscheideversuche als Funktion der Abscheidedauer bei konstanten Feldstärken Gegenstand weiterer Arbeiten. Hierzu wurden sowohl mit 40 Gew.-%igen Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen, als auch mit 50 Gew.-%igen INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen Abscheidungen bei 20, 30 und 40 V/cm durchgeführt. Die Abscheidedauer variierte zwischen 15 und 60 Minuten. Die abgeschiedenen Grünkörper wurden anschließend an Luft getrocknet und ausgewogen. Die erhaltenen abgeschiedenen Massen aus den Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> und mit INM ZrO<sub>2</sub> sind in Bild 59 und Bild 60 als Funktion der Abscheidedauer bei jeweils konstanten Feldstärken dargestellt.



**Bild 59: Abgeschiedene Masse als Funktion der Abscheidedauer für ethanoli-sche Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa ZrO<sub>2</sub> mit 4,2 Gew.-% Trioxadecan-säure und einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-%. Die Abscheidfeldstärken vari-ierten zwischen 20 und 40 V/cm und die Abscheidedauern zwischen 15 und 60 Minuten bei einer Elektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

In Bild 59 ist erkennbar, daß bei den Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> ein linearer Zusammenhang zwischen abgeschiedener Masse und Abscheidedauer bei einer Feldstärke von 20 V/cm vorliegt. Bei einer Feldstärke von 30 V/cm steigt nach einer geringen Steigungsänderung der abgeschiedenen Masse bei einer Abscheidedauer von 20 Minuten die abgeschiedene Masse linear von 0,44 g/cm<sup>2</sup> bis auf 0,75 g/cm<sup>2</sup> bei einer Zunahme der Abscheidedauer von 20 auf 40 Minuten an. Ab einer Abscheidedauer von 50 Minuten ist eine Abweichung von dem linearen Verhalten zu

beobachten, die sich durch die abgeschiedene Masse von  $0,94 \text{ g/cm}^2$  nach einer Abscheidendauer von 60 Minuten weiter verstärkt. Hier liegt ein unterproportionaler Zusammenhang zwischen abgeschiedener Masse und Abscheidendauer vor. Dieser unterproportionale Zusammenhang tritt bei Abscheidungen mit  $40 \text{ V/cm}$  bereits ab einer Abscheidendauer von 30 Minuten und einer abgeschiedenen Masse von  $0,78 \text{ g/cm}^2$  auf und nimmt bei einer Abscheidendauer von 60 Minuten mit einer abgeschiedenen Masse von  $1,16 \text{ g/cm}^2$  weiter zu.

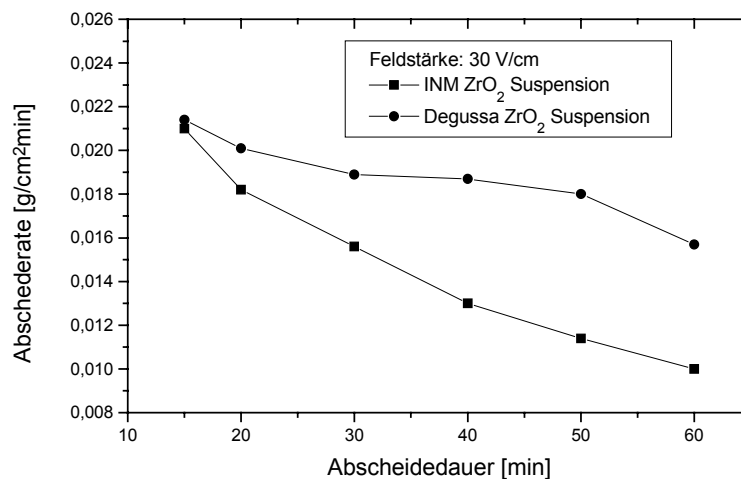


**Bild 60: Abgeschiedene Masse als Funktion der Abscheidendauer für ethanoli-sche Suspensionen mit 50 Gew.-% INM  $\text{ZrO}_2$  mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure und einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-%. Die Abscheidfeldstärken variierten zwischen 20 und 40 V/cm und die Abscheidendauern zwischen 15 und 60 Minuten bei einer Elektrodenfläche von  $4,7 \text{ cm}^2$ .**

Bei der Betrachtung der in Bild 60 dargestellten Kurvenverläufe der abgeschiedenen Massen als Funktion der Abscheidendauer der INM  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen fällt auf, daß bei allen untersuchten Feldstärken ( $20 \text{ V/cm}$ ;  $30 \text{ V/cm}$ ;  $40 \text{ V/cm}$ ) bereits ab einer Abscheidendauer von 20 Minuten eine deutliche Abweichung von dem linearen Abscheideverhalten erkennbar ist. Bei Abscheidendauern über 20 Minuten nehmen die abgeschiedenen Massen pro Zeitintervall stetig ab bis sie die maximalen Werte von  $0,5 \text{ g/cm}^2$  ( $20 \text{ V/cm}$ ),  $0,6 \text{ g/cm}^2$  ( $30 \text{ V/cm}$ ) und  $0,73 \text{ g/cm}^2$  ( $40 \text{ V/cm}$ ) bei einer Abscheidendauer von 60 Minuten erreicht haben.

Damit kann sowohl bei den Abscheideversuchen mit dem Degussa  $ZrO_2$ , als auch bei den Abscheideversuchen mit dem INM  $ZrO_2$  eine Abweichung von dem linearen Abscheideverhalten beobachtet werden. Dieses auftretende Abscheideverhalten wird im folgenden am Beispiel der Abscheidefeldstärke von 30 V/cm für beide Suspensionsarten näher untersucht.

Zur näheren Verifizierung der Abweichung von dem linearen Abscheideverhalten werden im Folgenden für beide Suspensionstypen die Abscheideraten bei unterschiedlichen Abscheidezeiten berechnet und als Funktion der Abscheidedauer aufgetragen. Die dabei resultierenden Verläufe für eine Abscheidefeldstärke von 30 V/cm sind in Bild 61 dargestellt.



**Bild 61: Abscheideraten als Funktion der Abscheidedauer für ethanolische Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und für ethanolische Suspensionen mit 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$ ; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure. Die Wassergehalte der Suspensionen lagen bei 1,5 Gew.-%. Die Abscheidedauern variierten von 15 – 60 Minuten bei einer Abscheidefeldstärke von 30 V/cm und einer Elektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Wie der Darstellung in Bild 61 zu entnehmen ist, nehmen die Abscheideraten bei Abscheidungen mit dem Degussa  $ZrO_2$  bis zu einer Abscheidedauer von 30 Minuten von 0,0214 g/cm<sup>2</sup> min auf 0,0189 g/cm<sup>2</sup> min ab. Danach kann ein nahezu konstanter Verlauf der Abscheideraten bis zu einer Abscheidedauer von 50 Minuten beobachtet

werden. Bei einer Abscheidedauer von 60 Minuten tritt eine weitere Abnahme der Abscheiderate auf  $0,0157 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  auf. Im Vergleich hierzu zeigen die Abscheideraten der INM  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen einen starken Abfall von  $0,021 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  auf  $0,010 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  innerhalb des Zeitintervalles von 60 Minuten. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß sich mit zunehmender Abscheidedauer die Abscheideraten der Suspensionen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  immer mehr von den Abscheideraten der Suspensionen mit dem INM  $\text{ZrO}_2$  unterscheiden, bis schließlich bei einer Abscheidedauer von 60 Minuten eine relativ große Diskrepanz besteht.

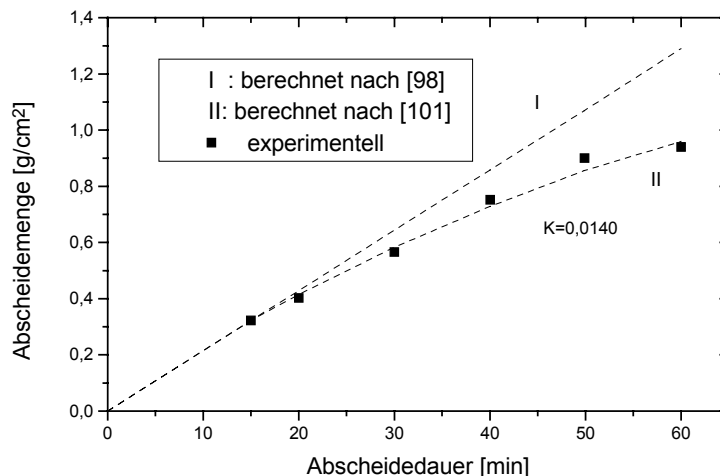
Die beobachteten Abscheideraten der Suspensionen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$ , die innerhalb des Zeitintervalls zwischen 30 und 50 Minuten mit Werten zwischen  $0,019 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  und  $0,018 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  einen nahezu konstanten Verlauf zeigen, sind im Vergleich zu den Werten aus Arbeiten von Clasen [123] vergleichsweise niedrig. So ergaben Abscheideversuche aus wäßrigen Suspensionen mit dem nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  der Fa. Degussa bei Feldstärken von ca.  $20 \text{ V/cm}$  Abscheideraten von bis zu  $0,5 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ . Diese große Diskrepanz ist hauptsächlich auf die unterschiedlichen  $\epsilon_r$  Werte der Lösungsmittel (Wasser  $\epsilon_r$ : 78,5; Ethanol  $\epsilon_r$ : 24,3) zurückzuführen, die aufgrund des großen Unterschiedes (Faktor 3,23) eine wesentlich erheblichere Beeinflussung der elektrophoretische Beweglichkeit zur Folge haben.

Die sowohl mit dem Degussa  $\text{ZrO}_2$  als auch mit dem INM  $\text{ZrO}_2$  beobachteten Abscheideverhalten stehen zum einen im Widerspruch mit den experimentellen Arbeiten von [73, 99, 130], die bei elektrophoretischen Abscheidungen über den gesamten Zeitintervall lineare Zusammenhänge zwischen der abgeschiedenen Menge und der Abscheidedauer fanden. Sie korrelieren jedoch mit Abscheideversuchen von Sarkar und Nicholson [95], die bei Abscheidungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus ethanolischen Suspensionen mit konstanter Stromführung Abweichungen von dem linearen Verhalten und bei konstanter Spannungsführung Abweichungen von dem exponentiellen Verhalten feststellten.

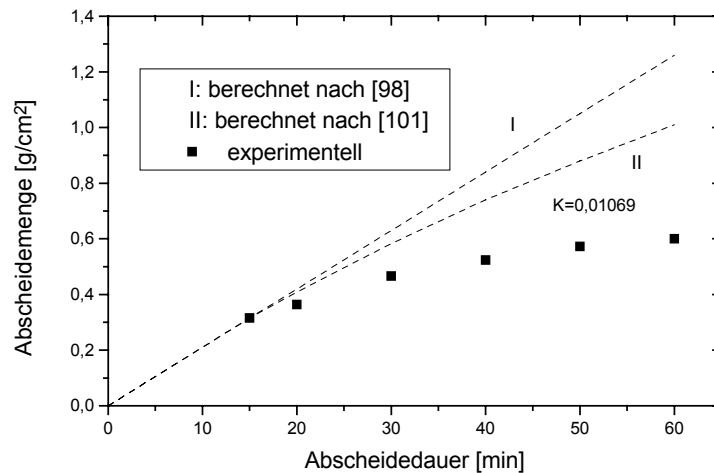
Damit stellt sich die Frage in wie weit die beobachteten Abscheideverhalten mit dem von Zhang aufgestellten exponentiellen Verhalten korrelieren. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes werden im Folgenden sowohl für die Suspensionen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  als auch für die Suspensionen mit INM  $\text{ZrO}_2$  die Abscheidemengen bei unter-

schiedlichen Abscheidedauern (15 bis 60 Minuten) mit Hilfe der Kinetikgleichungen von Zhang [100] und von Egerer und Landsberg [97] berechnet und mit den erhaltenen Abscheideverhalten verglichen.

Die mit Hilfe der Kinetikgleichungen berechneten Verläufe bei einer Feldstärke von 30 V/cm sind für die 40 Gew.-%igen Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Bild 62 und für die 50 Gew.-%igen INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Bild 63 wiedergegeben. Hierbei gibt Kurve I das nach Egerer und Landsberg berechnete lineare Abscheideverhalten wieder (siehe Kapitel 2.3.3.2 Gl. 14). Kurve II zeigt den nach Zhang berechneten Verlauf, der eine Änderung der Partikelkonzentration in der Suspension während des Abscheidvorganges mit berücksichtigt (siehe Kapitel 2.3.3.2 Gl. 16). Die tatsächlich gemessenen Abscheidemengen als Funktion der Abscheidedauer sind in den jeweiligen Diagrammen mit eingetragen.



**Bild 62: Vergleich des experimentell ermittelten Abscheideverlaufes als Funktion der Zeit mit Abscheideverläufen, die nach Gleichungen von [97] und [100] berechnet wurden. Als Abscheidesuspensionen wurden 40 Gew.-%ige Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% eingesetzt. Die Feldstärke betrug 30 V/cm bei einer Abscheidedauer zwischen 15 und 60 Minuten. Bei der Kinetikgleichung nach [100] ergab sich bei den Berechnungen ein Kinetikparameter von  $K=0,0140$ .**



**Bild 63: Vergleich des experimentell ermittelten Abscheideverlaufes als Funktion der Zeit mit Abscheideverläufen, die nach Gleichungen von [97] und [100] berechnet wurden. Als Abscheidematerialien wurden 50 Gew.-%ige Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure und einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% eingesetzt. Die Feldstärke betrug 30 V/cm bei einer Abscheidedauer zwischen 15 und 60 Minuten. Bei der Kinetikgleichung nach [100] ergab sich bei den Berechnungen ein Kinetikparameter von  $K=0,01069$ .**

Wie bereits die vorigen Ergebnisse in Bild 59 und Bild 60 zeigten, wird auch aus Bild 62 und Bild 63 ersichtlich, daß sowohl bei dem Abscheideverhalten des Degussa  $ZrO_2$  als auch bei dem Abscheideverhalten des INM  $ZrO_2$  Abweichungen gegenüber dem in Kurve I wiedergegebenen linearen Verhalten auftreten. Es kann bei beiden Suspensionssystemen bereits ab einer Abscheidedauer von 20 Minuten eine Abweichung von dem linearen Abscheideverhalten beobachtet werden. Weiterhin ist zu erkennen, daß mit Kurve II das zeitabhängige Abscheideverhalten des Degussa  $ZrO_2$  gut beschrieben werden kann (siehe Bild 62). Die dargestellten Abscheideraten des INM  $ZrO_2$  in Bild 63 hingegen weisen gegenüber den Abscheideraten über der Zeit, die mit Hilfe der Kinetikgleichung nach Zhang berechnet wurden, eine große Diskrepanz auf.

Aufgrund der guten Korrelation des Abscheideverhaltens der Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen mit dem berechneten konzentrationsabhängigen Abscheideverlauf (siehe Bild 62; Kurve II), können für den ermittelten Verlauf der abgeschiedenen Massen des

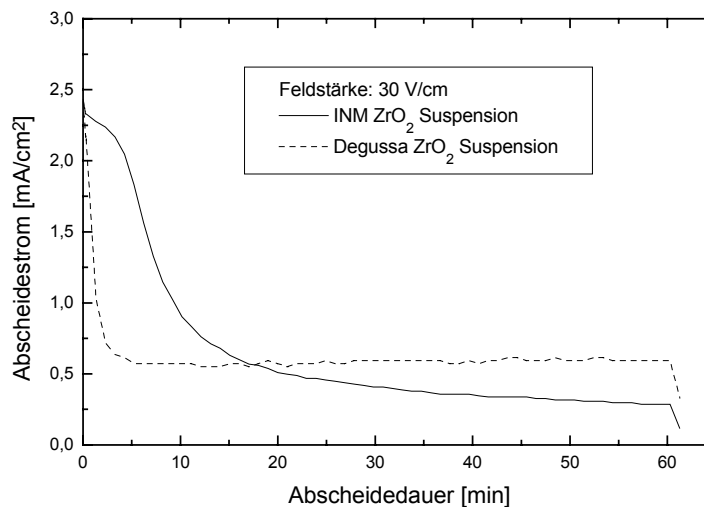
Degussa  $ZrO_2$  folgende Erkenntnisse gewonnen werden. Die Abscheideraten des Degussa  $ZrO_2$  entsprechen in dem Anfangsstadium bis zu einer Abscheidedauer von ca. 15 Minuten den linearen Gesetzmäßigkeiten. Ab einer Abscheidedauer von 20 Minuten beginnt eine erkennbare Abweichung des linearen Verhaltens, was auf eine Feststoffverarmung der Abscheidesuspension ab dieser Abscheidezeit hindeutet. Die weitere gute Übereinstimmung bei längeren Abscheidedauern mit dem berechneten Verlauf der abgeschiedenen Massen (siehe Kurve II Bild 62) läßt auf eine zunehmende Verarmung der Degussa  $ZrO_2$  Abscheidesuspensionen an Feststoff mit steigender Abscheidezeit schließen.

Diese Erkenntnis wird durch die Berechnung der Feststoffverarmung der Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen während des Abscheideprozesses bestätigt. Hierbei ergeben sich, wenn man eine Gesamteinwaage von 19,75 g der Suspension zugrunde legt, mit den ermittelten Abscheidemengen ab einer Abscheidedauer von 20 Minuten eine Reduzierung des Feststoffgehaltes um ca. 24% und bei einer Abscheidedauer von 60 Minuten eine Reduzierung des Feststoffgehaltes um ca. 56%. Bei den INM  $ZrO_2$  Suspensionen hingegen kann bei einer Gesamteinwaage von 23,7 g bei einer Abscheidedauer von 20 Minuten nur eine Verringerung um 14,4% bzw. bei einer Abscheidedauer von 60 Minuten nur eine Verringerung um 23,8% ermittelt werden. Demnach müßte die Abweichung von dem linearen Abscheideverhalten bei den Abscheidesuspensionen mit INM  $ZrO_2$  geringer sein, als bei den Abscheidesuspensionen mit dem Degussa  $ZrO_2$ .

Die auftretende starke Diskrepanz zwischen der tatsächlich abgeschiedenen Masse mit INM  $ZrO_2$  bei 30 V/cm und der in Kurve II berechneten abgeschiedenen Masse läßt sich damit nur erklären, daß bei den Abscheideversuchen mit den Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  das Abscheideverhalten durch eine zusätzliche Größe beeinflusst wird. Auch Sarkar und Nicholson [95] beobachteten bei Abscheideversuchen mit alkoholischen  $Al_2O_3$  Suspensionen bei konstanter Spannungsführung eine Diskrepanz zwischen dem nach Zhang berechneten Abscheideverlauf und dem tatsächlich experimentell ermittelten. Sie führten diese Abweichung auf die Abnahme des Potentials im Elektrolyten zurück, bedingt durch die zunehmende Scherbenbildungsrate, die ein Anstieg des elektrischen Widerstandes in der Abscheidezelle aufgrund des kontinuierlichen Scherbenaufbaus auf der Abscheideelektrode verursacht. Daraus resultiert

eine Verringerung der effektiven Feldstärke, wodurch die abgeschiedenen Massen als Funktion der Abscheidezeit stärker abnehmen, als wenn nur eine Verarmung der Suspension an Feststoff während der Abscheidung auftritt. Eine Verifizierung dieses Effektes müßte demnach durch den Abscheidestromverlauf möglich sein, der gegenüber dem Stromverlauf bei dem nur eine Feststoffverarmung eintritt, eine stärkere Abnahme als Funktion der Abscheidedauer zeigen müßte.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden im folgenden die zeitlichen Verläufe der Stromdichten der Abscheidungen sowohl der Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen, als auch der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen für die weitere Diskussion herangezogen. Die repräsentativen Verläufe der Stromdichten über der Abscheidedauer für 40 Gew.-%ige Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> und für 50 Gew.-% Suspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> bei einer Feldstärke von 30 V/cm sind in Bild 64 dargestellt.



**Bild 64: Stromverläufe als Funktion der Abscheidedauer für ethanolische Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa ZrO<sub>2</sub>; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; 1,5 Gew.-% Wasser und für ethanolische Suspensionen mit 50 Gew.-% INM ZrO<sub>2</sub>; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure; 1,5 Gew.-% Wasser. Die Abscheidefeldstärke betrug 30 V/cm bei einer Abscheidedauer von 60 Minuten und einer Elektrodenfläche von 4,7 cm<sup>2</sup>.**

Die Stromdichten nehmen bei den Abscheidungen von ca. 2,4 mA/cm<sup>2</sup> bei beiden Suspensionssystemen auf ca. 0,6 mA/cm<sup>2</sup> bei den Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub>



---

bzw. auf ca.  $0,29 \text{ mA/cm}^2$  bei den Suspensionen mit INM  $\text{ZrO}_2$  während einer Abscheidendauer von 60 Minuten ab (Bild 64). Im Gegensatz zu dem Abscheidestromverlauf des Degussa  $\text{ZrO}_2$ , der ab einer Abscheidendauer von ca. 6 Minuten ein konstanten Verlauf zeigt, ist bei dem resultierenden Stromverlauf, der aus den Abscheidungen mit dem INM  $\text{ZrO}_2$  hervorgeht, ein kontinuierlicher Abfall über die gesamte Abscheidendauer hinweg zu beobachten. Das steht in Korrelation mit den in Bild 62 und Bild 63 dargestellten Abscheidemengen als Funktion der Abscheidezeit. Nach Sarkar [178] ist die Abnahme der Stromdichte auf die Polarisierung der Elektrode und/oder auf den Aufbau einer isolierenden Schicht des abgeschiedenen Grünkörpers auf der Abscheideelektrode zurückzuführen. Der durch die Elektrodenpolarisation hervorgerufene Spannungsabfall erreicht sehr schnell einen konstanten Wert. Hingegen der Widerstand, der durch den zunehmenden Aufbau einer Abscheidung auftritt, verursacht einen kontinuierlichen Abfall der Stromdichte über den gesamten Abscheideprozess hinweg.

Der Abfall der Stromdichte bei den Degussa  $\text{ZrO}_2$  Suspensionen, der zu Beginn der Abscheidung beobachtet werden kann, ist dem zufolge auf einen Polarisierungseffekt der Elektrode während des Abscheideprozesses zurückzuführen. Im Gegensatz hierzu tritt bei den Abscheidungen des INM  $\text{ZrO}_2$  ein kontinuierlicher Abfall der Stromdichte über der gesamten Abscheidezeit auf, was auf eine kontinuierliche Zunahme des elektrischen Widerstandes der Abscheidezelle während des Abscheideprozesses schließen lässt. Das bedeutet, daß im Vergleich zu den Abscheidungen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  bei den Abscheidungen mit dem INM  $\text{ZrO}_2$  ein stärker isolierender Grünkörper aufgebaut wird, der ein Spannungsabfall und damit verbunden eine Verringerung der effektiven Feldstärke während des Abscheideprozesses verursacht. Daraus resultiert, wie bei Arbeiten von Sarkar und Nicholson [95], die beobachtete Abweichung von dem nach Zhang berechneten Abscheideverlauf. Die Abweichung ist bereits ab einer Abscheidendauer von 20 Minuten erkennbar und prägt sich mit zunehmender Abscheidendauer immer stärker aus (siehe Bild 63).

Zusammenfassend kann für das elektrophoretische Abscheideverhalten der untersuchten alkoholischen Suspensionen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  und mit INM  $\text{ZrO}_2$  folgendes festgestellt werden:

- 
- Bei Abscheideversuchen in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Suspensionen mit 40 Gew.-%  $ZrO_2$  der Fa. Degussa bzw. mit 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$  konnten bei den Parametern, die optimalen Dispergierzustände ergaben, (4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; Knetdauer von 190 Minuten bzw. 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure; Knetdauer von 110 Minuten) bei Feldstärken von 20 V/cm und Abscheidezeiten von 30 Minuten Abscheideraten von  $0,0135 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw.  $0,012 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  (INM  $ZrO_2$ ) erzielt werden.
  - Durch eine definierte Ladungsgeneration durch Zugabe von 1,5 Gew.-% Wasser (bezogen auf das  $ZrO_2$ ) gelang es in den alkoholischen Suspensionen bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten maximale Abscheideraten von  $0,015 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  bei beiden Suspensionssystemen einzustellen. Somit erwiesen sich Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ , 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure und 1,5 Gew.-% Wasser bzw. Suspensionen mit 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$ , 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure und 1,5 Gew.-% Wasser für die Elektrophorese als ideal.
  - Untersuchungen des Abscheideverhaltens in Abhängigkeit der Feldstärken (20 bis 80 V/cm) bei einer konstanten Abscheidedauer von 15 Minuten ergaben bei den Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  eine lineare Abhängigkeit der Abscheideraten von der Feldstärke. Bei den Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  konnte ab einer Feldstärke von 70 V/cm ein unterproportionales Verhalten der Abscheideraten beobachtet werden. Die maximal erreichten Abscheideraten bei einer Feldstärke von 80 V/cm und einer Abscheidedauer von 15 Minuten betragen  $0,05 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw.  $0,045 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  (INM  $ZrO_2$ ).
  - Untersuchungen des Einflusses der Abscheidedauer auf das Abscheideverhalten zeigten bei dem Degussa  $ZrO_2$  ab einer Abscheidedauer von 50 Minuten bei 30 V/cm und ab einer Abscheidedauer von 30 Minuten bei 40 V/cm eine Abweichung des linearen Zusammenhangs zwischen Abscheiderate und Abscheidezeit. Die Abscheideversuche mit den Suspensionen mit INM  $ZrO_2$  ergaben ab einer Abscheidedauer von 20 Minuten bei allen unter-

---

suchten Feldstärken (20 V/cm, 30 V/cm, 40 V/cm) einen unterproportionalen Zusammenhang zwischen Abscheiderate und Abscheidezeit.

- Die auftretenden Abweichungen von dem nach Egerer und Landsperg [97] beschriebenen theoretischen linearen Abscheideverhalten konnten bei den Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> auf eine Verarmung des Feststoffgehaltes der Suspension während des Abscheideprozesses zurückgeführt werden. Die auftretende Diskrepanzen des INM ZrO<sub>2</sub> von dem von Zhang [100] beschriebenen exponentiellen Abscheideverhalten ist wahrscheinlich auf eine zusätzliche Verringerung der effektiven Feldstärke, hervorgerufen durch den Aufbau eines stärker isolierenden Grünkörpers während des Abscheideprozesses, zurückzuführen.

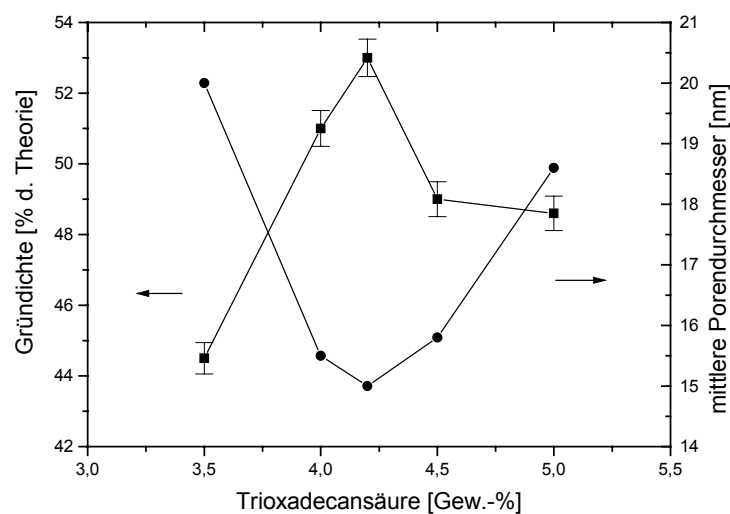
#### **5.4 Grünkörpercharakterisierung**

Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Grünkörpereigenschaften der erhaltenen Elektrophorese-Grüнкörper, die aus Abscheidungen mit den in der vorliegenden Arbeit entwickelten alkoholischen Suspensionssystemen, hervorgingen. Dabei stand neben den erreichten Packungsdichten, vorallem der Einfluß des Dispergierzustandes der eingesetzten Abscheidesuspensionen auf die resultierenden Grünkörpereigenschaften im Vordergrund.

##### **5.4.1 Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub>**

In einem ersten Schritt erfolgten zunächst Untersuchungen an elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern aus Degussa ZrO<sub>2</sub>. Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluß der Suspensionseigenschaften auf den Aufbau des Gefüges während des Abscheideprozesses, um gezielt durch den Einsatz von deagglomerierten Abscheidesuspensionen homogene und möglichst dicht gepackte Grüngefüge einzustellen. Zu diesem Zweck wurden zunächst die erhaltenen Grünkörper aus den Untersuchungen des Abscheideverhaltens der in der Mörsermühle hergestellten Suspensionen (siehe Kapitel 5.3) mit unterschiedlichen Trioxadecansäuregehalten (3 -

5 Gew.-%) für die Charakterisierung herangezogen. Hierbei erfolgte die Bestimmung der Gründichten, der Porendurchmesser und der Porendurchmesserverteilungen in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes der an Luft getrockneten Grünkörper, die bei 20 V/cm 30 Minuten lang abgeschieden wurden. Während die Porendurchmesser und Porendurchmesserverteilungen mittels  $N_2$ -Adsorption (BET) ermittelt wurden, erfolgte die Bestimmung der Gründichten geometrisch (siehe Kapitel 4.6.1). Die erhaltenen Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Bild 65 zusammengefaßt.



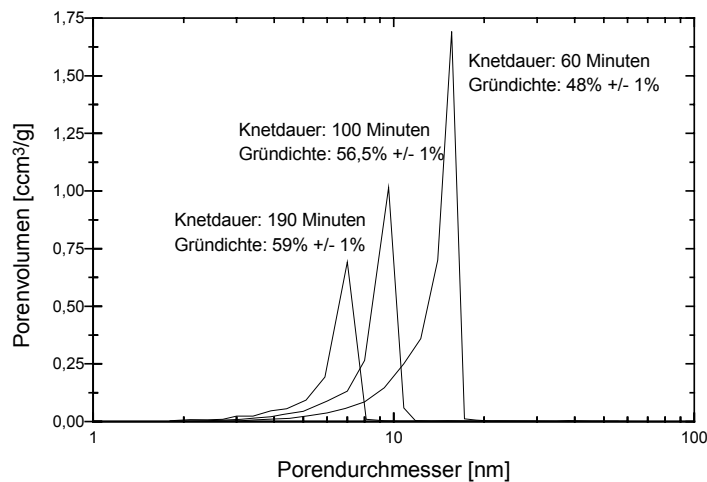
**Bild 65: Gründichten und mittlere Porendurchmesser der Elektrophorese-Grünkörper als Funktion des Trioxadecansäuregehaltes der 40 Gew.-%igen Abscheidesuspensionen mit Degussa  $ZrO_2$ . Die Trioxadecansäuregehalte lagen bei 3,5; 4; 4,2; 4,5 und 5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil. Die Feldstärke betrug 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**

Wie Bild 65 zu entnehmen ist, weisen die Gründichten der abgeschiedenen Grünkörper in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes der Abscheidesuspensionen ein Maximum bei ca. 53 % der theoretischen Dichte bei einem Trioxadecansäuregehalt von 4,2 Gew.-% auf. Dem entsprechend kann bei dem selben Trioxadecansäuregehalt ein Minimum der mittleren Porendurchmesser von ca. 15 nm beobachtet werden. Dies korreliert mit den in Kapitel 5.2.1.2 ermittelten Suspensionseigenschaften, die bei diesem Gehalt die geringste Partikelgrößenverteilung ( $d_{90}(\text{Volumen})$ ): 160 nm), das maximalste Stömungspotential (ca. 222 mV) und die geringste Viskosität

(5,8 mPa s bei einer Scherrate von  $600 \text{ s}^{-1}$ ) aufwiesen. Das untersuchte Abscheideverhalten in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikatorgehaltes (siehe Kapitel 5.3) zeigt ebenfalls bei einem Gehalt von 4,2 Gew.-% die höchsten Abscheideraten von  $0,012 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ . Daraus kann geschlossen werden, daß bei den Abscheidesuspensionen mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure den Individualpartikeln die Möglichkeit zu einem langsamen sukzessiven Aufbau eines Scherbens gegeben wird, hervorgerufen durch die maximale Abstoßung der Partikel untereinander (maximales Strömungspotential: 222 mV), die einer Koagulation entgegen wirkt. Daraus resultieren Grünkörper mit hohen Packungsdichten (53 % d. Theorie) bzw. mit geringen mittleren Porendurchmessern (15 nm).

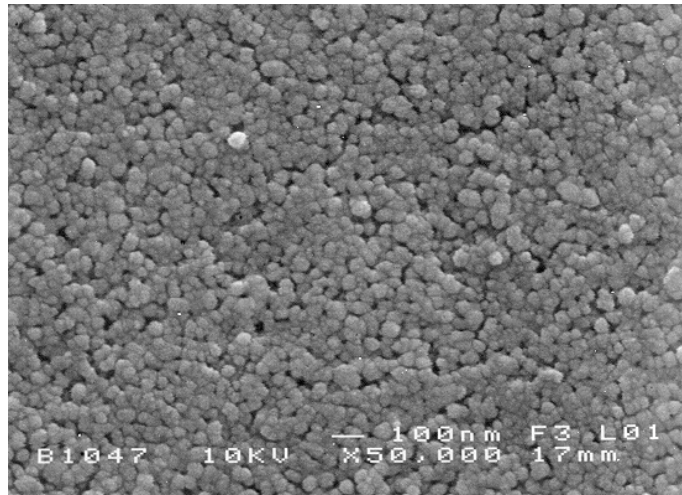
Diese Ergebnisse korrelieren mit Arbeiten von [132, 133, 135], die durch Optimierung der Suspensionsparameter von ethanolischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Abscheidesuspensionen eine deutliche Verbesserung des Grüngefügebbaus erreichten. Gegenstand weiterer Untersuchungen war daher in wie weit die Grünkörpereigenschaften durch die im Knetter erreichte weitere Deagglomeration der Abscheidesuspensionen beeinflusst werden.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes erfolgte die Charakterisierung der Grünkörper, die aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  Abscheidesuspensionen mit unterschiedlichen Knetdauern bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten erhalten wurden. Hierzu wurden Bestimmungen der Porendurchmesserverteilungen mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption, geometrische Ermittlungen der Gründichten, sowie die Grüngefügebegutachtung mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Die aus den Messungen resultierenden Porendurchmesserverteilungen und Gründichten in Abhängigkeit der Knetdauer der Abscheidesuspensionen mit Degussa  $\text{ZrO}_2$  sind in Bild 66 wiedergegeben.

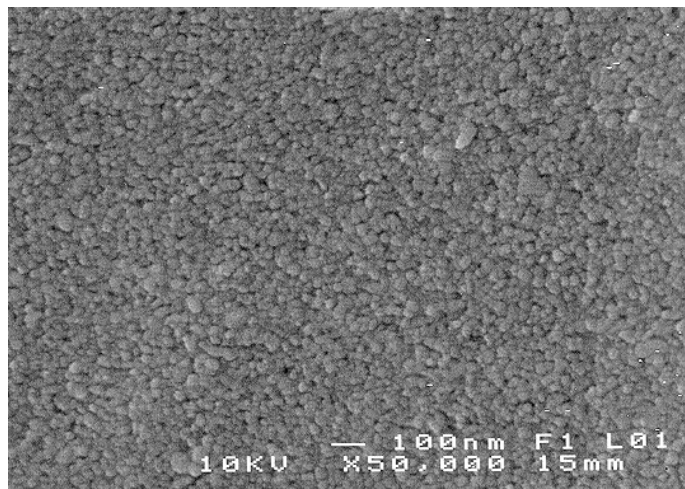


**Bild 66: Porendurchmesserverteilungen (ermittelt durch N<sub>2</sub>-Adsorption) der Elektrophorese-Grünkörper als Funktion der Knetdauer der ethanolschen 40 Gew.-%igen Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure. Die Knetdauer variierte zwischen 60, 100 und 190 Minuten. Die Abscheidefeldstärke betrug 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**

Aus Bild 66 ist ersichtlich, daß durch die Steigerung der Knetdauer von 60 auf 190 Minuten bei der Herstellung der Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> eine Verschiebung der Maxima der Porendurchmesserverteilungen der erhaltenen Grünkörper von etwa 15,5 nm auf etwa 7 nm auftritt. Damit verbunden ist eine Zunahme der Gründichten von 48 % auf 59 % ± 1% bezogen auf die ermittelte Ausgangsdichte (5,8 g/cm<sup>3</sup>) des Degussa Pulvers. Wie oben korrelieren die Grünkörpereigenschaften mit den ermittelten Suspensionseigenschaften und dem untersuchten Abscheideverhalten. Hierbei ergeben die Abscheideversuche mit den Suspensionen mit dem besten Dispergierzustand ( $d_{90}$ : 116 nm;  $\eta$ : 4,2 mPa s; Stömungspot.: 242 mV), neben der höchsten Abscheiderate (0,0135 g/cm<sup>2</sup> min), Grünkörper mit den höchsten Dichten (59%) und geringsten Porendurchmessern (7 nm). Mit diesen Ergebnissen korrelieren auch die HREM-Untersuchungen der Grüngefüge der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper, die in Bild 67 und Bild 68 dargestellt sind.



**Bild 67:** HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer im Knetter hergestellten ethanolischen Suspension mit 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; Knetdauer: 60 Minuten; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidendauer von 30 Minuten.



**Bild 68:** HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer im Knetter hergestellten ethanolischen Suspension mit 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; Knetdauer: 190 Minuten; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidendauer von 30 Minuten.

Bild 67 zeigt ein Grünggefüge, das aus einer Abscheidung mit einer 60 Minuten lang gekneteten Suspension ( $d_{90}$ (Volumen): 160 nm) bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidendauer von 30 Minuten mit einer Abscheiderate von

---

0,0122 g/cm<sup>2</sup> min aufgebaut wurde. Neben relativ dicht gepackten Bereichen sind noch poröse Gefügeabschnitte, die agglomerierte Pulverpartikel enthalten, zu erkennen. Daraus resultiert ein insgesamt inhomogenes Grüngefüge, bei dem noch größere Poren mit Durchmessern im Bereich  $\geq 20$  nm auftreten. Im Vergleich dazu ist in Bild 68 ein Grüngefüge dargestellt, das durch Abscheidung aus einer 190 Minuten lang gekneteten Suspension ( $d_{90}(\text{Volumen})$ : 116 nm) mit einer Abscheiderate von 0,0135 g/cm<sup>2</sup> min erhalten wurde. Das aus diesen Abscheidungen resultierende Grüngefüge weist ein sehr dichtes, homogenes Gefüge auf, das Poren im Bereich  $< 10$  nm besitzt.

Daraus kann für die elektroforetischen Abscheideversuche mit dem Degussa ZrO<sub>2</sub> festgestellt werden, daß je besser der Dispergierzustand ist, desto höher sind die Abscheideraten während des Formgebungsprozesses und desto homogener und dichter werden die resultierenden Grüngefüge. Somit besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Dispergierzustand, dem Abscheideverhalten und den resultierenden Grünkörpereigenschaften. Eine Übersicht dieses Sachverhaltes für die Suspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> gibt Tabelle 27 in Kapitel 7.3.

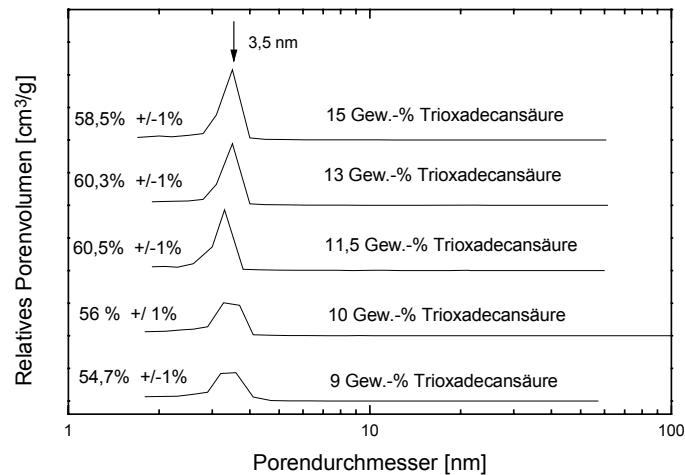
Vergleicht man darüber hinaus die erreichten Gründichten von 59% der Theorie mit den erreichten Gründichten von 40 – 45% aus Abscheideversuchen mit wäßrigen Suspensionen mit dem Degussa ZrO<sub>2</sub> von Clasen [123], so kann mit dem gleichen Formgebungsverfahren und dem gleichen Pulver eine Verbesserung der erreichbaren Gründichten zwischen 15 und 20% beobachtet werden. Diese in der vorliegenden Arbeit erreichte erhebliche Steigerung der Packungsdichten der hergestellten Grünkörper ist vorallem auf das entwickelte Dispergiervverfahren zurückzuführen. Es ermöglicht den Einsatz von vollständig deagglomerierten Abscheidesuspensionen bei der elektroforetischen Formgebung und schafft damit die Grundvoraussetzung für ein homogenes dichtes Grüngefüge aus nanoskaligem ZrO<sub>2</sub>.



#### **5.4.2 Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit der Suspensionsparameter der Abscheidesuspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub>**

In wie weit die gefundenen Zusammenhänge auch für die elektro-phoretische Formgebung des nanoskaligen INM ZrO<sub>2</sub> gelten, soll im folgenden abgeklärt werden. Darüber hinaus war der Einfluß der gegenüber den Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen vorliegenden bimodalen Partikelgrößenverteilung der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen auf die erreichten Packungsdichten von besonderem Interesse.

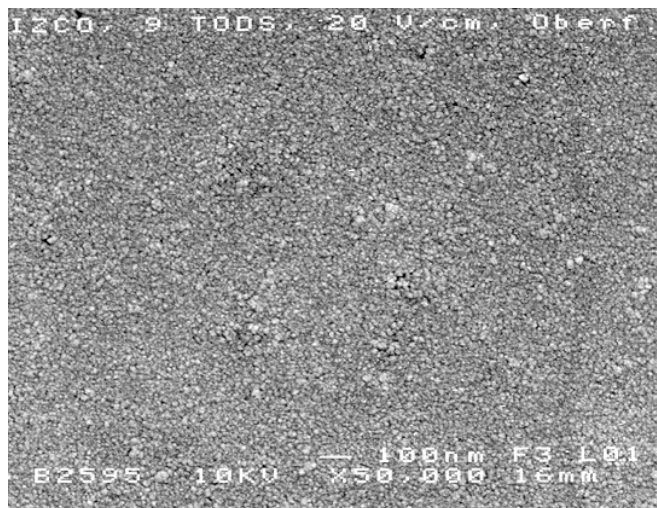
Zum Vergleich der mit dem Degussa ZrO<sub>2</sub> in Kapitel 5.4.1 ermittelten Zusammenhänge zwischen dem Dispergierzustand und den Grünkörpereigenschaften wurden zunächst Grünkörper zur Charakterisierung herangezogen, die aus den Untersuchungen des Abscheideverhaltens der INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen Trioxadecansäuregehalten (9 – 14 Gew.-%) resultierten. Die Feldstärke betrug hierbei 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten. Die Bestimmungen der Gründichten und der Porendurchmesserverteilungen erfolgten geometrisch bzw. mittels N<sub>2</sub>-Adsorption (BET). Darüber hinaus wurden die erhaltenen Grünggefüge durch HREM-Aufnahmen beurteilt. Die aus den Untersuchungen der Gründichten und Porendurchmesserverteilungen erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 69 zusammengefaßt.



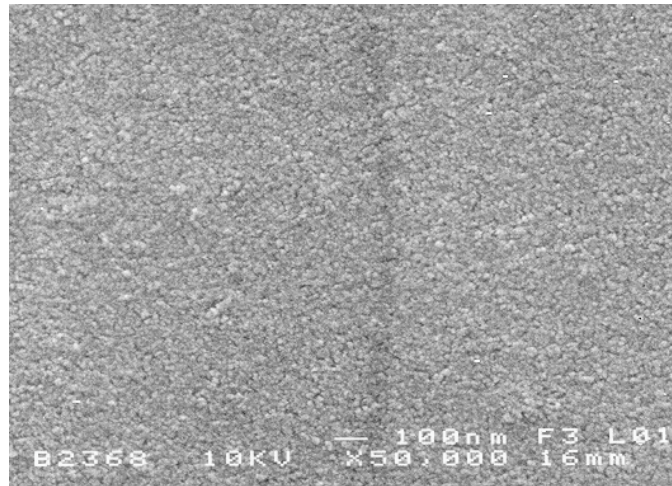
**Bild 69: Porendurchmesserverteilungen der Elektrophorese-Grünkörper als Funktion des Trioxadecansäuregehaltes der ethanolischen Abscheidesuspensionen mit 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$  bei einer Abscheidefeldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten. Die Zahlen an den Kurven geben die ermittelten Gründichten bezogen auf die Ausgangsdichte des INM Pulvers ( $5,42 \text{ g/cm}^3$ ) an.**

Bild 69 zeigt die ermittelten Gründichten und Porendurchmesserverteilungen der abgeschiedenen Grünkörper in Abhängigkeit des Trioxadecansäuregehaltes der Abscheidesuspensionen. Hierbei wird deutlich, daß bei allen untersuchten Gehalten die Maxima des relativen Porenvolumens bei etwa 3,5 nm liegen. Während bei Grünkörpern aus Suspensionen mit 11,5 Gew.-%, 13 Gew.-% und 15 Gew.-% Trioxadecansäure scharfe Maxima der Porenverteilungen vorliegen, weisen Grünkörper aus Suspensionen mit einem Trioxadecansäuregehalt von 9 und 10 Gew.-% eine sehr breite relative Häufigkeit des Porenvolumens ohne ausgeprägtes Maximum auf. Darüber hinaus wird deutlich, daß bei den Grünkörpern mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure die Porenverteilung etwas mehr zu kleineren Porendurchmessern hin verschoben ist. Die ermittelten Gründichten der abgeschiedenen Grünkörper weisen mit zunehmendem Trioxadecansäuregehalt (9 - 11,5 Gew.-%) der Abscheidesuspensionen eine Steigerung von 54,7% bis auf 60,5% (bezogen auf die Ausgangsdichte des Pulvers) bei einem Trioxadecansäuregehalt von 11,5 Gew.-% auf. Entsprechend kann bei den Suspensionseigenschaften eine Verbesserung des Dispergierzustandes von 360 nm auf 58 nm ( $d_{90}(\text{Volumen})$ ) beobachtet werden (siehe Bild 45). Die Abscheideraten bei

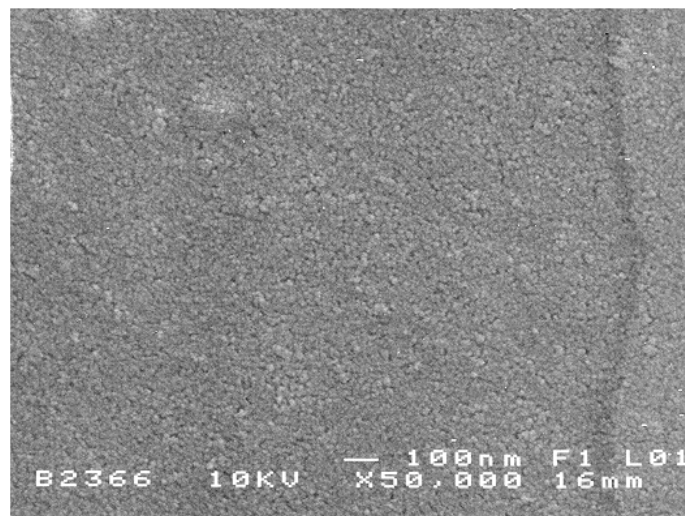
einer Abscheidefeldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten steigen ab einem Trioxadecansäuregehalt von 10 Gew.-% von 0,0095 g/cm<sup>2</sup> min bis auf 0,012 g/cm<sup>2</sup> min bei 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure an. Die resultierenden Grüngefüge korrelieren mit den erhaltenen Suspensions- und Abscheideergebnissen, wie repräsentative HREM-Aufnahmen aus Suspensionen mit 9, 11,5 und 13 Gew.-% Trioxadecansäure (Bild 70, Bild 71 und Bild 72) zeigen. So ist auf Bild 70 ein noch inhomogenes Gefüge mit vereinzelt agglomerierten Bereichen und größeren Poren zu erkennen. Dem gegenüber ist das in Bild 71 dargestellte Gefüge, das aus Abscheidungen mit Suspensionen mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure erhalten wurde, sehr homogen mit einer enger Porenverteilung. Das Grüngefüge mit 13 Gew.-% Trioxadecansäure zeigt ein ebenfalls sehr homogenes Grüngefüge, daß jedoch ein etwas höheren Porenanteil aufweist.



**Bild 70: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer im Knetter hergestellten ethanolischen 50 Gew.-%igen Suspension mit INM ZrO<sub>2</sub> mit 9 Gew.-% Trioxadecansäure elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**



**Bild 71: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer im Kneiter hergestellten ethanolischen 50 Gew.-%igen Suspension mit INM  $ZrO_2$  mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**



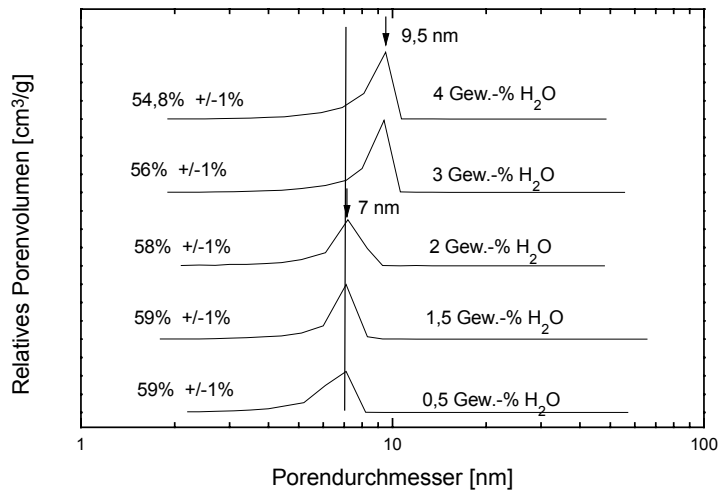
**Bild 72: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer im Kneiter hergestellten ethanolischen 50 Gew.-%igen Suspension mit INM  $ZrO_2$  mit 13 Gew.-% Trioxadecansäure elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**

Diese Ergebnisse der INM  $ZrO_2$  Grünkörpercharakterisierung korrelieren mit den erhaltenen Ergebnissen der Grünkörpercharakterisierung des Degussa  $ZrO_2$  und sind in Tabelle 28 in Kapitel 7.3 zusammengefaßt. Damit kann die bereits bei keramischen Pulvern im subµm Bereich erhaltene Erkenntnis von [132, 133, 135], daß der

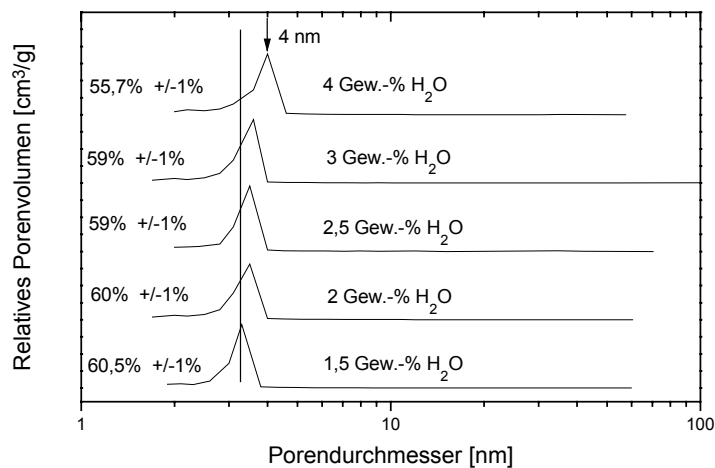
Dispergierzustand eine entscheidene Rolle bei dem Grüngefügebraufbau spielt, bestätigt werden. Darüber hinaus begünstigt die im Gegensatz zu dem Degussa  $ZrO_2$  auftretende bimodale Partikelgrößenverteilung (siehe Kapitel 5.2.2.1 Bild 42) in den INM  $ZrO_2$  Suspensionen, die neben Partikeln mit Durchmessern im Bereich von ca. 10-20 nm und kleiner auch Partikel im Bereich von 100 nm enthalten, nach [179] die hohen Packungsdichten. Hiernach ist bei einem Partikeldurchmesser Verhältnis von 1:10 und kleiner ein Auffüllen der Lücken, die zwischen den gepackten größeren Partikeln entstehen, mit feineren Partikeln gewährleistet. Daraus resultieren höhere Gründichten als wie wenn ein Grünkörper aus Partikel mit einem gleichmäßigen Durchmesser von 20 nm aufgebaut würde.

#### **5.4.3 Grünkörpercharakterisierung in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Abscheidesuspensionen**

Gegenstand weiterer Untersuchungen waren die Auswirkungen der zur Ladungsgeneration in nicht wässrigen Systemen erforderlichen Zugabe von Wasser auf den Aufbau des Grüngefüges. Von besonderem Interesse war dabei, in wie weit die Anwesenheit von Wasser in den Abscheidesuspensionen eine Verschlechterung der resultierenden Grüngefüge infolge elektrolytischer Gasentwicklung während des Abscheideprozesses verursacht. Für diese Untersuchungen wurden die aus den Experimenten zum Abscheideverhalten (siehe Kapitel 5.3.3) erhaltenen Grünkörper sowohl aus Degussa, als auch aus INM  $ZrO_2$  herangezogen. Ausgangsbasis für diese Abscheideversuche bei einer Feldstärke von 20 V/cm und einer Abscheidedauer von 30 Minuten waren 40 Gew.-%ige Suspensionen mit Degussa  $ZrO_2$  bzw. 50 Gew.-%igen Suspensionen mit INM  $ZrO_2$ , deren Wassergehalte zwischen 0,5 und 4 Gew.-% bezogen auf den Feststoff variierte. Die daraus erhaltenen Grünkörper wurden im Hinblick auf ihre Gründichten und Porendurchmesser verteilungen untersucht. Die ermittelten Dichtewerte und Porendurchmesser verteilungen der Grünkörper aus Degussa und INM  $ZrO_2$  sind in Bild 73 und Bild 74 wiedergegeben.



**Bild 73: Porendurchmesserverteilungen und Gründichten als Funktion des Wassergehaltes der Elektrophorese-Grünkörper aus ethanolischen 40 Gew.-%igen Abscheidesuspensionen mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure. Abscheideparameter: 20 V/cm; 30 Minuten. Die Zahlen an den Kurven geben die Gründichten an.**



**Bild 74: Porendurchmesserverteilungen und Gründichten als Funktion des Wassergehaltes der Elektrophorese-Grünkörper aus ethanolischen 50 Gew.-%igen Abscheidesuspensionen mit INM ZrO<sub>2</sub> mit 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure. Abscheideparameter: 20 V/cm; 30 Minuten. Die Zahlen an den Kurven geben die Gründichten an.**

Bild 73 ist zu entnehmen, daß mit zunehmendem Wassergehalt der Degussa  $ZrO_2$  Abscheidesuspensionen sich die Maxima der relativen Porenhäufigkeit zu größeren Poren hin verschieben. Während bei Suspensionen mit einem Wassergehalt  $\leq 1,5$  Gew.-% die maximale Porenhäufigkeit der abgeschiedenen Grünkörper aus Degussa  $ZrO_2$  bei ca. 7 nm liegen, kann ab einem Wassergehalt  $\geq 3$  Gew.-% der Abscheidesuspensionen ein Maximum der Porendurchmesserverteilungen der resultierenden Grünkörper bei 9,5 nm beobachtet werden. Diese ermittelten Porendurchmesserverteilungen stehen im Einklang mit den gemessenen Dichtewerten, die mit zunehmendem Wassergehalt (0,5 - 4 Gew.-%) der Suspensionen von  $59\% \pm 1\%$  auf  $54,8\% \pm 1\%$  bezogen auf die Ausgangsdichte des Degussa Pulvers abnehmen. Die geringeren Dichten der Grünkörper ab einem Wassergehalt von 3 Gew.-% werden folglich durch die Verschiebung der Maxima der Porendurchmesser zu höheren Werten verursacht. Die auftretenden Porositäten können damit auf eine Gasentwicklung infolge elektrolytischer Zersetzung des Wassers während des Abscheidungsprozesses zurückgeführt werden.

Betrachtet man darüber hinaus die Verteilungsbreiten der Porendurchmesser der Grünkörper aus Degussa  $ZrO_2$ , so kann bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% eine engere Porendurchmesserverteilung in den Grünkörpern festgestellt werden, als bei einem Wassergehalt von 0,5 Gew.-%. Das steht in Korrelation zu den in Kapitel 5.2.3.2 durchgeführten Betrachtungen der Suspensionseigenschaften als Funktion des Wassergehaltes. Hierbei konnte aufgrund der vollständigen Dissoziation der Trioxadecansäure bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% eine Abnahme der Viskositätswerte von 6,5 auf 4,2 mPa s bzw. eine Zunahme der Strömungspotentialwerte von 201 auf 295 mV beobachtet werden. Damit ist die bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% erhaltene enge Porendurchmesserverteilung auf die vorliegende bessere Wechselwirkung zwischen Pulveroberfläche und Oberflächenmodifikator bei diesem Wassergehalt zurückzuführen.

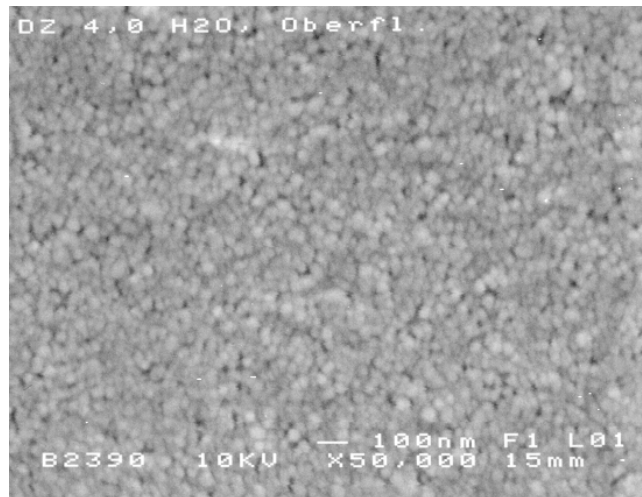
Die in Bild 74 dargestellte Porendurchmesserverteilung der INM  $ZrO_2$  Grünkörper als Funktion des Wassergehaltes der Abscheidesuspensionen zeigt ebenfalls eine Verschiebung der Maxima der relativen Porenhäufigkeit von ca. 3,2 nm auf ca. 4 nm. Darüber hinaus kann bei Grünkörpern aus Abscheidesuspensionen mit 4 Gew.-% Wasser gegenüber den Grünkörpern aus Abscheidesuspensionen mit geringeren

Wassergehalten eine Verbreiterung der Porendurchmesserverteilung festgestellt werden. Die ermittelten Gründichten der INM  $ZrO_2$  Grünkörper nehmen entsprechend von  $60,5\% \pm 1\%$  bei einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% auf  $55,7\% \pm 1\%$  bei einem Wassergehalt von 4 Gew.-% ab. Wie bereits dargelegt kann dies auch hier auf die Gasblasenentwicklung während des Abscheideprozesses zurückgeführt werden, was die Verschiebung der Maxima der relativen Porenhäufigkeit deutlich zeigt. Ab einem Wassergehalt von 4 Gew.-% wird aufgrund der elektrolytischen Zersetzung des Wassers eine größere Porosität verursacht. Dieser Sachverhalt wird für beide Suspensionsarten durch HREM-Aufnahmen der Grüngefüge der Grünkörper, die aus Suspensionen mit unterschiedlichen Wassergehalten abgeschieden wurden (siehe Bild 75, Bild 76, Bild 77 und Bild 78), belegt.

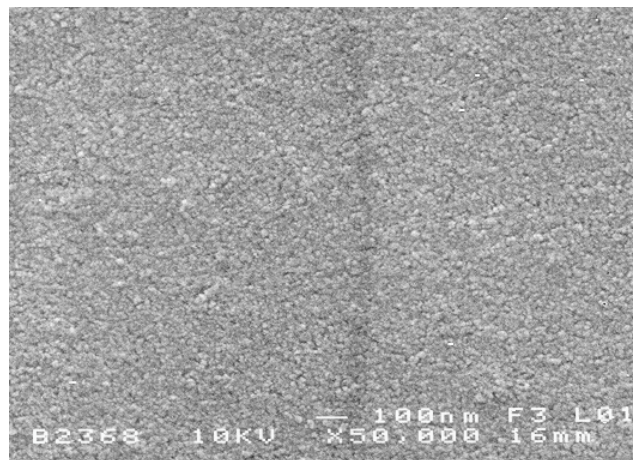


**Bild 75: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer ethanolischen Suspension folgender Zusammensetzung: 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; 1,5 Gew.-% Wasser; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidendauer von 30 Minuten.**

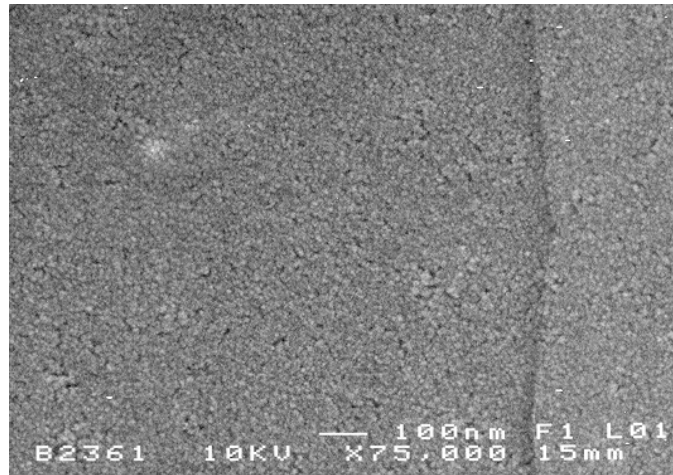




**Bild 76: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer ethanolischen Suspension folgender Zusammensetzung: 40 Gew.-% Degussa  $ZrO_2$ ; 4,2 Gew.-% Trioxadecansäure; 4 Gew.-% Wasser; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**



**Bild 77: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer ethanolischen Suspension folgender Zusammensetzung: 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$ ; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure; 1,5 Gew.-% Wasser; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidedauer von 30 Minuten.**



**Bild 78: HREM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünkörpers, der aus einer ethanolischen Suspension folgender Zusammensetzung: 50 Gew.-% INM  $ZrO_2$ ; 11,5 Gew.-% Trioxadecansäure; 4 Gew.-% Wasser; elektrophoretisch abgeschieden wurde. Die Abscheidefeldstärke war 20 V/cm bei einer Abscheidendauer von 30 Minuten.**

Wie den HREM-Aufnahmen in Bild 75 und Bild 76 zu entnehmen ist, werden aus den Abscheidungen mit den Degussa  $ZrO_2$  Suspensionen unterschiedlichen Wassergehaltes, Grüngefüge verschiedener Porositäten erhalten. Während mit Abscheidungen aus Suspensionen mit einem Wassergehalt von 1,5 Gew.-% ein sehr homogenes dichtes Gefüge aufgebaut werden kann, resultiert bei Abscheidungen aus Suspensionen mit einem Wassergehalt von 4 Gew.-% ein inhomogeneres poröseres Grüngefüge. Der gleiche Sachverhalt geht auch aus den Betrachtungen der HREM-Aufnahmen der Grüngefüge des INM  $ZrO_2$  hervor, die ebenfalls aus Abscheidungen mit Suspensionen unterschiedlichen Wassergehaltes (1,5 Gew.-%; 4 Gew.-%) resultieren (siehe Bild 77 und Bild 78).

Eine Übersicht der in Abhängigkeit des Wassergehaltes ermittelten Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften geben für das Degussa  $ZrO_2$  die Tabelle 29 und für das INM  $ZrO_2$  die Tabelle 30 (siehe Kapitel 7.3) wieder.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Elektrophorese ein interessantes Formgebungsverfahren für nanoskalige keramische Pulver darstellt. Es konnte ein enger Zusammenhang zwischen Suspensionseigenschaften, Abscheide-

eigenschaften und Grünkörpereigenschaften gefunden werden (siehe Kapitel 7.3 Tabelle 27, Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30). Nach Optimierung aller Prozeßparameter können sehr homogene Grünkörper mit Gründichten von 59 bzw. 60% bezogen auf die Ausgangsdichten sowohl mit dem kommerziellen Degussa  $ZrO_2$  (Primärpartikelgröße: 40 nm), als auch mit dem am INM hergestellten  $ZrO_2$  (Primärpartikelgröße: 10 nm) erhalten werden. Aufgrund der erreichten hohen Gründichten sind sehr gute Voraussetzungen gegeben, um das Potential der hohen Sinteraktivitäten der nanoskaligen Partikel zu nutzen und eine deutliche Reduzierung der Sintertemperaturen gegenüber keramischen Pulvern im sub $\mu$ m-Bereich zu erreichen.

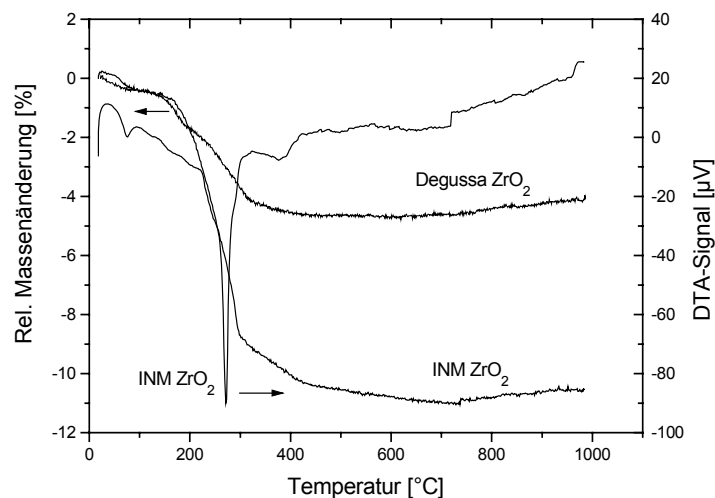
## 5.5 Sinterversuche

Wie bereits einleitend erläutert, besitzen nanoskalige Pulver aufgrund ihrer großen Oberflächen eine hohe Sinteraktivität, die neben einer Erhöhung der Sinterrate eine erhebliche Reduzierung der Sintertemperaturen zur Folge haben. Dabei sind die erreichbaren Gründichten der Formkörper von großer Bedeutung, da sie durch die Anzahl der Kontakte der Partikel untereinander das Sinterverhalten entscheidend beeinflussen können. Liegt beispielsweise in einem Grüngefüge eine inhomogene Verteilung der Kontaktstellen vor, wie es bei niedrigen Gründichten der Fall ist, so tritt eine ungleichmäßige Verdichtung auf, die in kontaktärmeren Bereichen große Poren verursacht. Dies hat zur Folge, daß trotz hoher Sinteraktivität nur geringfügige Sinterdichten erreicht werden. Die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen Partikel ist damit nur dann gewährleistet, wenn Formkörper mit möglichst dicht gepackten Grüngefügen und engen Porendurchmesser-Verteilungen die Ausgangsbasis für die Sinterversuche bilden. Grundvoraussetzung hierfür ist die Minimierung der auftretenden starken Wechselwirkungskräfte der nanoskaligen Partikel untereinander bereits bei der Verarbeitung der Pulver.

Wie die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.2.3 und 5.4 zeigen, konnten durch die Entwicklung eines Dispergiervorgangs deagglomerierte kolloidale Suspensionen mit den nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulvern hergestellt werden, aus denen über Elektrophorese Grünkörper mit Gründichten von 60% der Theorie resultierten. Die erhaltenen Porendurchmesser liegen im Bereich von 7 nm (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. 3,5 nm (INM  $ZrO_2$ ) und bieten damit nach Arbeiten von [180], die für ausheilbare Poren eine maximale

Porengröße  $< 0,5$  der Partikelgröße ergaben, ideale Voraussetzungen für die Ausnutzung der hohen Sinteraktivität des nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$ .

Für die Untersuchung des Sinterverhaltens der Grünkörper aus nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$  wurde zunächst in einem ersten Schritt das Ausbrennverhalten des eingesetzten Oberflächenmodifikators in einer Thermowaage (L75/14) der Firma Linseis untersucht. Hierzu wurde während des Ausheizens von trockenen elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörperbruchstücken aus nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  die relative Massenänderung und das DTA Signal aufgenommen. Das Aufheizen der Proben erfolgte mit 5 K/min bis auf 1000 °C in Luftatmosphäre. Diese Messungen sollten Aufschluß über das Zersetzungsverhalten der Trioxadecansäure geben und als Grundlage für eine Optimierung des Temperaturprofils für die nachfolgenden Sinterversuche dienen. Die erhaltenen Massenänderungen, sowie das am Beispiel einer Probe aus INM  $\text{ZrO}_2$  aufgenommene repräsentative DTA Signal sind in Bild 79 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

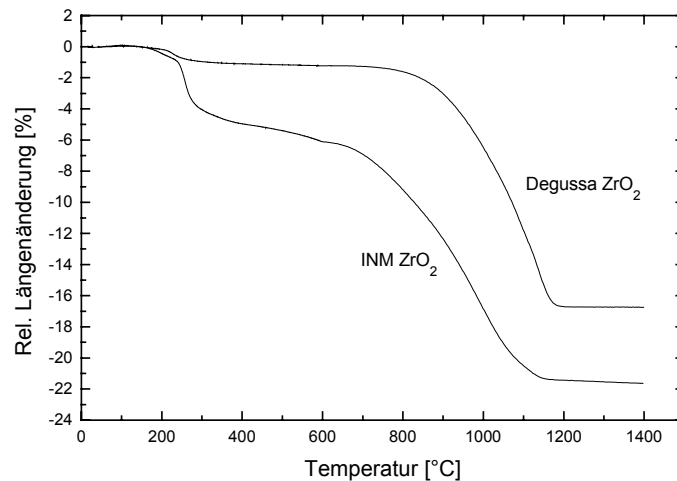


**Bild 79: TG/DTA Messungen von Elektrophorese-Grünkörpern aus Degussa und INM  $\text{ZrO}_2$ , die bei einer Feldstärke von 20 V/cm 30 Minuten lang abgeschieden wurden und mittlere Porendurchmesser von 7 nm und Gründichten von 59% (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. mittlere Porendurchmesser von 3,5 nm und Gründichten von 60% (INM  $\text{ZrO}_2$ ) aufwiesen. Die Messungen erfolgten mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis 1000 °C unter Luftatmosphäre.**

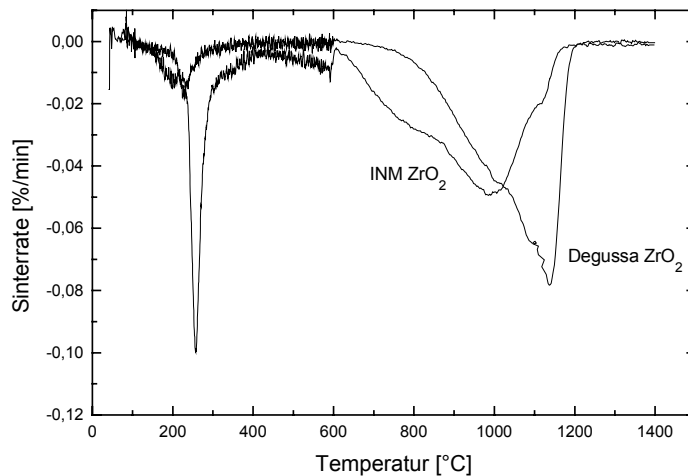
---

Aus Bild 79 ist zu entnehmen, daß bei 300 °C neben einem scharfen DTA-Peak auch eine steiler Abfall der Massenänderung sowohl bei den Grünkörpern aus Degussa als auch aus INM ZrO<sub>2</sub> auftritt. Demnach zersetzt sich der Hauptanteil an Trioxadecansäure bei einer Temperatur von ca. 300 °C. Zur Vermeidung von Schädigungen, die durch das Freisetzen der flüchtigen Fragmente der Trioxadecansäure in dem Grünkörper mit sehr kleinen Poren entstehen können, ist es erforderlich die Grünkörper über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Zersetzungstemperatur langsam aufzuheizen Um sicher zu gehen, daß die flüchtigen Fragmente vollständig ausgebrannt sind, wurde für nachfolgende Sinterversuche ein langsames Aufheizen mit 1 K/min bis 600 °C gewählt.

In einem zweiten Schritt erfolgte mit Hilfe von Dilatometermessungen die Untersuchung des Schrumpfungsverhaltens der Grünkörper aus nanoskaligem ZrO<sub>2</sub>. Darüber hinaus sollten diese Messungen für eine Abschätzung der notwendigen Sinter-temperatur, die ein dicht sintern ermöglicht, herangezogen werden. Die zu vermessenden Proben (d = 2 mm; h = 5 mm) aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub> wurden hierbei unter Aufnahme der Längenänderung zunächst mit 1 K/min unter Luftatmosphäre bis auf 600 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgte eine weitere Temperaturerhöhung mit 5 K/min bis auf 1400 °C. Die erhaltenen linearen Längenänderungen und die daraus ermittelten Sinterraten der Grünkörper aus nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> sind in Bild 80 und Bild 81 wiedergegeben.



**Bild 80: Schrumpungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur von Elektrophorese-Grünkörpern aus Degussa und INM ZrO<sub>2</sub>, die bei einer Feldstärke von 20 V/cm 30 Minuten lang abgeschieden wurden. Das Aufheizen erfolgte mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis 1400 °C unter Luftatmosphäre.**



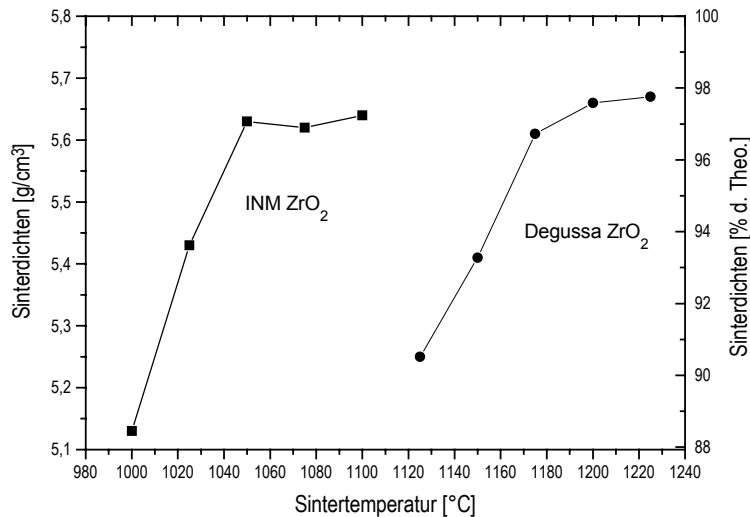
**Bild 81: Sinterraten in Abhängigkeit von der Temperatur von Elektrophorese-Grünkörpern aus Degussa und INM ZrO<sub>2</sub>, die bei einer Feldstärke von 20 V/cm 30 Minuten lang abgeschieden wurden. Das Aufheizen erfolgte mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis 1400 °C unter Luftatmosphäre.**

Wie Bild 80 zeigt, beginnt der Grünkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> bei etwa 900 °C zu sintern. Die Verdichtung endet nach einer steil abfallenden Längenänderung bei etwa

1200 °C. Im Gegensatz zu den Grünkörpern aus Degussa ZrO<sub>2</sub> setzt die Verdichtung bei dem Grünkörper aus INM ZrO<sub>2</sub> bereits bei ca. 700 °C ein und endet bei etwa 1150 °C. Die dabei erreichten linearen Gesamtschrumpfungen liegen bei ca. 17% (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. bei ca. 21% (INM ZrO<sub>2</sub>). Der um etwa 200 °C beobachtete frühere Sinterbeginn des INM ZrO<sub>2</sub> ist auf die wesentlich größere Pulveroberfläche (Degussa ZrO<sub>2</sub>: 42 m<sup>2</sup>/g; INM ZrO<sub>2</sub>: 110 m<sup>2</sup>/g) und die damit verbundene höhere Sinteraktivität des INM ZrO<sub>2</sub> zurückzuführen. Durch die starke Verringerung der freien Oberflächenenergien und die sehr geringen Porendurchmesser (7 nm bzw. 3,5 nm) werden nach einer starken Schrumpfung bei beiden Pulvern Sinterdichten  $\geq 97\%$  der Theorie erreicht, wie die nachträgliche Dichtebestimmung der vermessenen Proben ergab. Trotz der annähernd gleichen Ausgangs- und Enddichten der vermessenen Grünkörper aus Degussa und INM ZrO<sub>2</sub> tritt eine merkliche Diskrepanz in den Gesamtschrumpfungen (17% Degussa ZrO<sub>2</sub>; 21% INM ZrO<sub>2</sub>) auf. Zieht man zur Erklärung dieser Diskrepanz die in Bild 79 dargestellten Massenverluste, die bei dem Ausbrennverhalten bei 300 °C auftreten, mit in Betracht, dann sind die unterschiedlichen Gesamtschrumpfungen hauptsächlich auf das Ausbrennverhalten der unterschiedlichen Gehalten an Trioxadecansäure zurückzuführen.

Die aus den aufgenommenen Dilatometerkurven ermittelten Sinterraten in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Bild 81) zeigen neben einem kleinen Peak bei ca. 200 °C (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. einem scharfen Peak bei ca. 250 °C (INM ZrO<sub>2</sub>), der dem Zersetzungsprozess der Trioxadecansäure zugeordnet werden kann, eine deutliche Verschiebung der Sintermaxima zu tieferen Temperaturen hin in Abhängigkeit der eingesetzten Pulver. So kann für die Probe aus INM ZrO<sub>2</sub> eine maximale Sintergeschwindigkeit von 0,05 %/min bei einer Temperatur von ca. 990 °C ermittelt werden, während die maximale Sinterrate der untersuchten Probe aus Degussa ZrO<sub>2</sub> bei 0,08%/min bei einer Sintertemperatur von 1130 °C liegt. Diese auftretende Verschiebung des Sintermaximums des Grünkörpers aus INM ZrO<sub>2</sub> ist auf die wesentlich größere Feinheit des Ausgangspulvers (Primärpartikelgröße 10 nm) und der damit verbundenen höheren Sinteraktivität zurückzuführen. Darüber hinaus werden durch das feinere Pulver die Anzahl der Kontakte der Pulverpartikel untereinander in dem Grünggefüge erhöht, was eine Verringerung der Sintergeschwindigkeit bewirkt.

Zur Ermittlung optimaler Sinterparameter wurden ergänzende Sinterversuche mit den Grünkörpern aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  und INM  $\text{ZrO}_2$  in einem Sinterofen der Fa. Firma Thermal Technology durchgeführt. Hierbei erfolgte zunächst bei einer konstanten Sinterdauer von 6 Stunden eine systematische Variation der Sintertemperaturen. Als Anfangstemperaturen wurden dabei die aus den Dilatometermessungen ermittelten Temperaturen der Sintermaxima herangezogen, wobei zunächst mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur aufgeheizt wurde. Die resultierenden Proben wurden anschließend im Bezug auf ihre Dichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht. Die Dichtebestimmung erfolgte dabei nach der Auftriebsmethode (siehe Kapitel 4.8.1). Die aus den Untersuchungen erhaltenen Sinterdichten als Funktion der Sintertemperatur sind in Bild 82 zusammengefaßt.

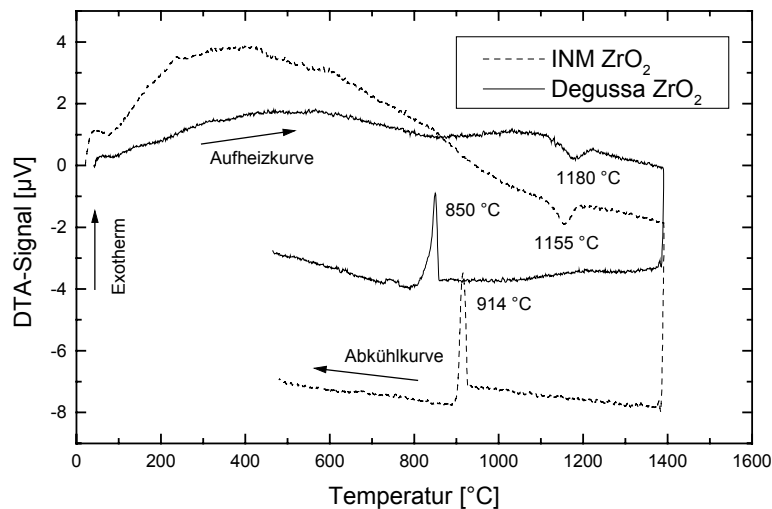


**Bild 82: Sinterdichten als Funktion der Sintertemperatur der Elektrophoresekörper aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  und INM  $\text{ZrO}_2$  bei einer Sinterdauer von 6 Stunden unter Luftatmosphäre. Das Aufheizen erfolgte mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur.**

Aus Bild 82 wird ersichtlich, daß mit zunehmender Sintertemperatur die Dichten der Formkörper ansteigen. Bei den Elektrophoresekörpern aus INM  $\text{ZrO}_2$  beträgt die maximale Sinterdichte, die bereits ab einer Sintertemperatur von 1050 °C erreicht wird, 97% der Theorie ( $5,63 \text{ g/cm}^3$ ). Die elektrophoretisch abgeschiedenen Formkörper aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  hingegen haben erst bei einer Temperatur von 1200 °C ihre maximale Dichte von 97,6% der Theorie ( $5,66 \text{ g/cm}^3$ ) erreicht. Eine weitere Erhöhung



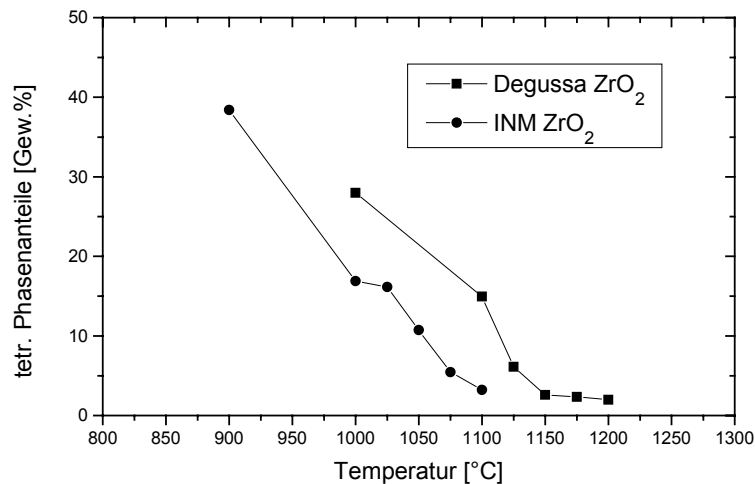
der Sintertemperaturen über 1200 °C bzw. über 1050 °C hinaus, bewirkt sowohl bei dem Degussa ZrO<sub>2</sub>, als auch bei dem INM ZrO<sub>2</sub> keine weitere Verbesserung der Dichtewerte. Ab einer Sintertemperatur von 1200 °C (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 1100 °C (INM ZrO<sub>2</sub>) konnte darüber hinaus bei den gesinterten Formkörpern vereinzelt Risse beobachtet werden, die auf eine Phasenumwandlung während des Sintervorganges hindeuten. Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden zunächst mit Grünkörpern sowohl aus Degussa als auch aus INM ZrO<sub>2</sub> DTA-Messungen durchgeführt. Die Grünkörper wurden zuvor bei 600 °C kalziniert. Die erhaltenen Meßkurven sind in Bild 83 wiedergegeben.



**Bild 83: DTA-Messungen der bei 600 °C kalzinierten Elektrophorese-Grünkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub>. Die Messungen erfolgten mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1400 °C unter Luftatmosphäre.**

Wie Bild 83 zu entnehmen ist, findet bei einer Temperatur von 1180 °C (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. bei einer Temperatur von 1155 °C (INM ZrO<sub>2</sub>) eine Homogenisierung statt bei der sich die monoklinen Phasenanteile vollständig in tetragonale umwandeln. Beim Abkühlen tritt bei dem Degussa ZrO<sub>2</sub> eine Rückumwandlung bei 850 °C und bei dem INM ZrO<sub>2</sub> bei 914 °C ein, wie die exothermen Peaks zeigen. Damit findet bei Formkörpern, die bei Temperaturen  $\geq 1180$  °C bzw.  $\geq 1155$  °C gesintert werden, eine vollständige Rückumwandlung in die monokline Phase statt, was mit einer Volu-

menänderung und damit mit einer Rissausbildung verbunden ist. Demnach müßten die bei diesen Temperaturen verdichtete Elektrophoresekörper einen einphasigen monoklinen Phasenbestand bzw. die bei niedrigeren Temperaturen verdichteten Proben einen zweiphasigen monoklinen und tetragonalen Phasenbestand aufweisen. Zur weiteren Klärung dieses Sachverhaltes wurden qualitative Untersuchungen des Phasenbestandes der Sinterkörper in Abhängigkeit der Sintertemperaturen über Röntgendiffraktometrie herangezogen. Die Auswertung der aufgenommenen Röntgenspektren erfolgte hierbei nach der Rietveld Methode (siehe Kapitel 4.1.1.2). Die erhaltenen Phasenanteile als Funktion der Sintertemperatur sind Bild 84 zusammengefaßt.



**Bild 84: Tetragonaler Phasenanteil der Elektrophoresekörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei einer Sinterdauer von 6 Stunden unter Luftatmosphäre. Das Aufheizen erfolgte mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur.**

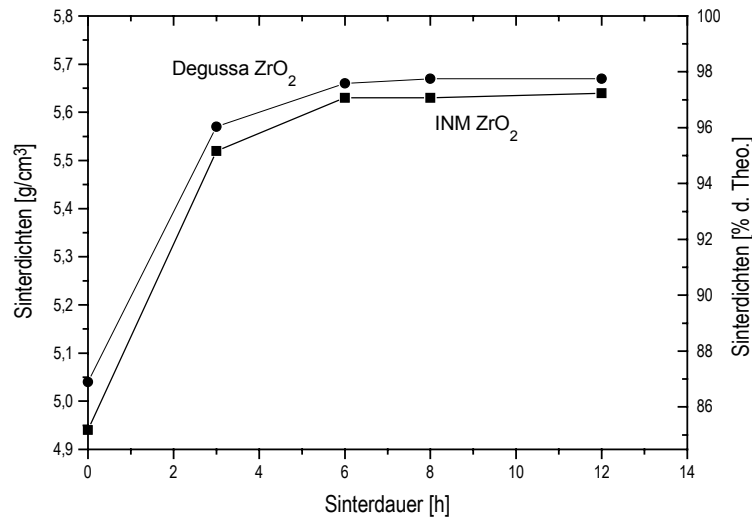
Die in Bild 84 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die tetragonalen Phasenanteile des Degussa ZrO<sub>2</sub> von 30% bei einer Sintertemperatur von 1000 °C bis auf 2% bei einer Sintertemperatur von 1200 °C abnehmen. Bei dem INM ZrO<sub>2</sub> hingegen kann eine Abnahme des tetragonalen Phasenanteils von 40% bei 900 °C bis auf 4% bei 1100 °C beobachtet werden. Diese Werte korrelieren sehr gut mit den in Bild 83 dargestellten DTA-Messungen. Je näher die Sintertemperatur an der Phasenumwandlungstemperatur (1180 °C; Degussa ZrO<sub>2</sub> bzw. 1155 °C; INM ZrO<sub>2</sub>) liegt, desto stär-

---

ker ist die Rückumwandlung in die monokline Phase ausgeprägt bzw. desto geringer ist der tetragonale Phasenanteil in den gesinterten Formkörpern. Die Sinterkörper aus Degussa  $ZrO_2$  weisen damit bei den maximal erreichten Dichten bei 1200 °C nur noch 2% der tetragonalen Phase und 98% der monoklinen Phase auf. Der trotz der Sintertemperatur über 1180 °C bei dem Degussa  $ZrO_2$  auftretende Phasenanteil der tetragonalen Phase von 2% ist auf eine gewisse Stabilisierung der Korngröße des Sintergefüges zurückzuführen. Die gesinterten Elektrophoresekörper aus INM  $ZrO_2$ , die bereits bei einer Sintertemperatur von 1050 °C die maximalen Dichtewerte erreicht haben, bestehen noch aus 10% tetragonaler und 90% monokliner Phase.

Aus diesen Ergebnissen resultiert bei den Sinterkörpern aus INM  $ZrO_2$  eine wesentlich geringerer Volumenänderung als bei den Sinterkörpern aus Degussa  $ZrO_2$ , womit die während des Sinterprozesses auftretende sichtbare Rissbildung bei den gesinterten Degussa Elektrophoresekörpern erklärt werden kann.

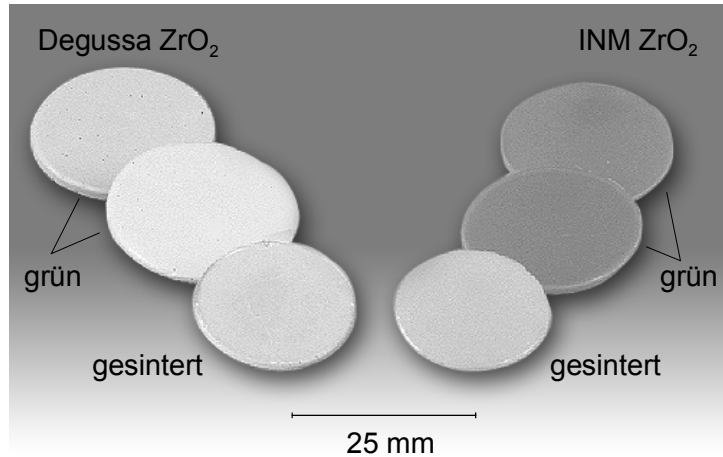
Ergänzende Untersuchungen konzentrierten sich auf den Einfluß der Sinterdauer auf die erreichbaren Sinterdichten. Hierzu erfolgten in einem weiteren Schritt Sinterversuche in Abhängigkeit von der Sinterzeit, wobei bei den jeweiligen ermittelten optimalen Sintertemperaturen von 1200 °C (Degussa  $ZrO_2$ ) bzw. von 1050 °C (INM  $ZrO_2$ ) die Sinterzeiten zwischen 0 und 12 Stunden systematisch variiert wurden. Die resultierenden Dichten der Sinterkörper, die ebenfalls nach der Auftriebsmethode bestimmt wurden, sind in Bild 85 wiedergegeben.



**Bild 85: Sinterdichten als Funktion der Sinterdauer der Elektrophoresekörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub>. Das Aufheizen erfolgte mit 1 K/min bis 600 °C und dann mit 5 K/min bis 1200 °C bzw. bis 1050 °C unter Luftatmosphäre.**

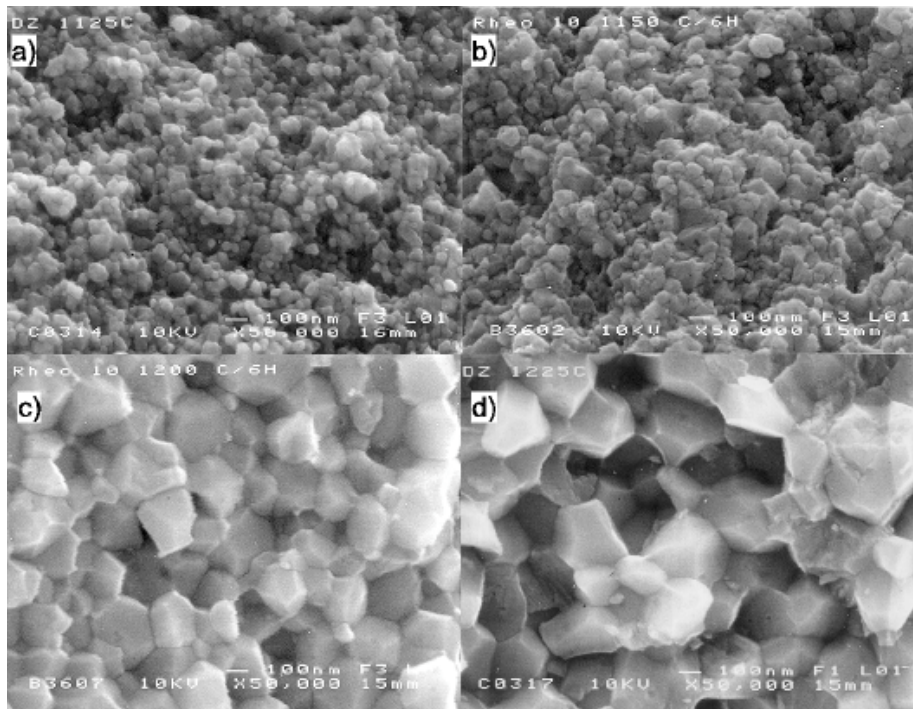
Die in Bild 85 dargestellten Untersuchungen der Sinterdichten als Funktion der Sinterdauer zeigen, daß eine Sinterzeit von 6 Stunden bei beiden Probenarten ausreicht, um die maximal möglichen Dichten zu erhalten. Damit ist der Sinterprozeß bei den verwendeten Pulvern bei 1200 °C und 6 Stunden (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. bei 1050 °C und 6 Stunden (INM ZrO<sub>2</sub>) abgeschlossen.

Mit Hilfe der erarbeiteten Sinterparametern konnten aus den Elektrophorese-Grünkörpern aus INM ZrO<sub>2</sub> ganze, transluzente Sinterkörper, die Durchmesser von ca. 18 mm und Dicken im Bereich von 1 bis 2 mm aufwiesen, hergestellt werden. Die resultierenden Sinterkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> zeigten aufgrund der höheren Sinter-temperatur und der damit verbundenen fast vollständigen Phasenrückumwandlung (tetragonal → monoklin) kleine Risse nach dem Sinterprozess. Dennoch konnten mit dem Degussa ZrO<sub>2</sub> gesinterte Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 20 mm und Dicken zwischen 1 und 1,5 mm hergestellt werden. In Bild 86 sind sowohl die bei 20 V/cm und 30 Minuten erhaltenen Grünkörper, als auch die resultierenden Sinterkörper bei 1200 °C/6 Stunden bzw. 1050 °C/6 Stunden mit Degussa ZrO<sub>2</sub> bzw. mit INM ZrO<sub>2</sub> abgebildet.

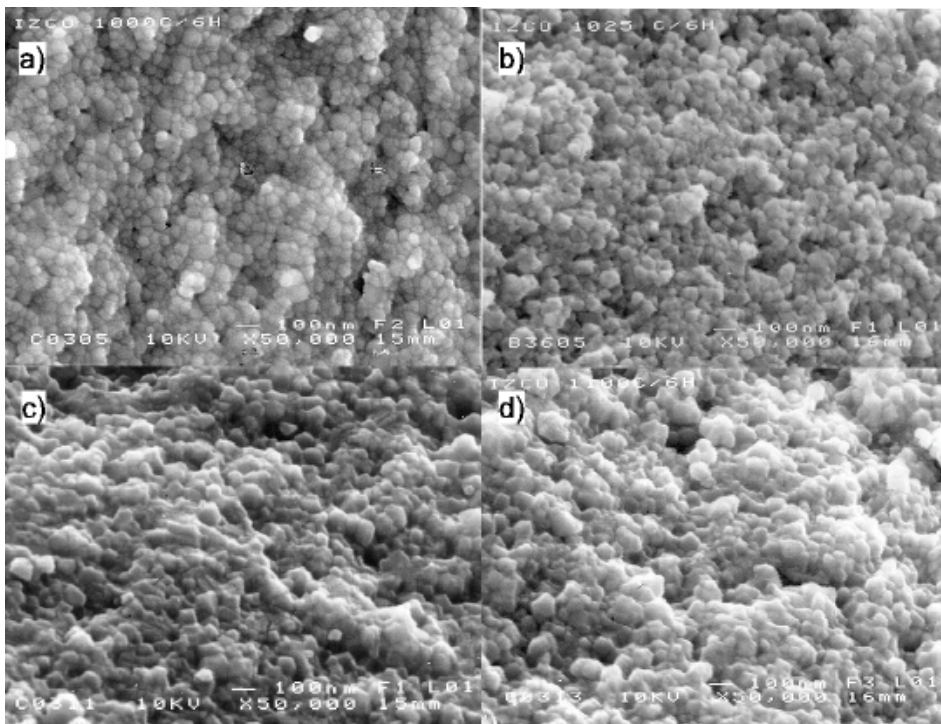


**Bild 86: Elektrophoretisch abgeschiedenen Formkörper, die bei 20 V/cm und 30 Minuten aus Degussa ZrO<sub>2</sub> und INM ZrO<sub>2</sub> hergestellt und bei 1200 °C bzw. 1050 °C 6 Stunden lang unter Luftatmosphäre gesintert wurden. Die resultierenden gesinterten Scheiben wiesen Durchmesser von 20 mm bzw. 18 mm und Dicken von 1-1,5 mm auf.**

Ergänzend zu den durchgeführten Sinterversuchen wurden zur näheren Untersuchung der Verdichtung der Sinterkörper aus den nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> Pulvern die resultierenden Sintergefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie begutachtet. Hierzu wurden die Bruchflächen sowohl der Sinterkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> als auch aus INM ZrO<sub>2</sub> herangezogen. Die Beurteilung der Sintergefüge in Abhängigkeit der Sinteremperaturen erfolgte unter zu Hilfenahme der ermittelten Sinterdichten (siehe Bild 82).



**Bild 87: HREM-Aufnahmen der Bruchflächen der gesinterten Degussa ZrO<sub>2</sub> Proben bei verschiedenen Sintertemperaturen (a = 1125 °C, Sinterdichte: 90,5%; b = 1150 °C, Sinterdichte: 93,3%; c = 1200 °C, Sinterdichte: 97,6%; d = 1225 °C, Sinterdichte: 97,7%). Die Aufheizrate betrug 1 K/min bis 600 °C und 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur bei der 6 Stunden unter Luftatmosphäre gehalten wurde.**



**Bild 88: HREM-Aufnahmen der Bruchflächen der gesinterten INM  $ZrO_2$  Proben bei verschiedenen Sintertemperaturen (a = 1000 °C, Sinterdichte: 88,5%; b = 1025 °C, Sinterdichte: 93,6%; c = 1050 °C, Sinterdichte: 97,1%; d = 1100 °C, Sinterdichte: 97,2%). Die Aufheizrate betrug 1 K/min bis 600 °C und 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur bei der 6 Stunden unter Luftatmosphäre gehalten wurde.**

Der in Bild 87 a dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Gefüge-Aufnahme des Sinterkörpers aus Degussa  $ZrO_2$  ist zu entnehmen, daß sich bei der Sinteremperatur von 1125 °C Sinterhalse gebildet haben und bereits einzelne verdichtete Bereiche vorliegen. Das Gefüge insgesamt erscheint noch sehr porös (Dichte: 90,5% d. Theorie). Bei einer Temperatur von 1150 °C (Bild 87 b) hat sich die Anzahl der  $ZrO_2$  Partikelkontakte stark erhöht. Das Gefüge weist jedoch noch vereinzelte poröse Bereiche auf bei einer insgesamten Dichte von ca. 93,3%. Darüber hinaus ist bereits ein Wachstum vereinzelter Körner erkennbar. Ab einer Temperatur von 1200 °C liegt eine relativ dichtes homogenes Gefüge mit einer gleichmäßigen Kornmorphologie vor, wie Bild 87 c zeigt. Die Korngröße beträgt hierbei etwa 200 nm. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 1225 °C resultiert in einem verstärkten Kornwachstum

(Bild 87 d). So können hier Körner im Bereich von 300 nm und größer beobachtet werden.

Die in Abhängigkeit von der Temperatur erhaltenen Sintergefüge der Formkörper aus INM  $ZrO_2$  (Bild 88 a) zeigen bereits bei einer Temperatur von 1000 °C in mehreren Bereichen eine starke Versinterung der Partikel. Die ursprüngliche Gestalt der Pulverpartikel ist jedoch noch sehr gut erkennbar. Dies hat insgesamt noch eine sehr hohen Porosität zur Folge (Dichte: 88,5% d. Theorie). Bei einer Temperatur von 1025 °C (Bild 88 b) ist eine fortschreitende Versinterung erkennbar und die Dichte des Gefüges hat mit 93,6% der Theorie deutlich zugenommen. Eine nahezu vollständige Versinterung der Partikel mit einer gleichmäßigen Kornmorphologie hingegen zeigt das bei 1050 °C aufgenommene Gefüge in Bild 88 c. Die Sinterdichte liegt hier bei 97,1% der Theorie bei einer Korngröße von ca. 100 nm. In dem in Bild 88 d dargestellten Gefüge, das bei 1100 °C gesintert wurde, treten immer noch vereinzelte Poren auf, die durch den Sinterprozeß nicht mehr geschlossen werden (Dichte: 97,2% d. Theorie). Die ermittelte Korngröße liegt hier bei etwa 150 nm.

Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur, dann kann gegenüber Arbeiten von Harbach und Nienburg [136], die aus elektrolytisch abgeschiedenem stabilisiertem  $ZrO_2$  Pulver mit Partikelgrößen im Bereich von ca. 1,5  $\mu m$  ( $d_{50}$ -Wert) dichte Sinterkörper ab einer Temperatur von 1500 °C erhielten, eine deutliche Verschiebung der Sintertemperaturen zu niedrigeren Werten hin beobachtet werden. Arbeiten von [36] und [181] mit nanoskaligen  $ZrO_2$  Pulvern, deren Partikelgrößen unter 10 nm lagen, zeigten Sintertemperaturen in der gleichen Größenordnung wie in dieser Arbeit. Die erreichten Sinterdichten waren allerdings wesentlich geringer. So konnte beispielsweise [181] mit 4 bis 6 nm  $ZrO_2$  Partikeln, die über die Sol-Gel Methode hergestellt und bei 600 °C kristallisiert wurden, bei einer Sintertemperatur von 1100 °C nur eine maximale Dichte von 94% der Theorie erreichen. Arbeiten von Hahn [34] mit gepreßten Scheiben aus nanoskaligem  $ZrO_2$ , das Partikelgrößen von ca. 8 nm aufwies und über Gasphasenkondensation hergestellt wurde, ergaben bei einer Sintertemperatur von 1200 °C eine lineare Schrumpfung von über 23% und Sinterdichten > 90% der Theorie.



Diese vergleichsweise zu den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen geringen Sinterdichten aus der Literatur sind hauptsächlich auf den Agglomerationszustand der eingesetzten Pulver bei der Verarbeitung zurückzuführen. Das in dieser Arbeit entwickelte Dispergiervverfahren in Verbindung mit einem Syntheseverfahren, das eine vollständige Redispergierbarkeit der nanoskaligen Pulverpartikel erlaubt (siehe Kapitel 2.1.3.2), stellt damit im Hinblick auf die Ausnutzung der hohen Sinteraktivität der nanoskaligen Pulver einen entscheidenden Fortschritt dar.

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen des Sinterverhaltens der Elektrophorese-Grünkörper aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  und INM  $\text{ZrO}_2$  folgendes festgestellt werden.

Dilatometeruntersuchungen der Degussa  $\text{ZrO}_2$  und INM  $\text{ZrO}_2$  Grünkörper resultierten in maximalen Längenänderungen von 17% bzw. 21%, wobei die Sintermaximas bei 0,08%/min bei einer Sintertemperatur von 1130 °C bei dem Degussa  $\text{ZrO}_2$  und bei 0,05 %/min bei einer Temperatur von ca. 990 °C bei dem INM  $\text{ZrO}_2$  liegen. Systematische Sinterversuche in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und der Sinterdauer ergaben bei 1200 °C / 6 Stunden (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. bei 1050 °C / 6 Stunden (INM  $\text{ZrO}_2$ ) Sinterdichten  $\geq 97\%$  der Theorie. Begutachtungen der bei diesen Temperaturen resultierenden Sintergefügen ergaben Korngrößen im Bereich von 200 nm (Degussa  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. 150 nm (INM  $\text{ZrO}_2$ ). Die erhaltenen Sinterkörper aus Degussa  $\text{ZrO}_2$  bestanden dabei aus 3% metastabiler tetragonaler Phase und 97% monokliner Phase. Das INM  $\text{ZrO}_2$  hingegen wies noch einen metastabilen tetragonalen Phasenanteil von 10% und einen monoklinen Phasenanteil von 90% auf.

## 6 Zusammenfassung

Die Elektrophorese stellt ein sehr interessantes und leistungsfähiges Formgebungsverfahren dar, um das außerordentliche Potential von keramischen Werkstoffen mit Gefügen im nanoskaligen Bereich für technische Anwendungen zu nützen. Sie eröffnet die Möglichkeit aufgrund der partikelunabhängigen Scherbenbildungsrate aus sehr feinen Pulvern homogene, defektarme Formkörper mit hohen Packungsdichten in geringen Prozeßzeiten herstellen zu können. Erste Arbeiten mit nanoskaligem  $\text{SiO}_2$  und nanoskaligen  $\text{ZrO}_2$  Pulvern, die aus wäßrigen Suspensionen elektrophoretisch abgeschieden wurden, haben gezeigt, daß mit der Elektrophorese als Formgebungsverfahren auch mit nanoskaligen Pulvern hohe Abscheideraten erzielt werden können. Die hierbei erreichten Gründichten lagen allerdings nur bei 40-45% der theoretischen Dichte.

Ziel dieser Arbeiten war es, anhand von nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$ , ein geeignetes Dispergiervverfahren zu entwickeln, das eine vollständige Redispergierbarkeit der Pulver auf ihre Primärpartikelgröße in einem organischen Lösungsmittel ermöglicht und damit die Voraussetzungen für die Herstellung von Formkörpern mit hohen Packungsdichten über Elektrophorese schafft. Darüber hinaus sollte das Abscheideverhalten von nanoskaligem, unstabiliertem  $\text{ZrO}_2$ , sowie sein Sinterverhalten untersucht werden.

Für grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung eines übertragbaren Dispergiervverfahrens wurde zunächst ein kommerzielles nanoskaliges  $\text{ZrO}_2$  Pulver der Fa. Degussa (VP  $\text{ZrO}_2$ ) mit einer Primärpartikelgröße von ca. 40 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  als Modellschubstanz eingesetzt. Anschließend wurde, um die Übertragbarkeit des entwickelten Dispergiervverfahrens aufzuzeigen, ein nanoskaliges, unstabiliertes  $\text{ZrO}_2$  Pulver, das am INM mit einer Primärpartikelgröße von ca. 10 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  hergestellt wurde, verarbeitet.

Aufbauend auf der Pulvercharakterisierung gelang es durch einen Waschprozeß neben gleichen Oberflächeneigenschaften der einzusetzenden Pulver, freie reaktive Hydroxidgruppen, die die Grundlage für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung darstellen, auf den Pulveroberflächen zu schaffen. Mit der Trioxadecansäure konnte

ein Oberflächenmodifikator gefunden werden, der die Wechselwirkungskräfte zwischen den Pulverpartikeln stark reduzierte. Anhand von entwickelten Anbindungsmodellen, deren Grundlage IR-spektroskopische und mikrokolorimetrische Untersuchungen waren, wurden die möglichen Anbindungsmechanismen der Trioxadecansäure auf der Pulveroberfläche aufgezeigt und diskutiert.

Die Dispergierwirkung der Trioxadecansäure konnte durch Optimierung des Gehaltes sowie durch das Einbringen von zusätzlichen Scherkräften, die durch die Suspensionsherstellung in einer Mörsermühle erhalten wurden, verbessert werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang es in einem folgenden Verfahrensschritt die Scherkräfte in dem System während der Dispergierung durch einen Knetprozeß weiter zu erhöhen, in dem zunächst hochgefüllte Pasten mit Feststoffgehalten zwischen 93 und 94 Gew.-% (66 und 68 Vol.-%) hergestellt wurden. Anschließend erfolgte nach abgeschlossener Dispergierung eine Rückverdünnung auf niedrigviskose Suspensionen. Auf diese Weise konnte eine nahezu vollständige Deagglomeration des Degussa  $ZrO_2$  in den ethanolischen Suspensionen erreicht werden. Die Leistungsfähigkeit und Übertragbarkeit des entwickelten Dispergiervorgangs auf andere nanoskalige Pulver wurde anhand der Verarbeitung des am INM synthetisierten nanoskaligen  $ZrO_2$  zu deagglomerierten alkoholischen Suspensionen erfolgreich aufgezeigt.

Im Hinblick auf die elektrophoretische Abscheidung wurde in weiterführenden Untersuchungen der Suspensionsparameter in Abhängigkeit der Feststoffgehalte und der Wassergehalte der Suspensionen optimale Suspensionseigenschaften eingestellt. Hierbei gelang es durch gezielte Zugabe von Wasser bei beiden Suspensionstypen eine zusätzliche Ladungsgeneration durch Dissoziation des Oberflächenmodifikators zu erreichen und damit verbunden, gezielt hohe Strömungspotentiale in den Abscheidungen einzustellen.

In anschließenden Abscheideversuchen wurde der Einfluß wichtiger Prozeßparameter, wie Oberflächenmodifikator- und Wassergehalt, elektrische Feldstärke und Abscheidendauer, auf die Scherbenbildungsraten und auf die Grünkörpereigenschaften untersucht. Hierbei konnte neben einem engen Zusammenhang zwischen Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften, insbe-

sondere bei hohen Feldstärken und langen Abscheidezeiten eine Abweichung des erwarteten Abscheideverhaltens zwischen abgeschiedener Masse und Abscheidedauer beobachtet werden. Diese Abweichungen konnten auf eine Konzentrationsverarmung der Abscheidesuspension (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. auf eine Beeinflussung der effektiven Feldstärke durch den Grünkörperaufbau (INM ZrO<sub>2</sub>) während des Abscheideprozesses zurückgeführt werden. Nach Optimierung der Abscheideparameter gelang es aus nanoskaligem ZrO<sub>2</sub> mit einer Abscheiderate von 0,015 g/cm<sup>2</sup> min Grünkörper mit mittleren Porendurchmessern von 7 nm (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. 3 nm (INM ZrO<sub>2</sub>) und mit Gründichten von bis zu 60% der Theorie herzustellen.

Abschließende Untersuchungen der Arbeit konzentrierten sich auf Sinterversuche der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper. Hierbei konnten Formkörper mit maximale Sinterdichten von 97,6% (Degussa ZrO<sub>2</sub>) bzw. von 97,1% (INM ZrO<sub>2</sub>) bei einer Sintertemperatur von 1200 °C bzw. 1050 °C bei einer jeweiligen Sinterzeit von 6 Stunden erreicht werden.

Die Gesamtheit der Ergebnisse zeigt, daß durch Kombination eines optimierten Dispergiervorgangs mit dem partikelgrößenunabhängigen Formgebungsverfahren der Elektrophorese, Grünkörper aus nanoskaligen Pulvern mit hohen Packungsdichten realisiert werden können. Das damit zugängliche Potential der nanoskaligen keramischen Pulver eröffnet völlig neue Perspektiven bei dem Einsatz von keramischen Bauteilen in der technischen Anwendung.

## 7 Anhang

### 7.1 Suspensionsherstellung

**Tabelle 15: Dispergierversuche mit Degussa ZrO<sub>2</sub> in der Mörsermühle mit unterschiedlichen Mahlzeiten. Die erhaltenen Pasten wurden mit Ethanol zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt.**

Mahlzeiten [min]	Zugabe Ethanol [g]
0	73,45
15	98,64
30	105,64

**Tabelle 16: Dispergierversuche in der Mörsermühle mit Degussa ZrO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen TODS-Gehalten. Die erhaltenen Pasten wurden mit Ethanol zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt.**

TODS-Gehalte [Gew.-% bez. auf ZrO <sub>2</sub> ]	3	3,5	4	4,2	4,5	5
Zugabe an TODS [g]	2,39	2,79	3,19	3,35	3,59	3,99
Zugabe an Ethanol [g]	106,44	106,04	105,64	105,48	105,24	104,84

**Tabelle 17: Dispergierversuche mit oberflächenmodifiziertem Degussa ZrO<sub>2</sub> im Knetter mit unterschiedlichen Knetzeiten. Die erhaltenen Pasten wurden mit Ethanol zu 40 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt.**

Knetdauer [min]	60	100	190
Massentemperatur [°C]	35	52	54
Drehmoment [Nm]	21	45	35
Zugabe Ethanol [g]	618,05	640,45	648,35

**Tabelle 18: Dispergierversuche mit INM ZrO<sub>2</sub> im Knetter mit verschiedenen Trioxadecansäure-Gehalten. Die erhaltenen Pasten wurden durch Zugabe von 92,47 g Ethanol zu 50 Gew.-%igen Suspensionen verdünnt.**

OFM Gehalt [Gew.-% bez. auf ZrO <sub>2</sub> ]	10	11	11,5	12	13	14
OFM Gehalt [g]	10	11	11,5	12	13	14
Lsg.-mittel [g]	6,28	5,28	4,78	4,28	3,28	2,28
Knetzeit [min]	80	95	110	110	110	110

**Tabelle 19: Herstellung von Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten durch unterschiedliche Verdünnung der gekneteten Pasten.**

Feststoffgehalt [Gew.-%]	30	35	40	45	50	55	60
Zugabe Ethanol [g]	105,83	83,57	66,88	53,89	43,5	35	27,92

**Tabelle 20: Herstellung von INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten durch Verdünnung der gekneteten Pasten.**

Feststoffgehalt [Gew.-%]	30	35	40	45	50	55	60
Ethanol Zugabe [g]	106,6	84,29	67,5	54,4	44	34,46	28,33

**Tabelle 21: Herstellung von Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen H<sub>2</sub>O-Gehalten.**

H <sub>2</sub> O-Gehalt [Gew.-%]	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
H <sub>2</sub> O-Zugabe [g]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7

**Tabelle 22: Herstellung von INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen mit verschiedenen H<sub>2</sub>O-Gehalten.**

H <sub>2</sub> O-Gehalt [Gew.-%]	2	2,5	3	3,5	4
H <sub>2</sub> O-Zugabe [g]	1,25	2,5	3,75	5	6,25

## 7.2 Abscheideexperimente (Elektrophorese)

**Tabelle 23: Abscheideversuche mit  $ZrO_2$  Suspensionen mit verschiedenen TODS-Gehalten bei konstanter Feldstärke von 20 V/cm und einer konstanten Abscheidezeit von 30 Minuten.**

40 Gew.-%ige Degussa $ZrO_2$ Suspensionen Feldstärke: 20 V/cm; Abscheidedauer: 30 min						
TODS Gehalte [Gew.-%]	3	3,5	4	4,2	4,5	5
50 Gew.-%ige INM $ZrO_2$ Suspensionen Feldstärke: 20 V/cm; Abscheidedauer: 30 min						
TODS Gehalt [Gew.-%]	10	11	11,5	12	13	14

**Tabelle 24: Abscheideversuche mit  $ZrO_2$  Suspensionen mit verschiedenen  $H_2O$ -Gehalten bei konstanter Feldstärke von 20 V/cm und konstanter Abscheidezeit von 30 min.**

40 Gew.-%ige Degussa $ZrO_2$ Suspensionen								
$H_2O$ -Gehalte [Gew.-% bez. auf $ZrO_2$ ]	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4

50 Gew.-%ige INM $ZrO_2$ Suspensionen						
$H_2O$ -Gehalt [Gew.-% bez. auf $ZrO_2$ ]	1,5	2	2,5	3	3,5	4



**Tabelle 25: Abscheideversuche mit Degussa bzw. INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen bei verschiedenen Feldstärken mit konstanter Abscheidedauer von 15 Minuten.**

Feldstärken [V/cm]	20	30	40	50	60	70	80
-----------------------	----	----	----	----	----	----	----

**Tabelle 26: Abscheideversuche der Degussa bzw. INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen bei verschiedenen Feldstärken und verschiedenen Abscheidedauern.**

Feldstärke [V/cm]	Abscheidedauer [min]					
20	15	20	30	40	50	60
30	15	20	30	40	50	60
40	15	20	30	40	50	60

### 7.3 Grünkörpercharakterisierung

**Tabelle 27: Zusammengefaßte Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften für die ethanolischen Suspensionen mit 40 Gew.-% Degussa ZrO<sub>2</sub>.**

Dispergierdauer [min]	TODS-Gehalt [Gew.-%]	Strömungspot. [mV]	$\eta$ [mPa s] bei 600 s <sup>-1</sup>	Abscheiderate [g/cm <sup>2</sup> min]	Porendurchmesser [nm]	Gründichte [% d. Theo.]
30 <sup>4</sup>	3	201	7,7	0,007	25	43
30 <sup>4</sup>	3,5	210	6,8	0,010	20	44,5
30 <sup>4</sup>	4	217	6,2	0,0105	17	51
30 <sup>4</sup>	4,2	222	5,8	0,012	15,5	53
30 <sup>4</sup>	4,5	223	6,3	0,0116	15,8	49
30 <sup>4</sup>	5	225	6,7	0,0095	18,6	48,5
60 <sup>5</sup>	4,2	226	5,4	0,122	15,5	48
100 <sup>5</sup>	4,2	232	4,6	0,013	9,5	56,5
190 <sup>5</sup>	4,2	242	4,2	0,0135	7	59

<sup>4</sup> Dispergiert in der Mörsermühle

<sup>5</sup> Dispergiert im Knetter

**Tabelle 28: Zusammengefaßte Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften für die ethanolischen Suspensionen mit 50 Gew.-% INM ZrO<sub>2</sub>.**

Dispergierdauer [min]	TODS-Gehalt [Gew.-%]	Strömungspot. [mV]	$\eta$ [mPa s] bei 600 s <sup>-1</sup>	Abscheiderate [g/cm <sup>2</sup> min]	Porendurchmesser [nm]	Gründichte [% d. Theo.]
110 <sup>5</sup>	9	216	3,3	0,014	3,5	54,7
110 <sup>5</sup>	10	227	7	0,0095	3,5	56
110 <sup>5</sup>	11	235	6	0,0115	3,5	59
110 <sup>5</sup>	11,5	238	5,5	0,012	3	60,5
110 <sup>5</sup>	12	239	5,5	0,012	3,5	60,3
110 <sup>5</sup>	13	238	5,2	0,0118	3,5	48,5

**Tabelle 29: Zusammengefaßte Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften der 40 Gew.-%igen Degussa ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Abhängigkeit des Wassergehaltes.**

Wassergehalt [Gew.-%]	Strömungspot. [mV]	$\eta$ [mPa s] bei 600 s <sup>-1</sup>	Abscheiderate [g/cm <sup>2</sup> min]	Porendurchmesser [nm]	Gründichte [% d. Theo.]
0,5	201	6,5	0,011	7	59
1	259	5,2	0,0126	7	59
1,5	295	4,2	0,0146	7	59
2	305	3,7	0,0149	7	58
2,5	309	3,5	0,0152	9	56,8
3	311	3,4	0,0154	9,5	56
3,5	287	3,4	0,015	9,5	55,4
4	285	3,4	0,0147	9,5	54,8

**Tabelle 30: Zusammengefaßte Suspensionseigenschaften, Abscheideverhalten und Grünkörpereigenschaften der 50 Gew.-%igen INM ZrO<sub>2</sub> Suspensionen in Abhängigkeit des Wassergehaltes.**

Wasser- Gehalt [Gew.-%]	Strömungs- pot. [mV]	$\eta$ [mPa s] bei 600 s <sup>-1</sup>	Abscheide- rate [g/cm <sup>2</sup> min]	Poren- durchmesser [nm]	Gründichte [% d. Theo.]
1	218	5,5	0,0123	3,6	59
1,5	235	4,2	0,0148	3,2	60,5
2	246	4,1	0,015	3,5	60
2,5	261	4,1	0,015	3,6	59
3	274	4,1	0,015	3,6	59
3,5	283	4,2	0,015	3,8	55
4	296	4,2	0,0149	4	54,8

#### 7.4 Sinterversuche

**Tabelle 31: Untersuchte Sintertemperaturen der Grünkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> bzw. aus INM ZrO<sub>2</sub> bei einer Sinterdauer von 6 Stunden unter Luftatmosphäre. Die Aufheizrate betrug 5 K/min nach einem Kalzinierungsschritt bei 1 K/min bis 600 °C.**

Degussa ZrO <sub>2</sub>					
Sintertemperatur [°C]	1125	1150	1175	1200	1225
INM ZrO <sub>2</sub>					
Sintertemperatur [°C]	1000	1025	1050	1075	1100

**Tabelle 32: Untersuchte Sinterzeiten der Grünkörper aus Degussa ZrO<sub>2</sub> bzw. aus INM ZrO<sub>2</sub> bei 1200 °C bzw. bei 1050 °C. Die Aufheizrate betrug 5 K/min nach einem Kalzinierungsschritt bei 1 K/min bis 600 °C.**

Sinterdauer [h]	0	3	6	8	12
Degussa ZrO <sub>2</sub>	x	x	x	x	x
INM ZrO <sub>2</sub>	x	x	x	x	x

---

## Literaturverzeichnis

- 1 **R. Gadow**; Faser- und whiskerverstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix; Hochleistungskeramik- Stand der Technik und Entwicklungstendenzen; 3. Internationales ceramitec-Symposium, Fortschrittsbericht der DKG 4 (4) (1989) 5-40
- 2 **J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter**; Ceramics ductile at low temperature ; Nature 330 (1987) 556-558
- 3 **R. Naß, S. Albayrak, M. Aslan and H. Schmidt**; Colloidal processing and sintering of nano-scale TiN; Ceram. Trans. 51 (1995) (Ceramic Processing Science and Technology) 591-595
- 4 **W.E. Kuhn**, Consolidation of ultrafine particles, in W.E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer, Ultrafine Particles, Wiley, New York (1963) 41-103
- 5 **E. A. Barringer and H. K. Bowen**; Formation, packing, and sintering of monodisperse TiO<sub>2</sub> powders; J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C199
- 6 **I. A. Aksay, G.C. Stangle and M. Sarikaya**; Processing with nanometer-sized colloids; Ceramic Powder Processing Science (Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference DKG) (1988) 463
- 7 **A. G. Evans**; Fracture in ceramic materials; Noyes Publications, New Jersey (1984)
- 8 **N. Claussen**; Microstructural design of Zirconia Toughened Ceramic (ZTC); Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1983)
- 9 **A. M. Anthony**; High temperature refractory applications of zirconia; Advances in Ceramics Vol. 3 Science an Technology of Zirconia; The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981) 437
- 10 **F. K. Moghadam, R. Yamashita and Stevenson**; Characterisation of yttria stabilised zirconia oxygen solid electrolyts; Advances in Ceramics Vol. 3 Science an Technology of Zirconia; The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981) 437
- 11 **E. M. Logothetis**; Zirconia oxygen sensors in automotive applications; Advances in Ceramics Vol. 3 Science an Technology of Zirconia; The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981) 388
- 12 **R. Stevens**; Zirconia and Zirconia Ceramics; Published by Magnesium Elektron Ltd, Second Edition (1986)

- 
- 13 **R. C. Gravie**; Zirconium dioxide and some of its binary systems; High Temperature Oxides Part II, ed. Alper A. M. Academic Press (1970) 117
  - 14 **R. Stevens, D. Hennike**; Zirkonoxidkeramik; Technische keramische Werkstoffe DKG (Hrsg.) J. Kriegesmann; Deutscher Wirtschaftsdienst 1992
  - 15 **G. M. Wolten**; Diffusionless phase transformation in zirconia and hafnia; J. Ceram. Soc. 46 (1963) 418
  - 16 **R. C. Garvie, M. F. Goss**; Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals; J. Mat. Sci. 21 (1986) 1253-1257
  - 17 **A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Rühle**, Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices; J. Amer. Ceram. Soc. 65 (1982) 642-650
  - 18 **T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold**; Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase; J. Mater. Sci. 13 (1978) 1464-1470
  - 19 **R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe**; Ceramic steel?; Nature (London) 258 (1975) 703
  - 20 **N. Claussen**; Fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an unstabilized ZrO<sub>2</sub> dispersed phase; J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 49-51
  - 21 **N. Claussen**; Erhöhung des Reißwiderstandes von Keramiken durch gezielt eingebrachte Mikrorisse; Ber. Deut. Keram. Ges. 54 (1977) 420-423
  - 22 **N. Claussen; J. Jahn**; Umwandlungsverhalten von ZrO<sub>2</sub>-Teilchen in einer keramischen Matrix; Ber. Deut. Keram. Ges. 55 (1978) 487-491
  - 23 **J.S. Reed; A. M. Lejus**; Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia; Mat. Res. Bull. 12 (1977) 949-954
  - 24 **F. F. Lange, A. G. Evans**; Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia; J. Am. Ceram. Soc. 62 (1-2) (1979) 62-65
  - 25 **M. G. Scott**, Phase relationships in the zirconia-yttria system; J. Mat. Sci. 10 (1975) 1527-1535
  - 26 **R. A. Miller, R. G. Smialek and Garlick**; Phase stability in plasma sprayed partially stabilised zirconia-yttria; Advances in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirconia (1981) 241
  - 27 **D. C. Larsen, and J. W. Adams**; Long-term stability and properties of partially stabilised zirconia; presented at 22<sup>nd</sup> DOE ATD Contractors Coordination Meeting, Dearborn, MI, Nov. (1984) 8

- 
- 28 Section V.: Electrolytic Properties and Applications; Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol. 12, ed. N. Claussen et al. Am. Ceram. Soc. 1983
- 29 **E. Erdle, A. Koch, W. Schäfer, F. J., Esper, K. H. Friese**; Preparation and operation of zirconia high temperature electrolysis cells for hydrogen production; Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol. 12, ed. Claussen N. et al. Am. Ceram. Soc. (1983) 685-690
- 30 **W. Doenitz, R. Schimberger and E. Steinheil**; Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour; Int. J. Hydrogen Energy 5 (1980) 55-63
- 31 Brevier Technische Keramik; Verband der keramischen Industrie e. V.; Selb (1998) 76
- 32 **H. Gleiter and P. Marquardt**; Nanokristalline Strukturen – ein Weg zu neuen Materialien; Z. Metallkunde 75 (1984) 263
- 33 **H.-E. Schäfer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter**; Structure and properties of nanometer-sized solids; Physical Research 8, ed. K. Hennig, Akademie-Verlag, Berlin 1988, 580
- 34 **H. Hahn**; Microstructure and properties of nanostructured oxides; Nanostruc. Mater. 2 (1993) 251-265
- 35 **D. Burgard, R. Nass, H. Schmidt**; Synthesis and colloidal processing of nanocrystalline ( $Y_2O_3$ -stabilized)  $ZrO_2$  powders by a surface free energy controlled process; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 432 (1997) 113-120
- 36 **D. S. Ramamurthi, Z. Xu, D. A. Payne**; Nanometer-sized  $ZrO_2$  particles prepared by a sol-emulsion-gel method; J. Am. Ceram. Soc. 73 (9) (1990) 2760-2763
- 37 **G. S. A. M. Theunissen, A. J. A. Winnubst & A. J. Burggraaf**; Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramic; J. of Eur. Ceram. Soc. 11 (1993) 315-324
- 38 **W. Kriechbaum and P. Kleinschmit**; Superfine oxide powders - flame hydrolysis and hydrothermal synthesis; Adv. Mater. 10 (1989) 330-337
- 39 **C. Douglas Hague and Merrilea J. Mayo**; Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: I Experimental; J. Am. Ceram. Soc. 80 (1) (1997) 149-156
- 40 **D. A Harrison, R. Stevens, S. J. Milne**; Synthesis of ultrafine zirconia; J. of Material Science Letters 6 (1987) 673-674
- 41 **R. Nitsche, M. Winterer, H. Hahn**; Structure of nanocrystalline zirconia and yttria; Nanostruct. Mater. 6 (1995) 679-682



- 
- 42 **J. Karthikeyan, C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman;** Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors; *Nanostruc. Mater.* 8 (1) (1997) 61-74
  - 43 **Degussa;** Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL -Verfahren; Schriftenreihe Pigmente 56
  - 44 **J. Chen, L. Gao, J. Huang, D. Yan;** Preparation of nanosized titania powder via controlled hydrolysis of titanium alkoxide; *J. of Material Science* 31 (1996) 3497-3500
  - 45 **D. Burgard, C. Kropf, R. Naß, H. Schmidt;** Routes to deagglomerated nanopowder by chemical synthesis; *Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 346* (1994) 101-107
  - 46 **H Herrig, R. Hempelmann;** A Colloidal approach to nanometer-sized mixed oxide ceramic powders; *Mater. Lett.* 27(6) (1996) 287-292
  - 47 **V. Srdic,; L. Radonjic;** Colloidally processed alumina-ceria stabilized zirconia composites; *Engineering Ceramics 96: Higher reliability through processing, NATO Adv. Res. Workshop, Smolenice Castle (May 1996); NATO ASI Series 3 High Technol.* 25 (1997) 61-69
  - 48 **G. B. Prabhu, D. L. Bourell;** Processing of nanocrystalline zirconia and zirconia-alumina composite powder by hot pressing and HIP; *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder, Symp. Proc. Anaheim USA (Feb. 1996)* 181-191
  - 49 **H. Liu, Q. Xue;** Investigation of the crystallization of  $ZrO_2$  (3 mol %  $Y_2O_3$ ) nanopowder; *J. Mater. Res.* 11 (4) (1996) 917-921
  - 50 **P. Duran, M. Villegas, F. Capel, J. F. Franandez, C. Moure,;** Nanostructured and near defect-free ceramics by low-temperature pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders; *J. Mater. Sci.* 32(17) (1997) 4507-4512
  - 51 **D. Burgard, R. Nass, H. Schmidt;** Verfahren zur Herstellung schwach agglomerierter nanoskaliger Teilchen; *Deutsches Patent DE 19515820 A1* (Okt. 1996)
  - 52 **H. Cheng, L. Wu, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi;** Hydrothermal preparation of nanosized cubic  $ZrO_2$  powders; *J. Mater. Sci. Letters* 15(10) (1996) 895-897
  - 53 **J. Chen, L. Gao, J. Huang, D. Yan;** Preparation of nanosized titania powder via controlled hydrolysis of titania alkoxide; *J. of Material Science* 31 (1996) 3497
  - 54 **H. Kloepfer Degussa AG;** Verfahren zum Verdicken von Flüssigkeiten; *DE-PS 870 242* (Sept. 1941)

- 
- 55 **L. Kolditz**; Anorganische Chemie; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980
- 56 **H. Mostetzky**; Formgebung in der Keramik; Handbuch der Keramik, Gruppe I D 1 Verlag Schmid GmbH, Freiburg Germany 1978
- 57 **W. Schulle**; Grundprinzipien der Formgebung; Technische keramische Werkstoffe DKG (Hrsg.) J. Kriegesmann; Deutscher Wirtschaftsdienst 1996
- 58 **D. Hülsenberg, H.-G. Krüger, W. Steiner**; Keramikformgebung; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987, 38
- 59 **H. Salmang, H. Scholze**; Keramik - Teil2: Keramische Werkstoffe; Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York Tokyo 1983, 25-50
- 60 **W. Schulle**; Probleme und Entwicklungstendenzen der Formgebung in der klassischen Keramik; cfi/Ber. DKG 71 (5) (1994) 221-230
- 61 **R. Vaßen, A. Kaiser, J. Förster H. P. Buchkemper, D. Stöver**; Densification of ultrafine SiC powders; J. of Material Science 31 (1996) 3623-3637
- 62 **P. Duran, P. Recio, J. R. Jurado, C. Pascual, C. Moure**; Preparation, sintering and properties of translucent Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped tetragonal zirconia; J. Am. Ceram. Soc. 72 (11) (1989) 2088-2093
- 63 **R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao**; Dependence of sinterability on state of agglomeration of ultrafine ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders; Trans. of the Non-Ferrous Metals Soc. of China 5 (3) (1995) 37-40
- 64 **W.E. Kuhn**; Consolidation of ultrafine particles, in W. E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer, Ultrafine Particles, Wiley, New York 1963, 41-103
- 65 **J. H. Song, J. R. G. Evans**; The injection moulding of fine and ultra-fine zirconia powders; Ceramics International 21 (1995) 325-333
- 66 **H. Schmidt, R. Naß, M. Aslan, K.-P. Schmitt, T. Benthien, S. Albarak**; Synthesis and processing of nanoscaled ceramics by chemical routes; J. de Physique IV, Colloque C7, suppl. au J. de Physique III, 3 (11) (1993) 1251-1260
- 67 **Matthews, M. D., Pechenik, A.**; Rapid hot-pressing of ultrafine PSZ powders; J. Am. Soc. 74 (7) (1991) 1547-1553
- 68 **J. M. Creeth**; Electrical phenomena at interfaces; Chapter 3 (Ed.) J. A. V. Butler Methuen, London (1951)
- 69 **H. A. Abramson**; Electrokinetic phenomena; Chemical Catalog Co., New York (1934)

- 
- 70 **N. K. Adam**; The physics and chemistry of surfaces; 3<sup>rd</sup> Ed. Oxford University Press, London (1941)
- 71 **H. J. Creighton**; Principles of electrochemistry; Chapter 7, Wiley, New York; Chapman and Hall, London (1943)
- 72 **F.F. Ruess**; Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique; Memoires de la Societe Imperiale des Naturalistes de Moscou 2 (1808) 327
- 73 **H. Schmidt**, Elektrophoretische Abscheidungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus nicht wässrigen Suspensionen; Praxis der Naturwissenschaften Chemie 8 (1990) 34 Aulis Verlag Deubner & Co KG Köln
- 74 **H.-J. Jacobasch & H. Kaden**; Elektrokinetische Vorgänge - Grundlagen, Meßmethoden, Anwendungen; Z. Chem. 23 (3) (1983) 81-91
- 75 **H. Schulze**; Schwefelarsen in wässriger Lösung; J. prakt. Chem. 25 (1882) 431
- 76 **W. B. Hardy**; A preliminary investigation of the conditions which determine the stability of irreversible hydrosols; Proc. Roy. Soc. London 66 (1900) 110
- 77 **R. A. Deju & R. B. Bhappu**; A chemical interpretation of surface phenomena in silicate minerals; Trans. AIME 235 (1966) 329-32
- 78 **H. van Olphen**, II; Clay Colloid Chemistry, New York; Verlag John Wiley & Sons 1963, 30, 89
- 79 **H. von Helmholtz**; Studien über elektrische Grenzschichten; Ann. Physik und Chemie 7 (1879) 337
- 80 **G. L. Gouy**; Sur la constitution de la électrique à la surface d'un electrolyte; J. de Phys. Radium 9 (1910) 457
- 81 **D. L. Chapman**; A contribution to the theory of electrocapillarity; Phil. Mag. 25 (6) (1913) 475
- 82 **O. Stern**; Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht; Z. Elektrochem. 30 (1924) 508
- 83 **J. Hennicke, H. W. Hennicke**; Formgebung in der Keramik Teil II: Formgebung durch Abscheidung von Schlickern im elektrischen Feld (Elektrophorese), Handbuch der Keramik; Gruppe ID, Freiburg; Schmid Verlag GmbH 1981, 13-23
- 84 **P.S. Nicholson, P. Sarkar, X. Haung**; Electrophoretic deposition and its use to synthesize  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  micro-laminate ceramic/ceramic composites; J. Material Science 28 (1993) 6274-6278

- 
- 85 **Coehn**; Grundlagen von Aerosil; Schriftenreihe Pigmente 11  
Degussa AG 1993
  - 86 **H. Sonntag**; Lehrbuch der Kolloidwissenschaft; Berlin: VEB Deutscher Verlag  
der Wissenschaften 1977
  - 87 **M. Smoluchowski**; Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de  
quelques phénomènes corrélatifs; Bull. Inter. Acad. Sci. Cracovie 8 (1903) 182
  - 88 **M. Smoluchowski**; Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus (Ed.)  
Graetz. Vol. II, 366 Leipzig 1914
  - 89 **B. V. Derjaguin and L. Landau**; Theory of stability of highly charged lyophobic  
soils and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes;  
Acta Physicochim. URSS, 14 (1941) 633-52
  - 90 **E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek**; Theory of stability of lyophobic  
colloid; Elsevier Pub. Comp., Amsterdam, the Netherlands (1948)
  - 91 **James S. Reed**; Principles of ceramics processing; 2<sup>nd</sup> Edition New York State  
College of Ceramics, Alfred University; John Wiley & Sons, New York,  
Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1995, 161
  - 92 **W. Bilke**; Handbuch der Keramik; Verlag Schmid GmbH, Freiburg 1981
  - 93 **D. R. Brown, F. Salt**; The mechanism of electrophoretic deposition;  
J. Appl. Chem. 15 (1965) 40
  - 94 **Partho Sarkar, Patrick S. Nicholson**; Electrophoretic deposition: Mechanism,  
kinetics, and application to ceramics;  
J. Amer. Ceram. Soc. 79 (8) (1996) 1987-2002
  - 95 **Partho Sarkar, Patrick S. Nicholson**; Mechanism and kinetics of  
electrophoretic deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ceram. Trans. 62 (1996) 271-279
  - 96 **H. C. Hamaker**; Formation of deposition by electrophoresis;  
Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 279-287
  - 97 **K. A. Egerer und G. Landsperg**; Elektrophorese und Elektrosedimentation  
in nichtwässrigen Suspensionen; Z. für Elektrochemie 59 (1955) 207
  - 98 **A. Sussman, T. J. Ward**; Electrophoretic deposition of coatings from glass-  
isopropanol slurries; RCA Rev. 42 (1981) 178-197
  - 99 **Y. Hirata, A. Nishimoto, Y. Ishihara**; Forming of alumina powder by  
electrophoretic deposition; J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. 99 (1991) 108-113
  - 100 **Z. Zhang, Y. Huang, Z. Jiang**; Electrophoretic deposition forming of SiC-TZP  
composites in nonaqueous sol media; J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1946

- 
- 101 **J. J. Shyne, H. N. Barr, W. D. Fletcher & H. G. Scheible**; Electrophoretic deposition of metallic and composite coatings; *Plating* 42 (10) (1955) 1255-1258
  - 102 **M. Ortner; Recent**; developments in electrophoretic coatings; *Plating* 51 (9) (1964) 885-889
  - 103 **J. J. Shyne, H. G. Scheible**; Electrophoretic coatings; *Modern Electroplating*, 2<sup>nd</sup> edition, J Wiley & Sons, New York (1963) 714-730
  - 104 **R. Bahn**; Die elektroforetische Abscheidung von keramischen Isolierstoffen; *Silikattech.* 9 (1958) 299-303
  - 105 **R. Krannich**; Elektroforetisches Emailauftragen; *Silikattech.* 18 (1967) 229, 290
  - 106 **H. W. Hoffman, T. L. Stalter**; Electrodeposition: status and outlook; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1 (1980) 141-151
  - 107 **C. Hirayama, D. Berg**; Studies on the electrophoretic deposition of mica; *Electrochem. Technol.* 1 (1963) 224-227
  - 108 **H. A. Fisch**; Electrophoretic deposition of aluminide coatings from aqueous suspension; *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 57-64
  - 109 **D. E. Clark, W. J. Dalzwell, D. C. Folz**; Electrophoretic alumina sol-gel coatings on metallic substrates; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 9 (1988) 1111-1118
  - 110 **W. Ryan, E. Massoud**; Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting; *Interceram* 2 (1979) 117-119
  - 111 **M. S. Chronberg, F. Händle**; Process and equipment for the production of materials by electrophoresis Elephant; *Interceram* 1 (1978) 33-34
  - 112 **F. Händle**; Elektroforetische Verformung von keramischen Materialien; *Keramische Z.* 32 (1980) 185-188, 205
  - 113 **M. Mihailescu, M. Emadi, V. Vancea, M. Marcu**; Electrophoretic behaviour of ceramic sanitaryware slips; *Interceram* 40 (1991) 165-170
  - 114 **A. G. Dobrovolsky**; Development of slip moulding methods; *Ceramurgia International* 3 (1977) 159-64
  - 115 **H. Vander Poorten, V. Moortgat-Hasthorpe and M. Mercier**; Propriétés électrochimiques de diverses argiles de la Communauté Européenne, Etude Plus Particulière des Phénomènes Anodiques; *Silic. Ind.* 52 (1987) 13-19
  - 116 **H. Vander Poorten, V. Moortgat-Hasthorpe**; Aptitude à l'électroformage de diverses argiles de la Communauté Européenne. Comparaison avec le coulage en moule de plâtre; *Silicates Industriels*, 53 (1988) 109-115

- 
- 117 **J. Y. Choudhary, H. S. Ray, K. N. Rai**; Electrophoretic deposition of alumina from aqueous; *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 81 (1982) 189-93
  - 118 **M. Boncoeur and S. Carpenter**; Le formage par dépôt électrophorétique; *Ind. Céram.* 648 (1972) 79-81
  - 119 **B. Ferrari J.C. Farinas, and R. Moreno**; Determination and control of metallic impurities in alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition; *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (4) (2001) 733-739
  - 120 **B. Ferrari, J. C. Farinas and R. Moreno**; Aqueous electrophoretic deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onto Zn electrodes; *Proceedings of the 9<sup>th</sup> CIMTEC Symposium III: Surface Engineering* eds. by P. Vincenzini (1998) 57-74
  - 121 **R. Clasen**; Forming Compacts of submicron silica particles by electrophoretic deposition; *Ceramic Powder Processing Science, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Berchdesgaden FRG*, eds. H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano *Dtsch. Keram. Gesel.* (Oct. 1988) 633-641
  - 122 **R. Clasen**; Electrophoretic deposition of compacts of nanosized particles; *Ceram. Trans. 54 Science, Technology, and Applications of Colloidal Suspensions* ed. J. H. Adair, J. A. Casey, C. A. Randall, S. Venigalla *Am. Ceram. Soc. Westerville* (1995) 169-184
  - 123 **R. Clasen, S. Janes, C. Oswald, D. Ranker**; Electrophoretic deposition of nanosized ceramic powders; *Ceram. Trans. 51 (Ceramic Processing Science and Technoloy)* (1995) 481-486
  - 124 **K. Moritz, R. Thauer, E. Müller**; Electrophoretic deposition of nano-scaled zirconia powders prepared by laser evaporation; *cfi Berichte DKG 77 (8)* (2000) 10-14
  - 125 **J. M. Andrews, A. H. Collins, D. C. Cornish & J. Dracass**; The forming of ceramic bodies by electrophoetic deposition; *Proc. Br. Ceram. Soc.* 12 (1969) 211-229
  - 126 **B. El-Jazairi, D. White & J. P. Roberts**; On electrophoretic deposition of alumina from non-aqueous suspension; *Science of Ceramics* 9 (1977) 46-53
  - 127 **J. Fally, C. Lasne, Y. Lazennec, Y. Le Cars and P. Margotin**; Study of a beta-alumina electrolyte for sodium-sulfur battery; *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1296-98
  - 128 **J. H. Kennedy and A. Foissy**; Fabrication of beta-alumina tubes by electrophoretic deposition from suspensions in dichloromehtane; *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 482-86
  - 129 **R. W. Powers**; The electrophoretic forming of beta-alumina ceramic; *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 490-500

- 
- 130 **R., L., Meisel**; Elektrophoretische Abscheidung von  $\alpha$ -SiC mit den partikulären Sinteradditiven C und B<sub>4</sub>C; Dissertation, Saarbrücken 1994
- 131 **C. E. Baumgartner, V. J. Decarlo, P.G. Glugla & J. J. Grimalde**; Molten carbonat fuel cell electrolyte structure fabrication using electrophoretic deposition; J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 63
- 132 **F. Harbach, R. Neef, H. Nienburg & L. Weiler**; Homogeneous ceramic components from colloidal suspensions; Ceramic Powder Processing Science, Proc. 2<sup>nd</sup>. Int. Conf., Berchdesgaden FRG eds Hausner H., Messing G. L., Hirano S., Dtsch. Keram. Gesel. (Oct. 1988) 609-616
- 133 **R. Naß, W. Storch, H. Schmidt, F. Harbach, R. Neeff & H. Nienburg**; Electrophoretic deposition of alumina from non-aqueous dispersions; Ceramic Powder Processing Science, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf., Berchdesgaden FRG eds Hausner H., Messing G. L., Hirano S. Dtsch. Keram. Gesel. (Oct. 1988) 625-632
- 134 **F. Harbach, R. Neeff, H. Nienburg & L. Weiler**; Relieable ceramic components from colloidal suspensions; cfi/Ber. DKG 67 (1990) 130-135
- 135 **R. Naß, R. Drumm, H. Schmidt**; Homogene funktionskeramische Bauteile aus kolloiddispersen Systemen; Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMBF)-Materialforschung, Bonn, Germany, Final Report 03 M 2711 8 (1993)
- 136 **F. Harbach, H. Nienburg**; Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions I. Basic concepts and application to zirconia; J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 675-683
- 137 **J. Winkler**; Ladungsverhalten von Pigmenten und Füllstoffen in wäßrigen und organischen Systemen; Fortschrittsbericht der DKG 8 (4) (1993) 85-109
- 138 **J. Lyklema**; Principles of the stability of lyophbic colloidal in non-aqueous media; Adv. Colloid Interface Sci. 2 (1968) 65-114
- 139 **M. E. Labib, R. Williams**; The effect of moisture on the charge at the interface between solids and organic liquids; J. of Colloid Interface Sci. 115 (2) (1987) 330-338
- 140 **V. Gutman**; Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds; Coord. Chem. Rev. 18 (1976) 225
- 141 **S. Spange, F. Simon, G. Heublein, HJ. Jacobasch, M. Börner**; Donator acceptor behaviour of aerosil in serveral organic liquids; Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 173-178
- 142 **M. Kosmulski and E. Matijevic**;  $\zeta$ -potential of silica in water-alcohol mixtures; Langmuir 8 (1992) 1060

- 
- 143 **G. Wang, P. Sarkar, P. S. Nicholson**; Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol;  
J. Am. Ceram. Soc. 80 (4) (1997) 965-972
- 144 **J. Widegren, L. Bergström**; The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol;  
J. of Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 659-665
- 145 **F. M. Fowkes**; Dispersion of ceramic powders in organic media;  
Advances in Ceramics 21 (1987) 411-421
- 146 **F. M. Fowkes, H. Jinnai, M. A. Mostafa, F. W. Anderson and R. J. Moore**;  
Colloids and surfaces in repographic technology; ACS Symposium Series 200,  
Am. Chem. Soc., Washington DC, (1982) 307
- 147 **Ph. C. Van der Hoeven, and J. Lyklema**; Electrostatic stabilization in non-aqueous media; Adv. Colloid Interface Sci. 42 (1992) 205-277
- 148 **A. Roosen**; Organische Additive in der keramischen Fertigung;  
cfi/Ber. DKG 68 (10/11) (1991) 519-527
- 149 **D. H. Napper**; Colloid Stability; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9 (4)  
(1970) 467-477
- 150 **D. J. Harker**; The application of the three-dimensional Patterson methode and the crystal structures of Proustite  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  and Pyrargyrite  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ;  
Chem. Phys. 4 (1936) 381
- 151 **A. L. Patterson**; A Fourier series methode for the determination of the components of interatomic distances in crystals;  
Phys. Rev. 46 (1934) 372
- 152 **S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller**; Adsorption of gases in multimolecular layers; J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- 153 **W. Noll, K. Damm und R. Fauß**; Zur Kenntnis des Systems  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren und ihr Verhalten bei De- und Rehydrierung;  
Kolloid-Zeitschrift 169 (1-2) (1960) 18-28
- 154 **H. Gilman and L. S. Miller**; The determination of silanols with the Karl Fischer reagent; J. Am. Chem. Soc. 73 (II) (1951) 2367
- 155 **H. P. Böhm und M. Schneider**; Über die Hydroxylgruppe an der Oberfläche des amorphen  $\text{SiO}_2$  „Aerosils“ und ihre Reaktionen;  
Z. anorg. Allg. Chemie 301 (1959) 326



- 
- 156 **J. Nawrocki, M. Rigney, A. V. McCormick and P. W. Carr;** Review – chemistry of zirconia and its use in chromatography; *J. Chromatogr.* 657 (1993) 229
- 157 **R. L. Meisel, R. Naß, H. Schmidt;** Elektrophoretische Abscheidung von submicron-SiC-Pulvern mit partikulären Sinteradditiven aus nichtwässrigen Schlickern; Hochleistungskeramiken Herstellung, Aufbau, Eigenschaften, Beiträge zum Abschlußkolloquium im Schwerpunktprogramm „Keramische Hochleistungswerkstoffe“ der DFG eds. G. Petzow, J. Tobolski, R. Telle (17./18. Feb. 1994) Stuttgart 155-160
- 158 **M. Hesse, H. Meier & B. Zeeh;** Spektroskopische Methoden in der anorganischen Chemie 3. Überarb. Auflage; Thieme, Stuttgart, New York, (1987)
- 159 **G. J. Young;** Interaction of water vapor with silica surfaces; *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 67
- 160 **W. Stöber;** Adsorptionseigenschaften und Oberflächenstruktur von Quarzpulvern; *Kolloid-Z.* 145 (1956) 17
- 161 **J. Nawrocki, P. W. Carr, M. J. Annen, S. Froelicher;** A TGA investigation of hydrated monoclinic zirconia; *Analytica Chimica Acta* 327 (1996) 261-266
- 162 **H. F. Holmes, E. L. Fuller, R. A. Beh;** Adsorption of argon, nitrogen, and water vapor on zirconium oxide; *J. Colloid Interface Sci.* 47(2) (1974) 365
- 163 **J. Randon, A. Larbot, L. Cot, M. Lindheimer and S. Partyka;** Sulfate adsorption on zirconium dioxide; *Langmuir* 7 (1991) 2654
- 164 **H. Kita, N. Henmi, K. Shimazu, H. Hattori and K. Tanabe;** Measurements of acid-base properties on metal oxide surfaces in aqueous solution; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77 (II) (1981) 2451
- 165 **J. Wasel-Nielsen;** Verflüssigung keramischer Massen; *cfi/Berichte DKG* 58 (1981) 225-332
- 166 **W. B. Brussel;** Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions; *Journal of Rheology* 24 (3) (1980) 287-317
- 167 **R. P. Varma, H. Singh, R. H. Sharama et Al.;** Characterisation and thermal decomposition of zirconium (IV) soaps; *Tenside Surfactants Detergents* 34 (3) (1997) 195-98
- 168 **W. Walter, W. Francke;** Lehrbuch der Organischen Chemie; S. Hirzel Verlag Stuttgart Leipzig (1998) 132
- 169 **W. Gottwald;** Instrumentell- analytisches Praktikum; Band 4 VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1996

- 
- 170 **R. Kümmel, E. Worch**; Adsorption aus wäßrigen Lösungen; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1990
- 171 **H. Freundlich**; Über die Adsorption in Lösungen; Z. phys. Chem. 57 (1906) 385
- 172 **I. Langmuir**; The constitution and fundamental properties of solids and liquids; J. Amer. Chem. Soc. 39 (1917) 1848
- 173 **G. Kortüm, H. Lachmann**; Einführung in die chemische Thermodynamik; Verlag Chemie, Weinheim; Deerfield Beach, Florida Basel; Vandenhoeck & Ruprecht Göttingen 1981, 392
- 174 **G.P.A. Turner**; Introduction of Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, 3<sup>rd</sup> Edition, Capman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras 1988
- 175 **H. Reichert, K. Rühmling**; Misch- und Desagglomerationskinetik beim Kneten von Pigmentpasten; Chemie-Ing.-Technik 48 (6) (1976) 559
- 176 **L. A. Remo**; Effect of C3, C4 and C5 alcohols and water of dispersion with alumina and aluminium hydroxide; Discuss. Faraday Soc. 42 (1966) 232
- 177 **B. Ferrari & R. Moreno**; Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips; J. of Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 549-556
- 178 **P. Sarkar, X. Haung and P. Nicholson**; Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition; J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2907-2909
- 179 **J. E. Funk, D. R. Dinger**; Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions applied to Ceramic Manufacturing; Kluwer Academic Publisher, Boston, Dordrecht, London 1994, 88
- 180 **J. Zheng and J. S. Reed**; Effects of particle packing characteristics on solid-state sintering; J. Am. Ceram. Soc. 72 (5) (1989) 810-817
- 181 **Sangeeta, D. Ramamurthi, Zhengkui Xu and David A. Payne**; Nanometer-sized ZrO<sub>2</sub> particles prepared by a sol-emulsion-gel method; J. Am. Ceram. Soc. 73 (9) (1990) 2760-2763