

Kolloidale Herstellung nanoskaliger Keramik

Dem Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Astrid Kimiko Dietrich
aus Hildesheim

Referent:	Prof. Dr. J. Rödel
Koreferent:	Prof. Dr. H. Hahn
Tag der Einreichung:	26.10.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	11.01.2002

Darmstadt, im Oktober 2001

D17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe unter Leitung von Professor Dr. Jürgen Rödel in der Zeit vom 21. September 1998 bis 01. Oktober 2001 angefertigt.

Danke!

Hiermit möchte ich allen danken, die mich in drei aufregenden und lehrreichen Jahren fachlich und menschlich begleitet haben. Mein herzlichster Dank geht an diejenigen, die ich aufgrund Ihres überdurchschnittlichen Engagements angenehm in Erinnerung behalten werde.

Professor Dr. Jürgen Rödel und Dr. Achim Neubrand danke ich für die ungewöhnlich intensive Betreuung dieser Arbeit. Hervorheben möchte ich hier ihre Unterstützung bei meinem Forschungsaufenthalt an der Universität Kagoshima in Japan. Ohne die Vorbereitung durch Dr. Achim Neubrand vor Ort wäre dieser Aufenthalt nicht möglich geworden.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nichtmetallisch–Anorganische Werkstoffe danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit. Sergio dos Santos e Lucato danke ich für seine Hilfsbereitschaft und zusammen mit Susan Galal Yousef für die zeitaufwendige Durchsicht des Manuskriptes dieser Arbeit. Ein großes Dankeschön geht an Aline Hepp für die tatkräftige Unterstützung der experimentellen Arbeiten im Rahmen ihrer Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft. Besonders bedanke ich mich bei Dr. Patricie Merkert, meiner Mitstreiterin im “Frauenzimmer“. Zusammen haben wir so manchen stürmischen Tag gemeistert.

Professor Yoshihiro Hirata und seiner Arbeitsgruppe von der Universität Kagoshima danke ich für die herzliche Aufnahme und für die Möglichkeit, Experimente durchführen zu können. Ein besonderer Dank gilt Masami, Hiroko, Kana, Rina und Yuna Imakiire aus Kagoshima. Sie haben mir in Japan ein zweites Zuhause gegeben und mir so den Abschied sehr schwer gemacht.

Meinen Eltern Hiroko und Karl–Heinz Dietrich muß ich unendlich viel Dank aussprechen. Sie waren immer für mich da und haben mich für diesen Weg vorbereitet.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meinem Lebenspartner Dr. Volker Banhardt bedanken: für seinen Rat und Trost in schwierigen Zeiten und vor allem für die kulinarische und Klavierbegleitung in der letzten Phase dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Kolloidale Herstellung keramischer Werkstoffe	3
2.1.1	Nanopulver	3
2.1.2	Dispergieren von Nanopulvern und rheologische Eigenschaften von nanopartikulären Schlickern	4
2.1.2.1	Elektrostatische Stabilisierung	4
2.1.2.2	Sterische / Elektrosterische Stabilisierung	7
2.1.3	Formgebung von nanopartikulären Schlickern und Eigenschaften der hergestellten Grünkörper	13
2.1.3.1	Druckfiltration	13
2.1.3.2	Schlickerguß	15
2.1.4	Sintern	16
3	Experimentelle Methoden	18
3.1	Vorgehensweise	18
3.2	Herstellung der Dispersionen	20
3.2.1	SiO ₂ / Polyethylenimin (PEI)	20
3.2.2	CeO ₂ / Polyacrylsäure (PAA)	22
3.3	Bestimmung der Oberflächenladung	24
3.4	Charakterisierung der Schlicker	24
3.4.1	Partikelgrößen	24

3.4.2	Zeta-Potential	26
3.4.3	Viskosität	26
3.5	Formgebung	27
3.5.1	Gasdruckfiltration	27
3.5.2	Schlickerguß	29
3.6	Charakterisierung der Grünkörper	29
3.6.1	Vorbereitung der Grünkörper	29
3.6.2	Stickstoffadsorption	29
3.6.3	Quecksilber-Druckporosimetrie	31
3.6.4	Dichtebestimmung nach Archimedes	32
3.7	Sintern	32
3.8	Gefügeaufnahmen	33
4	Ergebnisse SiO₂	34
4.1	SiO ₂ -Partikel	34
4.2	Zeta-Potential	35
4.3	Rheologie	37
4.3.1	Viskosität als Funktion der PEI-Konzentration	37
4.3.2	Viskosität als Funktion der SiO ₂ -Konzentration	41
4.3.3	Viskosität als Funktion der Ionenkonzentration	46
5	Ergebnisse CeO₂	47
5.1	CeO ₂ -Partikel	47
5.2	Zeta-Potential	48
5.3	Viskosität	49
5.4	Formgebung	50
5.4.1	Gasdruckfiltration	50
5.4.2	Schlickerguß	52
5.5	Charakterisierung der Grünkörper	53
5.5.1	Dichte	53

5.5.2	Porengrößenverteilung	55
5.6	Sintern	58
5.7	REM–Aufnahmen	60
5.7.1	Grünkörper	60
5.7.2	Gesinterte Proben	64
6	Diskussion	66
6.1	SiO ₂	66
6.1.1	Zeta–Potential	66
6.1.2	Rheologische Eigenschaften	67
6.1.2.1	Viskosität in Abhängigkeit der PEI–Konzentration	67
6.1.2.2	Viskosität in Abhängigkeit der SiO ₂ –Konzentration	73
6.1.2.3	Viskosität in Abhängigkeit der Ionen–Konzentration	81
6.2	CeO ₂	84
6.2.1	Zeta–Potential	84
6.2.2	Viskosität	85
6.2.3	Formgebung	86
6.2.4	Eigenschaften der Grünkörper	91
6.2.4.1	Dichte	91
6.2.4.2	Porenverteilung	93
6.2.5	Sintern	97
7	Zusammenfassung	100
A	Trocknen und Ausbrennen der Grünkörper	102
	Literaturverzeichnis	104

Tabellenverzeichnis

4.1	Eigenschaften der SiO ₂ -Partikel	34
5.1	Eigenschaften der CeO ₂ -Partikel	47
5.2	Gasdruckfiltration und Schlickerguß von CeO ₂ -Schlickern: Filtrationseigenschaften und Dicke der hergestellten Grünkörper	52
5.3	Definition der Porengrößen nach [oPC85].	56
5.4	Korngrößen von gesinterten Proben, die aus Schlickern mit der optimalen Menge PAA 1800 g/mol hergestellt wurden.	64
6.1	Moleküldurchmesser und charakteristische Größenverhältnisse für SiO ₂ -Schlicker mit PEI	69
6.2	Mindestionenkonzentration für SiO ₂ -Schlicker	84
6.3	Moleküldurchmesser und charakteristische Größenverhältnisse für CeO ₂ -Schlicker mit PAA	85
6.4	CeO ₂ -Feststoffanteil, der zur Übereinstimmung der Permeabilitätswerte nach Darcy und Karman-Cozeny führt	91
6.5	Porengrößen und Porenvolumina nach dem Modell von [Hir97]	95
A.1	Temperatur-/Luftfeuchtigkeitsverlauf im Programm zum Trocknen der Grünkörper	102
A.2	Temperaturprogramm zum Ausbrennen der Grünkörper	103

Abbildungsverzeichnis

2.1	Potentialverlauf zwischen zwei Partikeln mit elektrischer Doppelschicht . . .	7
2.2	Konformation und Dicke δ von adsorbierten anionischen Polymermolekülen auf einer Partikeloberfläche	8
2.3	Effektives Partikelvolumen in einer Dispersion als Funktion des Partikelvolumens unter der Annahme einer adsorbierten Polymerschicht	9
2.4	Zusammenhang zwischen Feststoffanteil im Schlicker und Partikelabstand für verschiedene Partikelgrößen	10
3.1	Experimentelle Vorgehensweise	19
3.2	Gasdruckfiltrationsanlage (Skizze)	28
4.1	Zeta-Potential von SiO_2 -Dispersionen ohne PEI	35
4.2	Zeta-Potential von SiO_2 -Dispersionen mit PEI	36
4.3	Maximal erreichbare Zeta-Potentiale von SiO_2 -Dispersionen mit PEI . . .	37
4.4	Viskosität von SiO_2 -Schlickern, die Partikel der Größe 100 nm enthalten als Funktion der PEI-Konzentration	38
4.5	Viskosität von SiO_2 -Schlickern, die Partikel der Größe 20 nm enthalten als Funktion der PEI-Konzentration	38
4.6	Fließkurve	39
4.7	Fließexponenten von SiO_2 -Schlickern, die Partikel in der Größe 100 nm enthalten als Funktion der PEI-Konzentration	40
4.8	Fließexponenten von SiO_2 -Schlickern, die Partikel in der Größe 20 nm enthalten als Funktion der PEI-Konzentration	41
4.9	Viskosität von SiO_2 -Schlickern mit 100 nm-Partikeln als Funktion des Feststoffgehaltes	42

4.10	Viskosität von SiO ₂ -Schlickern mit 20 nm-Partikeln als Funktion des Feststoffgehaltes	43
4.11	Fließexponenten von SiO ₂ -Schlickern mit 100 nm-Partikeln als Funktion der Feststoffkonzentration	43
4.12	Fließexponenten von SiO ₂ -Schlickern mit 20 nm-Partikeln als Funktion der Feststoffkonzentration	44
4.13	Viskosität von SiO ₂ -Schlickern ohne PEI als Funktion des Feststoffgehaltes	45
4.14	Viskosität von elektrostatisch stabilisierten SiO ₂ -Schlickern als Funktion der Ionenkonzentration	46
5.1	Zeta-Potential von CeO ₂ -Dispersionen mit und ohne PAA	48
5.2	Viskosität von CeO ₂ -Schlickern als Funktion der PAA-Konzentration . . .	49
5.3	Gasdruckfiltration von CeO ₂ -Schlickern, die PAA 1800 g/mol enthalten .	51
5.4	Gasdruckfiltration von CeO ₂ -Schlickern, die PAA 5000 g/mol enthalten . .	51
5.5	Schlickerguß von CeO ₂ -Schlickern, die PAA 1800 g/mol enthalten	53
5.6	Dichte von CeO ₂ -Grünkörpern vor dem Trocknen und Ausbrennen	54
5.7	Dichte von CeO ₂ -Grünkörpern nach dem Trocknen und Ausbrennen	54
5.8	Porenverteilung in den über Gasdruckfiltration hergestellten CeO ₂ -Proben	56
5.9	Porenverteilung in den über Schlickerguß hergestellten CeO ₂ -Proben . . .	57
5.10	Sintern von Grünkörpern, die durch Gasdruckfiltration hergestellt wurden	59
5.11	Sintern von Grünkörpern, die durch Schlickerguß hergestellt wurden	59
5.12	Mikrostruktur von CeO ₂ -Proben, die über Gasdruckfiltration hergestellt wurden (REM)	61
5.13	Mikrostruktur von CeO ₂ -Proben, die über Schlickerguß hergestellt wurden (REM)	62
5.14	Photo einer transparenten CeO ₂ -Probe, die über Schlickerguß hergestellt wurde	63
5.15	Oberflächen von Proben, die über Gasdruckfiltration oder Schlickerguß hergestellt wurden (REM)	65
6.1	Optimale PEI-Konzentration zur Herstellung niedrigviskoser SiO ₂ -Schlicker	68
6.2	Relative Viskosität von SiO ₂ -Schlickern mit 20 nm-Partikeln und unterschiedlichem Feststoffgehalt als Funktion der PEI-Konzentration	70

6.3	Minimale Viskosität von SiO_2 -Schlickern, die bei einem bestimmten Molekulargewicht erzielt werden kann	71
6.4	Minimale Viskosität für SiO_2 -Schlicker mit elektrosterischer und elektrostatischer Stabilisierung als Funktion des Partikeldurchmessers	72
6.5	Relative Viskosität als Funktion der Feststoffkonzentration nach Dougherty-Krieger	75
6.6	Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht auf SiO_2 -Partikeln	77
6.7	Mindestdicke von adsorbierten Polymeren um Partikel gegeneinander zu stabilisieren	80
6.8	Energie-Abstandskurven nach der DLVO-Theorie für SiO_2 -Schlicker	82
6.9	Permeabilität nach Darcy bei Gasdruckfiltration und Schlickerguß von CeO_2 -Schlickern	89
6.10	Permeabilität nach Kozeny-Carman bei Gasdruckfiltration und Schlickerguß von CeO_2 -Schlickern	90
6.11	Skizze der Clusterbildung von Partikeln im Grünkörper	92
6.12	Porenverteilung einer über Gasdruckfiltration hergestellten Probe im Vergleich zu einem theoretischen Modell	93
6.13	Porenverteilung einer über Schlickerguß hergestellten Probe im Vergleich zu einem theoretischen Modell	94
6.14	REM-Aufnahmen von Oberflächen einer CeO_2 -Probe bei verschiedenen Dichten, die über Schlickerguß hergestellt wurde	98

Kapitel 1

Einleitung

Der Einsatz von keramischen nanoskaligen Pulvern (Pulver mit einer Korngröße kleiner 100 nm) eröffnet die Möglichkeit, dichte keramische Werkstoffe bei niedrigen Sinteremperaturen herzustellen [Hah93, Liu98, PPD92, BPK93, YS88]. Von Interesse ist dies zum Beispiel bei der Herstellung von keramischen Schichten im Bereich der Funktionswerkstoffe. Da die Sinteremperatur für nanoskalige Pulver bis zu mehreren 100°C unter der für mikrokristallines Pulver liegen kann, würden manche Substrat-Film-Kombinationen somit erst ermöglicht. Voraussetzung für das Dichtsintern sind Grünkörper mit möglichst kleinen Poren und enger Porenverteilung. Kolloidale Herstellungsverfahren (z.B. Schlickerguß, Foliengießen oder Siebdruck) können diese Anforderungen erfüllen, da sie im Vergleich zum Trockenpressen zu homogener gepackten keramischen Grünkörpern führen [Lan89, Per94, RB88]. Dabei müssen jedoch die einzelnen Schritte des kolloidalen Herstellungsverfahrens (Dispergieren, Formgebung, Trocknen und Sintern der Grünkörper) sicher beherrscht werden. Im Herstellungsverfahren eingebrachte Defekte (z.B. Agglomerate, Poren) können im allgemeinen nicht mehr beseitigt werden und wirken sich nachteilig auf das Endprodukt aus.

Systematische Untersuchungen zu allen Teilschritten des kolloidalen Herstellungsverfahrens unter Berücksichtigung nanopartikulärer Systeme gibt es derzeit nicht. Zu speziellen Systemen existieren wenige Arbeiten, wobei jedoch die Übertragbarkeit auf andere Systeme fraglich ist.

In dieser Arbeit wurden an den Systemen SiO_2 / Polyetylenimine (PEI) und CeO_2 / Polyacrylsäure (PAA) systematische Untersuchungen zur Stabilisierung wäßriger nanopartikulärer Schlicker sowie zu deren rheologischen Eigenschaften vorgenommen. Dabei werden Polymerkonzentrationen und Molekulargewichte sowie Feststoff- und Ionenkonzentrationen variiert. Diese Experimente bilden die Grundlage für die Herstellung von fließfähigen nanopartikulären Schlickern mit hohem Feststoffgehalt. Im zweiten Teil der Arbeit liegt

der Schwerpunkt auf Formgebungsverfahren für nanopartikuläre Schlicker (Schlickerguß und Gasdruckfiltration), der Charakterisierung der hergestellten Grünkörper, sowie dem Sintern der Grünkörper zu dichten keramischen Werkstoffen.

Da in dieser Arbeit der Einfluß der Partikelgröße auf das kolloidale Herstellungsverfahren ein wichtiger Aspekt ist, wurde für die ersten Untersuchungen das Modellsystem SiO_2 gewählt. SiO_2 -Pulver sind in verschiedenen Partikelgrößen mit wohl definierter Partikelform und -größe erhältlich. Die niedrige Hamakerkonstante von SiO_2 und die daraus resultierenden geringen Anziehungskräfte zwischen den Partikeln erleichtern hier die Untersuchungen.

Das eingesetzte CeO_2 ist im Gegensatz zum SiO_2 kristallin, was zwei Vorteile mit sich bringt: Die Erniedrigung der Sintertemperatur ist aufgrund des unterschiedlichen Verdichtungsmechanismus (Sintern durch Korngrenzdifusion statt viskoses Fließen) stärker ausgeprägt. Außerdem kann an diesem System das Kornwachstum untersucht werden, was von Interesse bezüglich der Herstellung nanokristalliner Festkörper ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nicht nur praxisrelevante Richtlinien für den Einsatz von nanoskaligen Pulvern bei der kolloidalen Herstellung von keramischen Werkstoffen erarbeitet werden, sondern gleichzeitig auch Skaleneffekte beim Übergang von Submikrometer-Pulvern zu nanoskaligen Pulvern aufgeklärt werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Kolloidale Herstellung keramischer Werkstoffe

Die kolloidale Herstellung keramischer Werkstoffe ist ein Verfahren, das aus vier verschiedenen Arbeitsschritten besteht [Lan89]:

1. Synthese des keramischen Pulvers
2. Herstellung des keramischen Schlickers
3. Formgebung
4. Sintern der Grünkörper

Im folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte erläutert. Dabei werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Grundlagen zusammengefaßt. Weiterhin wird auf mögliche Schwierigkeiten hingewiesen, die sich ergeben können, wenn nanoskalige Pulver eingesetzt werden sollen. Aus der Literatur bekannte Erkenntnisse werden, soweit vorhanden, ebenfalls erläutert.

2.1.1 Nanopulver

Da die in dieser Arbeit verwendeten keramischen Pulver nicht eigenständig synthetisiert sind, sondern kommerziell erhältliche verwendet wurden, wird auf eine ausführliche Darstellung der Pulversynthese verzichtet. Man unterscheidet im allgemeinen zwischen den pyrogenen und den naßchemischen Herstellungsverfahren. Zu den pyrogenen Verfahren zählen z.B. Flammhydrolyse [KK89, BBJ98], Laserpyrolyse und Inertgaskondensation

[HES88, Hah93, SHRC94]. Fällungsverfahren [HHPH99, WA00], Hydrothermalsynthese [KK89] und die Sol–Gel–Technik [BS90] werden dagegen in die Gruppe der naßchemischen Verfahren eingeordnet.

2.1.2 Dispergieren von Nanopulvern und rheologische Eigenschaften von nanopartikulären Schlickern

Während mittlerweile zahlreiche systematische Untersuchungen bzgl. der Herstellung feststoffreicher Schlicker aus Pulvern mit einer Partikelgröße im Bereich Mikrometer bis Submikrometer existieren [CIA88a, CIA88b, Hac97, Hac98], sind die Kenntnisse über den Einsatz von nanoskaligen Pulvern bei der Herstellung keramischer Schlicker noch gering. Ziel des zweiten Arbeitsschrittes ist es, einen homogenen keramischen Schlicker herzustellen, der eine niedrige Viskosität hat und dennoch eine möglichst hohe Konzentration des keramischen Pulvers aufweist. Das Fließverhalten eines Schlickers hängt dabei im wesentlichen von den Kräften zwischen den Partikeln ab. Anziehend wirken dabei die vorhandenen Van–der–Waals–Kräfte F_{vdw} (Gl. 2.1).

$$F_{\text{vdw}} = \left(-\frac{Aa}{12D^2} \right) \quad (2.1)$$

a	=	Partikelradius
A	=	Hamakerkonstante
D	=	Abstand der Partikeloberflächen

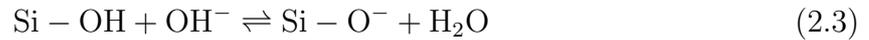
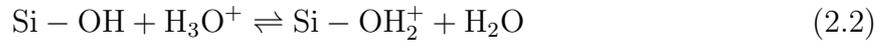
Die Herstellung eines stabilen Schlickers erfordert daher die Einstellung von abstoßenden Kräften auf den Partikeloberflächen. Es gibt folgende Möglichkeiten, der anziehenden Van–der–Waals–Kraft, abstoßende Kräfte entgegen zu setzen:

- Elektrostatische Stabilisierung
- Sterische / Elektrosterische Stabilisierung

2.1.2.1 Elektrostatische Stabilisierung

Abstoßende elektrostatische Kräfte können durch Reaktion der aktiven Oberflächenhydroxylgruppen mit Säuren oder Basen eingestellt werden (Gl. 2.2, 2.3 am Beispiel von SiO_2). Ob die resultierende Oberflächenladung positiv oder negativ ist, hängt vom eingestellten pH–Wert ab. Der pH–Wert, bei dem die Oberfläche ungeladen ist, nennt man

Isoelektrischen Punkt (IEP), welcher material- und elektrolytspezifisch ist. Zur elektrostatischen Stabilisierung eines Schlickers wählt man folglich einen pH-Wert möglichst vom IEP entfernt.



An die geladene Oberfläche adsorbiert aus der Lösung zunächst eine Schicht aus Ionen entgegengesetzter Ladung (Helmholtzschicht), anschließend eine locker gebundene Ionenwolke aus sowohl negativ als auch positiv geladenen Ionen (diffuse Schicht). Es entsteht somit eine elektrische Doppelschicht. Bei Annäherung von zwei geladenen Partikeln kommt es zu einem Überlappen der beiden Doppelschichten und somit zu einem abstoßenden Potential V_{elect} (Gl. 2.4).

$$V_{\text{elect}} = 2\pi \cdot \epsilon \epsilon_0 a \Psi_0^2 \cdot \ln[1 + e^{-\kappa D}] \quad (2.4)$$

a	=	Partikelradius
ϵ_0	=	elektrische Feldkonstante
ϵ	=	dielektrische Konstante
Ψ_0	=	Oberflächen-Potential
κ	=	Debye-Hückel-Parameter
D	=	Partikelabstand

Das Oberflächenpotential ist somit eine der wichtigen Größen, welche über die Stabilität einer Dispersion entscheidet. Allerdings ist das Oberflächenpotential meßtechnisch nicht zugänglich. Um dennoch ein Maß für die Ladung an der Partikeloberfläche und somit für die Qualität einer Dispersion zu schaffen, nutzt man das meßtechnisch erfaßbare Zeta-Potential. Das Zeta-Potential (Gl. 2.5) ist das Potential an der Gleitebene zwischen gebundener und ungebundener Ionenschicht und kann z.B. durch Elektrophorese bestimmt werden.

$$\zeta = \frac{f_{\text{H}} \cdot \eta}{\epsilon_0 \epsilon} \cdot \frac{v}{E} \quad (2.5)$$

ζ	=	Zeta-Potential
v	=	Driftgeschwindigkeit der Partikel im angelegten elektrischen Feld
E	=	Feldstärke
f_{H}	=	Henry-Konstante (für Kolloide = 1)
η	=	Viskosität des Elektrolyten

Ein zweiter wichtiger Parameter ist die Debye-Länge $1/\kappa$, die gleich dem reziproken Debye-Hückel-Parameter κ ist. Unter der Debye-Länge $1/\kappa$ versteht man den Abstand von der Partikeloberfläche, bei dem das Oberflächenpotential Ψ auf Ψ_0/e abgefallen ist. $1/\kappa$ ist ein Maß für die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht (Gl. 2.6) und damit für die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung. Eine hohe Ionenkonzentration vermindert $1/\kappa$ und damit die potentielle Energie der elektrostatischen Abstoßung.

$$1/\kappa = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon \cdot k_B T}{e^2 \cdot \sum n_i \cdot z_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$1/\kappa$	=	Debye-Länge
k_B	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur
n_i	=	Anzahl der Gegenionen
z_i	=	Ladung der Gegenionen
ϵ_0	=	elektrische Feldkonstante
ϵ	=	dielektrische Konstante

Die Stabilität einer Dispersion hängt nach der von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelten DLVO-Theorie, welche die Wechselwirkung von zwei Partikeln mit gleichartiger elektrischer Doppelschicht beschreibt, von dem Potentialverlauf V_{total} zwischen diesen zwei Teilchen ab (Gl. 2.7). Stabilität ist dann gesichert, wenn die Potentialbarriere größer als die durchschnittliche kinetische Energie der Teilchen ist (etwa $15 k_B T$ bei 20°C). Abb. 2.1 zeigt einen möglichen Potentialverlauf zwischen zwei Teilchen mit elektrischer Doppelschicht. Ein niedriges Oberflächenpotential (Gl. 2.4) oder eine hohe Ionenstärke, was einer kleinen Debye-Länge entspricht (Gl. 2.6), senkt die Barriere und die Partikel koagulieren, d.h. sie lagern sich zu Agglomeraten zusammen.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{elect}} \quad (2.7)$$

$$V_{\text{vdw}} = -\frac{Aa}{12D} \quad (2.8)$$

V	=	Potential
a	=	Partikelradius
A	=	Hamakerkonstante
D	=	Partikelabstand

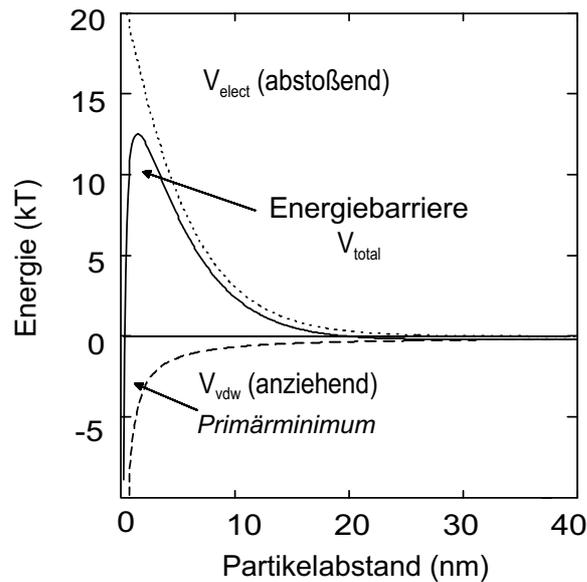


Abbildung 2.1: Potentialverlauf zwischen zwei Partikeln mit elektrischer Doppelschicht nach der DLVO-Theorie am Beispiel von SiO_2 -Partikeln mit einem Durchmesser von 20 nm.

Die Teilchengröße scheint nach den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen keinen nennenswerten Einfluß auf die Höhe des erzielbaren Zeta-Potentials zu haben [SZ96, MRM88]. Shang und Zhang [SZ96] ermittelten unter anderem das Zeta-Potential von 2,8 mol% Y_2O_3 – ZrO_2 -Dispersionen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20 nm in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das Zeta-Potential der wäßrigen Dispersionen fällt dabei von etwa 60 mV bei pH 3 auf den maximalen negativen Wert von –50 mV bei pH 10 ab. Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Moreno et. al [MRM88], die Untersuchungen an 3 mol% Y_2O_3 – ZrO_2 -Dispersionen durchführten, wobei diese Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 300 nm enthielten.

2.1.2.2 Sterische / Elektrosterische Stabilisierung

Sterische und elektrosterische Kräfte werden durch an der Partikeloberfläche adsorbierte Polymere im Fall der sterischen Stabilisierung, bzw. Polyelektrolyte im Fall der elektrosterischen Stabilisierung hervorgerufen. Bei Annäherung von zwei Teilchen wird die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt, was zu einer abstoßenden Kraft führt [MH88]. Voraussetzung für die Wirksamkeit der sterischen bzw. elektrosterischen Stabilisierung ist eine ausreichend starke Adsorption der Polymere auf der Partikeloberfläche. Im Fall geladener Polymere wird die Adsorption von Polymer auf eine entgegengesetzt geladene Partikeloberfläche bevorzugt [RCMN98]. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt

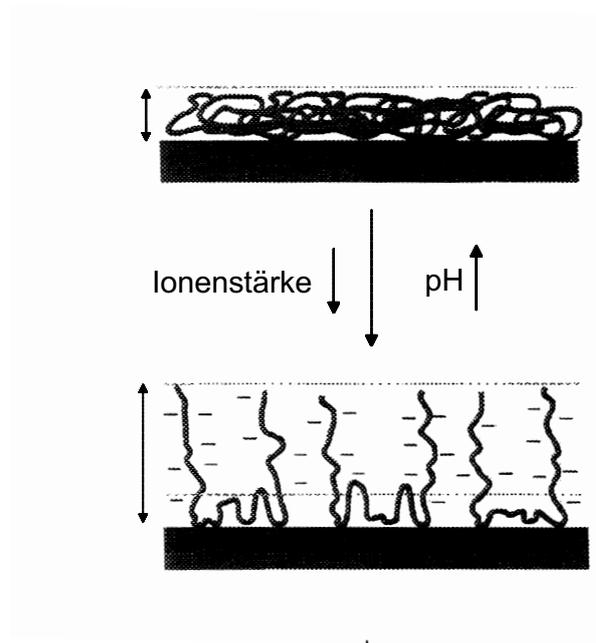


Abbildung 2.2: Konformation und Dicke δ von adsorbierten anionischen Polymermolekülen auf einer Partikeloberfläche als Funktion des pH-Wertes und der Ionenstärke (aus [Lew00]).

ist die Konformation der Polymermoleküle auf der Partikeloberfläche. Anionische Polyelektrolyte, deren Dissoziationsgrad α mit zunehmendem pH-Wert ansteigt, adsorbieren bei niedrigem pH-Wert ($\alpha \rightarrow 0$) in dicht gepackter Struktur auf der Partikeloberfläche, wobei die Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ gering ist. Die adsorbierte Polymermenge Γ_{ads} ist dagegen vergleichsweise hoch. Bei einem hohen Dissoziationsgrad ($\alpha \rightarrow 1$) kommt es aufgrund der Abstoßung der Polymersegmente zu einer offenen Anordnung der Polymermoleküle auf der Oberfläche, wobei die Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ entsprechend hoch ist. Die adsorbierte Polymermenge Γ_{ads} ist nun vergleichsweise gering (Abb. 2.2) [Lew00, Hac97, RAM90, BBCSF90].

Für sterisch stabilisierte Systeme stellte Bergström [Ber94] einen Zusammenhang zwischen der Dicke einer adsorbierten Polymerschicht δ auf Partikeln mit dem Radius a und dem daraus resultierenden effektiven Partikelanteil Φ_{eff} in einer Dispersion her.

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi \left(1 + \frac{\delta}{a} \right)^3 \quad (2.9)$$

- Φ_{eff} = effektiver Feststoffanteil
- Φ = Feststoffanteil
- δ = Dicke der adsorbierten Polymerschicht
- a = Partikelradius

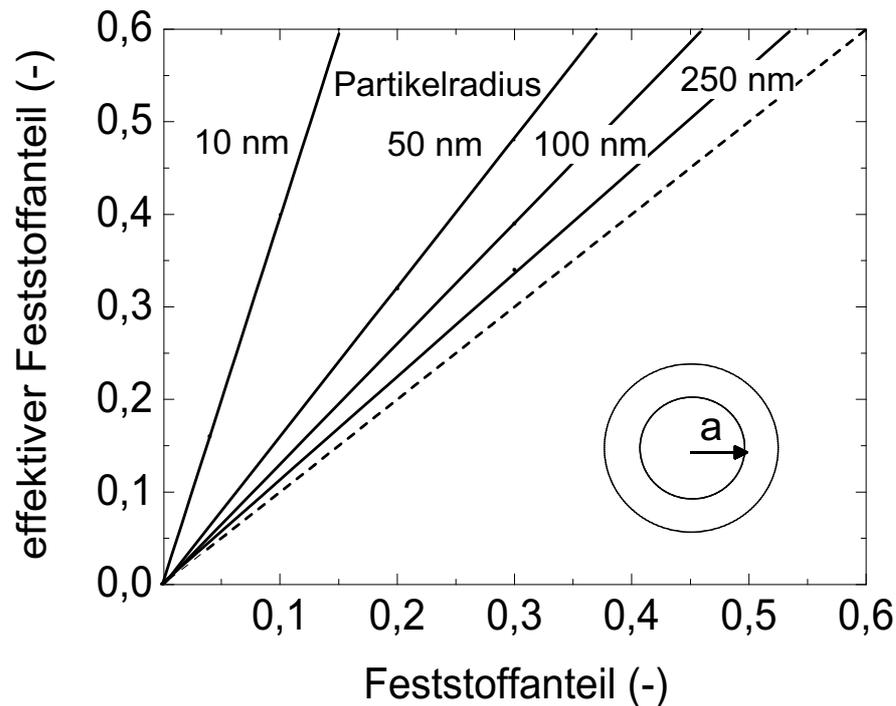


Abbildung 2.3: Effektives Partikelvolumen in einer Dispersion als Funktion des Partikelvolumens unter der Annahme einer adsorbierten Polymerschicht mit der Dicke $\delta = 10$ nm [Lew00].

Mit zunehmendem δ/a Verhältnis (ausgedehnte Polymerschicht und kleine Partikelgröße) nimmt der effektive Volumenanteil der Partikel in einer Dispersion zu. In Abb. 2.3 [Lew00] wird dieser Zusammenhang deutlich. Gezeigt ist der effektive Feststoffanteil Φ_{eff} von Partikeln in einer Dispersion als Funktion des Feststoffanteils Φ für verschiedene Partikeldurchmesser. Die gestrichelte Gerade repräsentiert dabei ein System ohne adsorbierte Polymerschicht. Hier gilt $\Phi_{\text{eff}} = \Phi$. Bei den anderen Systemen wird eine Polymerschichtdicke $\delta = 10$ nm angenommen. Partikel mit einem Radius von 250 nm erreichen einen effektiven Volumenanteil von $\Phi_{\text{eff}} = 0,5$ mit einem tatsächlichen Volumenanteil von 0,44. Systeme mit Partikelradius 10 nm dagegen haben einen effektiven Volumenanteil von $\Phi_{\text{eff}} = 0,5$ schon bei einem tatsächlichen Volumenanteil von 0,12. Das bedeutet, daß der maximal mögliche Feststoffanteil im Schlicker mit der Partikelgröße abnimmt, wenn die zur Stabilisierung eingesetzten Polymere in einer ausgedehnten Schichtdicke auf der Partikeloberfläche adsorbieren.

Die Verringerung der Partikelgröße d hat dabei nicht nur die drastische Zunahme des effektiven Volumenanteils in der Dispersion, sondern folglich auch die Abnahme des durchschnittlichen Partikelabstandes D zur Konsequenz [Cha98].

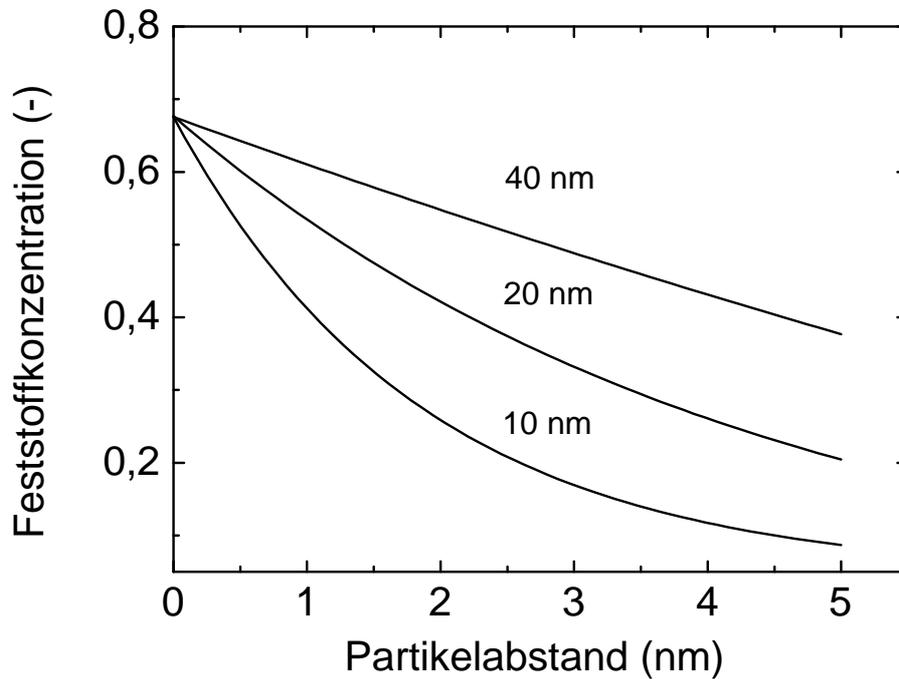


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen Feststoffanteil im Schlicker und Partikelabstand für verschiedene Partikelgrößen (aus [SN94]).

$$D = d \left[\left(\frac{\Phi_{\max}}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.10)$$

- d = Partikeldurchmesser
- D = Partikelabstand
- Φ = Feststoffanteil im Schlicker
- Φ_{\max} = maximal möglicher Feststoffanteil

Abb. 2.4 [SN94] macht den Zusammenhang zwischen Feststoffanteil in einer Dispersion und Partikelabstand für verschiedene Partikeldurchmesser deutlich. Schlicker mit 40 nm-Partikeln erreichen mit einem Feststoffanteil von 50 Vol% einen Partikelabstand von 3 nm, Systeme mit 10 nm-Partikeln haben diesen Abstand schon bei 20 Vol%.

Partikelabstand und Feststoffkonzentration sind wichtige Größen, da sie sich direkt auf das Fließverhalten eines Schlickers auswirken. Die Verringerung des durchschnittlichen Partikelabstandes im Schlicker durch Reduzierung der Teilchengröße und/oder Erhöhung des

Feststoffgehaltes erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Partikel–Partikel–Wechselwirkung. Hydrodynamische und Oberflächenkräfte spielen dann eine große Rolle und bestimmen die Struktur im Schlicker und dessen Fließverhalten. Das Fließverhalten von Dispersionen wird beschrieben durch eine Scherspannung τ , die notwendig ist, um eine bestimmte Scherrate D zu verursachen. Die Scherspannung aufgetragen über der Scherrate resultiert in einer Fließkurve. Die wichtigsten Typen von Fließkurven werden durch die Ostwald–de–Waele–Gleichung beschrieben (Gl. 2.11).

$$\tau = k \cdot D^n \quad (2.11)$$

$$\eta_a = k \cdot D^{(n-1)} \quad (2.12)$$

τ	=	Scherspannung
D	=	Scherrate
η_a	=	scherratenabhängige Viskosität
k	=	Konsistenzindex
n	=	Fließexponent

Für $n = 1$ ergibt sich der Fall des Newtonschen Fließens (Gl. 2.13), bei dem die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist und somit

$$\tau = \eta \cdot D \quad (2.13)$$

Für $n > 1$ (dilatantes Fließverhalten) oder $n < 1$ (pseudoplastisches Fließverhalten) ist die Viskosität keine Konstante mehr und somit scherratenabhängig. Pseudoplastisches Fließen wird bei geflockten Systemen im Sekundärminimum, dilatantes Fließen bei hochkonzentrierten Schlickern beobachtet. Der Exponent n ist daher eine wichtige Größe zur Beurteilung der Schlickerqualität.

Die Viskosität eines Schlickers ist dabei nicht nur abhängig von der Wirksamkeit der elektrostatischen oder elektrosterischen Potentiale auf den Partikeloberflächen, sondern auch von der Feststoffkonzentration im Schlicker. Für Schlicker mit einem Feststoffanteil $\Phi > 0,05$ kann die Zunahme der Viskosität η mit der Feststoffkonzentration Φ durch eine Gleichung von Dougherty–Krieger [KD59] beschrieben werden (Gl. 2.14).

$$\frac{\eta_S}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^{-K_H \cdot \Phi_{\max}} \quad (2.14)$$

η_S	=	Viskosität des Schlickers
η_L	=	Viskosität der reinen Flüssigkeit
Φ	=	Feststoffanteil
Φ_{\max}	=	maximaler Feststoffanteil
K_H	=	Geometriefaktor (=2,5 für sphärische Partikel)

Nach den vorangegangenen Überlegungen stellt sich die Frage: Welche Konsequenzen wird die Reduzierung der Partikelgröße auf die Herstellung von keramischen Schlickern haben? Die Verringerung der Partikelgröße bei gleicher Feststoffkonzentration führt nach Gl. 2.9 und 2.14 zu einer Erhöhung des effektiven Feststoffanteils und somit zu einer Erhöhung der Viskosität. Mit abnehmender Partikelgröße wird es also zunehmend schwieriger, Schlicker mit hohem Feststoffgehalt und gleichzeitig annehmbarer Viskosität herzustellen. Das trifft sowohl für elektrostatisch als auch elektrosterisch stabilisierte Systeme zu.

Shang und Zhang [SZ96, ZHF96] untersuchten die rheologischen Eigenschaften von mit Yttriumoxid stabilisierten ZrO_2 -Schlickern. Zur Stabilisierung wurde Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2000–3000 g/mol verwendet. Schon bei vergleichsweise kleinen Feststoffanteilen von 11 Vol% wurde nicht-Newtonisches Fließverhalten der Schlicker mit 20 nm Partikelgröße beobachtet. Steigerung des Feststoffanteils führt zu einer Erhöhung der Viskosität, wie es bei Schlickern, die Partikel mit einer Größe im Submikrometerbereich enthalten, beobachtet wird. Allerdings werden mit nanopartikulären Schlickern vorgegebene Viskositätswerte schon mit sehr viel niedrigeren Feststoffkonzentrationen erreicht. Shang und Zhang beobachteten bei 14 Vol%, Moreno et. al [MRM88] erst bei 41 Vol% einen Viskositätswert von 50 mPa·s. Letztere verwendeten Pulver mit einer Partikelgröße von etwa 300 nm.

Nass et. al [NAAS94] untersuchten TiN-Schlicker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 30–40 nm, die mit Guanidinpropionsäure (GPA) stabilisiert wurden. Sie beobachteten nicht-Newtonisches Fließverhalten für Schlicker mit einem Feststoffgehalt größer 11 Vol%. Hirata und Ozaki [HO92] ermittelten die Viskosität von $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ -Schlickern, die Partikel mit einer Größe von 74 nm enthielten und mit Ammoniumpolyacrylat (Molekulargewicht 10000 g/mol) stabilisiert wurden, als Funktion des Feststoffanteils. Auch hier zeigte sich, daß bei einem verhältnismäßig geringen Anteil von etwa 20 Vol% nicht-Newtonisches Fließen einsetzte.

Rand und Fries [RF96] untersuchten die rheologischen Eigenschaften von elektrostatisch stabilisierten δ - Al_2O_3 -Schlickern mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10,7 nm. Variiert wurden dabei sowohl der δ - Al_2O_3 -Gehalt (von 5 bis 15 Vol%) als auch die Ionenkonzentration (0,001 M KCl und 0,01 M KCl). Trotz des vergleichsweise geringen Feststoffgehaltes zeigten alle Schlicker ein pseudoplastisches Fließverhalten. Eine erhöhte Ionenkonzentration führte zu einer Abnahme der relativen Viskosität. Rand und Fries begründen diesen Effekt mit der Kompression der elektrischen Doppelschicht. Mit abnehmender Partikelgröße wird bei elektrostatisch stabilisierten Partikeln die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht vergleichbar mit der Partikelgröße, was bedeutet, daß das Verhältnis der Debye-Länge $1/\kappa$ zum Partikelradius a gegen eins geht ($\kappa a \rightarrow 1$). Wenn man nun die Ionenkonzentration erhöht, wird die elektrische Doppelschicht komprimiert. Die effektive Partikelgröße nimmt somit ab, was zu einer Abnahme der Viskosität führt. Rand und Fries beobachteten außerdem, daß zu hohe Ionenkonzentrationen ($> 0,01$ M) eine Koagulation der Partikel bewirken.

2.1.3 Formgebung von nanopartikulären Schlickern und Eigenschaften der hergestellten Grünkörper

Bei der Formgebung von nanopartikulären Schlickern wurden bisher die verschiedensten Methoden angewandt: Schlickerguß [HO92, HHI90, ZHF96, SZ96], Druckfiltration [NAAS94, SKS+90] und Spin-Coating [YR97, LR99]. Systematische Studien über den Formgebungsprozeß als solchen existieren allerdings bisher noch nicht.

2.1.3.1 Druckfiltration

Bei der Druckfiltration wird der Schlicker in einen Zylinder gefüllt, dessen Boden aus einem Filter besteht. Der Deckel ist ein beweglicher Stempel auf den ein bestimmter Druck ausgeübt wird und so die Flüssigkeit des Schlickers durch den Filter drückt. Die Partikel im Schlicker bilden durch den ausgeübten Druck auf dem Filter eine kompakte Schicht, durch die das Wasser hindurch gedrückt wird. Diese Schicht ist auch für den größten Teil des hydraulischen Widerstandes verantwortlich. Die Durchlässigkeit der Schicht sowie die Dicke kontrollieren die Filtrationskinetik [LM87]. Die Filtrationskinetik kann beschrieben werden durch das Gesetz von Darcy (Gl. 2.15).

$$J = \frac{k \cdot \Delta P}{\eta \cdot x} \quad (2.15)$$

J	=	Volumen des Durchflusses
ΔP	=	Druckdifferenz über dem Scherben
x	=	Dicke der konsolidierten Schicht
η	=	Viskosität der Flüssigkeit im Schlicker
k	=	Permeabilität

Die Permeabilität läßt sich mit Hilfe des Kozeny–Carman–Gesetzes bestimmen (Gl. 2.16). Nach dem Kozeny–Carman–Modell kann der Flüssigkeitsstrom durch ein Partikelbett nach Hagen–Poiseuille berechnet werden. Dabei wird angenommen, daß die Abflußkanäle sich winden und die Verteilung der Abflußkanäle durch Änderungen des Feststoffgehaltes unberührt bleibt. Die Permeabilität eines Partikelbetts beträgt nach Kozeny–Carman:

$$k = \frac{d^2(1 - \Phi_S)^3}{36h \cdot \Phi_S^2} \quad (2.16)$$

k	=	Permeabilität
d	=	Partikeldurchmesser
h	=	Kozeny–Konstante (für die meisten Systeme h=5)
Φ_S	=	Feststoffanteil im konsolidierten Scherben

Die Dicke des bei der Filtration gebildeten Scherbens L ist dabei von der Zeit abhängig (Gl. 2.17) [Rin96].

$$L^2 = \left(\frac{k \cdot \Delta p}{\eta(\alpha_c + \alpha_m)(1 - \epsilon)} \right) t = Ft \quad (2.17)$$

L	=	Dicke des Scherbens
k	=	Verhältnis Feststoffgehalt im Scherben zu Feststoffgehalt im Schlicker
Δp	=	Druckabfall über dem Scherben
η	=	Viskosität des Filtrats
α_c	=	spezifischer Widerstand des Scherbens
α_m	=	spezifischer Widerstand des Filters
ϵ	=	Porosität des Scherbens
t	=	Zeit

Sowohl Lange [LM87] als auch Shih [SKS⁺90] kamen für Partikel mit einem Durchmesser von 400 bis 500 nm zu dem Ergebnis, daß die Packungsdichte gut dispergierter Schlicker vom aufgetragenen Druck kaum beeinflußt wird. Beide variierten den Druck von etwa 100 kPa bis hin zu mehreren MPa. Werden allerdings geflockte Schlicker für die Filtration verwendet, so hat der aufgetragene Druck einen großen Einfluß auf die Packungsdichte [LM87, HO95, SKS⁺90] und, wie Hirata [HO95] feststellte, auch auf die Qualität der Mikrostruktur der Grünkörper.

Shih et al. [SKS⁺90] benutzten Druckfiltration zur Formgebung von Al₂O₃-Schlickern nahe dem Isoelektrischen Punkt, die Partikel in der Größe 400 nm enthielten. Der aufgetragene Druck wurde von 100 kPa bis 4 MPa variiert. Die relativen Dichtewerte stiegen dabei in diesem Druckbereich von 42%TD (theoretische Dichte) auf etwa 52%TD für Schlicker mit pH = 8,5 (von 50%TD auf 56%TD für pH = 7,5). Lange [LM87] untersuchte ebenfalls die Packungsdichte von geflockten Al₂O₃-Schlickern als Funktion des aufgetragenen Drucks. Die Dichte stieg dabei von 47 auf 61%TD während der Druck von 100 kPa auf 100 MPa erhöht wurde. Bei der Verwendung von gut dispergierten Al₂O₃-Schlickern (pH = 3,5) hatte der Druck keinen Einfluß auf die Packungsdichte, die über den gesamten Druckbereich einen konstanten Wert von etwa 61%TD hatte [SKS⁺90].

Ein anderes Bild zeichnet sich ab, wenn die Partikelgröße im Nanometer-Bereich liegt. Shih et al. [SKS⁺90] benutzten Druckfiltration zur Formgebung von Boehmit-Schlickern mit 5–10 nm Partikelgröße bei einem pH-Wert von 3,5 bis 7,0. Die Packungsdichte der Grünkörper aus gut dispergierten nanopartikulären Schlickern zeigte dabei für alle eingestellten pH-Werte eine starke Abhängigkeit von dem aufgetragenen Druck. So stieg die Packungsdichte mit steigendem Druck (100 kPa bis 4 MPa) von 5%TD auf 38%TD.

2.1.3.2 Schlickerguß

Beim Schlickerguß wird der Schlicker in eine poröse Form gefüllt, dessen Kapillardruck (typischerweise 0,1–0,2 MPa für Gipsformen [TT86]) die Flüssigkeit in die Form saugt. Die Scherbenbildung erfolgt beim Schlickerguß ebenfalls nach Gl. 2.17, wobei α_m nun den spezifischen Widerstand der Gußform (z.B. Gips) darstellt. α_m ist dabei direkt proportional zur Eindringtiefe der filtrierten Flüssigkeit in die Form [TT86] und somit zeitlich nicht konstant. Erhöhung des Drucks und / oder Erhöhung des Feststoffgehalts im Schlicker führen dabei nach Gl. 2.17 zu kurzen Filtrationszeiten. Die Formgebung von nanopartikulären Schlickern durch Filtration kann Schwierigkeiten bereiten, da für α_c sehr hohe Werte erwartet werden. Ein gut gepackter Scherben aus nanoskaligen Partikeln wird eine sehr kleine durchschnittliche Porengröße haben, die dann zu einem hohen spezifischen Widerstand des Scherbens nach Gl. 2.16 führt.

2.1.4 Sintern

Die primäre Antriebskraft für das Sintern ist die Verringerung der freien Oberflächenenergie des Systems. Sintern ist eine Kombination von zwei alternativen Prozessen: Kornwachstum und Verdichtung. Die unterschiedliche Krümmung der Körner im Material erzeugt dabei einen Unterschied des chemischen Potentials von Atomen bzw. Leerstellen und kontrolliert so den atomaren Massentransport. Den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie, Leerstellenkonzentration und Krümmung beschreibt die Gibbs–Thomson–Gleichung (Gl. 2.18). Die Rate des Massentransports wird dabei durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben (Gl. 2.19).

$$C(r) = C_\infty \cdot e^{\left(\frac{2\gamma\Omega}{rk_B T}\right)} \quad (2.18)$$

C	=	Leerstellenkonzentration unter einer Oberfläche mit dem Krümmungsradius r
C_∞	=	Leerstellenkonzentration unter einer planen Oberfläche
k_B	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur
r	=	Krümmungsradius
γ	=	Oberflächenenergie
Ω	=	Volumen der Leerstellen

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.19)$$

J	=	Diffusionsfluß von Leerstellen
D	=	Diffusionskoeffizient
$\frac{dc}{dx}$	=	Konzentrationsgradient

Die Verdichtungsrate hängt dann im wesentlichen von der Korngröße ab. Für das Zwischenstadium des Sinterns stellte Coble [Cob61, Cob65] Gleichungen für Korngrenzdifffusion (Atomtransport zur angrenzenden Pore direkt an der Korngrenze entlang) und Gitterdiffusion (Atomtransport zur angrenzenden Pore durch das Korn) auf (Gl. 2.20, 2.21).

$$\text{Gitterdiffusion } \dot{\rho} = A \frac{D_l \cdot \gamma \Omega}{G^3 \cdot k_B T} \quad (2.20)$$

$$\text{Korngrenzdifffusion } \dot{\rho} = B \frac{D_{gb} \cdot \gamma \Omega}{G^4 \cdot k_B T} \quad (2.21)$$

$\dot{\rho}$	=	Verdichtungsrate
γ	=	Oberflächenenergie
Ω	=	Volumen der atomaren Spezies
D_{gb}	=	Diffusionskoeffizient für Korngrenzdiffusion
D_l	=	Diffusionskoeffizient für Gitterdiffusion
A	=	Konstante
B	=	Konstante

Gl. 2.20 und 2.21 machen deutlich, daß sich mit abnehmender Korngröße die Verdichtungsrate sehr stark erhöht. Ein keramischer Grünkörper mit kleinen Korngrößen kann somit bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen dicht gesintert werden [Hah93, Liu98, PPD92, BPK93, YS88]. Liu [Liu98] ermittelte beispielsweise die notwendigen Sintertemperaturen, um 3 mol% $Y_2O_3 - ZrO_2$ -Grüнкörper, die aus Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße hergestellt wurden, dicht zu sintern (d.h. Dichte größer 99,2%TD). Während bei einer Partikelgröße von 850 nm noch eine Temperatur von 1500°C erforderlich war, konnten Grüнкörper mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 85 nm schon bei $T = 1300^\circ C$ dicht gesintert werden.

Ein großes Problem beim Sintern nanokristalliner Grüнкörper ist jedoch das starke Kornwachstum im Endstadium des Sinterprozesses, was zu Körnern mit einer Größe im Mikrometerbereich führen kann [Ste00, Hah93, CC97]. Chen und Chen [CC97] verwendeten CeO_2 -Partikel mit einer Größe von 10–20 nm, die bei einer Temperatur von $T = 1250^\circ C$ einen dichten Werkstoff ergaben. Die Korngröße der hergestellten Keramik hatte jedoch den Nanometer-Bereich verlassen und lag bei etwa 1 μm . Shan und Zhang [SZ96] erreichten mit einem 20 nm 2,8 mol% $Y_2O_3 - ZrO_2$ -Pulver eine Dichte von 98,5%TD bei einer $T = 1600^\circ C$. Die Korngröße war auch hier mit mehr als 1 μm vergleichsweise hoch. Zu einem besseren Ergebnis kommen Moreno et al. [MRM88] mit einem gröberem 3 mol% $Y_2O_3 - ZrO_2$ -Pulver (300 nm). Sie erreichen eine Dichte größer 99%TD bei $T = 1500^\circ C$ und eine vergleichsweise niedrige Korngröße von kleiner 500 nm. Srdic et. al [SWH00] verwendeten ZrO_2 -Pulver mit einer Partikelgröße von etwa 5 nm, welches sich unter Vakuum bei $T = 950^\circ C$ zu einem dichten Material sintern ließ und eine durchschnittliche Korngröße von ca. 60 nm hatte.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Vorgehensweise

An den Modellsystemen SiO_2 und CeO_2 wurden systematische Untersuchungen zur elektrostatischen und elektrosterischen Stabilisierung wäßriger Nanoschlicker sowie zu deren rheologischen Eigenschaften vorgenommen. Diese Experimente bilden die Grundlage für die Herstellung von nanopartikulären Schlickern mit hohem Feststoffgehalt. Im zweiten Teil der Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Erprobung verschiedener Formgebungsverfahren (Schlickergießen und Druckfiltration), der Charakterisierung der Grünkörper sowie dem Sintern der Grünkörper zu dichten keramischen Werkstoffen. Abb. 3.1 beschreibt schematisch die experimentelle Vorgehensweise in dieser Arbeit.

Um Partikelgrößeneffekte aufzuklären, wurden drei SiO_2 -Partikelgrößen gewählt: 20, 50 und 100 nm. Aus diesen Pulvern wurden wäßrige Dispersionen hergestellt, deren Partikelgrößenverteilung und Zeta-Potential gemessen wurde. Das Zeta-Potential wurde als Funktion des pH-Wertes ermittelt, um den optimalen pH-Wert für eine elektrostatische Stabilisierung zu bestimmen. Der Einsatz von Polymeren zur elektrosterischen Stabilisierung erfordert eine ausreichende Polymerkonzentration, um die gesamte Oberfläche der Partikel zu bedecken. Bei einem festen pH-Wert wurde die PEI-Konzentration so lange erhöht bis das Zeta-Potential einen konstanten Wert erreichte. Anschließend wurden durch Messungen des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes optimale Prozeßparameter ermittelt. Polymere mit Molekulargewicht 600, 1800, 10000 und 70000 g/mol wurden eingesetzt. Um für die weitere Verarbeitung optimale Molekulargewichte zu bestimmen, wurden systematisch für jede Partikelgröße alle zur Verfügung stehenden Polymere zur elektrosterischen Stabilisierung verwendet. Im zweiten Arbeitsschritt wurden auf Basis der vorangegangenen Untersuchungen feststoffreiche Schlicker hergestellt, deren rheologische Eigenschaften mit dem Rotationsviskosimeter bestimmt wurden.

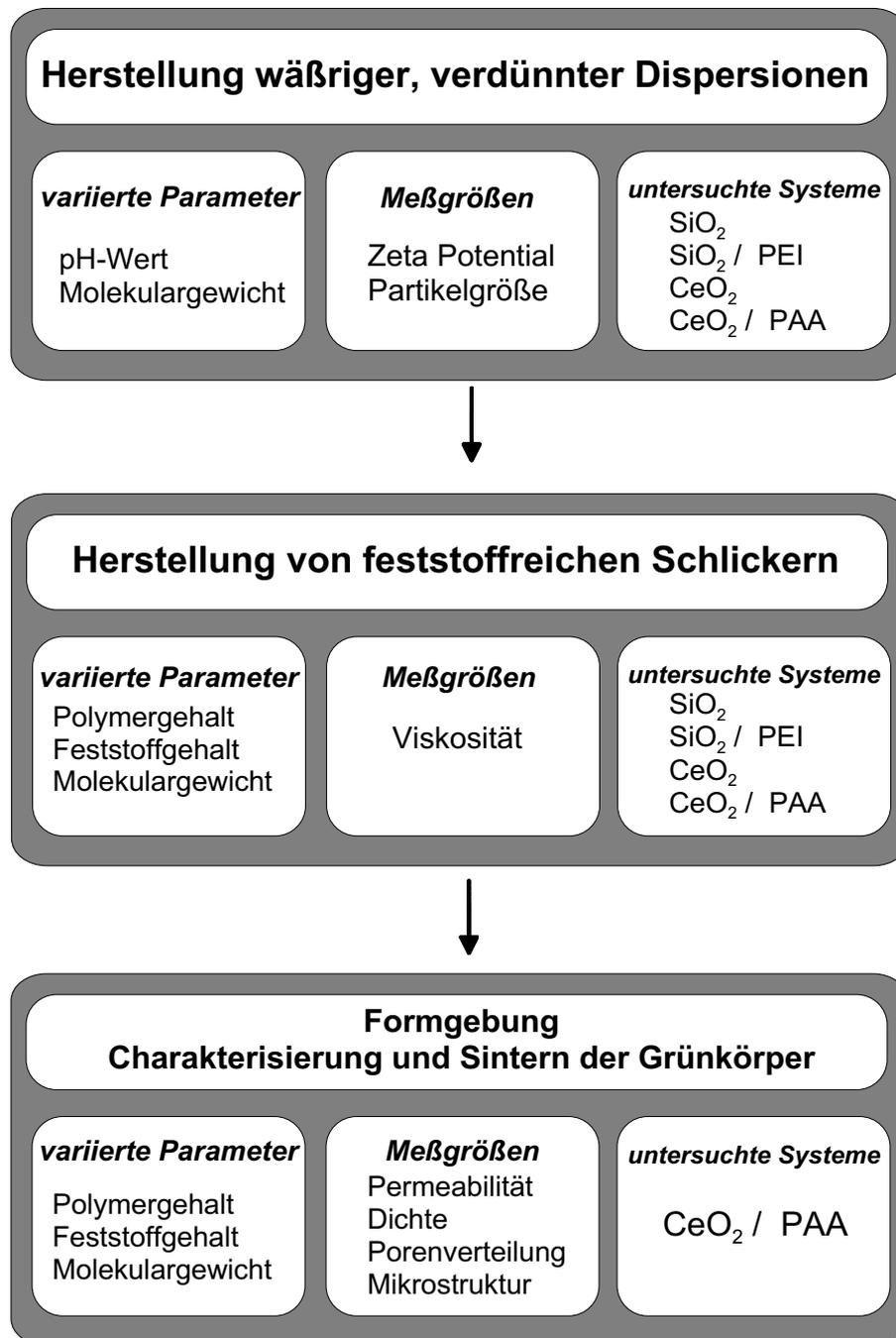


Abbildung 3.1: Experimentelle Vorgehensweise

Um stabile, feststoffreiche Schlicker mit einem geeigneten Fließverhalten herzustellen, reicht es jedoch nicht aus, einen pH-Wert einzustellen, bei dem das Zeta-Potential maximal ist, sondern es ist außerdem die Kenntnis der optimalen Feststoffkonzentration erforderlich. Bei der Stabilisierung der SiO_2 -Suspensionen mit einem Polyelektrolyten müssen außerdem die optimale Konzentration sowie das geeignete Molekulargewicht bekannt sein. Daher wurden systematische Meßreihen durchgeführt, bei der für jede SiO_2 -Partikelgröße in Kombination mit jedem Molekulargewicht des ausgewählten Polyelektrolyten PEI die Viskosität als Funktion der PEI-Konzentration gemessen wurde. Der Feststoffgehalt der Schlicker betrug bei allen Messungen 25 Vol% SiO_2 . Anschließend wurde in weiteren rheologischen Untersuchungen die SiO_2 -Feststoffkonzentration variiert. Um die allgemeine Gültigkeit der am Modellsystem SiO_2 gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden am System CeO_2 ebenfalls systematische Messungen zur Stabilisierung von nanopartikulären Suspensionen und deren rheologischen Eigenschaften durchgeführt. Für die elektrosterische Stabilisierung wird hier das Polyelektrolyt Polyacrylsäure (PAA) verwendet.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Formgebung der nanopartikulären Schlicker und der Charakterisierung der hergestellten Grünkörper. Zwei Formgebungsverfahren wurden untersucht: Gasdruckfiltration und Schlickerguß. Bei beiden Methoden wurde die Polymerkonzentration der Schlicker variiert, um den Einfluß der Schlickerqualität auf das Filtrationsverhalten und die Eigenschaften der Grünkörper zu untersuchen. Im letzten Arbeitsschritt wurden die Grünkörper getrocknet und ausgebrannt. Mit Hilfe von Stickstoffadsorptionsmessungen und Quecksilberdruckporosimetrie wurde die Porenverteilung bestimmt. Die relative Dichte der Proben konnte über die Archimedes-Methode ermittelt werden. Schließlich wurden die Grünkörper gesintert und bzgl. der Mikrostruktur untersucht.

3.2 Herstellung der Dispersionen

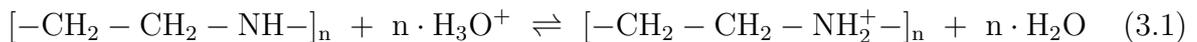
3.2.1 SiO_2 / Polyethylenimin (PEI)

Durch Untersuchungen am System SiO_2 sollen vor allem Partikelgrößeneffekte bei der kolloidalen Herstellung von nanopartikulärer Keramik aufgeklärt werden. Um vergleichbare Ergebnisse bzgl. der Partikelgrößeneffekte zu erhalten, sollten die verwendeten Pulver eine möglichst ähnliche Partikelform, Partikelgrößenverteilung und Oberflächenchemie aufweisen. Daher wurden gleichartige Pulver eines einzelnen Herstellers verwendet.

Bei dem gewählten Ausgangsmaterial handelt es sich um SiO_2 -Partikel dispergiert in Ethylenglykol. Diese Dispersionen enthalten Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 20, 50 und 100 nm (Nyacol[®] DP5820, Nyacol[®] DP5480, Nyacol[®] DP5540;

Nyacol Products Inc., Ashland, USA), wobei die Konzentration der SiO_2 -Partikel in Ethylenglykol 30 Gew% betrug. Um die Partikel in Pulverform zu erhalten, wurde das Ethylenglykol mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Jeweils 300 g der gelieferten Dispersionen wurden für 5 Stunden in einem 90°C warmen Wasserbad und bei einem Innendruck des Rotationsverdampfers von $2,8 \times 10^{-2}$ bar erhitzt. Das so gewonnene SiO_2 -Pulver konnte für die Herstellung der Dispersionen verwendet werden. Um die Menge der auf der Oberfläche verbleibenden Rückstände zu ermitteln, wurden Proben aller drei Pulversorten bis 600°C erhitzt. Bestimmt wurde anschließend der Gewichtsverlust. Zusätzlich konnte an einer Probe des SiO_2 -Pulvers mit 20 nm-Partikelgröße eine thermogravimetrische Analyse (TGA 92-16.18; Setaram, Caluire, Frankreich) durchgeführt werden (Erhitzen von 25 bis 600°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Haltezeit 60 min bei 600°C).

Durch Zugabe von Polyethylenimine (PEI) (Polyscience Europe GmbH, Heidelberg, Deutschland) zu den Dispersionen können diese elektrosterisch stabilisiert werden. Unterhalb pH 11 ist PEI positiv geladen (Gl. 3.1).



Um den Einfluß des Polymermolekulargewichtes auf die Eigenschaften der keramischen Dispersionen zu untersuchen, wurden vier verschiedene Molekulargewichte verwendet: 600, 1800, 10000 und 70000 g/mol. Das Polymer ist stark verzweigt und hat laut Hersteller ein Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Aminogruppen von ca. 1 zu 1 zu 2.

Aus den SiO_2 -Pulvern wurden zunächst elektrostatisch stabilisierte Dispersionen hergestellt, die durch Messungen des Zeta-Potentials und der Partikelgrößenverteilung charakterisiert werden konnten. In ein Becherglas mit destilliertem Wasser (auf pH = 9 eingestellt), wurde unter ständigem Rühren 5 Vol% SiO_2 -Pulver gegeben.

Die Herstellung von zunächst verdünnten Dispersionen hat sowohl ökonomische als auch meßtechnische Gründe. Für die Messung des Zeta-Potentials werden mindestens 400 ml benötigt. Um den Pulververbrauch gering zu halten, wurden für diese Messungen verdünnte Dispersionen verwendet. Mit dem Acoustosizer, der das Zeta-Potential ermittelt, können Dispersionen mit Feststoffgehalten zwischen 1 und 40 Vol% untersucht werden. Für die Bestimmung der Partikelgröße mit Hilfe von Photonenkorrelationsspektroskopie dürfen dagegen nur verdünnte Dispersionen verwendet werden (ein paar Tropfen einer Dispersion mit 5 Vol% Feststoffgehalt auf 3 ml Wasser in der Meßküvette sind ausreichend).

Der sich einstellende pH-Wert war typischerweise 5,5. Nach dem Rühren des Pulvers, wurde die Dispersion mit Hilfe eines Ultraschalldispersierers, (Modell UP200S; Dr. Hielscher GmbH, Berlin, Deutschland) für 20 min bei einer Leistung von 40% der maximalen Leistung (200 Watt Leistungsaufnahme) dispergiert. Der Ultraschalldispersierer mit einem Durchmesser von 10 mm wird direkt in die Lösung eingetaucht. Damit sich die Dispersion nicht über 40°C erwärmt, wurde von außen mit Wasser gekühlt. Anschließend wurde die Dispersion 60 min gerührt, damit sich ein Temperaturgleichgewicht einstellen konnte. Für die Messungen mit dem Acoustosizer wurde der pH-Wert mit NH_3 (25%) auf 10 eingestellt.

Bei den elektrosterisch stabilisierten Dispersionen wurde zusätzlich eine Mischung aus HCl und PEI in die bereits elektrostatisch stabilisierte Dispersion gegeben. Das HCl : PEI Verhältnis wurde derart gewählt, so daß 50% der PEI Aminogruppen protoniert waren [PQLN96]. Die so erhaltene Dispersion wurde ein zweites Mal für 30 min ultraschallbehandelt.

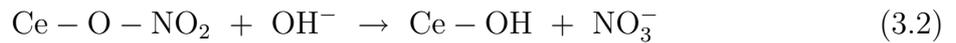
Um eine geeignete Zeitdauer für das Dispergieren mit dem Ultraschallgerät zu finden, wurde in einem Vorversuch mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) die Partikelgröße als Funktion der Dispergierdauer gemessen. Hierfür wurden verdünnte SiO_2 -Dispersionen hergestellt, die für 5 bis 60 min mit dem Ultraschallgerät behandelt wurden. Eine Dispergierzeit wurde für geeignet befunden, wenn die Partikelgröße nicht weiter abnahm.

3.2.2 CeO_2 / Polyacrylsäure (PAA)

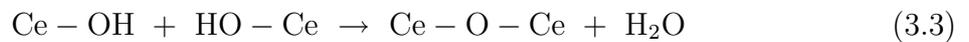
Für das System CeO_2 / Polyacrylsäure (PAA) wurden verschiedene PAA-Molekulargewichte eingesetzt: 72, 1800 und 5000 g/mol. Verwendet wurde ein CeO_2 -Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm. Die CeO_2 -Partikel, stabilisiert durch Nitrationen (NO_3^-), lagen in einer wäßrigen Dispersion vor (Nyacol[®] CeO_2 ; Nyacol Products, Inc., Ashland, USA). Die Konzentration der CeO_2 -Partikel in der wäßrigen Lösung betrug 20 Gew%. Auch diese konnten wie schon in Kap. 3.2.1 beschrieben mit Hilfe des Rotationsverdampfers in Pulverform gewonnen werden.

Bringt man das mit Hilfe des Rotationsverdampfers gewonnene CeO_2 -Pulver wieder in eine ausreichende Menge Wasser, so lassen sich die Partikel problemlos durch einfaches Rühren in ein transparentes und kräftig oranges Sol redispergieren. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 2,3. Erhöhungen des pH-Wertes führen jedoch schlagartig zu Ausflockungen. Aus der Literatur ist bekannt [NSC93, SK97], daß CeO_2 -Partikel mit einem Durchmesser im Nanometer-Bereich durch Fällung von $\text{Ce}^{4+}(\text{NO}_3^-)$ -Salz bei niedrigem pH-Wert erzeugt werden können. In Wasser läßt sich dieser wieder zu einem stabilen

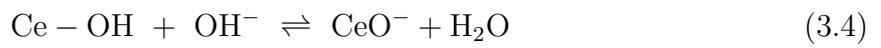
Kolloid redispergieren, wobei die Nitrationen dann entweder elektrostatisch als Gegenionen oder als kovalent gebundene Ionen an das CeO_2 -Partikel angelagert sind. Erhöht man nun den pH-Wert, so werden die NO_3^- -Ionen allmählich freigesetzt. Die stärker an das CeO_2 -Partikel gebundenen Ionen werden durch eine Austauschreaktion abgegeben (Gl. 3.2).



Die dabei entstandenen $(\text{Ce} - \text{OH})$ -Gruppen an der Partikeloberfläche können wiederum einer Kondensationsreaktion folgen (Gl. 3.3), die irreversibel ist und zum Koagulieren der CeO_2 -Partikel führt.



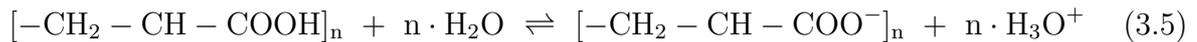
Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes (größer 4,6) verschiebt sich die Reaktion (Gl. 3.4) nach rechts was zu einer negativen Oberflächenladung auf den Partikeln führt und diese gegeneinander stabilisiert.



Dispersionen mit einem CeO_2 -Anteil von 5 Vol% wurden wie folgt hergestellt: Das CeO_2 -Pulver wurde in ein Becherglas in die erforderliche Menge Wasser gegeben und solange gerührt bis sich ein durchsichtiges Sol ergeben hat. Die erforderliche Menge PAA und Ammoniak wurde in einem separaten Becherglas gerührt und anschließend zu der CeO_2 -Dispersion gegeben. Nachfolgend wurde der pH-Wert auf 8,0 eingestellt. Danach wurde der Schlicker mit Hilfe eines Ultraschalldispersierers für 5 min bei einer Leistung von 30% der maximalen Leistung dispergiert, worauf sich eine zweite Rührphase von 24 h anschloß. Feststoffreiche CeO_2 -Schlicker, die für Viskositätsmessungen und Formgebungsuntersuchungen verwendet wurden, wurden wie folgt hergestellt: In einem Becherglas wurden in der aufgeführten Reihenfolge destilliertes Wasser, Polyacrylsäure und Ammoniak (25%) für 15 min verrührt. Anschließend wurde die entsprechende Menge CeO_2 -Pulver vollständig und in möglichst kurzer Zeit dazu gegeben und ebenfalls für 48 h gerührt. Die anschließende Behandlung des Schlickers wurde wie bereits oben beschrieben durchgeführt.

Mit Polyacrylsäure können die CeO_2 -Partikel elektrostatisch stabilisiert werden. Polyacrylsäure ist bei pH-Werten größer 3 negativ geladen (Gl. 3.5) [Hac97, Hac98]. Bei Zunahme des pH-Wertes erhöht sich der Anteil der dissoziierten Carboxylgruppen. Wegen der kettenförmigen Struktur des PAA-Moleküls hängt die Konformation stark vom

pH-Wert ab. Bei niedrigen pH-Werten hat das Polymer aufgrund der geringen Ladung eine kompakte Struktur. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt aufgrund der negativen Ladungen entlang der Kette und der damit verbundenen elektrostatischen Abstoßung der Polymersegmente zu einer eher offenen Polymerstruktur. Der Dissoziationsgrad beträgt fast 100% bei pH = 10 [Hac97].



Die Menge an zugegebenem Ammoniak wurde derartig gewählt, daß alle kovalent gebundenen NO_2 -Ionen ersetzt wurden, was ab einem pH größer 7 der Fall ist [GB97] und so daß außerdem die Carboxylgruppen der PAA dissoziiert wurden, da die PAA mit zunehmendem Dissoziationsgrad eine offene Struktur und somit eine wirksame elektrosterische Barriere ausbildet [Hac98].

3.3 Bestimmung der Oberflächenladung

Die Oberflächenladung der SiO_2 -Partikel (20 und 100 nm) wurde wie folgt bestimmt: Jeweils 5 g des Pulvers wurde in 100 g destilliertes Wasser gegeben und nach einer Rührzeit von ca. 20 min für weitere 20 min mit dem Ultraschalldispersierer behandelt. Anschließend wurde die Dispersion mit 0,1 M Tetramethylammoniumhydroxid (Lancaster, Morecambe, U.K.) bis pH = 9,0 titriert. Bei diesem Wert erreicht das Zeta Potential einen Maximalwert. Im zweiten Schritt wurde dieselbe Dispersion mit 0,5 M Salpetersäure (HNO_3) (Lancaster, Morecambe, U.K.) auf pH = 3 eingestellt. Bei pH-Werten kleiner 3 wird das Zeta-Potential annähernd null. Aus der benötigten Menge Salpetersäure wurde auf die Oberflächenladungsdichte zurückgerechnet.

3.4 Charakterisierung der Schlicker

3.4.1 Partikelgrößen

Die Partikelgrößen und -verteilungen wurden mit Hilfe der Photokorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmt (Zetasizer 1000/3000; Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, U.K.). Für die Messung wird eine Küvette (3 ml) benötigt, die zu 2/3 mit destilliertem und gefiltertem Wasser (Spritzenfilter 0,2 μm) gefüllt ist. Nachdem ein bis zwei Tropfen der wäßrigen 5%igen Dispersion in diese Küvette gegeben wurde, wird diese in das Meßgerät eingebaut. Die Partikelgrößenmessung per PCS wird folgendermaßen durchgeführt:

Laserlicht wird an den Teilchen in der Küvette gestreut. Die Intensität des gestreuten Lichts wird durch einen Photomultiplier als Funktion der Zeit gemessen. Je kleiner die Teilchen sind, desto schneller werden die zeitabhängigen Intensitätsänderungen verlaufen, da kleinere Teilchen aufgrund der Stokes–Einsteinschen–Gleichung (Gl. 3.6) einen größeren Diffusionskoeffizienten aufweisen.

$$d(H) = \left(\frac{k_B T}{3\pi \cdot \eta D} \right) \quad (3.6)$$

D	=	Diffusionskoeffizient
k_B	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur
η	=	Viskosität
$d(H)$	=	hydrodynamischer Durchmesser

Den Diffusionskoeffizienten und damit auch den Partikeldurchmesser erhält durch Auswertung der Autokorrelationsfunktion (AKF) erster Ordnung $G_1(\tau)$ (Gl. 3.7). Diese wird beschrieben durch zeitliche Mittelwerte von dem Produkt der elektrischen Feldstärken des Streulichtes zu einem Zeitpunkt t und einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$.

$$G_1(\tau) = \langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle \quad (3.7)$$

t	=	Zeit
τ	=	Korrelationszeit
E	=	Elektrische Feldstärke des Streulichtes

Die Normierung der Funktion $G_1(\tau)$ führt zur AKF g_1 (Gl. 3.8).

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle}{\langle E^2(t) \rangle} \quad (3.8)$$

g_1 beschreibt die Korrelation zweier Werte nach einer Zeit τ und fällt dabei von $\langle E^2(t) \rangle = 1$ für $\tau = 0$ (perfekte Korrelation aufgrund identischer Signale) auf $\langle E^2(t) \rangle = 0$ für $\tau = \infty$ (keine Korrelation) ab. Werte für das Zeitintervall τ liegen im μsec -Bereich. Die Zeit für $\tau = \infty$ liegen in der Größenordnung 1 msec bis einige 10 msec. Je kleiner die Partikel sind, desto steiler verläuft der Korrelationsabfall. Für monodisperse Teilchen folgt die AKF einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit (Gl. 3.9).

$$g_1(\tau) = e^{-T \cdot \tau} \quad (3.9)$$

$$\Gamma = D \left(4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta) \right)^2 \quad (3.10)$$

τ	=	Korrelationszeit
T	=	Relaxationskonstante
λ	=	Wellenlänge des Lasers
θ	=	Streuwinkel
D	=	Diffusionskoeffizient

Bei Proben, die keine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweisen, setzt sich die AKF aus vielen AKF's mit verschiedenen charakteristischen Konstanten zusammen (Gl. 3.11).

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty \Gamma(T) \cdot e^{-T\tau} dT \quad (3.11)$$

$\Gamma(T)$ ist eine Verteilungsfunktion der gestreuten Intensitäten als Funktion von T . Für die Umrechnung der Verteilungsfunktion $\Gamma(T)$ in eine Partikelgrößenverteilung wurden diverse Algorithmen entwickelt, die in [Mö00] beschrieben sind.

3.4.2 Zeta-Potential

Mit Hilfe einer elektroakustischen Spektralanalyse (Acoustosizer; Matec Applied Sciences, Hopkinton, USA) wurde das Zeta-Potential der Dispersionen bestimmt. Die Dispersion wird in eine Meßzelle gefüllt, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Durch Anlegen einer Wechselspannung werden die geladenen Teilchen zur Schwingung angeregt. Aufgrund der Bewegung kommt es zur Aussendung einer Schallwelle, deren Amplitude proportional zum Zeta-Potential ist. Die Temperatur der Dispersion in der Meßzelle wurde auf 25°C eingestellt.

3.4.3 Viskosität

Die Viskosität der Schlicker wird mit Hilfe eines Couette-Viskosimeters (Zylinder im Zylinder) gemessen (Modell Rheolab MC1; Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart). Es standen zwei verschiedene Meßsysteme zur Verfügung, die Schlicker in den Viskositätsbereichen von 0,005 bis 32 Pa·s und von 0,118 bis 100 Pa·s messen können.

Das Meßprinzip ist folgendes: Das Couette–Viskosimeter besteht aus zwei ineinander geschobenen Koaxialzylindern. Der Raum zwischen den Zylindern wird mit der zu charakterisierenden Dispersion gefüllt. Der innere Zylinder wird gedreht und gleichzeitig durch einen Torsionsdraht gehalten. Es wird das auf den Draht ausgeübte Drehmoment, welches durch den Fließwiderstand der Dispersion verursacht wird, gemessen. Das Verhältnis zwischen dem Drehmoment, der Geschwindigkeit des bewegten Zylinders und der Viskosität der Flüssigkeit wird durch Gl. 3.12 gegeben.

$$T = \frac{4\pi \cdot L R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \cdot \eta \Omega \quad (3.12)$$

T	=	Drehmoment
L	=	Länge des Zylinders
R ₁	=	Radius des inneren Zylinders
R ₂	=	Radius des äußeren Zylinders
Ω	=	Winkelgeschwindigkeit des sich drehenden Zylinders
η	=	Viskosität

Die Scherrate wurde in 2 min linear auf 100 1/s gebracht. Anschließend wurde der Schlicker für 10 min bei dieser Scherrate geschert, um für die nachfolgenden Meßabschnitte für alle Schlicker gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen. Nach 10 min wird die Scherrate in 5 min auf 1000 1/s linear erhöht. Schließlich wird die Scherrate in 5 min wieder linear auf 0 zurückgefahren. Die aufgenommenen Fließkurven wurden mit Hilfe der Ostwald–De–Waele Gleichung ausgewertet (Gl. 2.11).

3.5 Formgebung

3.5.1 Gasdruckfiltration

Die Formgebungsversuche mit Hilfe einer Gasdruckfiltrationsanlage wurden am Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering der Kagoshima University (Japan) in der Arbeitsgruppe von Professor Y. Hirata durchgeführt. Die Gasdruckfiltrationsanlage (Abb. 3.2) besteht aus einem Plexiglaszylinder, der auf ein Filtersystem aufgesetzt wird. Auf den feinporigen Glasfilter wurde ein Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,1 μm gelegt (Durapore Membrane Filters; Nihon Millipore Ltd., Yonezawa, Japan). Nachdem der Schlicker entgast worden ist, wurde dieser in den Plexiglaszylinder eingefüllt. Als Einfüllhilfe wurde ein Glasstab benutzt, an dem der Schlicker in die

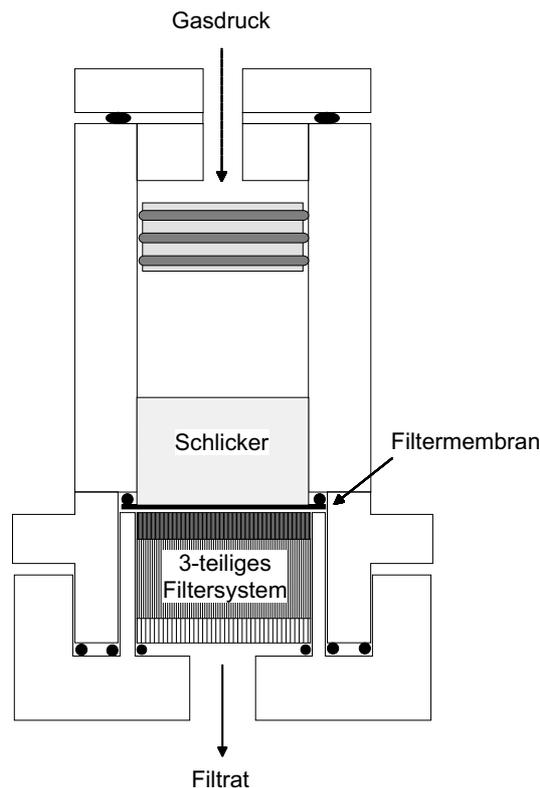


Abbildung 3.2: Gasdruckfiltrationsanlage (Skizze)

Apparatur laufen konnte, ohne die Wände des Zylinders von innen zu bedecken. Die eingefüllte Schlickerhöhe betrug bei fast allen Experimenten gemessen vom Membranfilter 1,3 cm. Die anfängliche Schlickerhöhe wurde so gewählt, daß die Abnahme der Höhe mit der Zeit gut von außen beobachtet werden konnte. Die Apparatur wurde mit Hilfe von O-Ringen luftdicht verschlossen. Der aufgebrachte Gasdruck betrug bei allen Versuchen durchgängig 380 kPa. Die Filtrationsapparatur stand in zwei verschiedenen Ausführungen zur Verfügung: mit einem Innendurchmesser von 3 cm und 6 cm. Für folgende Schlicker wurde die Apparatur mit einem Innendurchmesser von 3 cm verwendet: 15 Vol% CeO₂ mit 1,3 mg/m² PAA 1800 g/mol, 15 Vol% CeO₂ mit 1,7 mg/m² PAA 1800 g/mol und 15 Vol% CeO₂ mit 1,3 mg/m² PAA 5000 g/mol. Bei allen anderen Schlickern wurde zur Formgebung die Apparatur mit dem Innendurchmesser 6 cm benutzt.

An der Außenseite des Plexiglaszylinders befand sich eine Millimeterskala, um die Schlickerhöhe zu bestimmen. Bei allen Versuchen wurde die Abnahme der Schlickerhöhe als Funktion der Zeit gemessen. Jeder Schlicker befand sich mindestens 7 Tage in der Apparatur. Danach wurde der Druck vermindert, so daß die Gasdruckfiltrationsapparatur geöffnet und der gebildete Scherben entfernt werden konnte.

3.5.2 Schlickerguß

Beim Schlickergießen wurde auf eine Gipsplatte ein angefeuchteter Membranfilter (Supor[®]-100; Gelman Sciences, Ann Arbor, Michigan, USA, Porendurchmesser $0,1 \mu\text{m}$) gelegt, auf den eine Polyethylenringform gesetzt wurde. Nach Vermessen der Innenhöhe der Ringform, wurden etwa 10 ml des Schlickers in diese Ringform gefüllt. Für jeden Schlicker wurden 5 bis 8 dieser Gipsplatten vorbereitet. Um die Scherbenbildung als Funktion der Zeit zu ermitteln, wurde jeweils nach einer bestimmten Zeit t (zwischen 10 min und 7 Tagen) die Schlickerhöhe gemessen.

3.6 Charakterisierung der Grünkörper

3.6.1 Vorbereitung der Grünkörper

Nach Entnahme der Grünkörper aus der Gasdruckfiltrationsanlage bzw. Ausformen aus den Schlickergußformen wurden diese langsam getrocknet. Die mit Hilfe der Gasdruckfiltration hergestellten Grünkörper wurden vor Ort in Japan in einem Trockenschrank (Modell DX400; Yamato Scientific Co. Ltd., Tokio, Japan) nach einem definierten Trocknungsprogramm getrocknet (Tab. A.1). Die Trocknung der über Schlickerguß hergestellten Proben wurde an Raumtemperatur unter einer Abdeckung vollzogen. Die über Gasdruckfiltration hergestellten und getrockneten Grünkörper wurden in einem Ofen (S27 Nabertherm; Schröder, Flörsheim, Deutschland) nach dem Programm in Tab. A.2 ausgebrannt.

3.6.2 Stickstoffadsorption

Die Porosität der ausgebrannten Grünkörper wurde durch Stickstoffadsorptionsmessungen (Autosorb 3B; Quantachrome GmbH, Odelshausen, Deutschland) untersucht. Dabei wird das von der porösen Probe adsorbierte und desorbierte Gasvolumen als Funktion des relativen Gasdrucks p/p_0 bei einer Temperatur von $T = 77,4 \text{ K}$ gemessen. Die Porengrößenverteilung läßt sich aus den Desorptionsdaten auf Grundlage der Kelvin-Gleichung bestimmen (Gl. 3.13). Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Kelvin-Radius und dem Relativdruck, an dem die Kondensation stattfindet. Für die numerische Berechnung verwendet die Autosorb Software die Methode von Barrett, Joyner und Halenda [BJH51].

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.13)$$

γ	=	Oberflächenenergie von Stickstoff am Siedepunkt
V_m	=	molares Volumen von flüssigen Stickstoff
R	=	Gaskonstante
T	=	Siedepunkt des Stickstoffs
p/p_0	=	relativer Gasdruck
r_K	=	Kelvin–Radius der Pore

Die Auswertung der Adsorptionsdaten nach Brunauer, Emmett und Teller (kurz: BET–Methode) [BET38] ist eine häufig benutzte Methode, um die spezifische Oberfläche einer Probe zu bestimmen. Bei diesem Modell werden folgende Annahmen gemacht: Bei der ersten Monolage ist die Adsorptionskonstante für alle Plätze auf der Probenoberfläche (Adsorbens) gleich. Es treten nur Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens auf. Die Meßdaten bei einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,05\text{--}0,3$ werden linear nach Gl. 3.14 aufgetragen. Aus dem y –Achsenabschnitt $1/(C \cdot n_m)$ der Auftragung läßt sich die Monolagenadsorption n_m ausrechnen. Die spezifische Oberfläche S ergibt sich nach Gl. 3.15 [DIN93].

$$\frac{p/p_0}{n_a \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{C - 1}{C \cdot n_m} \cdot p/p_0 \quad (3.14)$$

p/p_0	=	relativer Gasdruck
n_a	=	adsorbierte Gasmenge
n_m	=	Monoschichtkapazität
C	=	Konstante

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (3.15)$$

a_m	=	adsorbierte Gasmenge
n_m	=	Flächenbedarf des Adsorptivs
N_A	=	Avogadrokonstante

Aus der Kenntnis der spezifischen Oberfläche läßt sich für Pulverproben nach Gl. 3.16 die Partikelgröße berechnen, wobei allerdings angenommen wird, daß es sich um sphärische Partikel handelt.

$$S = \frac{6}{d \cdot \rho_{\text{theo}}} \quad (3.16)$$

S = Spezifische Oberfläche
 ρ_{theo} = theoretische Dichte der Partikel
d = Partikeldurchmesser

Vor den Messungen muß die Probenmasse möglichst genau bestimmt werden. Dazu wurden die leeren Meßzellen evakuiert, mit Helium gefüllt, verschlossen und gewogen. Anschließend wurde die Probe eingefüllt und bei einer Temperatur von 150°C 12 h lang ausgeheizt. Danach stellte sich ein Druck von kleiner 50 mTorr ein. Die Meßzellen mit den ausgeheizten Proben wurden wieder mit Helium gefüllt, verschlossen und gewogen. Aus der Differenz der beiden Massen konnte die Probenmasse bestimmt werden. Die Methode der Stickstoffadsorption darf allerdings nur für die Bestimmung von Mesoporen angewendet werden. Mesoporen sind Poren mit einem Durchmesser zwischen 1 und 25 nm [oPC85].

3.6.3 Quecksilber–Druckporosimetrie

Um Poren in den Grünkörpern mit einem Durchmesser größer 25 nm zu detektieren, wurden Messungen mit einem Quecksilberdruckporosimeter durchgeführt (PoreSizer 9320; Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA). In eine Meßzelle wurde zunächst die Probe eingebaut und anschließend mit Quecksilber befüllt. Dann wurde der Druck auf das Quecksilber in der Meßzelle schrittweise erhöht. Bei jedem Druckinkrement wurde das in die Probe eingedrungene Quecksilbervolumen gemessen. Zwischen 138 kPa und 207 MPa wurden 52 Meßpunkte aufgenommen, wobei zwischen Druckeinstellung und Volumenmessung eine Ausgleichszeit von 60 sec vorgegeben war. Über die Washburn–Gleichung (Gl. 3.17) läßt sich der Porendurchmesser direkt aus dem Druck berechnen, der notwendig ist, um diese Porengröße zu füllen. Zu beachten ist allerdings, daß Gl. 3.17 unter der Annahme gilt, daß zylindrische Poren mit nicht–benetzenden Flüssigkeiten gefüllt werden.

$$D = - \left(\frac{1}{P} \right) 2\gamma \cdot \cos\varphi \quad (3.17)$$

- D = Porendurchmesser
 P = aufgebrachter Druck
 γ = Oberflächenspannung
 φ = Kontaktwinkel

Für die Auswertung wurden folgende Werte eingesetzt: $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$ und $\varphi = 130 \text{ Grad}$. Bei der Auswertung ist außerdem zu beachten, daß die Ergebnisse durch den sogenannten Flaschenhals-Effekt verfälscht werden können. Poren, die nur über eine Kapillare zugänglich sind, deren Durchmesser kleiner als der Porendurchmesser ist, werden erst bei höheren Drücken detektiert. Ein weiterer Nachteil ist, daß geschlossene Porosität nicht ermittelt werden kann.

3.6.4 Dichtebestimmung nach Archimedes

Die Dichte der porösen Proben wurde nach der Archimedes-Methode bestimmt [AST88b]. Für die Auswertung wurde Gl. 3.18 verwendet.

$$\rho_{\text{Bulk}} = \frac{D}{M - S} \cdot \rho_{\text{Wasser}} \quad (3.18)$$

- ρ_{Bulk} = Dichte
 D = Trockengewicht
 M = Naßgewicht in Luft
 S = gesättigte Probe im Wasser
 ρ_{Wasser} = Dichte des Wassers

3.7 Sintern

Mit Hilfe eines Dilatometers (Dilatometer 402 E/7; NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) wurde das Sinterverhalten der aus der Gasdruckfiltration hervorgegangenen Proben bestimmt. Dabei betrug die Heizrate $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$, und die maximale Temperatur $T = 1500^\circ\text{C}$. Es wurde eine vergleichsweise langsame Heizrate von $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ gewählt, um isotherme Bedingungen zu simulieren. Die Probe wurde eine Stunde lang auf der maximalen Temperatur gehalten und anschließend mit einer Rate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ wieder abgekühlt.

3.8 Gefügaufnahmen

Um die Mikrostruktur der gesinterten Proben sichtbar zu machen, wurden diese in Harz (Epotek; Epoxy Technology, Billerica, USA) eingebettet und anschließend poliert. Nach Entfernen des Harzes wurde eine thermische Ätzung durchgeführt ($T = 50^{\circ}\text{C}$ unter Sinter-temperatur, 30 min Haltezeit). Bilder wurden mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (XL 30 FEG; Philips, Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Für die REM-Aufnahmen wurde auf die Proben eine etwa 5 nm dicke Gold-Palladium Schicht aufgesputtert (Au/Pd 80/20; Plano W. Plannet, GmbH, Wetzlar, Deutschland und Baltec SCD 050 Sputter Coater; Balzers, Liechtenstein). Korngrößen wurden mit dem Softwareprogramm "Lince" bestimmt [dSeL99], welches auf der Linienschnittmethode [AST88a] basiert.

Kapitel 4

Ergebnisse SiO₂

4.1 SiO₂-Partikel

Nach Verdampfen des Ethylenglykols wurde das erhaltene SiO₂-Pulver charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die vom Hersteller angegebenen Partikelgrößen konnten mit den PCS-Messungen bestätigt werden. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen ebenfalls die Partikelgrößen und zeigen zusätzlich, daß die SiO₂-Partikel sphärisch sind. Die Angaben zur spezifischen Oberfläche konnten meßtechnisch nicht überprüft werden. Um die spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption messen zu können, sollte die Oberfläche frei von Substanzen sein, die sich durch den

	SiO ₂ -Pulver		
	20 nm	50 nm	100 nm
• Partikeldurchmesser (nm)	21 ± 9	51 ± 17	94 ± 26
• Spezifische Oberfläche (m ² /g)			
(Herstellerangabe)	140	55	27
• Gewichtsverlust nach Erhitzen			
bis 600°C (Gew%)	6,5	3,1	2,0
• Theoretische Dichte (g/cm ³)			
(Herstellerangabe)	2,2	2,2	2,2

Tabelle 4.1: Eigenschaften der SiO₂-Partikel nach Entfernen des Ethylenglykols

Ausheizprozeß lösen könnten. Der Hersteller gibt Werte für die spezifische Oberfläche an. Diese entsprechen den Werten für die spezifische Oberfläche, die man nach Gl. 3.16 erhält. Der Gewichtsverlust durch Erhitzen der SiO_2 -Partikel nimmt mit abnehmender Teilchengröße und daher mit zunehmender spezifischer Oberfläche zu. An SiO_2 -Partikeln mit einem Durchmesser von 20 nm wurde zusätzlich eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Diese zeigt bei 600°C einen Massenverlust von 7,2% an, was 2–3 Monolagen Ethylenglykol um die SiO_2 -Partikel entspricht.

4.2 Zeta-Potential

Das Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes von elektrostatisch stabilisierten Dispersionen mit 5 Vol% SiO_2 zeigt Abb. 4.1. Für alle Partikelgrößen (20, 50 und 100 nm) ist das Zeta-Potential zwischen pH 2 und 10 negativ. Steigt der pH-Wert so nimmt auch der Betrag des Zeta-Potentials zu. Das maximale Zeta-Potential wird für alle drei Partikelgrößen bei pH 9 erreicht. Die Zeta-Potentialkurven für 50 und 100 nm verlaufen nahezu gleich. Dagegen wurden für die 20 nm SiO_2 -Partikel im Bereich $\text{pH} = 8\text{--}10$ Zeta-Potentiale gemessen, die betragsmäßig um 10 mV kleiner sind.

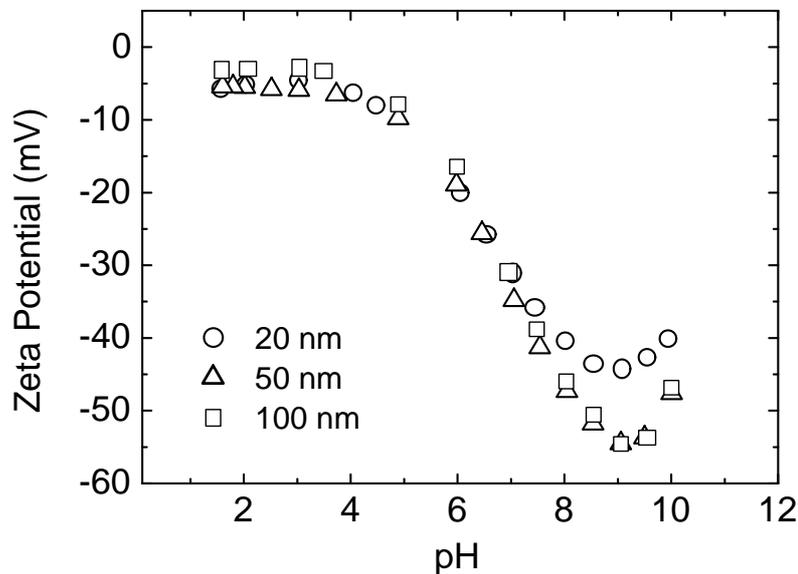


Abbildung 4.1: Zeta Potential 5 Vol%iger SiO_2 -Dispersionen als Funktion des pH-Wertes mit den Partikelgrößen 20, 50 und 100 nm ohne Zusatz von PEI.

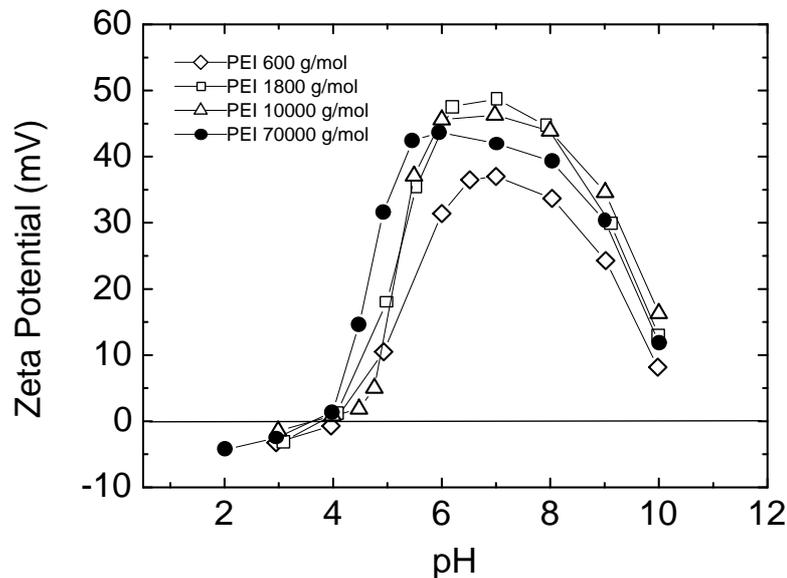


Abbildung 4.2: Zeta-Potential 5 Vol%iger SiO_2 -Dispersionen als Funktion des pH-Wertes. Die SiO_2 -Partikelgröße beträgt 100 nm. PEI wurde mit den Molekulargewichten 600, 1800, 10000 und 70000 g/mol zugegeben.

Im nächsten Schritt wurden 5 Vol%ige SiO_2 -Dispersionen hergestellt, die zur elektrostatischen Stabilisierung das Polymer Polyethylenimin (PEI) enthalten. Abb. 4.2 zeigt das Zeta-Potential von Dispersionen, die SiO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm enthalten, als Funktion des pH-Wertes. Jede der Kurven repräsentiert eines der vier eingesetzten Molekulargewichte (600, 1800, 10000 und 70000 g/mol). Wie man in Abb. 4.2 sieht, hat das Zeta-Potential bei Zugabe von PEI ein positives Vorzeichen. Einen maximalen Wert erreicht das Zeta-Potential bei $\text{pH} = 6-7$. Die in Abb. 4.2 gezeigte Messung wurde für alle Partikelgrößen in Kombination mit allen Molekulargewichten durchgeführt. Das dabei erreichbare maximale Zeta-Potential für alle Partikelgrößen als Funktion des Molekulargewichtes ist in Abb. 4.3 dargestellt. Wie man in dieser Abbildung sieht, folgen die Kurven für die drei Partikelgrößen einem sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Das höchste Zeta-Potential wird jeweils mit einem Molekulargewicht von 1800 g/mol erzielt. Die Molekulargewichte 10000 und 70000 g/mol dagegen führen zu Zeta-Potentialen, die etwa 3–7 mV niedriger sind. Das niedrigste eingesetzte Molekulargewicht 600 g/mol erreicht die vergleichsweise geringsten Zeta-Potentiale. Wie schon bei den rein elektrostatisch stabilisierten SiO_2 -Dispersionen beobachtet wurde, zeigt das Zeta-Potential der Dispersionen, die 20 nm SiO_2 -Partikel enthalten, verglichen mit den Partikelgrößen 50 und 100 nm ein um etwa 10 mV niedrigeres Zeta-Potential.

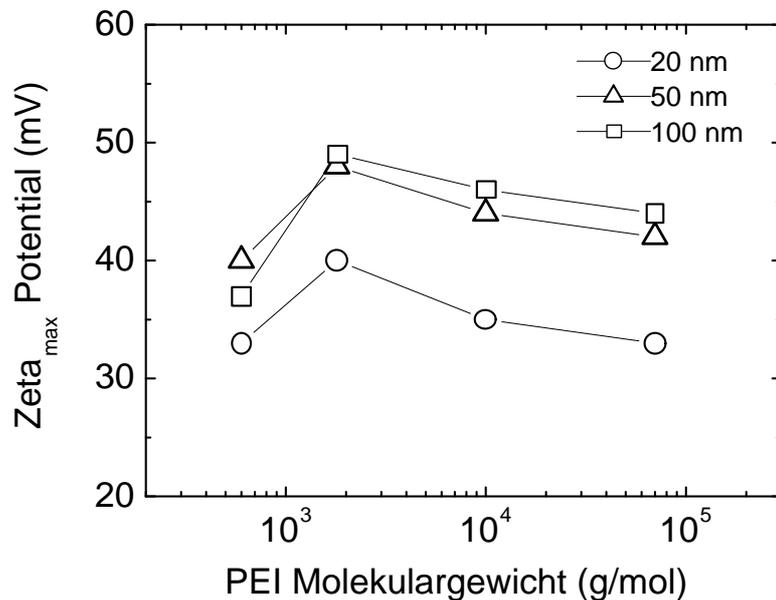


Abbildung 4.3: Maximal erreichbares Zeta-Potential mit einem bestimmten PEI-Molekulargewicht für die Teilchengrößen 20, 50 und 100 nm.

4.3 Rheologie

4.3.1 Viskosität als Funktion der PEI-Konzentration

Die Viskosität der Schlicker als Funktion der PEI-Konzentration ist in Abb. 4.4 dargestellt. Jede gezeigte Kurve repräsentiert dabei eines der vier PEI-Molekulargewichte. Die Schlicker enthalten jeweils 25 Vol% SiO₂-Partikel mit einer Partikelgröße von 100 nm. Abb. 4.4 zeigt die Viskositätswerte bei einer Scherrate von 150 1/s. Von jedem der untersuchten Schlicker wurde eine vollständige Fließkurve aufgenommen.

Man sieht deutlich eine starke Abhängigkeit der Viskosität von der Polymerkonzentration. Für jedes der Molekulargewichte 1800, 10000 und 70000 g/mol gibt es einen Bereich der optimalen Polymerkonzentration in dem die Viskosität nahezu unabhängig von der Konzentration ist. Abweichungen von diesem Bereich führen zu einer Erhöhung der Viskosität. Die Lage des Bereichs optimaler Polymerkonzentration ist für alle genannten Molekulargewichte ähnlich und liegt etwa bei 1,0 mg/m² (Polymermenge bezogen auf die Oberfläche der Partikel). Die Breite dagegen ist abhängig vom Molekulargewicht. Schlicker, die PEI mit dem kleinsten der untersuchten Molekulargewichte enthalten (600 g/mol), zeigen in ihrer Viskosität nahezu keine Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

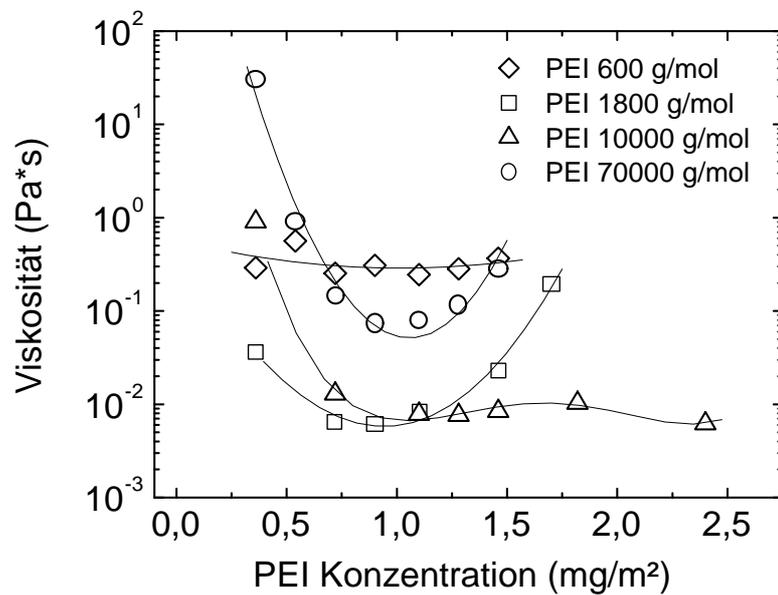


Abbildung 4.4: Viskosität von 25 Vol%igen SiO_2 -Schlickern (bei einer Scherrate von 150 1/s), die Partikel der Größe 100 nm enthalten, als Funktion der PEI-Konzentration.

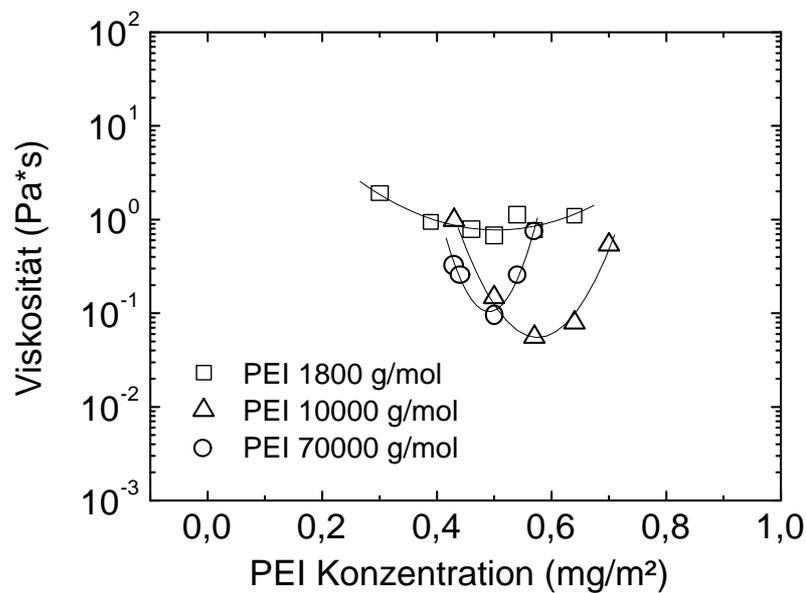


Abbildung 4.5: Viskosität von 25 Vol%igen SiO_2 -Schlickern (bei einer Scherrate von 150 1/s), die Partikel der Größe 20 nm enthalten, als Funktion der PEI-Konzentration.

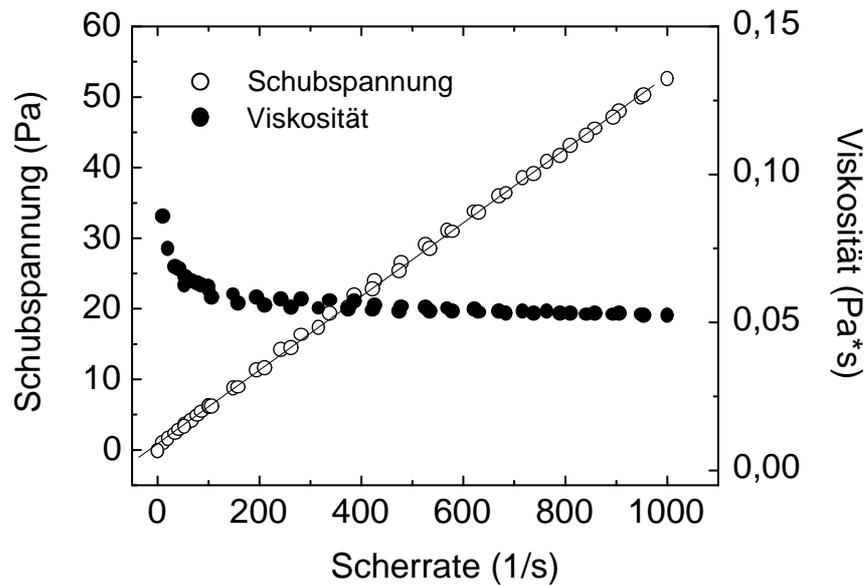


Abbildung 4.6: Schubspannung und Viskosität als Funktion der Scherrate für einen SiO_2 -Schlicker, der 20 nm SiO_2 -Partikel und $0,58 \text{ mg/m}^2$ PEI (M_w 100000 g/mol) enthält.

Setzt man dagegen PEI mit höherem Molekulargewicht ein, so nimmt die Breite des optimalen Konzentrationsbereiches tendenziell mit steigendem Molekulargewicht ab. Ausnahme ist hier das M_w 10000 g/mol. Selbst bei einer Konzentration von fast $2,5 \text{ mg/m}^2$ kommt es zu keinem Anstieg der Viskosität. Auch der minimalste Viskositätswert, der sich mit einem bestimmten PEI-Molekulargewicht erzielen läßt, ist stark von dem Molekulargewicht abhängig. Für Schlicker mit 100 nm SiO_2 -Partikelgröße erreicht man mit M_w 1800 g/mol oder 10000 g/mol die vergleichsweise niedrigsten Viskositäten. Setzt man dagegen M_w 600 g/mol oder 70000 g/mol zur elektrosterischen Stabilisierung ein, so steigt die damit erzielbare niedrigste Viskosität um mehr als eine Größenordnung an.

Analog zum System 100 nm SiO_2 /PEI wurde die oben dargestellte Meßreihe für die SiO_2 -Partikelgröße 20 nm ebenfalls durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 zu sehen. Für das M_w 600 g/mol wurden keine Daten aufgenommen, da die Viskosität bereits den Meßbereich der zur Verfügung stehenden Meßzylinder überstieg. Im Vergleich zu dem System 100 nm SiO_2 /PEI ist für das System 20 nm SiO_2 /PEI der Bereich optimaler PEI-Konzentration sehr schmal. Bei Abweichungen von nur 15% von der Optimalkonzentration steigt die Viskosität der 20 nm Schlicker mit beispielsweise PEI 70000 g/mol um eine Größenordnung an. Dagegen sind bei 100 nm-Schlickern mit PEI 70000 g/mol Konzentrationsabweichungen von mehr als 50% erlaubt.

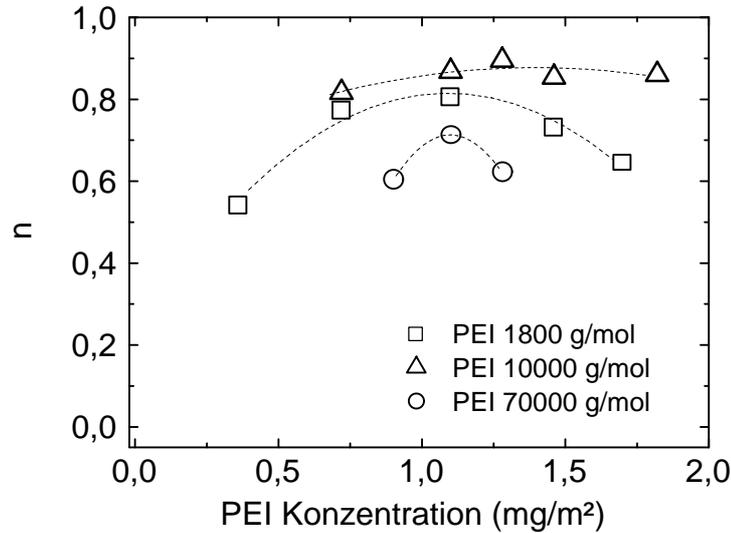


Abbildung 4.7: Exponent n als Funktion des PEI-Gehalts für SiO₂-Schlicker mit 100 nm-Partikeln.

Je größer das Molekulargewicht des Polymers ist, desto gravierender verengt sich der optimale Bereich für das System 20 nm SiO₂/PEI. Die optimale Polymerkonzentration ist für M_w 1800 g/mol und 70000 g/mol ungefähr gleich und liegt bei 0,5 mg/m², für M_w 10000 g/mol bei etwa 0,6 mg/m². Die niedrigsten Viskositäten lassen sich für das System 20 nm SiO₂/PEI mit den Molekulargewichten (10000 und 70000 g/mol) erzielen.

Die in Abb. 4.4 und 4.5 dargestellten Viskositätswerte wurden bei einer Scherrate von 150 1/s abgelesen. Für jeden Schlicker wurde eine vollständige Fließkurve aufgenommen. Ein Beispiel ist in Abb. 4.6 gezeigt. Für einen SiO₂-Schlicker, der 20 nm-Partikel und 0,58 mg/m² PEI (M_w 10000 g/mol) enthält, sind hier Viskosität und Scherspannung in Abhängigkeit von der vorgegebenen Scherrate aufgetragen. Alle aufgenommenen Fließkurven wurden nach Gl. 2.11 ausgewertet. Der Exponent n , der ein Maß für die Abweichung vom Newtonschen Fließverhalten ist, wurde als Funktion der PEI-Konzentration aufgetragen. Abb. 4.7 zeigt das Ergebnis für Schlicker, die 100 nm SiO₂-Partikel enthalten, Abb. 4.8 das Ergebnis für Schlicker mit 20 nm-Partikeln.

Schlicker mit niedriger Viskosität zeigen n -Werte von etwa eins und Newtonsches Fließen. Niedrigviskose Schlicker mit 100 nm SiO₂-Partikeln und Viskositäten von ca. 0,01 Pa·s, zeigen daher n -Werte größer 0,8 (Abb. 4.4, 4.7). Auch optimal stabilisierte Schlicker mit 20 nm SiO₂-Partikeln haben trotz der vergleichsweise höheren Viskosität von 0,1 Pa·s n -Werte größer 0,8 (Abb. 4.5, 4.8).

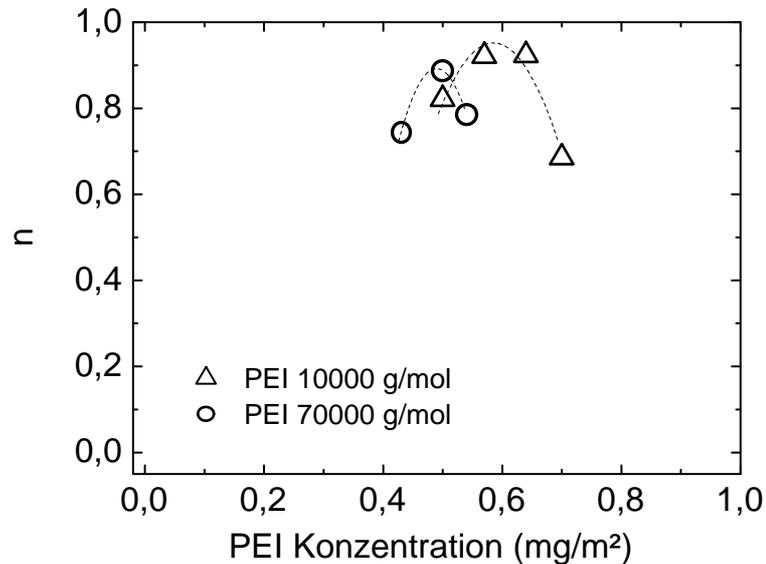


Abbildung 4.8: Exponent n als Funktion des PEI-Gehalts für SiO_2 -Schlicker mit 20 nm-Partikeln.

4.3.2 Viskosität als Funktion der SiO_2 -Konzentration

Die oben genannten Viskositätsmessungen wurden bei einem konstanten SiO_2 -Feststoffgehalt von 25 Vol% durchgeführt, die Polymerkonzentration wurde variiert. In einer weiteren Meßreihe wurden optimal stabilisierte, hochkonzentrierte Schlicker hergestellt, die nach und nach verdünnt wurden. Bei jedem Verdünnungsschritt wurde die Viskosität gemessen. In Abb. 4.9 sind die Viskositätswerte für Schlicker mit 100 nm Partikeln bei einer Scherrate von 150 1/s als Funktion des SiO_2 -Feststoffgehalts aufgetragen. Jede der in Abb. 4.9 gezeigten Kurven repräsentiert ein PEI-Molekulargewicht.

Wie man sieht, nimmt die Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt zu. Allerdings bewirken die verschiedenen Molekulargewichte ein unterschiedliches Anstiegsverhalten der Viskosität. Während Schlicker mit Polymer PEI 1800, 10000 und 70000 g/mol ein progressives Anstiegsverhalten der Viskosität mit zunehmenden Feststoffgehalt haben, steigen Schlicker mit PEI 600 g/mol degressiv an. PEI 600 g/mol bewirkt dabei einen sprunghaften Anstieg der Viskosität um fast zwei Größenordnungen zwischen 12 und 17 Vol%. Aber auch zwischen den Molekulargewichten, die zu einem progressiven Anstiegsverhalten führen, gibt es Unterschiede. Während das Molekulargewicht 10000 g/mol erst bei einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 35 Vol% eine Viskosität von 0,1 Pa·s erreicht, führen die PEI-Molekulargewichte 1800 und 70000 g/mol schon bei 27 Vol% bzw. 29 Vol% zu die-

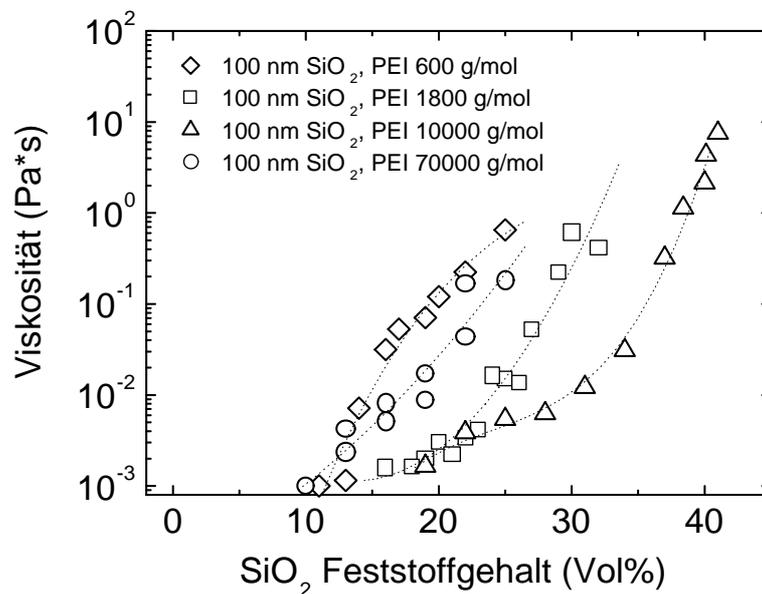


Abbildung 4.9: Viskosität (bei einer Scherrate von 150 1/s) von 100 nm SiO_2 -Schlickern als Funktion des Feststoffgehaltes.

sem Wert. PEI-Moleküle mit Molekulargewicht 10000 g/mol nehmen scheinbar eine vergleichsweise flache Konformation auf der Partikeloberfläche ein. Das zeigt auch Abb. 4.4. Ein Überschuss an PEI mit Molekulargewicht 10000 g/mol bewirkte keine signifikante Viskositätserhöhung.

Die gleiche Meßserie wurde für Schlicker mit einer SiO_2 -Partikelgröße von 20 nm durchgeführt. Abb. 4.10 zeigt die Ergebnisse. Jede der Kurven repräsentiert ein Molekulargewicht, wobei für PEI 600 g/mol keine Werte vorliegen, da die erreichten Viskositäten die Meßbereiche der vorhandenen Meßzylinder weit überschreiten. Auch bei den 20 nm-Schlickern steigt die Viskosität mit dem Feststoffgehalt für alle Molekulargewichte. Bei Molekulargewicht 1800 g/mol zeigt sich ein degressives Anstiegsverhalten mit einem rapiden Anstieg der Viskosität zwischen 11 und 15 Vol% SiO_2 um zwei Größenordnungen.

Die bei den verschiedenen SiO_2 -Konzentrationen aufgenommenen Fließkurven wurden nach der Ostwald-de-Waele-Gleichung (Gl. 2.11) ausgewertet. Abb. 4.11 und 4.12 zeigen den Exponenten n in Abhängigkeit des SiO_2 -Feststoffgehaltes. Bei 100 nm-Schlickern (Abb. 4.11) wird der Exponent n für alle PEI Molekulargewichte mit zunehmender SiO_2 -Konzentration kleiner. Die Form und Stärke des Abfalls hängen dabei jedoch vom Molekulargewicht ab. n -Werte von Schlickern die PEI 600 g/mol enthalten, fallen innerhalb des Bereichs 11–17 Vol% SiO_2 von $n = 1$ auf $n = 0,5$. Dagegen kommt es bei Schlickern

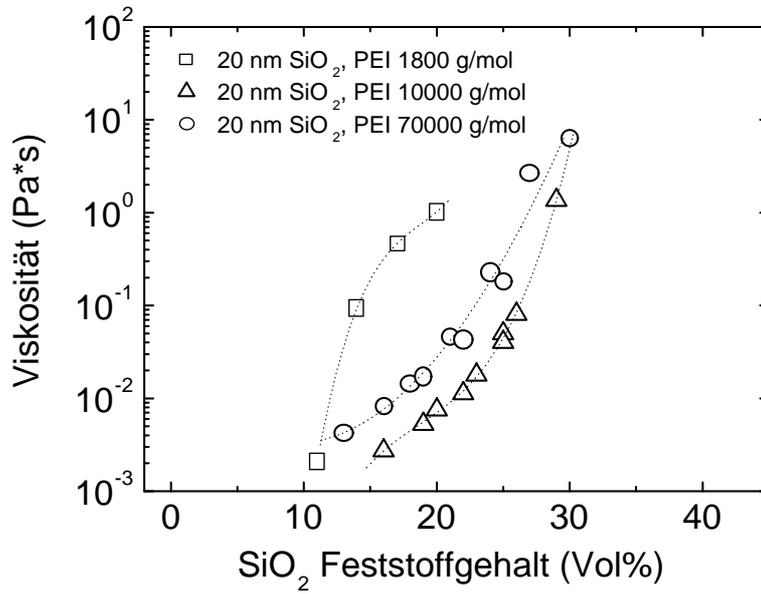


Abbildung 4.10: Viskosität (bei einer Scherrate von 150 1/s) von 20 nm SiO₂-Schlickern als Funktion des Feststoffgehaltes.

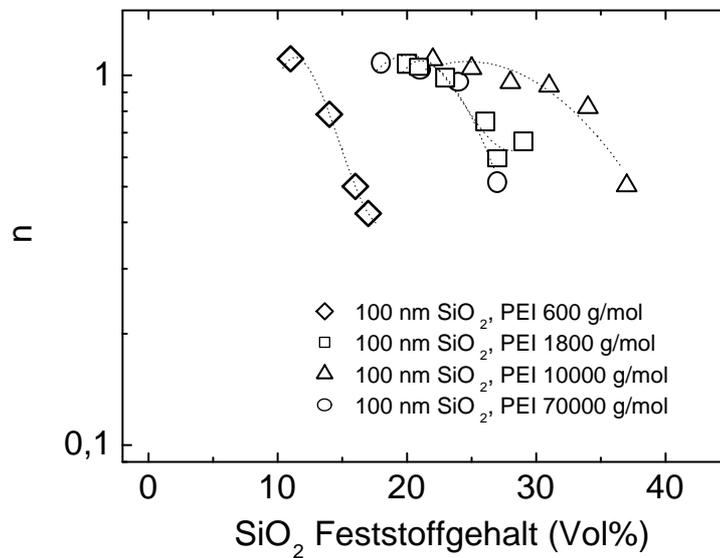


Abbildung 4.11: Fließexponenten von SiO₂-Schlickern, die Partikel in der Größe 100 nm enthalten als Funktion der Feststoffkonzentration

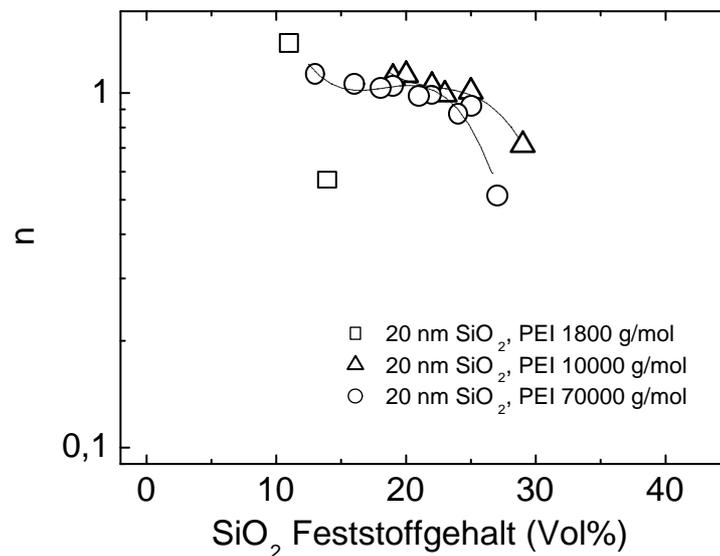


Abbildung 4.12: Fließexponenten von SiO_2 -Schlickern, die Partikel in der Größe 20 nm enthalten als Funktion der Feststoffkonzentration

mit PEI 10000 g/mol nur zu einem vergleichsweise langsamen Abfall des n -Wertes von $n = 1$ auf $n = 0,5$ in einem SiO_2 -Konzentrationsbereich zwischen 22–37 Vol%.

Bei 20 nm-Schlickern bekommt man ein ähnliches Ergebnis (Abb. 4.12). Schlicker, die PEI mit einem vergleichsweise niedrigen Molekulargewicht von 1800 g/mol enthalten, reagieren sehr stark auf die Erhöhung des SiO_2 -Anteils. Bei einer Erhöhung der Feststoffkonzentration um nur wenige Prozent von 11 auf 14 Vol% fällt der n -Wert von etwa 1 auf 0,5. Höhere Molekulargewichte (PEI 10000 g/mol und 70000 g/mol) dagegen bewirken eine vergleichsweise langsame Abnahme des n -Wertes mit zunehmender SiO_2 -Konzentration. Hier sinkt der n -Wert erst bei einem SiO_2 -Gehalt von 27 Vol% bzw. 30 Vol% auf 0,5.

Die Viskosität als Funktion des SiO_2 -Feststoffgehaltes wurde ebenfalls für Schlicker bestimmt, die kein PEI enthielten, sondern rein elektrostatisch stabilisiert wurden. Der pH-Wert wurde dabei so gewählt, daß ein maximales Zeta-Potential erzielt wurde. Abb. 4.13 zeigt die Ergebnisse für 20 nm- und 100 nm-Schlicker. Zum Vergleich wurden die Viskositätswerte der mit PEI stabilisierten Schlicker zusätzlich eingetragen. Dabei wurde bei jedem Feststoffgehalt der erreichbare minimale Viskositätswert ausgewählt. Auch Schlicker ohne PEI zeigen mit zunehmendem Feststoffgehalt steigende Viskositätswerte. Dabei werden mit 20 nm-Partikeln schon bei niedrigem SiO_2 -Gehalt vergleichsweise hohe Viskositäten erzielt. Ein Viskositätswert von 0,1 Pa·s beispielsweise wird mit 20 nm-

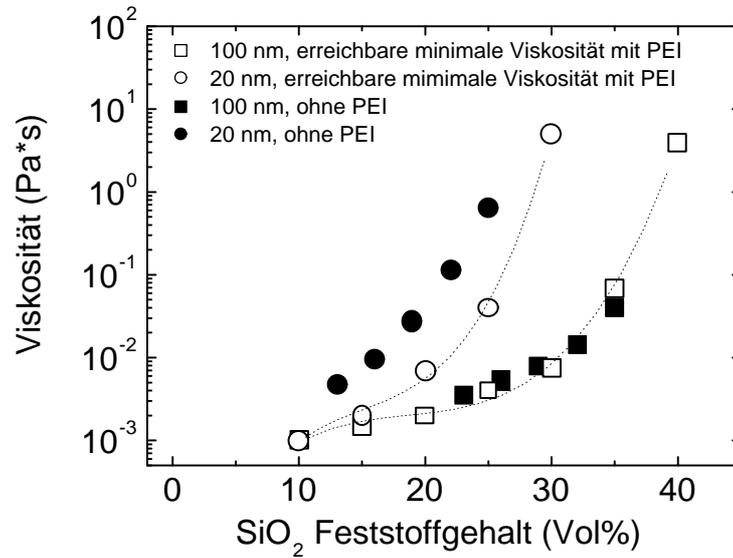


Abbildung 4.13: Viskosität (bei einer Scherrate von 150 1/s) von SiO_2 -Schlickern ohne Zusatz von PEI als Funktion des Feststoffgehaltes. Zum Vergleich sind die mit PEI erreichbaren minimalen Viskositätswerte eingefügt.

Schlickern schon bei einem SiO_2 -Gehalt von etwa 21 Vol% erreicht, mit 100 nm-Schlickern erst bei 35 Vol%. Vergleich man die Viskositätswerte der Schlicker ohne PEI mit denen der Schlicker, die PEI enthielten, so ist sehr deutlich zu sehen, daß bei 100 nm-Schlickern die Zugabe von PEI keinen Einfluß auf die Viskositätswerte hatte. Bei 20 nm-Schlickern dagegen führt eine optimal gewählte Stabilisierung mit PEI zu Viskositätswerten, die um einen Faktor 5 bis 10 kleiner sind als die Viskositätswerte von Schlickern ohne PEI.

4.3.3 Viskosität als Funktion der Ionenkonzentration

Abb. 4.14 zeigt den Einfluß der Gegenionenkonzentration auf die Viskosität von elektrostatisch stabilisierten SiO_2 -Schlickern mit den Partikelgrößen 20 nm und 100 nm. Schlicker mit 100 nm-Partikeln wurden hier auf $\text{pH} = 7$, Schlicker mit 20 nm-Partikeln auf $\text{pH} = 9$ eingestellt, um ein vergleichbares Zeta-Potential zu erzeugen (Abb. 4.1). Bei Schlickern mit SiO_2 -Partikeln der Größe 100 nm kommt es bei einer Erhöhung der Gegenionenkonzentration von 0,01 M auf 0,05 M zu einem starken Anstieg der Viskosität um mehr als eine Größenordnung von 0,004 Pa·s auf 0,07 Pa·s. Eine weitere Erhöhung der Gegenionenkonzentration auf 0,5 M erhöht die Viskosität auf 0,22 Pa·s. Bei 1,0 M wurde allerdings wieder ein leichter Abfall der Viskosität auf etwa 0,12 Pa·s beobachtet.

Die Schlicker mit 20 nm-Partikeln verhalten sich ähnlich. Eine leichte Erhöhung der Gegenionenkonzentration von 0,03 auf 0,1 M führte zu einem starken Anstieg in der Viskosität von 0,025 auf 0,13 Pa·s. Dieser Anstieg setzte sich bei weiterer Zugabe von Gegenionen (0,5 M) fort, und es wurde ein Viskositätswert $\gg 1$ Pa·s erreicht, der mit den vorhandenen Meßsystemen nicht mehr bestimmt werden konnte. Bei noch höherer Gegenionenkonzentration (1 M) kommt es wie bei den 100 nm-Partikeln zu einem deutlichen Rückgang der Viskosität auf 0,2 Pa·s.

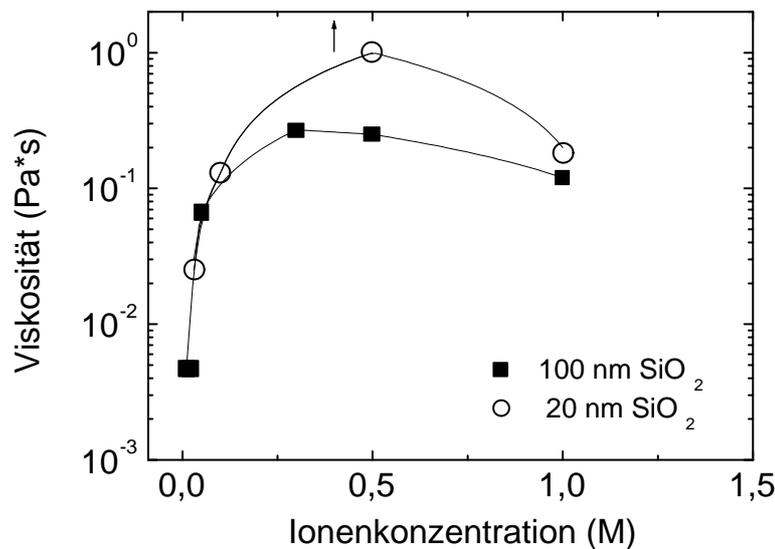


Abbildung 4.14: Viskosität von elektrostatisch stabilisierten SiO_2 -Schlickern als Funktion der Ionenkonzentration.

Kapitel 5

Ergebnisse CeO_2

5.1 CeO_2 -Partikel

Die Ergebnisse der CeO_2 -Partikelcharakterisierung sind in Tab. 5.1 dargestellt. Die vom Hersteller angegebenen Partikelgrößen konnten mit der PCS-Methode bestätigt werden. Die spezifische Oberfläche konnte mit einer Stickstoffadsorptionsmessung, die nach der BET-Methode ausgewertet wurde, bestimmt werden. Rechnet man die gemessene spezifische Oberfläche von 117 mg/m^2 in eine Partikelgröße (Gl. 3.16) um, so ergibt sich ein Durchmesser von etwa 7 nm. Die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Partikeldurchmesser und dem nach Gl. 3.16 berechneten kann mehrere Ursachen haben: Das CeO_2 -Material ist mikroporös oder die CeO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm bestehen aus harten Agglomeraten kleinerer Partikel, die durch Ultraschall nicht zerstört werden konnten.

• Partikeldurchmesser (nm)	$19,2 \pm 9,1$
• Spezifische Oberfläche (m^2/g)	117
• Gewichtsverlust nach Erhitzen bis 600°C (Gew%)	9,2
• Theoretische Dichte (g/cm^3) (Herstellerangabe)	7,6

Tabelle 5.1: Eigenschaften der CeO_2 -Partikel nach Verdampfen des Wassers

5.2 Zeta-Potential

Abb. 5.1 stellt die Ergebnisse der Zeta-Potentialmessungen dar. Dabei ist das Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Alle Dispersionen enthielten 5 Vol% CeO_2 . Für Dispersionen, die kein PAA enthalten, ergibt sich eine starke Abnahme des Zeta-Potentials mit zunehmendem pH-Wert. Das höchste Zeta-Potential von +40 mV erreicht man mit einem pH-Wert von 2,3. Gibt man Acrylsäure (Molekulargewicht 72 g/mol) zu den Dispersionen hinzu, so hat das Zeta-Potential ein positives Vorzeichen ist aber mit +10 mV als Maximalwert äußerst niedrig. Polymere mit einem höheren Molekulargewicht, 1800 g/mol und 5000 g/mol, führen zu einem negativen Vorzeichen des Zeta-Potentials. Mit zunehmendem pH-Wert steigt der Absolutwert des Zeta-Potentials an und erreicht zwischen $\text{pH} = 6-8$ Maximalwerte. Mit PAA 1800 g/mol können Zeta-Potentiale von etwa -34 mV erreicht werden, mit PAA 5000 g/mol -40 mV. Die zugebene Menge PAA wurde so gewählt, daß eine vollständige Bedeckung der Partikeloberfläche gewährleistet werden konnte (0,9 mg/m² Acrylsäure 72 g/mol, 1,7 mg/m² PAA 1800 g/mol und 2,0 mg/m² PAA 5000 g/mol).

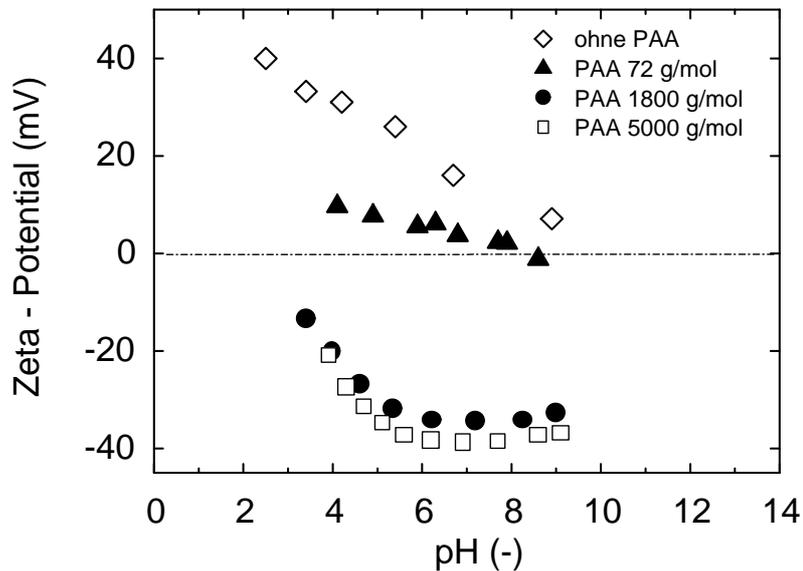


Abbildung 5.1: Zeta-Potential verdünnter Dispersionen (5 Vol% CeO_2), die PAA in verschiedenen Molekulargewichten bzw. kein PAA enthalten als Funktion des pH-Wertes.

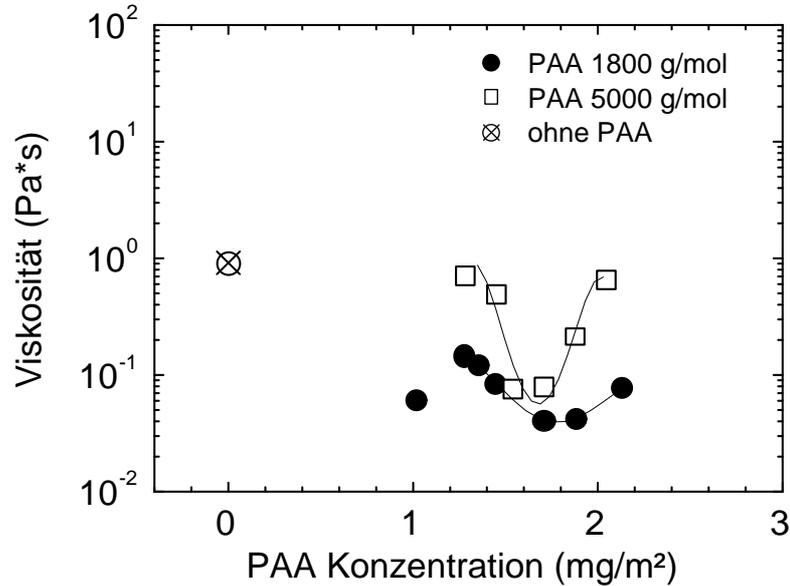


Abbildung 5.2: Viskosität als Funktion der PAA-Konzentration für Schlicker mit 15 Vol% CeO_2 , die PAA 1800 g/mol, PAA 5000 g/mol oder kein PAA enthalten.

5.3 Viskosität

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Abb. 5.2 gezeigt. Aufgetragen ist die Viskosität als Funktion der PAA-Konzentration für Schlicker mit 15 Vol% CeO_2 , die PAA 1800 g/mol, PAA 5000 g/mol oder kein PAA enthalten. Die Schlicker mit PAA-Zusatz wurden auf $\text{pH} = 8$ eingestellt. Bei Schlickern, die entweder das Polymer PAA 1800 g/mol oder PAA 5000 g/mol beinhalten, ist die Viskosität stark von der zugegebenen Menge PAA abhängig. Für beide Molekulargewichte gibt es einen Bereich optimaler PAA-Konzentration, der zu den vergleichsweise niedrigsten Viskositäten führt und kaum vom Molekulargewicht abhängig ist. Die optimale PAA-Konzentration beträgt für PAA 1800 g/mol etwa $1,7 \text{ mg/m}^2$, für PAA 5000 g/mol etwa $1,5 \text{ mg/m}^2$. Die so erzielten niedrigsten Viskositäten betragen für Schlicker mit PAA 1800 g/mol $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, für Schlicker mit PAA 5000 g/mol $80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Abweichungen von der Optimalkonzentration führen zu einer beachtlichen Erhöhung der Viskositätswerte. Schlicker, die PAA mit dem höheren Molekulargewicht 5000 g/mol enthalten, reagieren dabei stärker auf Abweichungen von der optimalen PAA-Konzentration. So zeigen Schlicker mit PAA 1800 g/mol bei einer Veränderung der PAA-Konzentration um 24% von der Optimalkonzentration einen Anstieg in der Viskosität um einen Fak-

tor fünf. Bei Schlickern mit PAA 5000 g/mol führen Abweichungen von 24% zu einem vergleichsweise hohen Viskositätsanstieg um anderthalb Größenordnungen. Für einen Schlicker, der kein PAA enthält und bei dem ein optimaler pH-Wert eingestellt wurde (pH = 2,3), wurde ein Viskositätswert von 800 mPa·s bestimmt. Demnach beträgt der Viskositätsunterschied zwischen einem optimal elektrostatisch stabilisierten Schlicker und Schlickern mit der optimalen elektrosterischen Stabilisierung etwa eine Größenordnung.

5.4 Formgebung

5.4.1 Gasdruckfiltration

Um den Einfluß der PAA-Konzentration auf das Filtrationsverhalten bei einem Gasdruck von 380 kPa zu untersuchen, wurden sowohl Schlicker mit der optimalen PAA-Konzentration als auch mit mehr oder weniger PAA eingesetzt. Schlicker mit 1,3, 1,7 und 2,1 mg/m² PAA 1800 g/mol sowie mit 1,3, 1,5 und 2,0 mg/m² PAA 5000 g/mol wurden hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3 und 5.4 gezeigt. Aufgetragen ist die Höhendifferenz ($H_0 - H$) der Flüssigkeitssäule in der Gasdruckfiltrationsanlage bezogen auf die Ausgangshöhe H_0 über der Zeit t . Um eine Aussage über das Filtrationsverhalten treffen zu können, wurde jeweils eine Gerade durch die Datenpunkte gelegt, deren Steigung dem Exponenten n der Filtration entspricht, wenn sich $(H_0 - H)$ proportional zu t^n verhält. Die Steigungswerte der Geraden geben Aufschluß über den Ablauf der Filtration und sind in Tab. 5.2 zusammengefaßt.

Die Datenpunkte für Schlicker mit einer PAA-Konzentration (1800 g/mol) unterhalb der optimalen Konzentration (1,3 mg/m²) lassen sich in der doppelt logarithmischen Auftragung von $(H_0 - H)$ über t gut durch eine Gerade mit $n = 0,59$ beschreiben. Schlicker, welche die optimale PAA-Konzentration (1,7 mg/m²) oder mehr (2,1 mg/m²) beinhalten, zeigen einen n -Wert von 0,65 bzw. 0,39. Ein ähnliches Resultat erhält man für Schlicker, die mit PAA 5000 g/mol stabilisiert worden sind (Abb. 5.4). Das Filtrationsverhalten eines Schlickers mit niedrigem PAA-Gehalt (1,3 mg/m²) folgt offenbar einer Geraden mit der Steigung $n = 0,57$. Der Schlicker mit der optimalen PAA-Konzentration (1,5 mg/m²) zeigt ein Filtrationsverhalten mit einem verhältnismässig hohen n von 0,86. Die Datenpunkte des Schlickers mit einem Überschuß an PAA 5000 g/mol (2,0 mg/m²) konnten dagegen nicht durch eine Gerade beschrieben werden. Die Filtration kommt nach etwa 1000 min quasi zum Stillstand.

Vergleicht man die Höhe der Scherben, die sich nach etwa 7000 min gebildet haben, so zeigt sich, daß unabhängig vom PAA-Molekulargewicht die dicksten Scherben mit der

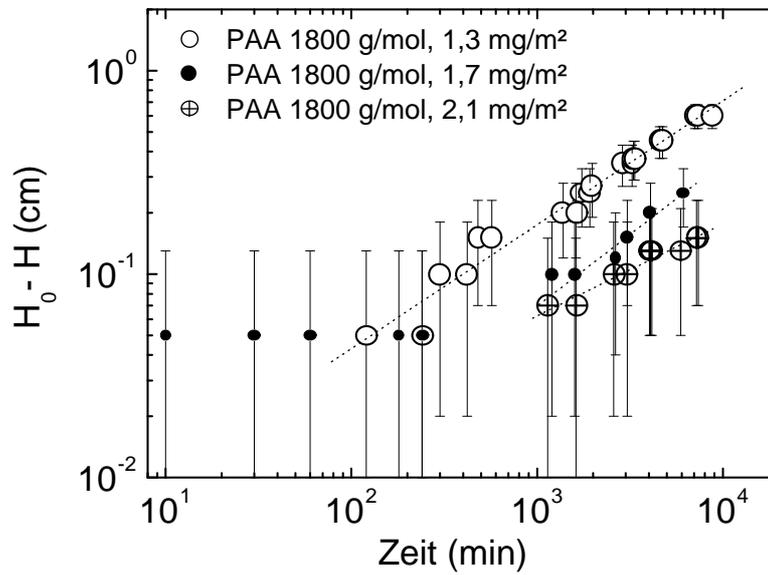


Abbildung 5.3: Veränderung der Schlickerhöhe als Funktion der Zeit bei Gasdruckfiltration von Schlickern, die das Polymer PAA 1800 g/mol enthalten.

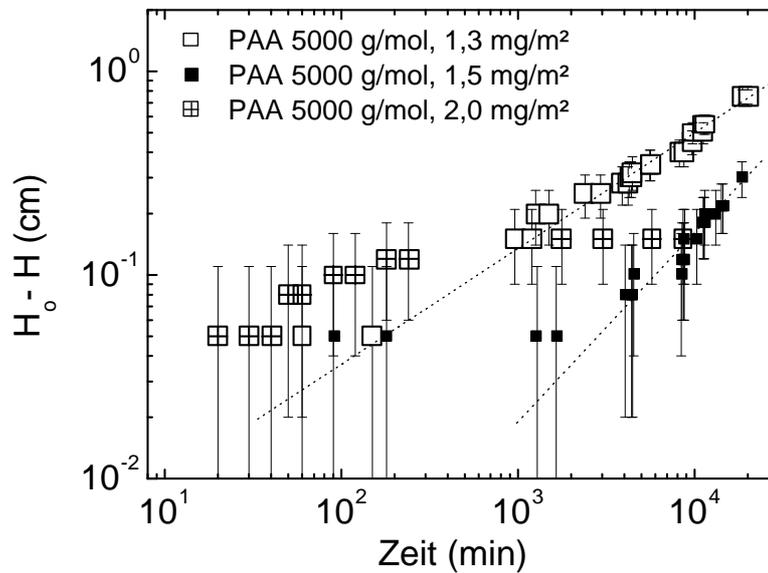


Abbildung 5.4: Veränderung der Schlickerhöhe als Funktion der Zeit bei Gasdruckfiltration von Schlickern, die das Polymer PAA 5000 g/mol enthalten.

PAA- M_w (g/mol)	CeO_2 - Gehalt (Vol%)	PAA- Konz. (mg/m ²)	Viskosität (Pa·s)	Filtrations- exponent (-)	Dicke des Grün- körpers nach 7000 min (mm)
<i>Gasdruckfilt.</i>					
1800	15	1,3	0,15	0,59	4,0 ± 0,5
1800	15	1,7	0,04	0,65	2,5 ± 0,5
1800	15	2,1	0,08	0,39	1,5 ± 0,5
<i>Schlickerguß</i>					
1800	15	1,7	0,04	0,47	30,0 ± 0,5
1800	03	1,7	0,003	0,49	15,0 ± 0,5
<i>Gasdruckfilt.</i>					<i>nach 10000 min</i>
5000	15	1,3	0,71	0,57	6,0 ± 0,5
5000	15	1,5	0,08	0,86	1,5 ± 0,5
5000	15	2,0	0,65	–	1,5 ± 0,5

Tabelle 5.2: Gasdruckfiltration und Schlickerguß von CeO_2 -Schlickern: Filtrationseigenschaften und Dicke der hergestellten Grünkörper

niedrigsten Polymermenge (1,5 mg/m²) gebildet wurden. Schlicker, die eine optimale PAA-Menge enthalten oder einen PAA-Überschuß, führen zu Scherben, die um etwa einen Faktor drei niedriger sind. Offensichtlich nimmt mit zunehmendem PAA-Gehalt die Scherbendicke ab.

5.4.2 Schlickerguß

Analog zu Abb. 5.4 und 5.3 zeigt Abb. 5.5 die Ergebnisse für das Schlickergußverfahren. Untersucht wurden dabei Schlicker, die eine optimale PAA-Konzentration (1800 g/mol, 1,7 mg/m²) enthielten. Dargestellt ist die Abnahme der Schlickerhöhe als Funktion der Zeit. Um das Filtrationsverhalten zu beschreiben, wurde eine Gerade an die Datenpunkte angepaßt. Die Steigung der Geraden ist analog zu den Gasdruckfiltrationsexperimenten gleich dem Filtrationsexponenten und in Tab. 5.2 gezeigt. Das Filtrationsverhalten der Schlicker kann unabhängig von der Feststoffkonzentration durch $n = 0,5$ beschrieben werden. Die Dicke der konsolidierten Scherben nach etwa 7000 min ist sehr groß im Vergleich zu den über Gasdruckfiltration hergestellten Proben.

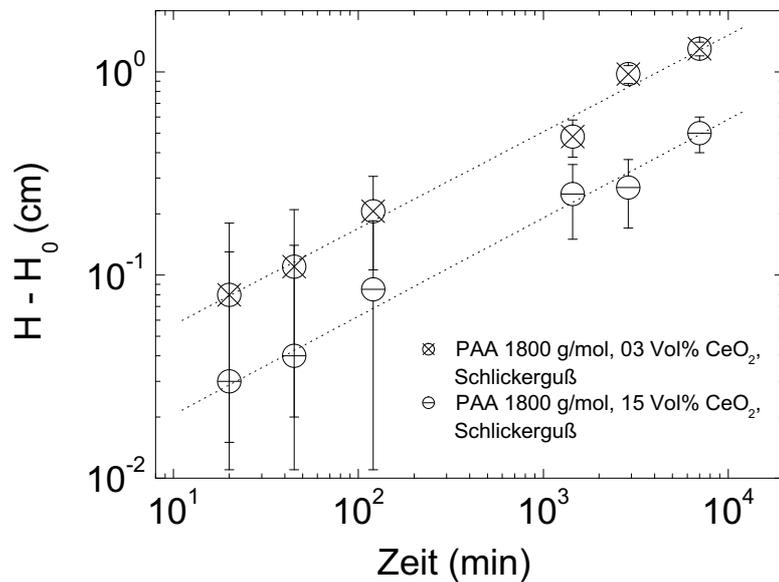


Abbildung 5.5: Scherbenhöhe als Funktion der Zeit beim Schlickerguß von Schlickern mit PAA 1800 g/mol, die 15 Vol% bzw. 3 Vol% CeO_2 enthalten.

5.5 Charakterisierung der Grünkörper

5.5.1 Dichte

Die relative Dichte der Grünkörper nach dem Filtrieren als Funktion der PAA-Konzentration ist in Abb. 5.6 gezeigt. Für Proben, die über Gasdruckfiltration hergestellt wurden, zeigt sich, daß optimal stabilisierte Schlicker und solche mit PAA-Überschuß innerhalb einer Meßserie mit konstantem PAA Molekulargewicht zu den höchsten Dichten führen. Dabei beträgt der Unterschied in der Dichte zwischen Grünkörpern mit wenig PAA-Gehalt und denen mit PAA-Überschuß innerhalb einer Meßserie etwa 10%TD. Die höchsten Dichten lassen sich durch Zugabe von PAA 1800 g/mol erzielen. Der Unterschied zum Molekulargewicht 5000 g/mol beträgt dabei etwa 5–10%TD. Über Schlickerguß hergestellte Proben haben vergleichsweise niedrige Dichten. Während optimal stabilisierte Schlicker mit 1,7 mg/m² PAA 1800 g/mol durch Gasdruckfiltration eine Packungsdichte von etwa 39%TD erzielen, erreicht man mit Schlickerguß 25%TD bei Schlickern mit 15 Vol% CeO_2 und nur 20%TD bei verdünnten CeO_2 -Dispersionen (3 Vol%).

Die Dichten der bei 500°C ausgebrannten Grünkörper als Funktion der PAA-Konzentration sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die Relation der Dichtewerte zueinander ist

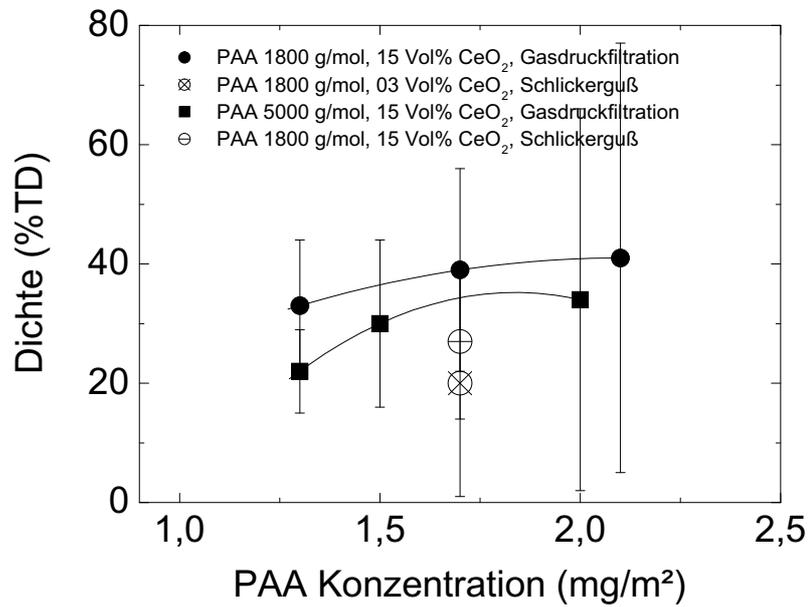


Abbildung 5.6: Dichte der Grünkörper als Funktion der PAA-Konzentration.

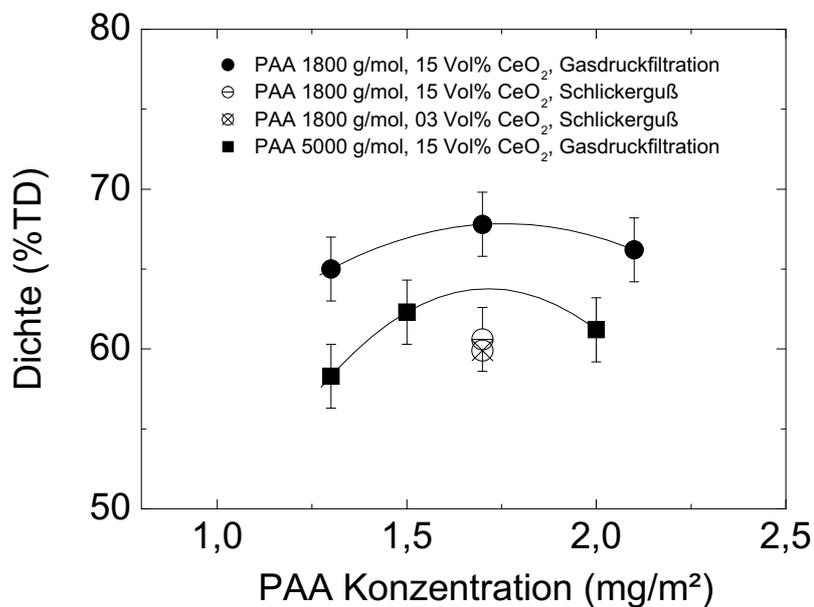


Abbildung 5.7: Dichte der Grünkörper nach dem Ausbrennen als Funktion der PAA-Konzentration.

dabei sehr ähnlich zu Abb. 5.6: Die höchsten Dichten lassen sich durch Zugabe von PAA 1800 g/mol erzielen. Dabei beträgt der Unterschied in der Dichte zwischen Grünkörpern aus optimal stabilisierten Schlickern und aus Schlickern mit mehr bzw. weniger PAA als der Optimalkonzentration für das Molekulargewicht 1800 g/mol etwa 3%TD, für das Molekulargewicht 5000 g/mol 4 bzw. 2%TD. Der Unterschied bei der Gasdruckfiltration zwischen PAA 1800 g/mol und 5000 g/mol beträgt etwa 5–7%TD. Über Gasdruckfiltration von Schlickern mit PAA 1800 g/mol lassen sich vergleichsweise hohe Dichten erzielen, während Schlickerguß zu 15%TD niedrigeren Dichten führt.

Nach dem Trocknen und Ausbrennen der Grünkörper bei 500°C sind die Dichtewerte sehr stark angestiegen. Während die Dichten der über Gasdruckfiltration hergestellten Proben vor dem Trocknen noch bei 32 bis 41%TD für PAA 1800 g/mol (22 bis 34%TD für PAA 5000 g/mol) lagen, stiegen sie nach dem Trocknen auf 65 bis 68%TD (58 bis 63%TD). Beim Schlickerguß ergab sich eine Erhöhung der Dichte von 28 auf 61%TD für Schlicker mit 15 Vol% CeO_2 , bzw. von 20 auf 60%TD für Schlicker mit 3 Vol% CeO_2 .

5.5.2 Porengrößenverteilung

Für die Bezeichnung der Poren werden die in Tab. 5.3 verwendeten Definitionen verwendet [oPC85]. Abb. 5.8 zeigt das kumulierte Porenvolumen als Funktion des Porendurchmessers für die über Gasdruckfiltration hergestellten Proben. Aufgetragen sind hier sowohl die Ergebnisse der Stickstoffadsorptionsmessungen als auch die Ergebnisse der Quecksilber-Druckporosimetrie. Jedes Symbol des Diagramms repräsentiert dabei eine Polymerkonzentration. Man sieht deutlich in Abb. 5.8, daß bei jeder Probe unabhängig von der PAA-Konzentration die häufigsten Porendurchmesser bei etwa 3–4 nm und bei Proben, die 1,3 mg/m² PAA oder 1,7 mg/m² PAA enthalten, bei etwa 150 nm zu finden sind. Schlicker, die eine Polymerkonzentration größer als die Optimalkonzentration enthalten (2,1 mg/m² PAA) führen dagegen zu Grünkörpern, die eine sehr breite Makroporenverteilung aufweisen und daher einen häufigsten Porendurchmesser nicht erkennen lassen. Dagegen wird das Gesamtvolumen, welches die Mesoporen und Makroporen in dem Grünkörper einnehmen, deutlich von der zugesetzten Polymermenge bestimmt.

Abb. 5.8 zufolge haben Grünkörper, die aus gut stabilisierten Schlickern (1,7 mg/m² PAA) über Gasdruckfiltration hergestellt worden sind, ein Mesoporenvolumen von ca. 0,01 cm³/g. Verfolgt man die Kurve weiter zu größeren Porendurchmessern, so sind in der Probe scheinbar keine Poren in der Größe 4–50 nm vorhanden. Ein vergleichsweise großer Anteil des Porenvolumens (0,03 cm³/g) wird von Makroporen in der Größe 50 nm bis 4 μm ausgefüllt. Das Maximum der Verteilung liegt bei etwa 150 nm, allerdings nehmen auch Poren mit einem Durchmesser größer 200 nm ein nicht unbeachtliches Volumen ein. Das

Bezeichnung	Porenradius
Makroporen	$> 25 \text{ nm}$
Mesoporen	$1\text{--}25 \text{ nm}$
Mikroporen	$< 1 \text{ nm}$

Tabelle 5.3: Definition der Porengrößen nach [oPC85].

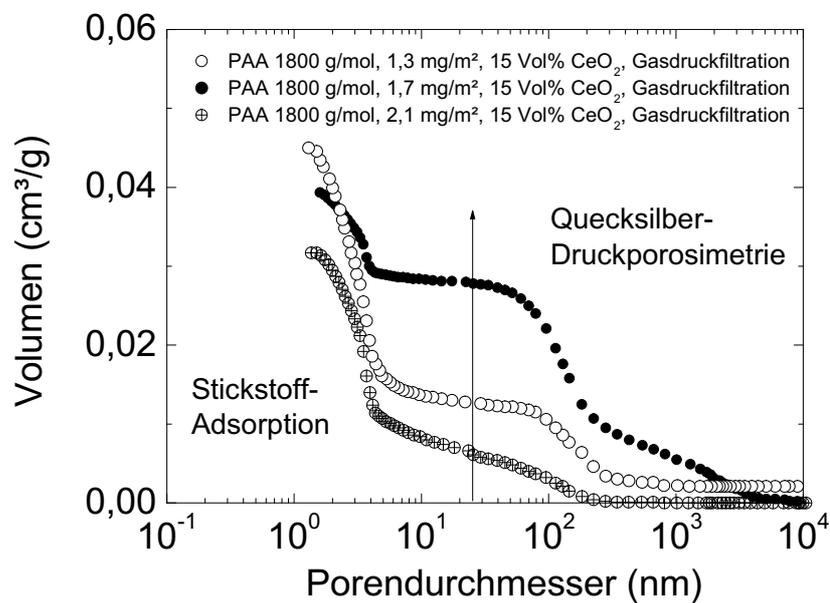


Abbildung 5.8: Porenverteilung in den über Gasdruckfiltration hergestellten Proben, deren PAA-Konzentration variiert wurde.

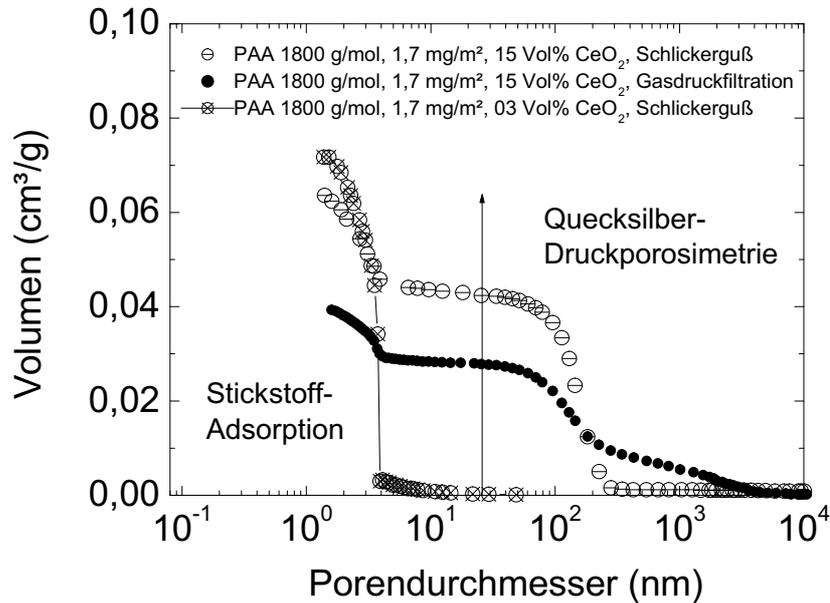


Abbildung 5.9: Porenverteilung in Proben, die eine optimale PAA-Konzentration enthielten, aber durch Schlickerguß oder Gasdruckfiltration hergestellt wurden.

Verhältnis von Mesoporen kleiner 4 nm und Poren größer 4 nm beträgt also bei Proben, die aus gut stabilisierten Schlickern ($1,7 \text{ mg/m}^2$ PAA) hergestellt worden sind, etwa 1 zu 3. Proben, die aus Schlickern mit $1,3 \text{ mg/m}^2$ bzw. $2,1 \text{ mg/m}^2$ PAA entstanden sind, haben dagegen mit $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $0,025 \text{ cm}^3/\text{g}$ ein vergleichsweise großes Mesoporenvolumen. Betrachtet man die Ergebnisse der Messungen an Proben mit $1,3 \text{ mg/m}^2$ PAA weiter, so nehmen Poren mit einer Größe von 4 bis 300 nm etwa ein Volumen von $0,015 \text{ cm}^3/\text{g}$ ein. Das Verhältnis von Mesoporen kleiner 4 nm und Poren größer 4 nm beträgt hier ca. 2 zu 1. Die weitere Betrachtung der Porenverteilung von Proben, die aus Schlickern mit $2,1 \text{ mg/m}^2$ hergestellt wurden, ergibt folgendes: Der größte Porendurchmesser beträgt nur 200 nm. Allerdings gibt es in den Proben nach Abb. 5.8 auch eine breite Porenverteilung zwischen 4 bis 200 nm, welche ein Volumen von ca. $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ausfüllt. Das Verhältnis von Mesoporen kleiner 4 nm und Poren größer 4 nm beträgt hier ebenfalls 2 zu 1.

Abb. 5.9 zeigt nun die Porenverteilung in den Grünkörpern, die sämtlich aus gut stabilisierten Schlickern ($1,7 \text{ mg/m}^2$ PAA) entstanden sind. Verglichen werden hier unterschiedliche Formgebungsverfahren (Schlickerguß und Gasdruckfiltration) und verschiedene CeO_2 -Konzentrationen (15 Vol% und 3 Vol%). Auch hier ist wieder das Porenvolumen als Funktion des Porendurchmessers aufgetragen. Der häufigste Porendurchmesser der Mesoporen ist dabei unabhängig von dem Formgebungsverfahren oder von der Feststoff-

konzentration und liegt bei etwa 3–4 nm. Vergleicht man allerdings das absolute Volumen, so ergeben sich deutliche Unterschiede. Die Probe, die aus einem Schlicker mit dem geringsten Feststoffanteil (3 Vol% CeO_2) mit Hilfe des Schlickergußverfahrens hergestellt wurde, hat mit etwa $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ den vergleichsweise größten Anteil an Mesoporen. Proben, die dagegen aus höher konzentrierten Schlickern durch Gasdruckfiltration und Schlickerguß entstanden sind, haben mit $0,01$ bzw. $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ ein deutlich niedrigeres Mesoporenvolumen. Betrachtet man nun in Abb. 5.9 die Poren mit einem Durchmesser größer 4 nm, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Proben mit 15 Vol% CeO_2 , die durch das Schlickergußverfahren hergestellt worden sind, haben eine sehr schmale Porenverteilung mit einem häufigsten Porendurchmesser bei etwa 150 nm. Das von diesen Poren eingenommene Volumen beträgt $0,042 \text{ cm}^3/\text{g}$, so daß sich ein Verhältnis der Mesoporen kleiner 4 nm zu Poren größer 4 nm von etwa 1 zu 2 ergibt. Über Gasdruckfiltration hergestellte Proben zeigen, wie oben beschrieben, dagegen eine vergleichsweise breitere Porenverteilung mit einem Verhältnis der Mesoporen kleiner 4 nm zu Poren größer 4 nm von etwa 1 zu 3. Schlicker mit einem CeO_2 -Feststoffgehalt von nur 3 Vol% führen zu Grünkörpern, die den Ergebnissen der Quecksilberdruckporosimetrie zufolge keine Poren größer 4 nm haben.

5.6 Sintern

Die über Gasdruckfiltration und Schlickerguß hergestellten Proben wurden in einem Dilatometer bis $T = 1500^\circ\text{C}$ gesintert. Abb. 5.10 zeigt die relative Dichte als Funktion der Temperatur für Proben, die aus Schlickern mit der optimalen PAA-Konzentration ($1,7 \text{ mg}/\text{m}^2$) und weniger PAA ($1,3 \text{ mg}/\text{m}^2$) über Gasdruckfiltration hergestellt wurden. Die Erhöhung der Temperatur bis 1500°C erfolgte mit einer Rampe von $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei beiden Proben beginnt die Verdichtung ab einer Temperatur größer 500°C . Die aus dem optimal stabilisierten Schlicker ($1,7 \text{ mg}/\text{m}^2$) hergestellte Probe zeigte zwischen 500°C und 750°C die höchste Sinterrate ($0,06\%/ \text{min}$) und verdichtete von 69%TD auf 78%TD. Zwischen 750°C und 1500°C stieg die relative Dichte nur noch um 7%TD und die Probe erreichte eine Enddichte von 85%TD. Auch die Probe, die aus einem Schlicker mit wenig PAA ($1,3 \text{ mg}/\text{m}^2$) hergestellt wurde, zeigte im mittleren Temperaturbereich 500 – 950°C mit $0,03\%/ \text{min}$ die höchste Sinterrate. Sie verdichtete in diesem Bereich von 65 auf 77%TD. Eine weitere Temperaturerhöhung führte nur zu einer geringfügigen Erhöhung der relativen Dichte. Die Enddichte bei 1500°C betrug 84%TD. Proben mit einem PAA-Überschuß waren für eine Dilatometermessung nicht geeignet. Beim Trocknungsprozeß verformt sich die Probe aufgrund ihrer geringen Dicke (etwa 1 mm) vollständig, so daß es nicht möglich war ein planparalleles Stück, das für eine genaue Messung benötigt wird, bereit zu stellen.

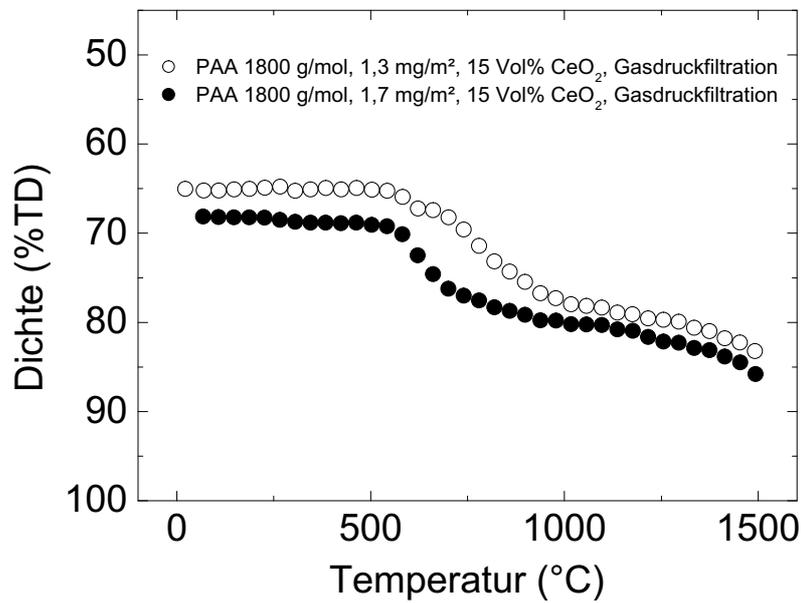


Abbildung 5.10: Relative Dichte als Funktion der Temperatur von Grünkörpern, die durch Gasdruckfiltration aus 15 Vol%igen CeO_2 -Schlickern hergestellt wurden.

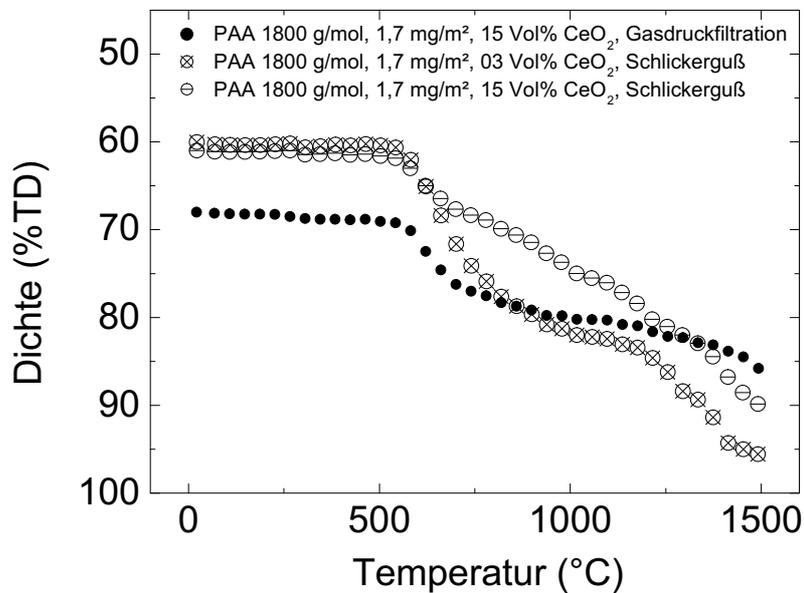


Abbildung 5.11: Relative Dichte als Funktion der Temperatur von Grünkörpern, die aus gut stabilisierten CeO_2 -Schlickern durch Schlickerguß oder Gasdruckfiltration hergestellt wurden.

Die relative Dichte als Funktion der Temperatur von Proben, die aus Schlickern mit der optimalen PAA-Menge hergestellt wurden, aber unterschiedliche Mengen CeO_2 enthielten bzw. aus verschiedenen Formgebungsverfahren resultierten, zeigt Abb. 5.11. Die Ergebnisse der über Gasdruckfiltration hergestellten Probe (schwarze Symbole) wurden schon in Abb. 5.10 gezeigt und dienen in Abb. 5.11 lediglich dem Vergleich. Die schlickergegossene Probe mit 15 Vol% CeO_2 zeigte eine konstante Verdichtungsrate von 0,04%/min über nahezu den gesamten Bereich zwischen 500 und 1500°C. Die Enddichte betrug 90%TD.

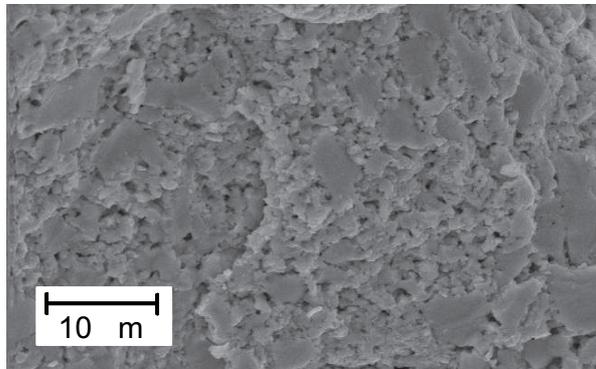
Durch Schlickerguß von Dispersionen mit nur 3 Vol% CeO_2 erhält man Proben, deren Änderung der relativen Dichte mit der Temperatur in zwei Stufen verläuft. Zwischen 500 und 800°C verdichtete die Probe von 62 auf 78%TD mit 0,09%/min. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1200°C konnte eine Erhöhung der Dichte auf nur 84%TD erzielt werden, was einer Sinterrate von 0,03%/min entspricht. Zwischen 1200 bis 1500°C stieg die Sinterrate noch einmal auf 0,07%/min an, was in eine Enddichte von 96%TD resultierte. Mit Schlickern, die aus verdünnten CeO_2 -Dispersionen über Schlickerguß zu Grünkörpern verarbeitet wurden, konnten also die höchsten Enddichten erzielt werden.

5.7 REM-Aufnahmen

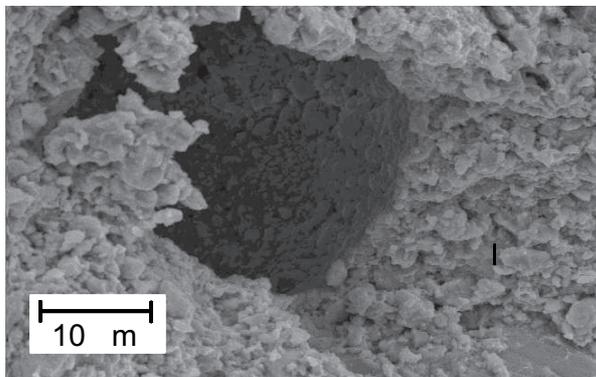
5.7.1 Grünkörper

Im folgenden werden Proben betrachtet, die aus Schlickern mit Zusatz von PAA 1800 g/mol hergestellt wurden. Abb. 5.12 zeigt die Mikrostruktur der über Gasdruckfiltration hergestellten Proben. Die PAA-Konzentration im Schlicker nimmt dabei in der Bildreihenfolge von oben nach unten zu. Die Mikrostruktur von Bruchflächen der ausgebrannten Grünkörper ist dabei für alle PAA-Konzentrationen sehr ähnlich. Allerdings wurden in Proben mit der optimalen PAA-Menge (1,7 mg/m²) große Poren bzw. Kanäle beobachtet, die weit in das Material hineinzuragen scheinen. Der Durchmesser beträgt etwa 20 μm . Die Häufigkeit derartig weiter Kanäle wurde mit etwa 4 / mm² abgeschätzt.

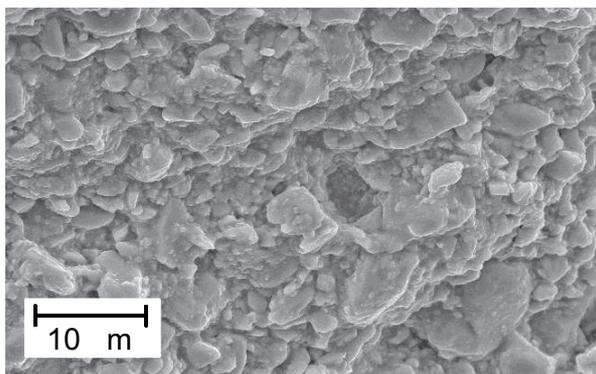
In Abb. 5.13 sind Aufnahmen der über Schlickerguß hergestellten Proben zu sehen. Die verwendeten Schlicker enthielten dabei die optimale Menge PAA (1,7 mg/m²), jedoch unterschiedliche CeO_2 -Konzentrationen. Schlicker mit 15 Vol% CeO_2 resultieren in Proben, deren Mikrostruktur sich nicht signifikant von der Mikrostruktur der gasdruckfiltrierten Proben unterscheidet. Allerdings sind in den über Schlickerguß hergestellten Proben keine Poren mit Durchmesser im μm -Bereich beobachtet worden. Setzt man jedoch Schlicker



PAA 1800 g/mol
1,3 mg/m²
15 Vol% CeO_2

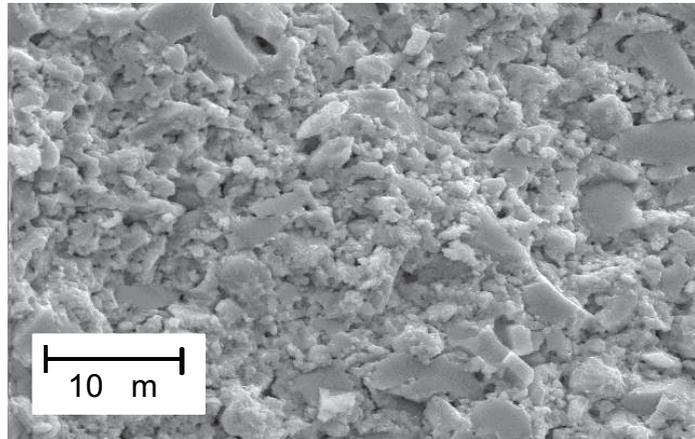


PAA 1800 g/mol
1,7 mg/m²
15 Vol% CeO_2

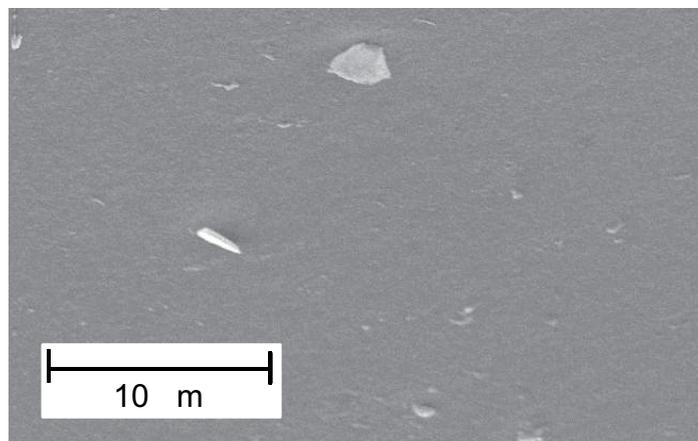


PAA 1800 g/mol
2,1 mg/m²
15 Vol% CeO_2

Abbildung 5.12: Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops von Proben, die über Gasdruckfiltration hergestellt wurden. Die Schlicker enthielten PAA 1800 g/mol in verschiedenen Konzentrationen.



PAA 1800 g/mol, 1,7 mg/m²
15 Vol% CeO_2



PAA 1800 g/mol, 1,7 mg/m²
3 Vol% CeO_2

Abbildung 5.13: Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops von Proben, die über Schlicker-
guß hergestellt wurden. Die Schlicker enthielten die optimale Menge PAA 1800 g/mol und
verschiedene CeO_2 -Konzentrationen.

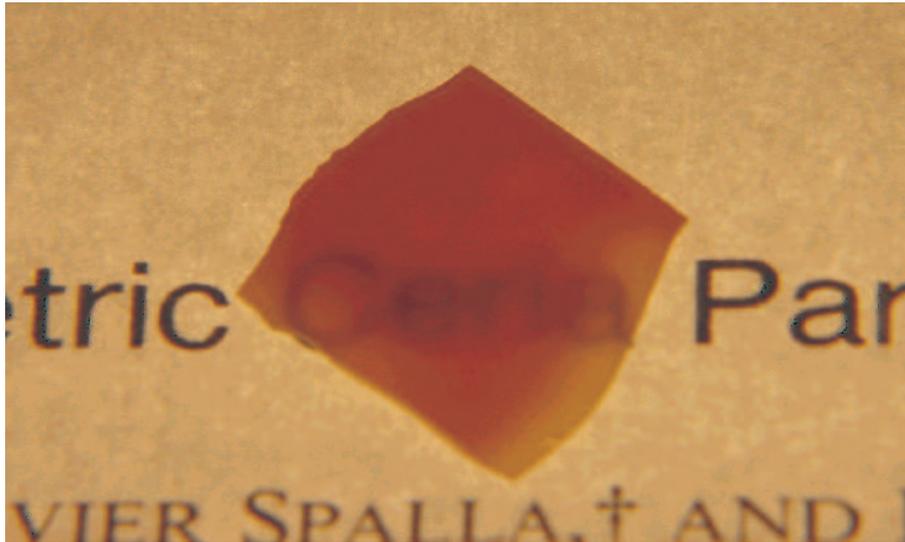


Abbildung 5.14: Photo einer transparenten CeO_2 -Probe, die über Schlickerguß aus einem 3 Vol%igen Schlicker hergestellt wurde.

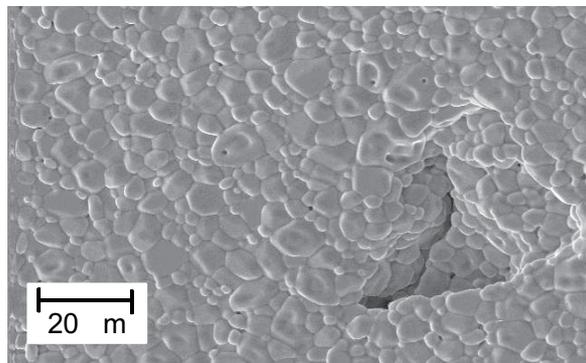
mit einer sehr niedrigen CeO_2 -Feststoffkonzentration beim Schlickerguß ein (3 Vol%), erhält man eine äußerst feine Mikrostruktur, die sich auffällig von den anderen Proben unterscheidet. Diesen Unterschied sieht man allerdings schon deutlich mit dem Auge. Abb. 5.14 zeigt das Photo der Probe, deren Mikrostruktur in Abb. 5.13 (unteres Bild) zu sehen war. Dieses Material ist nahezu transparent und von tiefgelber Farbe. Alle anderen Proben sind nicht transparent, haben eine kreideartige Konsistenz und unterscheiden sich somit im Aussehen nicht von keramischen Proben, die aus Pulvern mit Partikelgröße im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich hergestellt wurden.

PAA-Molekulargewicht (g/mol)	CeO_2 -Gehalt (Vol%)	PAA-Konzentration (mg/m ²)	Relative Dichte (%TD)	Korngröße (μm)
<i>Gasdruckfilt.</i>				
1800	15	1,7	85	$7,7 \pm 5,5$
<i>Schlickerguß</i>				
1800	15	1,7	90	$5,1 \pm 1,6$
1800	03	1,7	98	$6,9 \pm 1,7$

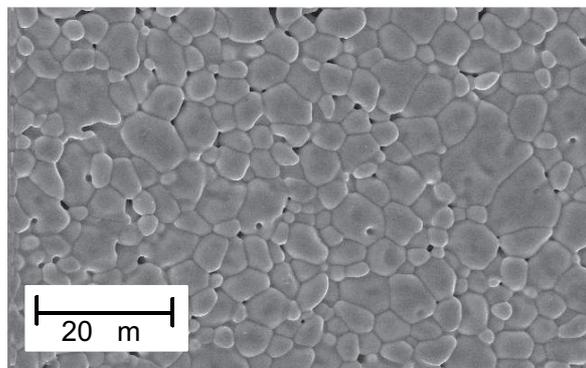
Tabelle 5.4: Korngrößen von gesinterten Proben, die aus Schlickern mit der optimalen Menge PAA 1800 g/mol hergestellt wurden.

5.7.2 Gesinterte Proben

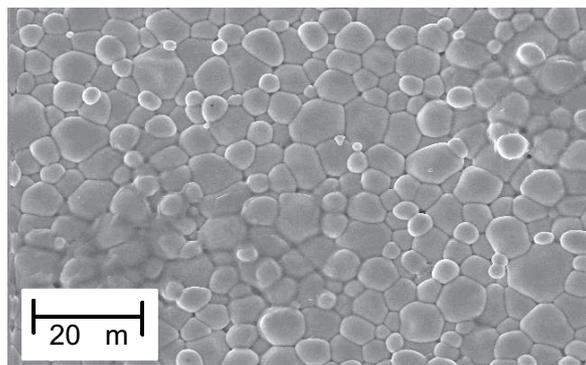
Im folgenden werden alle Proben betrachtet, die aus Schlickern mit der optimalen Menge PAA 1800 g/mol (1,7 mg/m²) hergestellt wurden. Nach dem Sintern bis 1500°C wurden die Oberflächen poliert und thermisch geätzt, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.15 zu sehen. Die Korngrößen wurden mit dem Softwareprogramm "Lince" abgeschätzt und sind in Tab. 5.4 zusammengefaßt. Alle Proben zeigen ein homogenes Gefüge. Die über Gasdruckfiltration hergestellte Probe weist stellenweise große Löcher auf und kleinere Poren, die zum Teil in den Körnern eingeschlossen sind. Die über Schlickerguß von 15 Vol%igen CeO_2 -Schlickern erhaltene Probe besitzt viele kleine Poren, die regelmäßig verteilt sind. Das letzte Bild in Abb. 5.15 zeigt das gleichmäßigste Gefüge, in dem kaum noch Poren zu erkennen sind. Die durchschnittlichen Korngrößen sind recht ähnlich für die drei Proben (5–8 μm). Allerdings muß beachtet werden, daß diese bei verschiedenen Dichten ermittelt wurden.



PAA 1800 g/mol
1,7 mg/m² PAA
15 Vol% CeO_2
Gasdruckfiltration



PAA 1800 g/mol
1,7 mg/m² PAA
15 Vol% CeO_2
Schlickerguß



PAA 1800 g/mol
1,7 mg/m² PAA
03 Vol% CeO_2
Schlickerguß

Abbildung 5.15: Oberflächen von Proben, die über Gasdruckfiltration oder Schlickerguß hergestellt wurden. Alle Schlicker enthielten die optimale Menge PAA 1800 g/mol, aber zum Teil unterschiedliche CeO_2 -Konzentrationen.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 SiO₂

6.1.1 Zeta-Potential

Abb. 4.1 zeigt deutlich, daß das maximale Zeta-Potential für Dispersionen, die 20 nm-Partikel enthalten, erheblich niedriger ist als für solche mit einer SiO₂-Partikelgröße von 50 bzw. 100 nm. Um zu überprüfen, ob der Unterschied in den Zeta-Potentialwerten der 20 und 100 nm SiO₂-Dispersionen aus unterschiedlichen Dichten der aktiven Oberflächengruppen auf den Partikeln resultiert, wurde ein Titrationsexperiment durchgeführt. Die Dichte der aktiven Oberflächengruppen (die protoniert werden konnten), beträgt 2,4 /nm² für 100 nm SiO₂-Partikel und 1,0 /nm² für Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm. Eine Studie von Kamiya et. al [KMTM00] läßt vermuten, daß dieser Unterschied durch die Teilchengröße hervorgerufen wird. Entsprechend Kamiya führt die erhöhte Oberflächenkrümmung der kleinen SiO₂-Partikel zu einem größeren Abstand zwischen benachbarten Silanolgruppen. Die isolierten Silanolgruppen haben eine niedrigere Hydrationskraft, so daß die Wechselwirkung mit Wasser folglich schwächer ist, was den Unterschied bezüglich der aktiven Oberflächengruppen und die in dieser Arbeit beobachtete schwächere Polymeradsorption auf den 20 nm-Partikeln erklären kann.

Aufgrund der starken Adsorption des positiv geladenen Polyethylenimins auf der negativen SiO₂-Partikeloberfläche [BPC97] wurde das Zeta-Potential der SiO₂-Dispersionen bei Zugabe von PEI positiv (Abb. 4.2). Bei pH-Werten größer 7 werden die Iminogruppen des Polymers PEI allmählich deprotoniert und das Polymer verliert somit an Ladung. Bei pH-Werten kleiner 6 dagegen nimmt die auf der Partikeloberfläche adsorbierte PEI-Menge ab, da sich auch die negative Oberflächenladung auf den SiO₂-Partikeln verringert. Das maximale Zeta-Potential wurde also bei etwa pH 6 erreicht.

Der pH-Wert bei dem das maximale Zeta-Potential beobachtet wird, variiert nur wenig für die unterschiedlichen Molekulargewichte. Für das Molekulargewicht 600 g/mol wird das maximale Zeta-Potential bei pH 7 erreicht, während Dispersionen mit PEI 70000 g/mol das maximale Zeta-Potential schon bei etwa pH 6 erreichen. Es ist bekannt, daß Polymere mit hohem Molekulargewicht stärker als die mit niedrigem Molekulargewicht [JLHK98] adsorbieren. Das bedeutet, daß PEI 70000 g/mol noch bei vergleichsweise niedrigen pH-Werten gut adsorbiert, was die Verschiebung der maximalen Zeta-Potentiale zu niedrigeren pH-Werten hin erklären kann.

6.1.2 Rheologische Eigenschaften

6.1.2.1 Viskosität in Abhängigkeit der PEI-Konzentration

Die rheologischen Eigenschaften der mit PEI stabilisierten Schlicker, werden vor allem durch die Struktur des Polymers in der Lösung und seiner Konformation auf der Partikeloberfläche bestimmt. In der Regel ist PEI ein hochverzweigtes Polymer. Das in dieser Arbeit verwendete PEI hatte ein Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Aminogruppen von 1 zu 1 zu 2. Die hohe Zahl der primären Aminogruppen deutet an, daß Abzweigungen sehr häufig sind. Die Tatsache, daß die Zahl der tertiären Aminogruppen größer ist als die Zahl der primären Aminogruppen zeigt, daß es Überkreuzverbindungen und/oder Ringformationen gibt. Derartige Konformationen sind, verglichen mit den meist unverzweigten Polyelektrolyten wie Polyacrylsäure [vdBvTP73], weniger flexibel und dichter gepackt. Das Polymer PEI hat eine nahezu kugelförmige Form, die nur wenig durch pH-Wert und Salzkonzentration beeinflusst wird: bei niedriger Ionenstärke und hoher Polymerladung weitet sich der Durchmesser etwas [LS76]. Daten zu Durchmessern des Polymers PEI nach Lindquist und Stratton [LS76] sind in Tab. 6.1 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, daß der durchschnittliche Abstand zwischen den 20 nm-Partikeln in einem 25 Vol%igen Schlicker kleiner ist als der Durchmesser eines PEI-Moleküls mit Molekulargewicht ≥ 10000 g/mol. Wie später noch genauer diskutiert wird, hat dieser Tatbestand wichtige Konsequenzen für das rheologische Verhalten dieser Systeme.

Die PEI-Konzentration, bei der ein Minimum in der Viskosität erzielt wird, betrug etwa $0,5 \text{ mg/m}^2$ der SiO_2 -Oberfläche für 20 nm-Partikel und ungefähr $1,0 \text{ mg/m}^2$ für 100 nm-Partikel mit geringen Abweichungen bei den unterschiedlichen PEI-Molekulargewichten (Abb. 6.1). Von allen in dieser Arbeit untersuchten Molekulargewichten war bei einem Molekulargewicht von 10000 g/mol die höchste Menge Polymer erforderlich, um eine minimale Viskosität zu erreichen. Bei Schlickern mit 20 nm-Partikeln war dabei für alle Molekulargewichte die erforderliche Menge an Polymer, um einen minimalen Viskositätswert

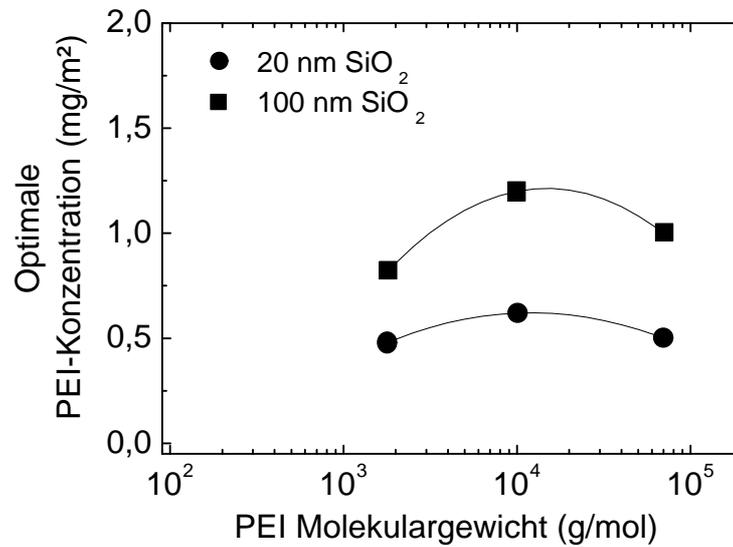


Abbildung 6.1: PEI-Konzentration, bei der ein Minimum in der Viskosität erreicht wird als Funktion des Molekulargewichtes für die SiO₂-Partikelgrößen 20 und 100 nm.

zu erreichen, geringer. Freie PEI-Moleküle haben in Lösung ein niedriges Längenverhältnis, nehmen aber eine flache Konformation auf einer negativ geladenen Partikeloberfläche ein [LS76, RP97, ASH96]. Den benötigten PEI-Mengen nach zu urteilen, scheinen die Polymermoleküle auf einer Oberfläche von 20 nm-Partikeln eine flachere Konformation einzunehmen als auf der Oberfläche von 100 nm-Partikeln. Trotz der vergleichsweise geringeren adsorbierten PEI-Menge pro Flächeneinheit war die benötigte Menge an Polymer, um niedrige Viskositäten zu erzielen, in Gewichtsprozent vom SiO₂-Pulver ausgedrückt für 20 nm-Partikel mit 7–8 Gew% sehr viel höher als für 100 nm-Partikel (2–3 Gew%).

Verglichen mit 100 nm SiO₂-Schlickern reagierte die Viskosität von SiO₂-Schlickern mit 20 nm-Partikeln sehr viel empfindlicher auf Änderungen in der PEI-Konzentration. Der Bereich optimaler PEI-Konzentration, resultierend in niedrigen Viskositätswerten, war für 100 nm-Partikel sehr viel breiter als für 20 nm-Partikel (vergleiche Abb. 4.4 und 4.5). Bei einem konstanten SiO₂-Feststoffgehalt von 25 Vol% betrug der durchschnittliche Abstand zwischen den 20 nm-Partikeln ungefähr 7 nm, für die 100 nm-Partikel dagegen etwa 36 nm. Das Verringern des durchschnittlichen Partikelabstandes erhöht die Wahrscheinlichkeit der Partikel-Partikel-Wechselwirkung [Tad96]. Werden nur geringe Mengen des Polymers PEI zu einem Schlicker hinzugefügt, so wird die Oberfläche nur teilweise von PEI bedeckt, was zur Bildung von Polymerbrücken führen kann, wenn ein PEI-Molekül, das bereits auf einer Partikeloberfläche adsorbiert hat, zusätzlich auf der

PEI-Molekulargewicht (g/mol)	kleinster PEI-Molekül Durchmesser (nm) [LS76]	geschätzter Durchmesser bei pH 6 (nm) [LS76]	Verhältnis Moleküldurchmesser zu Partikelabstand (20 nm SiO ₂)	Verhältnis Moleküldurchmesser zu Partikelabstand (100 nm SiO ₂)
600	1,35	2,2	0,31	0,06
1800	2,2	3,6	0,5	0,1
10000	5,3	8,6	1,19	0,24
70000	13,8	22,4	3,11	0,62

Tabelle 6.1: Moleküldurchmesser und charakteristische Größenverhältnisse für Schlicker mit 25 Vol% SiO₂, die PEI enthalten.

freien Oberflächen eines benachbarten Partikels adsorbiert. Diese sogenannte Flockung durch Brückenbildung führt zu einer erhöhten Viskosität des Schlickers [Pug94]. Der Mechanismus ist umso wirkungsvoller, je häufiger die interpartikulären Wechselwirkungen sind, was bei Schlickern mit 20 nm-Partikeln der Fall ist [Hun81].

Die Viskositätszunahme bei hoher Polymerkonzentration kann durch das Vorhandensein freier Polymere in der Lösung erklärt werden: Wenn die Abstände zwischen den Partikeln klein genug sind, um freies Polymer auszuschließen, gibt es einen Gradienten in der Polymerkonzentration zwischen dem Partikelzwischenraum und dem Rest der Lösung. Dieser Gradient verursacht einen osmotischen Druck, der das Ausströmen des Lösungsmittels aus dem Partikelzwischenraum bewirkt bis sich schließlich die Partikel berühren. Diese sogenannte Flockung durch Verarmung (engl. ‘depletion flocculation’) verursacht eine Viskositätszunahme [CIA88a] und wird wirksam, wenn die Partikelabstände so groß wie der Polymerdurchmessers oder kleiner sind [RP97]. Dieser Fall tritt ein, wenn 20 nm-Partikel mit PEI 10000 g/mol oder 70000 g/mol stabilisiert wurden (vergleiche Tab. 6.1). In der Tat waren diese beiden Polymer/ Partikelkombinationen die einzigen, bei denen eine drastische Zunahme der Viskosität bei Überschuß an PEI beobachtet wurde.

Abb. 6.2 zeigt die relative Viskosität (normiert auf die niedrigste Viskosität) eines 20 nm-Schlickers, dessen Konzentration so gewählt wurde, daß in diesem Schlicker die Abstände zwischen den Partikeln den Abständen in einem 100 nm-Schlicker entsprachen (36 nm). Offensichtlich führt ein Überfluß an Polymer nur zu einer geringen Zunahme in der Viskosität des Schlickers, da der Partikelabstand in diesem Fall nicht klein genug war. Flockung durch Brückenbildung ist sehr viel weniger effektiv. Hier wurde eine Viskositätszunahme nur beobachtet, wenn die PEI-Konzentration wesentlich unterhalb der optimalen Konzentration lag und das Zeta-Potential einen vergleichsweise niedrigen Wert zeigte.

Da sowohl Flockung durch Brückenbildung als auch Flockung durch Verarmung bei klei-

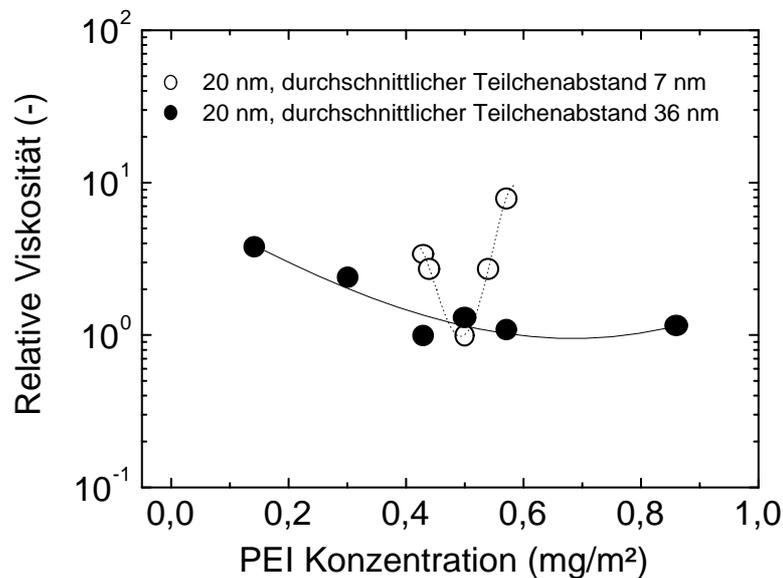


Abbildung 6.2: Relative Viskosität von SiO₂-Schlickern mit 20 nm-Partikeln und unterschiedlichem Feststoffgehalt als Funktion der PEI-Konzentration ($M_w = 70000$ g/mol). Die minimale Viskosität bei jeder Meßreihe dient als Referenz (=1).

nen Partikelabständen wirkungsvoller sind, ist es bei sterischer Stabilisierung von nanopartikulären Schlickern unbedingt notwendig, freies Polymer in Lösung und freie, aktive Oberflächengruppen auf den Partikeln zu vermeiden. Diese Bedingungen können nur erfüllt werden, wenn das Polymer stark auf der Partikeloberfläche adsorbiert und genau die optimale Polymerkonzentration dem Schlicker hinzugefügt wird.

Flockung durch Brückenbildung und Verarmung hängen nicht nur von den Partikelabständen ab, sondern auch von der Größe des Polymermoleküls [CIA88a]. Ein größeres Polymermolekül kann leichter den Abstand zwischen zwei Partikeln überbrücken. Bei höheren Feststoffkonzentrationen kann ein größeres Polymermolekül leichter aus dem Partikelzwischenraum verdrängt werden. Demnach sollte ein Polymer mit vergleichsweise kleinem Molekulargewicht vorteilhafter sein. Allerdings sollte man beachten, daß der Effekt der sterischen Stabilisierung für kleinere Moleküle schwächer wird. Außerdem zeigen kleinere Polymermoleküle in der Regel eine schwächere Adsorption auf Partikeloberflächen [Hun81].

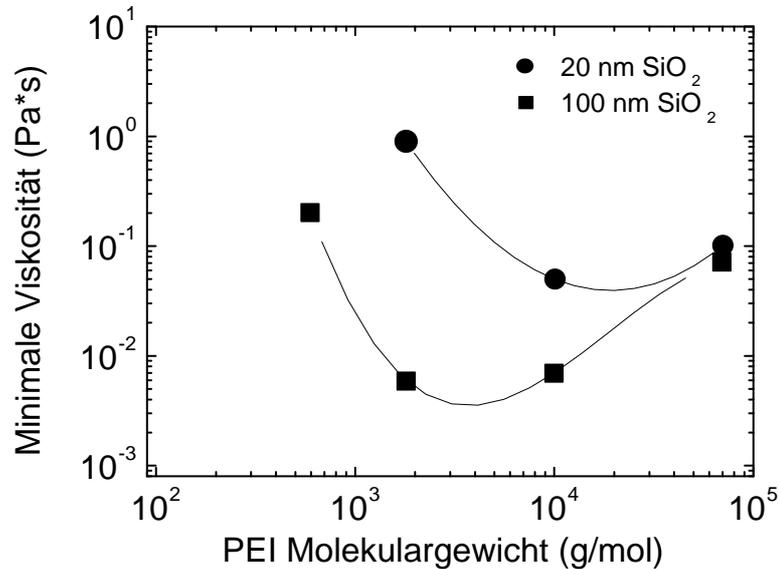


Abbildung 6.3: Minimale Viskosität, die bei einem bestimmten Molekulargewicht erzielt werden kann, als Funktion des Molekulargewichtes.

Welches Molekulargewicht ist nun am besten geeignet, um nanopartikuläre Schlicker mit niedriger Viskosität herzustellen? Abb. 6.3 zeigt die erreichbare minimale Viskosität für alle eingesetzten PEI-Molekulargewichte. Für 100 nm-Partikel führten die Molekulargewichte 1800 und 10000 g/mol zu den niedrigsten Viskositäten, während für 20 nm-Partikel höhere Molekulargewichte (10000 und 70000 g/mol) geeigneter scheinen. Für jedes Molekulargewicht war die Viskosität der 20 nm-Schlicker höher als für 100 nm-Schlicker. Dieser Einfluß der Teilchengröße kann durch Effekte wie der erhöhten Brownschen Bewegung und des zunehmenden Einflusses des elektroviskosen Effektes [YS88] erklärt werden. Schlicker mit niedriger Viskosität, die 20 oder 100 nm-Partikel enthalten, zeigten selbst bei einer SiO₂-Konzentration von 25 Vol% meist Newtonsches Fließverhalten (Abb. 4.7 und 4.8). Das bedeutet, daß die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen noch repulsiv waren und Flockung nicht auftrat. Für Schlicker mit 100 nm-Partikeln waren die Viskositätswerte eng mit den Werten für das Zeta-Potential korreliert (Abb. 4.3 und 6.3): Hohes Zeta-Potential führt zu niedriger Viskosität. Somit scheint es, daß bei Schlickern mit 100 nm-Partikeln die Stabilisierung der Partikel durch elektrostatische Abstoßung erzielt wird. Offensichtlich nähern sich die Partikel nicht genügend, da die elektrostatische Abstoßung die Partikel weit genug auseinander hält. Aufgrund der flachen Konformation der PEI-Moleküle auf der SiO₂-Oberfläche müssen sich die Partikel sehr nahe sein, damit sterische Effekte einen Einfluß haben können. Für die Partikelgröße 20 nm führte das

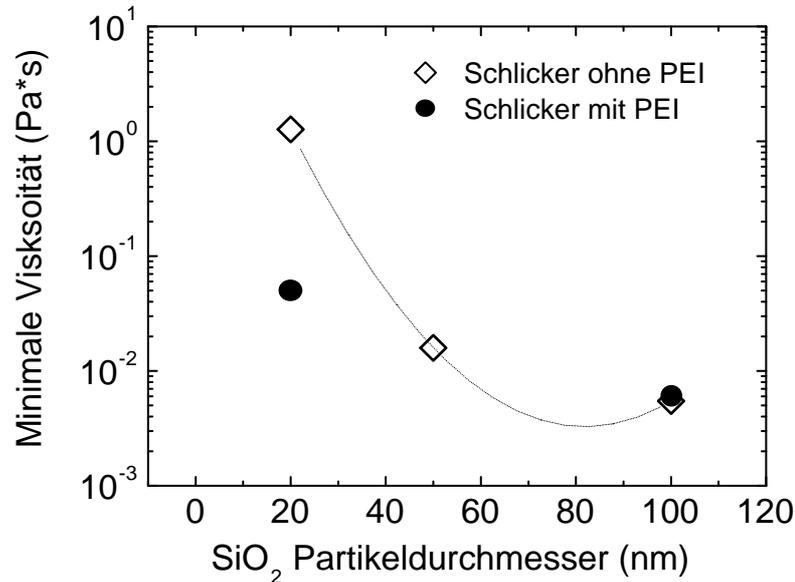


Abbildung 6.4: Minimale Viskosität (bei einer Scherrate von 150 1/s), für SiO₂-Schlicker mit optimaler elektrosterischer und elektrostatischer Stabilisierung als Funktion des Partikeldurchmessers.

PEI-Molekulargewicht von 1800 g/mol auch zu dem höchsten Zeta-Potential (Abb. 4.3), aber offensichtlich nicht zur niedrigsten Viskosität (Abb. 6.3). Es ist anzunehmen, daß sterische Effekte bei 20 nm Partikelgröße dominieren und Polymere mit einem höheren Molekulargewicht (10000 und 70000 g/mol) zu schwach repulsiver Wechselwirkung und nahezu Newtonschem Fließverhalten führen können (Abb. 4.7). Diese Annahme wird auch durch Abb. 6.4 unterstützt, die die Viskosität als Funktion der Teilchengröße zeigt.

Obwohl die absoluten Werte für das Zeta-Potential der Schlicker mit und ohne Polymer sehr ähnlich waren, zeigten 20 nm-Schlicker mit PEI eine niedrigere Viskosität als solche ohne PEI, was ebenfalls auf die sterische Wirkung des Polymers schließen läßt. Es gab nahezu keinen Unterschied in der Viskosität bei 100 nm SiO₂, wo der elektrostatische Effekt dominierte. Für 20 nm-Schlicker führte die Zugabe der optimalen PEI-Menge mit geeignetem Molekulargewicht zu einer Kombination aus sterischer und elektrostatischer Abstoßung und damit zu einem Viskositätswert, der ungefähr eine Größenordnung niedriger war als ein elektrostatisch stabilisierter Schlicker mit pH 9 und somit hoher negativer Oberflächenladung. Das zeigt, daß unter optimalen Bedingungen (geeignetes Polymer in optimaler Menge und optimalem Molekulargewicht) die Herstellung von gut stabilisierten nanopartikulären Schlickern möglich ist. Dabei können durch elektrosterische Stabilisierung bessere Resultate als durch eine rein elektrostatische Stabilisierung erzielt werden.

6.1.2.2 Viskosität in Abhängigkeit der SiO₂-Konzentration

Wie erwartet steigt die Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt für alle Molekulargewichte und SiO₂-Partikelgrößen an (Abb. 4.9 und 4.10). Allerdings bewirken die verschiedenen Molekulargewichte ein unterschiedlich ausgeprägtes Anstiegsverhalten der Viskosität. Während Schlicker mit PEI 1800, 10000 und 70000 g/mol ein progressives Anstiegsverhalten der Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt haben, steigen Schlicker mit PEI 600 g/mol degressiv an. Mit PEI 600 g/mol stabilisierte Schlicker zeigen die niedrigsten Zeta-Potentiale und sind schwach geflockt. Daher können sich schon bei vergleichsweise geringen Feststoffgehalten von ca. 15 Vol% dreidimensionale Partikelnetzwerke ausbilden, die den rapiden Viskositätsanstieg hervorrufen. Eine weitere Zugabe von Feststoff wirkt sich deshalb nur noch schwach auf die Viskosität aus. Die Schlicker mit den anderen Polymeren sind nicht geflockt und zeigen einen Anstieg, der dem Verlauf der von Dougherty und Krieger für disperse Systeme entwickelten Gleichung entspricht (Gl. 2.14). Während die Viskositätsunterschiede für unterschiedliche Polymere bei niedrigen Feststoffgehalten nur gering sind, wird bei hohem Feststoffgehalt (kleiner Partikelabstand) PEI mit Molekulargewicht 10000 g/mol zunehmend vorteilhafter. Dies ist möglicherweise auf Konformationsunterschiede zwischen den Polymeren zurückzuführen, die zu einer unterschiedlich starken Partikel-Partikel-Wechselwirkung führen können. Das Polymer mit Molekulargewicht 10000 g/mol scheint eine für kleine Partikelabstände besonders vorteilhafte Konformation einnehmen zu können.

Dies wird auch durch Abb. 4.10 (gleiche Meßserie mit einer Partikelgröße von 20 nm) bestätigt. Auch für die hier vorliegenden besonders geringen Partikelabstände ist das Molekulargewicht 10000 g/mol am geeignetsten. Für PEI 600 g/mol liegen keine Werte vor, da die erreichten Viskositäten die Meßbereiche des Zylindermeßsystems weit überschreiten. Hier zeigt sich bereits für PEI 1800 g/mol ein degressives Anstiegsverhalten mit einem rapiden Anstieg der Viskosität zwischen 11 Vol% und 15 Vol% SiO₂ um zwei Größenordnungen. Auch hier werden vermutlich bei vergleichsweise niedrigem Feststoffgehalt aufgrund einer schwach anziehenden Wechselwirkung dreidimensionale Partikelnetzwerke ausgebildet, die Ursache des raschen Viskositätsanstiegs sind. Diese Vermutung wird gestützt durch einen Vergleich von Abb. 4.4 mit Abb. 4.9 und von Abb. 4.5 mit Abb. 4.10. Hierbei zeigt sich, daß die Molekulargewichte, die nur zu einer geringen Abhängigkeit der Viskosität von der Polymerkonzentration und zusätzlich zu vergleichsweise hohen Viskositäten führen (schwach geflockte Systeme), einen degressiven Anstieg der Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt hervorrufen. PEI 10000 und 70000 g/mol zeigen dagegen einen progressiven Anstieg der Viskosität mit dem Feststoffgehalt wie von der Dougherty-Krieger-Gleichung (2.14) vorher gesagt (Abb. 4.10).

Für alle Molekulargewichte nimmt der Fließexponent n (Gl. 2.11) mit steigendem Feststoffgehalt ab (Abb. 4.11), was auf ein pseudoplastisches Fließverhalten bei hohen SiO_2 -Anteilen hindeutet. Ein Vergleich von Abb. 4.9 und Abb. 4.11 zeigt, daß Schlicker mit niedriger Viskosität (bis 0,05 Pa·s) mit einem hohen n (1–0,8) und deshalb mit Newtonschem Fließverhalten korreliert sind. Zusätzlich ist die Stärke des Anstiegs der Viskosität mit der Stärke des Abfalls des Exponenten n konform. 100 nm-Schlicker, die mit PEI 600 stabilisiert sind, zeigen einen sprunghaften Anstieg der Viskosität bei steigendem Feststoffgehalt (Abb. 4.9). Gleichzeitig signalisiert der starke Abfall von n (Abb. 4.11) ein stark pseudoplastisches Fließverhalten, was auf ein sich ausbildende Partikelnetzwerk hinweist. Abb. 4.12 zeigt die Analyse des Fließverhaltens von 20 nm-Schlickern in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes. Auch hier zeigt sich die oben beschriebene Korrelation zwischen Viskosität und dem Exponenten n .

Eine in der Literatur häufig verwendete Relation, die den Anstieg der Viskosität mit der Feststoffkonzentration beschreibt, ist die bereits erwähnte Dougherty–Krieger–Gleichung (Gl. 2.14). Streng genommen gilt die Dougherty–Krieger–Gleichung allerdings nur für Harte–Kugel–Systeme, d. h. für Systeme, deren Fließverhalten nur von hydrodynamischen Kräften und der Brownschen Bewegung bestimmt wird. Der effektive Radius a_{eff} der Partikel im Harte–Kugel–System ist annähernd gleich dem tatsächlichen Radius a . Die Ausdehnung einer aufgetragenen Polymerschicht δ oder einer elektrischen Doppelschicht κ^{-1} ist also im Vergleich zum Partikelradius gering ($a/\delta \rightarrow \infty$, bzw. $\kappa a \rightarrow \infty$).

Eine Erhöhung des Feststoffanteils im Schlicker führt zu einer Verringerung des Partikelabstandes. Nähern sich die Partikel auf einen Abstand an, der kleiner ist als ein Partikeldurchmesser, wird die Energie der Partikel–Partikel–Wechselwirkung unendlich groß und stark abstoßende Kräfte setzen ein. Die Viskosität eines “Harte–Kugel–Systems“ wird demnach bei einem kritischen Feststoffanteil sprunghaft ansteigen. “Harte–Kugel–Systeme“ treten in der Praxis selten auf. Häufig sind die Partikel mit ausgedehnten Polymerschichtdicken oder ausgedehnten elektrischen Doppelschichten umgeben. Solche Systeme werden zu den “Weiche–Kugel–Systemen“ gezählt ($a/\delta \rightarrow 1$, bzw. $\kappa a \rightarrow 1$).

Abb. 6.5 zeigt die Diskrepanz zwischen den von Dougherty–Krieger vorher gesagten Werten für die relative Viskosität in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration und den experimentell ermittelten Daten (aus Abb. 4.9, 4.10). Aufgetragen in Abb. 6.5 sind Daten von Messungen an 20 nm- und 100 nm-Schlickern, die mit PEI 10000 g/mol stabilisiert wurden. Bei Feststoffgehalten größer 0,2 weichen die gemessenen Werte stark von den von Dougherty und Krieger vorhergesagten Werten ab. Die Diskrepanz ist größer für kleinere Partikel. Da die Partikel im Schlicker mit einer Polymerschicht umgeben sind, ist der effektive Feststoffanteil Φ_{eff} wesentlich größer als der in Abb. 6.5 aufgetragene Feststoffanteil Φ .

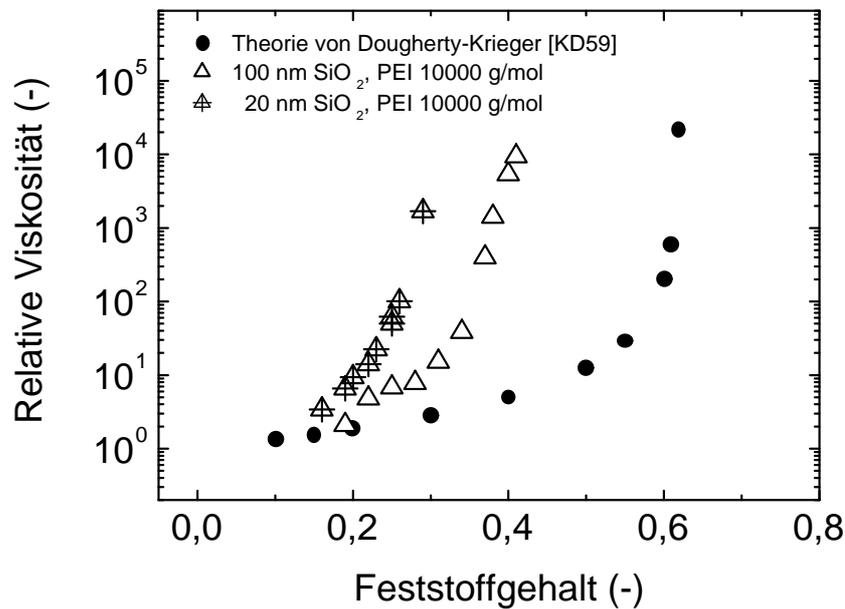


Abbildung 6.5: Relative Viskosität als Funktion der Feststoffkonzentration nach der Dougherty–Krieger–Gleichung im Vergleich zu Daten, die an elektrosterisch stabilisierten 20 nm– und 100 nm–Schlickern experimentell ermittelt wurden.

Prestidge und Thadros [PT88] nutzten diese Diskrepanz um die Dicke der adsorbierten Polymerschicht zu bestimmen. Sie untersuchten das System Polystyren–Latex / Polyethylenoxid (PEO). Die Latex–Partikel hatten einen Durchmesser von 350 nm, das Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von 2000 g/mol. Dabei wird angenommen, daß die gemessenen Viskositätswerte an die Dougherty–Krieger–Gleichung (Gl. 2.14) angepaßt werden können. Da die Partikel mit einer Polymerschicht umgeben sind, muß in Gl. 2.14 der Feststoffanteil Φ durch den effektiven Feststoffanteil Φ_{eff} ersetzt werden (Gl. 6.1).

$$\frac{\eta_S}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Phi_{\text{max}}}\right)^{-K_H \cdot \Phi_{\text{max}}} \quad (6.1)$$

- η_S = Viskosität des Schlickers
- η_L = Viskosität der reinen Flüssigkeit
- Φ_{eff} = effektiver Feststoffanteil
- Φ_{max} = maximaler Feststoffanteil
- K_H = Geometriefaktor (=2,5 für sphärische Partikel)

Prestidge und Thadros [PT88] nahmen für $\Phi_{\text{eff}} = 0,7$ an und berechneten für jeden Viskositätswert den effektiven Feststoffanteil Φ_{eff} nach der Dougherty–Krieger–Gleichung (Gl. 6.1). Mit den nun bekannten Größen Φ_{eff} , Φ und a läßt sich nach Gl. 6.2 die Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht ermitteln.

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi \left(1 + \frac{\delta}{a} \right)^3 \quad (6.2)$$

Φ_{eff}	=	effektiver Feststoffanteil
Φ	=	Feststoffanteil
δ	=	Dicke der adsorbierten Polymerschicht
a	=	Partikelradius

Die dabei ermittelten Polymerschichtdicken δ sind dabei nicht konstant, sondern variieren mit der Feststoffkonzentration und dem davon abhängigen Partikelabstand. Ein Anstieg des Feststoffgehaltes Φ von 0,33 auf 0,57 bewirkt eine Kompression der Polymerschichtdicke δ von 20,5 auf 9,2 nm. Steigt der Feststoffanteil auf über 0,5, kommt es zu einer Durchdringung und Kompression der adsorbierten Polymerschicht. Die Eigenschaften des untersuchten Schlickersystems nähern sich mit zunehmendem Feststoffgehalt dem eines elastischen Körpers. Ein rein elastisches Verhalten wurde von Prestidge und Thadros für einen Feststoffgehalt größer 0,5 gemessen. Dazu führten sie dynamische Rheologieversuche mit sinusförmigem Dehnungsverlauf bei verschiedenen Frequenzen durch und bestimmten somit die Phasenverschiebung durch Vergleich von Dehnungs- und Lastverlauf. Rein elastisches Verhalten liegt für Phasenverschiebung null vor.

Abb. 6.6 zeigt als Funktion des Feststoffgehaltes die Polymerschichtdicken δ , die sich ergeben, wenn man das von Prestidge und Thadros [PT88] benutzte Verfahren zur Bestimmung von δ auf die in dieser Arbeit gewonnenen Daten (Abb. 4.9 und 4.10) anwendet. Es wurde $K_H = 2,5$ angenommen, da die verwendeten SiO_2 -Partikel eine sphärische Form haben. Φ_{max} ist der Feststoffgehalt im Schlicker, bei dem der Partikelfluß blockiert ist. Im allgemeinen liegt dieser Wert zwischen 0,5 und 0,7. Der Wert für Φ_{max} ist klein, wenn es sich um eine sehr enge Partikelgrößenverteilung (monomodal) handelt, bimodale Verteilungen sind durch sehr große Φ_{max} -Werte gekennzeichnet. Für das hier untersuchte System ist Φ_{max} nicht bekannt. Da die SiO_2 -Partikelgrößenverteilung weder eine monomodale noch eine bimodale Verteilung ist (Tab. 4.1), wurde für die Auswertung ein mittlerer Wert von $\Phi_{\text{max}} = 0,6$ angenommen.

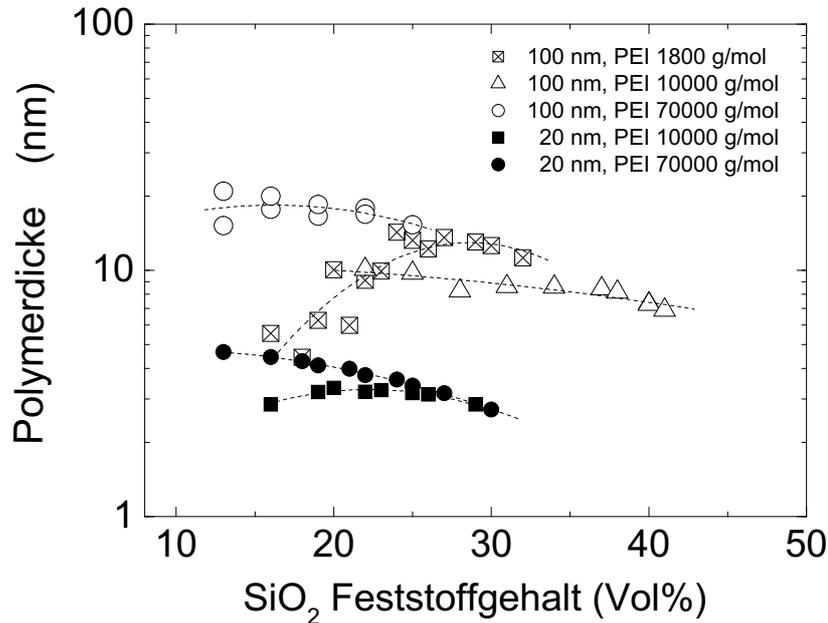


Abbildung 6.6: Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht auf SiO₂-Partikeln mit dem Durchmesser 20 und 100 nm als Funktion des Feststoffanteils im Schlicker.

Die Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht ist stark unterschiedlich für die beiden Partikelgrößen. Bei 100 nm-Partikeln beträgt die Dicke δ der adsorbierten PEI-Schichten 6 bis 20 nm, bei 20 nm-Partikeln etwa 3 bis 5 nm. Die Dicken δ einer Polymerschicht aus PEI 10000 g/mol auf 100 nm- und 20 nm-Partikeln unterscheiden sich um einen Faktor vier. Bei dem höheren Molekulargewicht 70000 g/mol beträgt der Unterschied etwa Faktor drei. PEI mit dem vergleichsweise niedrigen Molekulargewicht von 1800 g/mol zeigt ein besonderes Verhalten. Die Polymerdicke δ nimmt zwischen 15 und 25 Vol% mit dem Feststoffgehalt zu. Bei Feststoffgehalten größer 25 Vol% ist eine leichte Abnahme zu beobachten.

Die in Abb. 6.6 gezeigten Ergebnisse sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten. Die für 100 nm-Partikel ermittelten δ -Werte scheinen besonders fragwürdig. Polymerschichtdicken von Polyethylenimin-Molekülen größer 10 nm widersprechen den aus der Literatur bekannten Werten: Radeva und Petkanchin [RP97] haben die Konformation von PEI (Molekulargewicht 20000 bis 25000 g/mol) auf ellipsenförmigen α -Fe₂O₃-Partikeln ($a = 420$ nm, $b = 190$ nm) untersucht. Sie nehmen an, daß PEI-Moleküle auf eine Partikeloberfläche mit entgegengesetzter Ladung in einer sehr flachen Struktur adsorbieren. Die Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht ist dabei sehr viel geringer als der

Durchmessers eines freien PEI-Moleküls in Lösung. Mit Hilfe von elektrischen Lichtstreuungsmethoden haben Radeva und Petkanchin [RP97] die Dicke der adsorbierten PEI-Schicht auf $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln bei pH-Werten zwischen 7,2 und 8,5 bestimmt. δ beträgt demnach etwa 3 nm, der Durchmesser eines freien PEI-Moleküls in Lösung bei pH 10 etwa 10 nm [ASH96].

Akari et al. [ASH96] haben mit Hilfe eines "Chemical-Force-Mikroskops" die Dicke δ der auf Latex-Kugeln (Durchmesser 2 μm) adsorbierten PEI-Schicht bei pH = 4,5 gemessen. Auch Akari et al. bestätigten, daß die Dicke der adsorbierten PEI-Schicht weit unter dem Durchmesser der freien PEI-Moleküle in Lösung liegt. Die Dicke der adsorbierten PEI-Schicht beträgt demnach für das Molekulargewicht 20000 g/mol (600.000, 1.300.000 g/mol) etwa 1 nm (10 nm, 30 nm), der Durchmesser des freien PEI-Moleküls 10 nm (100 nm, 150 nm).

Ein weiterer Hinweis auf die Unsicherheit der Polymerdicken in Abb. 6.6 liegt in den in Abb. 4.13 dargestellten Ergebnissen begründet. Hier zeigte sich, daß bei 20 nm-Schlicker durch den Einsatz eines geeigneten PEI-Polymers in der optimalen Konzentration deutlich niedrigere Viskositätswerte erzielt werden konnten als bei rein elektrostatisch stabilisierten Schlickern. Bei 100 nm-Partikeln waren die Viskositätswerte der elektrostatisch und elektrosterisch stabilisierten Schlicker nahezu identisch. Ein Vergleich von Abb. 6.3 und 4.3 zeigte außerdem, daß für 100 nm-Schlicker bei einem Feststoffgehalt von 25 Vol% SiO_2 niedrige Viskositätswerte mit einem hohen Zeta-Potential korreliert sind.

Bei Schlickern mit 100 nm-Partikeln wird die Stabilisierung offensichtlich dominant durch elektrostatische Abstoßung erzielt. Die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung ergibt sich aus der Debye-Länge κ^{-1} (Gl. 2.6). Diese beträgt für elektrostatisch stabilisierte 100 nm-Schlicker, die auf pH 9 eingestellt wurden, etwa 4,5 nm. Es kann daher angenommen werden, daß bei elektrosterisch stabilisierten Schlickern die Polymerschichtdicke δ zuzüglich der Reichweite der elektrostatischen Kraft etwa in dieser Größenordnung liegt. Bei Schlickern mit 20 nm-Partikeln beträgt κ^{-1} und somit die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung etwa 2,5 nm. Da die Viskositätswerte der elektrostatisch stabilisierten Schlicker stets über den Werten elektrosterisch stabilisierter Schlicker lagen (Abb. 4.13), kann man annehmen, daß die Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ unter der Reichweite der elektrostatischen Abstoßung liegt. δ scheint aber auch dick genug zu sein, um die Partikel gegen die Van-der-Waals-Anziehung zu stabilisieren, da es möglich war, Schlicker mit Newtonschem Fließverhalten herzustellen.

Die Berechnung der adsorbierten Polymerdicke δ über die Dougherty-Krieger-Gleichung führt also zu Werten, die weitaus größer sind als die tatsächlichen. Das bedeutet, daß bei den untersuchten Systemen Effekte eines "Weiche-Kugel-Systems" auftreten, die bei der Dougherty-Krieger-Gleichung nicht berücksichtigt werden.

Nach der vorangegangenen Diskussion drängt sich jetzt folgende Frage auf: Welche Polymerdicke δ wird mindestens benötigt, um die Partikel im Schlicker zu stabilisieren? Pugh [Pug94] hat hierzu für sterisch stabilisierte Systeme abgeschätzt, welche Mindestdicke erforderlich ist, um die Partikel im Schlicker gegen die Van-der-Waals Kraft zu stabilisieren: Ein kritischer Abstand D_{cr} , der durch die Reichweite der Van-der-Waals Kraft vorgegeben wird, sollte dabei nicht unterschritten werden. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ muß also mindestens $D_{min} = 1/2 D_{cr}$ betragen.

$$D_{min} = \frac{aA}{12k_B T} \cdot f(D) \quad (6.3)$$

a	=	Partikelradius
A	=	Hamakerkonstante
k_B	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur
f(D)	=	Retardierte Kraft
D	=	Partikelabstand

Abb. 6.7 [Pug94] zeigt die Mindestdicke der adsorbierten Polymerschicht als Funktion des Partikelradius für sterisch stabilisierte SiO_2 -Partikel in Wasser. Demnach ergeben sich für 20 nm- und 100 nm-Partikel Mindestdicken von etwa 1,0 nm bzw. 2,5 nm.

Die Dicke der aufgetragenen PEI-Schicht bei Schlickern mit 100 nm SiO_2 -Partikeln liegt demzufolge mit etwa 4 nm über der geforderten Mindestdicke. Die Dicke der aufgetragenen PEI-Schicht bei Schlickern mit 20 nm SiO_2 -Partikeln beträgt den Überlegungen nach etwa 1–2 nm. Dieses Resultat ist unter der Annahme gleicher Polymerdichte auf der Oberfläche in guter Übereinstimmung mit den in Abb. 6.1 dargestellten Ergebnissen, wonach für die optimale Stabilisierung eines 100 nm-Schlickers etwa doppelt so viel PEI pro m^2 Oberfläche benötigt wird.

Die Frage nach der optimalen Polymerkonzentration und dem geeigneten Molekulargewicht bei der Herstellung von elektrosterisch stabilisierten nanopartikulären Schlickern mit niedriger Viskosität läßt sich nach der vorangegangenen Diskussion wie folgt beantworten: Mit abnehmender Partikelgröße wird es umso wichtiger, die Partikel mit einer Polymerschicht zu umgeben, deren Mindestdicke nicht signifikant überschritten wird. Eine Zunahme in der Polymerdicke erhöht besonders bei kleinen Partikeln den effektiven Feststoffanteil und somit die Viskosität bei einem bestimmten Feststoffgehalt. Um die geforderte Mindestdicke der Polymerschicht einzustellen, bedarf es eines geeigneten Molekulargewichtes. Welches Molekulargewicht geeignet ist, hängt sehr stark von der Adsorptionsstärke und Konformation des Polymers auf der Partikeloberfläche ab. Bei dem

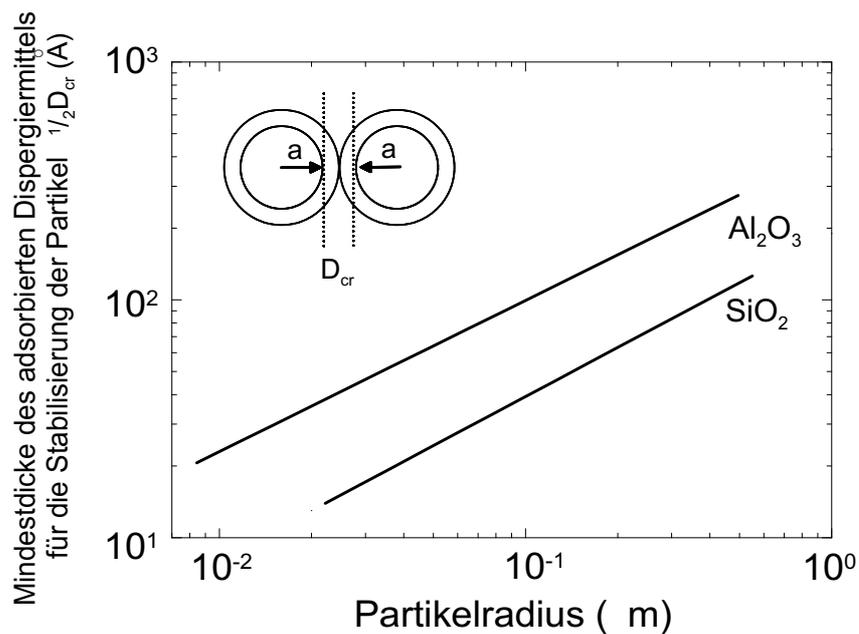


Abbildung 6.7: Sterische Stabilisierung von SiO_2 und Al_2O_3 in Wasser. Mindestdicke ($1/2D_{cr}$) der adsorbierten Dispergiemittel um die Partikel gegeneinander zu stabilisieren [Pug94].

System SiO_2 / PEI erwies sich ein Molekulargewicht von 10000 g/mol als günstig, da das verwendete Polymer PEI stark adsorbierte und eine sehr flache Konformation auf der SiO_2 -Oberfläche einnahm. Bei anderen Polymeren (z.B. PAA), die tendenziell eher in einer dickeren Schicht auf der Partikeloberfläche adsorbieren und weit in die Lösung hineinragen, sind niedrigere Molekulargewichte günstiger. Dies zeigte sich bei dem System CeO_2 / PAA, welches mit einem Molekulargewicht von 1800 g/mol die niedrigsten Viskositäten zeigte. Bei niedrigen Molekulargewichten muß allerdings beachtet werden, daß die Adsorption auf der Partikeloberfläche ausreichend stark ist. Polymere mit einem vergleichsweise niedrigen Molekulargewicht adsorbieren in der Regel schwächer auf der Partikeloberfläche. Je höher das Molekulargewicht des zur Stabilisierung verwendeten Polymers und/oder je höher der Feststoffanteil im Schlicker ist, umso genauer muß die optimale Polymerkonzentration eingestellt werden. Abweichungen von der Optimalkonzentration bewirken eine Erhöhung der Viskosität aufgrund von Flockungsmechanismen, die wirksamer mit abnehmenden Partikelabständen werden.

6.1.2.3 Viskosität in Abhängigkeit der Ionen-Konzentration

Bei den Ergebnissen fällt auf, daß die wäßrigen 20 und 100 nm SiO₂-Schlicker einen maximalen Bereich der Instabilität bei einer NH₄NO₃-Konzentration von 0,5 M haben, wie die hohe Viskosität beweist. Um einen Vergleich mit der Theorie ziehen zu können, wurden mit Hilfe der DLVO-Theorie die verschiedenen Energie-Abstandskurven für SiO₂ – SiO₂-Wechselwirkung in der Lösung bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen berechnet (Abb. 6.8). Bei der Berechnung des abstoßenden Potentials, das aus der elektrostatischen Stabilisierung resultiert (Gl. 2.4), wurde für das Oberflächenpotential Ψ_0 die experimentell ermittelten Zeta-Potentiale eingesetzt.

Bei niedrigen NH₄NO₃-Konzentration (0,01 M), zeigt die Energie-Abstandskurve für Systeme mit 100 nm-Partikeln eine stark repulsive Barriere, die bei kurzen Partikelabständen (etwa 1–2 nm) 30 k_BT beträgt. Schon eine geringe Erhöhung der NH₄NO₃-Konzentration auf 0,05 M führte zur Bildung eines flachen Sekundärminimums von einigen k_BT bei Partikelabständen von 6 nm und zu einem starken Rückgang der Barriere auf wenige k_BT. Bei NH₄NO₃-Konzentration größer 0,05 M ist kein Sekundärminimum mehr vorhanden. Die Partikel erfahren in diesem Fall keine repulsiven Kräfte und fallen direkt in das tiefe Primärminimum. Unter diesen Umständen setzt schnelle Koagulation ein und das System ist vollständig instabil. Die klassische Theorie sagt demnach genau den Übergang von einem gut dispergierten zu einem schwach geflockten System zwischen 0,01 und 0,05 M voraus, was experimentell durch den starken Viskositätsanstieg in diesem Bereich nachgewiesen wurde (Abb. 4.14). Die DLVO-Theorie sagt allerdings auch voraus, daß die Stabilität des Systems bei Zunahme der Salzkonzentration ebenso über diesem Punkt abnehmen sollte, was experimentell nicht bestätigt werden konnte. Die beobachtete Restabilisierung bei erhöhter NH₄NO₃-Konzentration kann also nicht erklärt werden.

Für Schlicker mit 20 nm-Partikeln war das Ergebnis ähnlich. Ein steiler Anstieg in der Viskosität für Ionenkonzentration $\leq 0,5$ M ist direkt verknüpft mit der Abnahme der repulsiven Barriere von etwa 12 k_BT bei 0,03 M über 2 k_BT bei 0,1 M bis hin zum Verschwinden dieser Barriere bei 0,5 M. Der signifikante Abfall in der Viskosität auf ca. 0,2 Pa·s bei vergleichsweise hohen Gegenionenkonzentrationen von 1 M kann auch für 20 nm Partikel mit der klassischen DLVO-Theorie nicht erklärt werden.

Dieser Effekt wurde auch von Guo und Lewis beobachtet [GL00]. Sie untersuchten den Einfluß von Ammoniumchlorid (NH₄Cl) auf die rheologischen Eigenschaften und das Sedimentationsverhalten von wäßrigen SiO₂-Schlickern mit verschiedenen Feststoffanteilen zwischen 10 und 30 Vol%. Die Partikelgröße der untersuchten SiO₂-Pulver betrug 250 nm. Auch Guo und Lewis beobachteten für alle SiO₂-Feststoffkonzentrationen bei einer NH₄Cl-

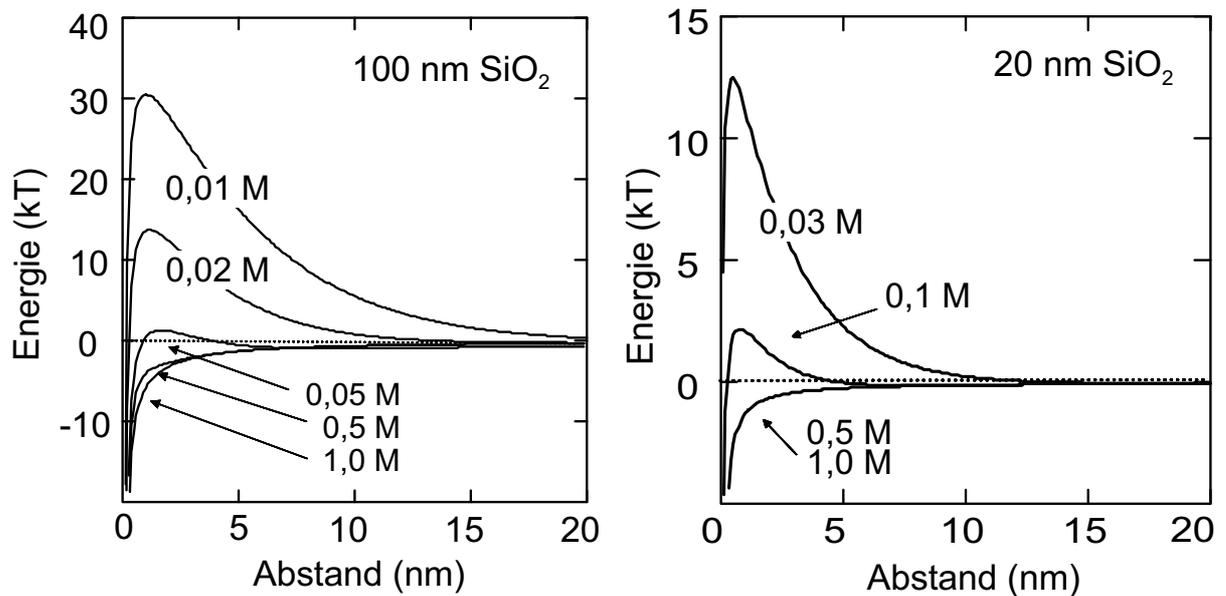


Abbildung 6.8: Energie-Abstandskurven nach der DLVO-Theorie für verschiedene Ionenkonzentrationen und verschiedene Partikelgrößen.

Konzentration von etwa 0,5 M einen Bereich maximaler Instabilität, nachgewiesen durch hohe Viskositätswerte und Sedimentationsgeschwindigkeiten.

Ein Überschuss an Gegenionen im Schlicker scheint demnach eine stark repulsive Kraft bei kleinen Partikelabständen zu induzieren. Den Ergebnissen dieser Arbeit und den Daten von Guo und Lewis [Lew00] nach zu urteilen, sind diese repulsiven Kräfte zudem unabhängig von Partikelgröße und SiO₂-Feststoffkonzentration.

Guo und Lewis [GL00] erläutern Ansätze zur Erklärung dieses Effektes: Die stark repulsive Kraft bei kleinen Partikelabständen resultiert aus der endlichen Ionengröße. Wenn man den elektrostatischen Beitrag V_{elect} nach der DLVO-Theorie errechnet, werden die Ionen als Punktladung betrachtet. Die Partikeloberfläche und die Fläche, in der sich die Gegenionen aufhalten, fallen demnach zusammen. Diese Annahme ist gültig bei großen Partikelabständen. Bei kleinen Partikelabständen scheint diese Vereinfachung nicht mehr anwendbar, wie der Vergleich von Theorie (Abb. 6.8) und Experiment (Abb. 4.14) deutlich gemacht hat. Alternativ haben Prieve und Russell [PR88] gezeigt, daß in Dispersionen mit hoher Ionenkonzentration die Hamaker-Konstante durch die Gegenionen abgeschirmt und somit die anziehende Van-der-Waals-Kraft reduziert wird.

Im Hinblick auf dieses Problem haben Biesheuvel und Lange [BL01] das Charge-Regulation(CR)-Modell [NP71, CPWH75] analysiert und für die kolloidale Herstellung keramischer Werkstoffe wichtige Aspekte erarbeitet. Das CR-Modell ist im wesentlichen der DLVO-Theorie ähnlich, ersetzt aber die Annahme eines konstanten, räumlich fixierten Oberflächenpotentials durch das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen sich in Lösung befindlichen Ionen. Das CR-Modell sagt voraus, daß sich das Oberflächenpotential erhöht, wenn sich die Oberflächen nähern und daß die repulsive Kraft (als Funktion des Partikelabstandes) signifikant von den Oberflächeneigenschaften (isoelektrischer Punkt, Anzahl der freien aktiven Oberflächengruppen), pH-Wert und Ionenstärke abhängig ist. Biesheuvel und Lange entwickelten für 1:1 Salze eine Relation für die Mindestionenstärke c_{\min} , die eingestellt werden muß, um eine stark repulsive Kraft bei kleinen Partikelabständen zu erzeugen (Gl. 6.4).

$$c_{\min} = A \cdot \{ 24RT\pi N_L^3 \cdot [\cosh(\ln 10) \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{\text{IEP}}) - 1] \}^{-1} \quad (6.4)$$

A	=	Hamakerkonstante [0,651 · 10 ⁻²⁰ J für SiO ₂]
R	=	Gaskonstante [8,3144 J/(mol·K)]
N _L	=	Dicke der Nernst-Schicht [2,8 Å] [Bie01]
T	=	Temperatur [298 K]
pH	=	pH-Wert des Schlickers
pH _{IEP}	=	Isoelektrischer Punkt [≈ 2 für SiO ₂]

Die Nernst-Schicht ist die Fläche, wo die Aufladung der Partikel stattfindet. Diese Schicht fällt nicht mit der Partikeloberfläche zusammen, wenn auf dieser Hydroxylionen vorhanden sind. Die Dicke der Nernst-Schicht N_L wird gleich dem Durchmesser eines Wassermoleküls (2,8 Å) gesetzt [Bie01]. Für die in dieser Arbeit und in [GL00] untersuchten Systeme wurden die Werte für c_{\min} nach Gl. 6.4 berechnet und sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt. Nach Gl. 6.4 steigt die erforderliche Mindestionenstärke c_{\min} mit $\text{pH} \rightarrow \text{pH}_{\text{IEP}}$ an. Tab. 6.2 zeigt, daß die dort zusammengefaßten Messungen bei verschiedenen pH-Werten (5,2 bis 9,0) durchgeführt wurden. Die Ionenkonzentrationen, bei denen die Viskositätswerte maximal werden (η_{\max}) und die somit gleichbedeutend mit c_{\min} sind, traten in beiden Arbeiten bei etwa 0,3–0,5 M auf. Es konnte aber keine Abhängigkeit der Mindestionenkonzentration von dem eingestellten pH-Wert festgestellt werden, wie es die Theorie fordert. Weiterhin liegen die nach [BL01] berechneten Werte für c_{\min} mit 0,05–0,12 M unter den experimentell beobachteten. Für 20 nm Partikel beträgt der Unterschied zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem c_{\min} schon etwa Faktor zehn. Biesheuvel und Lange haben bei ihren Berechnungen lediglich nicht-gekrümmte Oberflächen berücksichtigt, was möglicherweise für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment vor allem bei sehr kleinen Partikelgrößen verantwortlich sein könnte.

SiO ₂ - Partikelgröße (nm)	pH-Wert des Schlickers (-)	Zeta- Potential (mV)	SiO ₂ - Konzentration (Vol%)	Ionenkonz. bei $\eta = \eta_{\max}$ $\simeq c_{\min}$ (M)	c_{\min} nach [BL01] (M)
250 [GL00]	5,2	-27	20	0,4	0,12
100	7,6	-33	20	0,3	0,08
20	9,0	-34	20	0,5	0,05

Tabelle 6.2: Theoretisch vorhergesagte und experimentell gemessene Mindestionenkonzentration, bei der kurzreichweitige repulsive Kräfte wirksam werden, für SiO₂-Schlicker mit verschiedenen Partikelgrößen.

6.2 CeO₂

6.2.1 Zeta-Potential

Die Erhöhung des pH-Wertes ab $\text{pH} = 2,3$ von elektrostatisch stabilisierten Schlickern führt zu einer starken Abnahme des Zeta-Potentials und zur Ausbildung eines trüben und flockigen Niederschlags. Nach [SK97] befinden sich bei niedrigem pH-Wert auf der Partikeloberfläche kovalent gebundene Nitrat- und Hydroxylgruppen, die teilweise protoniert sind. Die positiven Ladungen auf der CeO₂-Oberfläche werden durch Nitratanionen in der elektrischen Doppelschicht ausgeglichen. Die Erhöhung des pH-Wertes resultiert nach Gl. 3.2, 3.3 und 3.4 in einer Freisetzung von stark gebundenen Nitrationen und somit in der Abnahme des Zeta-Potentials und vermehrter Ausbildung von Ausflockungen. Die Zugabe von PAA mit einem Molekulargewicht von 1800 g/mol und 5000 g/mol führt durch die Adsorption von negativ geladenen Polymerelementen auf die positiv geladene CeO₂-Oberfläche zu negativen Zeta-Potentialwerten. Die Wechselwirkung zwischen PAA und den geladenen Oberflächengruppen ist elektrostatischer Natur, wenn die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig ionisiert wurden [Hac97]. Durch die Zugabe des Monomers Acrylsäure (Molekulargewicht 72 g/mol) erhält man nur sehr niedrige Zeta-Potentiale, die nicht ausreichen, um einen Schlicker zu stabilisieren. Polymere mit niedrigem Molekulargewicht adsorbieren weitaus schwächer als solche mit hohem Molekulargewicht [JLHK98].

PAA-Molekulargewicht (g/mol)	kleinster PAA-Molekül Durchmesser (nm) [JLHK98]	geschätzte Länge bei gestreckter Konformation (nm) [Hac98]	Verhältnis Molekül- länge (gestreckt) zu Partikelabstand (20 nm CeO ₂)
1800	5,0	6,4	0,5
5000	8,3	17,9	1,5

Tabelle 6.3: Moleküldurchmesser und charakteristische Größenverhältnisse für Schlicker mit 15 Vol% CeO₂, die PAA enthalten.

6.2.2 Viskosität

Die Viskosität der elektrosterisch stabilisierten Schlicker wird stark von der zugegebenen Menge PAA kontrolliert, wobei allerdings die optimale PAA-Konzentration, die zu den niedrigsten Viskositätswerten führt, nahezu unabhängig vom PAA-Molekulargewicht ist (Abb. 5.2). Es kann daher angenommen werden, daß die Konformation der PAA-Moleküle auf der CeO₂-Partikeloberfläche für beide Molekulargewichte sehr ähnlich ist. Die Viskosität steigt bei Abweichungen von der optimalen PAA-Konzentration stark an. Flockung durch Brückenbildung und Verarmung lösen den Viskositätsanstieg aus. Abb. 5.2 zeigt zusätzlich die Viskosität eines elektrostatisch stabilisierten Schlickers (pH = 2,3) mit 15 Vol% CeO₂-Gehalt. Zwar sind die Werte des Zeta-Potentials der elektrostatisch und der elektrosterisch stabilisierten Schlicker (bis auf das Vorzeichen) nahezu identisch (Abb. 5.1), der Unterschied in der Viskosität zwischen ihnen beträgt jedoch im Fall eines Schlickers mit optimaler PAA-Konzentration mehr als eine Größenordnung, was auf die starke Dominanz der sterischen Effekte bei der Schlickerstabilisierung zurückzuführen ist. Auch die geringere Breite des optimalen Konzentrationbereichs für das höhere Molekulargewicht 5000 g/mol weist darauf hin. Polymermoleküle mit Molekulargewicht 5000 g/mol nehmen sowohl im ausgestreckten Zustand (hoher Dissoziationsgrad) als auch in der kompakten Form (niedriger Dissoziationsgrad) mehr Raum ein als Polymermoleküle mit Molekulargewicht 1800 g/mol (Tab. 6.3) und können somit in den untersuchten Schlickern, deren Partikel einen Abstand von etwa 12 nm zueinander haben, Flockungsmechanismen wesentlich effektiver auslösen.

Die Resultate, die für das System 20 nm CeO₂ / PAA (Abb. 5.2) erzielt wurden, stimmen ausgezeichnet mit den Ergebnissen für das System 20 nm SiO₂ / PEI (Abb. 4.5) überein: Der Einsatz von Polymeren mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten erfordert die genaue Kenntnis der optimalen Polymermenge. Abweichungen von der Optimalkonzentration wirken sich umso deutlicher auf die Viskosität des Schlickers aus je

höher das Molekulargewicht ist. Weiterhin lassen sich durch eine bestmögliche elektrostatische Stabilisierung (geeignetes Polymer in optimaler Konzentration und optimalem Molekulargewicht) niedrigere Viskositätswerte erzielen als durch eine rein elektrostatische Stabilisierung.

Die PAA-Menge, die zur optimalen Stabilisierung von CeO_2 -Schlickern benötigt wurde, liegt mit 1,5–1,7 mg/m^2 weit über der Menge PEI, die zu einem Viskositätsminimum bei SiO_2 -Schlickern mit 20 nm-Partikeln führte (etwa 0,5–0,6 mg/m^2). Man kann daher annehmen, daß die PAA-Schicht auf der Partikeloberfläche wesentlich dicker und ausgehnter ist.

6.2.3 Formgebung

Die Zwischenstadien der Filtrationskurven von Schlickern, die PAA 1800 und 5000 g/mol enthalten, konnten durch $(H - H_0) \sim t^n$ approximiert werden. Die Datenpunkte wurden im doppelt logarithmischen Diagramm an eine Gerade angepaßt (Abb. 5.3 und 5.4). Die Steigungswerte sind in Tab. 5.2 dargestellt. Entsprechend Koenders et. al [KRW00] wird das Zwischenstadium eines Filtrationsprozesses als der Bereich definiert, in dem die Daten mit einer Genauigkeit besser als 1% an eine Gerade angepaßt werden können. Wegen der großen Fehlerbalken bei den experimentellen Daten in dieser Arbeit, wird das Zwischenstadium dort definiert, wo die Genauigkeit besser als 5% ist. Für das Filtrationsverhalten eines Schlickers mit einem Überschuß an PAA 5000 g/mol wird kein n -Wert angegeben, weil die Datenpunkte nicht durch eine Gerade approximiert werden konnten.

Sowohl die Filtrationskurven der Gasdruckfiltration von Schlickern mit einer geringen PAA-Menge, als auch die Filtrationskurven für Schlickerguß (Abb. 5.5) zeigen $n \approx 0,5$, was dem theoretischen Wert für kolloidale Filtration $n = 0,5$ entspricht [AW77]. Koenders et al. [KRW00] bemängeln allerdings, daß in der Literatur immer noch die Annahme vorherrscht, im Zwischenstadium einer Filtration werde die Flüssigkeit aus dem System grundsätzlich mit einer Proportionalität $t^{0,5}$ (also $n = 0,5$) entfernt. Sie machten darauf aufmerksam, daß $n = 0,5$ nur in einem speziellen Fall gilt, nämlich genau dann, wenn sich bei der Filtration ein stetig wachsender Scherben mit konstanter Packungsdichte aufbaut und es eine scharfe Grenzlinie zwischen Scherben und überstehendem Schlicker gibt. Das ist der Fall, wenn die Partikel im Schlicker keiner Wechselwirkung mit langer Reichweite unterliegen. Treten dagegen langreichweitige Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf, z.B. wenn sich ausgedehnte elektrische Doppelschichten annähern, liegt der Filtrationsexponent n in der Regel zwischen 0,5 und 1. In diesem Fall nimmt gibt es einen Gradienten in der Partikelkonzentration mit einer zunehmenden Partikelkonzentration in Richtung der Filtermembran.

Bei der Gasdruckfiltration von Schlickern mit der optimalen PAA-Konzentration oder mehr zeigen sich n -Werte, die stark von 0,5 abweichen. Für Schlicker mit optimaler PAA-Menge ist der Filtrationsexponent sehr viel höher als für Schlicker mit weniger PAA. Dies impliziert eine schnellere Filtration von optimal stabilisierten Schlickern. Die stärkste Abnahme in der Schlickerhöhe nach einer Zeit von z.B. 3000 min erfolgte aber nicht bei optimal stabilisierten Schlickern ($H - H_0 = 1,5$ mm für PAA 1800 g/mol), sondern bei denen mit der geringeren Menge PAA ($H - H_0 = 3,5$ mm). Auch beim Schlickerguß von optimal stabilisierten CeO_2 -Schlickern mit 15 Vol% Feststoffgehalt (PAA 1800 g/mol) zeigte sich eine sehr viel stärkere Abnahme in der Schlickerhöhe nach 3000 min ($H - H_0 = 2,5$ mm) als bei druckfiltrierten Schlickern. Der Grund dafür ist, daß bei der Gasdruckfiltration von Schlickern mit einer niedrigen PAA-Konzentration die Schlickerhöhe schon nach etwa 100 min kontinuierlich abnimmt (Abb. 5.3, 5.4); beim Schlickerguß schon nach 20 min. Bei der Gasdruckfiltration von Schlickern mit einer höheren PAA-Konzentration ist die kontinuierliche Abnahme der Schlickerhöhe erst nach etwa 1000 min wahrnehmbar. Das führt zu einer Verschiebung der an die Daten angepaßten Geraden auf der Zeitachse und somit zu einer geringeren Schlickerabnahme nach einer bestimmten Zeit t .

Aufgrund der großen Polymermenge im Schlicker ist anzunehmen, daß der Scherben kompressibel ist. Hochkompressible Scherben bilden in der Nähe der Filtermembran eine dünne, äußerst kompakte Schicht aus Partikeln, da der Druckabfall in der Nähe der Membran am höchsten ist [TT86]. Der Rest des Scherbens dagegen ist hochporös und führt so zu einem Dichtegradient in der Probe. Bei inkompressiblen Scherben ist der Druckabfall und somit auch die Porosität konstant über die Scherbendicke.

Scherben, die über Gasdruckfiltration aus Schlickern mit einer geringen PAA-Menge gewonnen wurden, scheinen dem Filtrationsverlauf nach wenig kompressibel zu sein. Offensichtlich können die Polymerbrücken, die aus Flockung durch Brückenbildung resultieren, dem Druck von 380 kPa widerstehen. Auch die Dichtewerte, welche am niedrigsten für das jeweilige Molekulargewicht sind, sprechen dafür. Scherben aus gut stabilisierten Schlickern und solchen mit PAA-Überschuß dagegen bilden durch den erhöhten Druck bei der Gasdruckfiltration nahe der Filtermembran eine sehr kompakte Schicht. Diese scheint bei Schlickern mit PAA-Überschuß nahezu unpassierbar, was sich in den Filtrationskurven niederschlägt. Scherben mit der optimalen PAA-Menge dagegen sind offensichtlich ebenfalls kompressibel und bilden zunächst eine kompakte Schicht. Allerdings scheint diese nicht unpassierbar und es kommt zu einem starken Anstieg in der Filtrationsrate. Dieses Verhalten wird beim Schlickerguß nicht beobachtet. Offensichtlich reicht hier der Saugdruck nicht aus, um eine Kompression der konsolidierten Schichten herbeizuführen.

Bilder des Rasterelektronenmikroskopes zeigen deutlich einen Unterschied bzgl. der Mikrostruktur. Proben, die aus Schlickern mit der optimalen PAA-Menge hergestellt wur-

den, weisen extrem große Poren auf, die sich weit in das Material fortzusetzen scheinen und Filtrationskanäle bilden. Proben mit einer geringen Menge PAA oder PAA-Überschuß haben diese Poren nicht. Auch über Schlickerguß hergestellte Proben, die die Optimalmenge PAA enthielten, zeigen derartige Filtrationskanäle nicht. Man könnte annehmen, daß sich durch den aufgebrauchten Druck einige wenige Filtrationskanäle gebildet haben, die die Flüssigkeit durchströmen lassen, aber die Dichte des gebildeten Scherbens kaum beeinflussen. Offensichtlich war die Bildung dieser Kanäle auch nur bei gut stabilisierten Schlickern möglich, da die Partikel gegeneinander stabilisiert waren und keine Flockungsmechanismen wirksam werden konnten, die dem von außen aufgebrauchten Druck widerstehen können.

Die Filtrationsraten, die durch derartige Filtrationskanäle möglich wären, wurden mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gl. 6.5) abgeschätzt und mit den experimentell ermittelten verglichen.

$$\dot{V} = \frac{\pi \Delta p}{8\eta l} R^4 \quad (6.5)$$

\dot{V}	=	Rate des Durchflusses
Δp	=	aufgebrauchter Druck
η	=	Viskosität der Flüssigkeit
l	=	Länge des Filtrationskanals
R	=	Radius des Filtrationskanals

Proben mit PAA 1800 g/mol (PAA 5000 g/mol) haben Filtrationskanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 20 μm (5 μm). Ein einzelner durchgehender Filtrationskanal mit einem Durchmesser von 20 μm würde die beobachteten Filtrationsrate um zwei Größenordnungen überschätzen. Ein Durchmesser von 5 μm würde zwar die Filtrationsrate richtig voraussagen, REM-Aufnahmen zeigen jedoch, daß in der Probe mehr als nur ein Filtrationskanal existiert. Man kann daher annehmen, daß die Filtrationskanäle nicht geradewegs von der Oberseite des Scherbens zur Filtermembran verlaufen. Die Kanäle bilden anscheinend kein durchgehendes Netzwerk, sondern öffnen und schließen sich eher zufällig.

Für die weitere Analyse wurde die Permeabilität der gebildeten Scherben nach Darcy (Gl. 2.15) abgeschätzt. Indem man die Höhe der gebildeten Scherben bestimmt und die Filtrationsrate am Ende der Filtration ermittelt, läßt sich die Permeabilität k nach Gl. 2.15 berechnen. Abb. 6.9 zeigt die Permeabilität als Funktion der PAA-Konzentration. Für alle Grünkörper, die über Druckfiltration gewonnen wurden, zeigte sich, daß mit zunehmender PAA-Konzentration die Permeabilität abnimmt. Der Unterschied in der

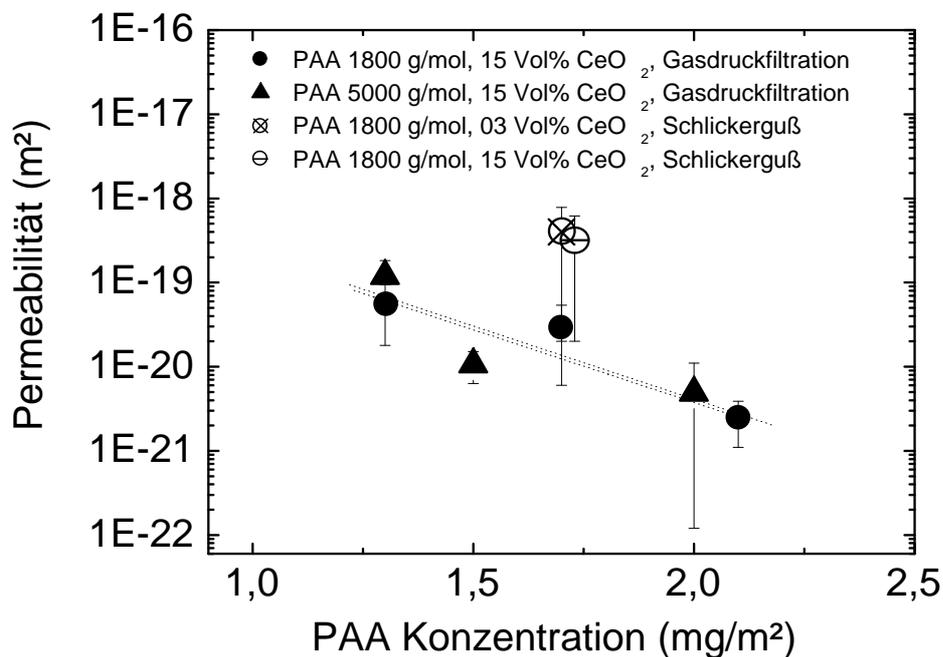


Abbildung 6.9: Permeabilität als Funktion der PAA-Konzentration bei Gasdruckfiltration und Schlickerguß.

Permeabilität zwischen Grünkörpern, die aus Schlickern mit einer PAA-Konzentration kleiner als der Optimalkonzentration hergestellt wurden und solchen, die aus Schlickern mit der höchsten PAA-Konzentration hergestellt wurden, beträgt für beide Molekulargewichte etwa eine Größenordnung. Die Permeabilität der über Schlickerguß hergestellten Grünkörper ist vom CeO_2 -Feststoffgehalt nahezu unbeeinflusst und liegt etwa eine Größenordnung über dem Wert für Druckfiltration. Das zeigt deutlich, daß Druckerhöhung bei gut dispergierten Schlickern in der Abnahme der Permeabilität und der Erhöhung der Dichte resultiert.

Bei der elektrosterischen Stabilisierung von nanopartikulären Pulvern ist das Verhältnis von der Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ zum Partikelradius a in der Regel sehr viel größer als bei Systemen mit gröberen Pulvern. Für die Dicke δ einer adsorbierten PAA-Schicht (2000 g/mol) auf ZrO_2 -Oberflächen bei $\text{pH} = 7-8$ ermittelten Biggs und Healy [BH94] mit Hilfe eines Rasterkraft-Mikroskops (AFM) den Wert 5 nm. Nimmt man diesen Wert als Richtwert, so beträgt das Verhältnis δ/a für das hier untersuchte System etwa 0,5. Man kann sich also leicht vorstellen, daß dieses System unter Druck komprimierbar ist und somit eine druckabhängige Permeabilität zeigt.

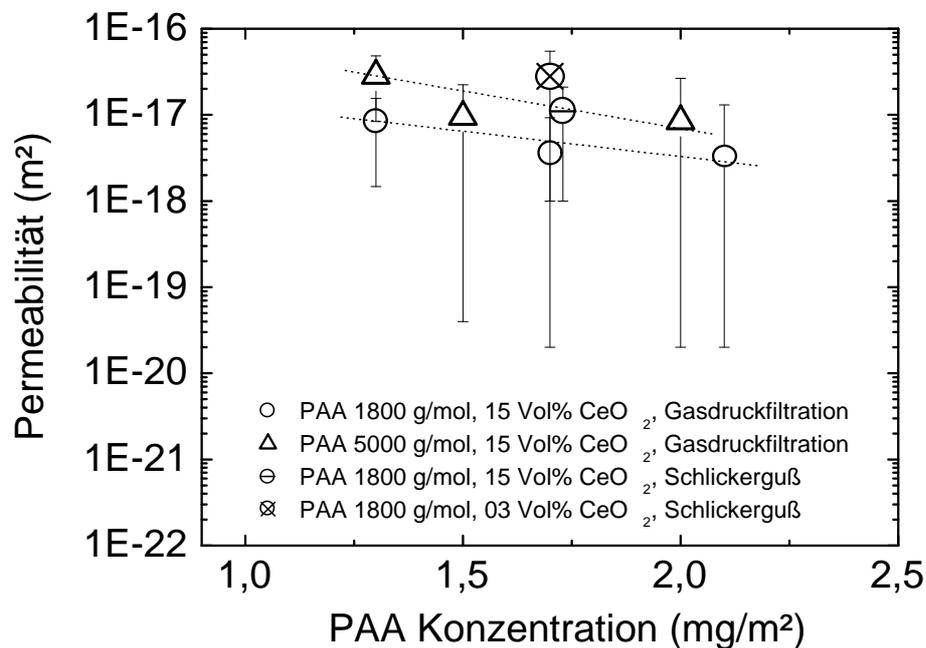


Abbildung 6.10: Permeabilität als Funktion der PAA-Konzentration bei Gasdruckfiltration und Schlickerguß nach der Kozeny-Carman-Gleichung (Gl. 2.16).

Lange und Miller [LM87] zeigten, daß die Permeabilität von Scherben mit vergleichsweise sehr großen Partikeln vom aufgebrachtten Druck unabhängig ist. Sie untersuchten die Permeabilität als Funktion des aufgebrachtten Druckes für gut dispergierte Al_2O_3 -Schlicker. Diese enthielten 500 nm-Partikel und Polyvinylalkohol (PVA) mit einem Molekulargewicht von 86000 g/mol. Lange und Miller [LM87] ermittelten zwischen 0 und 3 MPa Permeabilitätswerte auf einem recht konstanten Niveau von etwa $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$.

Die nach Darcy ermittelte Permeabilität wurde mit den Vorhersagen des Kozeny-Carman-Modells verglichen (Gl. 2.16). Permeabilitäten, die nach Kozeny-Carman vorhergesagt wurden, sind in Abb. 6.10 dargestellt. Diese Werte liegen für alle Molekulargewichte, PAA-Konzentrationen und Formgebungsmethoden weitaus höher als die nach Darcy ermittelten. Der Unterschied beträgt bei den über Druckfiltration hergestellten Scherben zwei bis drei Größenordnungen und steigt mit dem PAA-Gehalt. Bei schlickergegossenen Scherben beträgt die Differenz knapp zwei Größenordnungen.

Da selbst beim Schlickerguß der Unterschied zwischen Darcy- und Kozeny-Carman-Werten äußerst hoch ist, kann die Diskrepanz nicht allein durch die Kompressibilität des Scherbens erklärt werden. Die Differenz wäre aufgehoben, wenn man für den Feststoffan-

CeO ₂ -Feststoffanteil	PAA-Molekulargewicht (g/mol)	PAA-Konzentration (mg/m ²)	Φ_{eff} (-)
<i>Gasdruckfiltration</i>			
15 Vol%	1800	1,3	0,77
15 Vol%	1800	1,7	0,80
15 Vol%	1800	2,1	0,81
<i>Schlickerguß</i>			
15 Vol%	1800	1,7	0,62
03 Vol%	1800	1,7	0,60
<i>Gasdruckfiltration</i>			
15 Vol%	5000	1,3	0,71
15 Vol%	5000	1,5	0,85
15 Vol%	5000	2,0	0,88

Tabelle 6.4: Effektiver CeO₂-Feststoffanteil Φ_{eff} , der angenommen werden muß, um die Diskrepanz der Permeabilitätswerte in Abb. 6.9 und 6.10 zu überwinden.

teil Φ_{eff} Werte zwischen 0,60 und 0,88 annimmt (Tab. 6.4). Der effektive Feststoffanteil im Schlicker ist somit sehr viel höher als der tatsächlich gemessene. Nimmt man an, daß die auf der Partikeloberfläche adsorbierten PAA-Moleküle eine endliche Ausdehnung haben und zum Feststoffanteil beitragen, so müßte die Dicke der Polymerschicht δ nach Gl. 2.9 etwa 3 bis 5 nm betragen. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von Biggs und Healy [BH94] ermittelten Wert überein. Offensichtlich scheint das Polymer auf der Partikeloberfläche das Wasser zu immobilisieren, was sich signifikant auf die Filtrationsgeschwindigkeit ausübt. Es ist anzunehmen, daß die Wassermoleküle in den molekularen Ketten der PAA-Moleküle eingeschlossen werden, was den Flüssigkeitsstrom in Richtung Filtermembran behindert.

6.2.4 Eigenschaften der Grünkörper

6.2.4.1 Dichte

Die Dichtewerte der Grünkörper direkt nach der Formgebung (Abb. 5.6) stehen in direktem Zusammenhang mit den Permeabilitätswerten (Abb. 6.9). Niedrige Permeabilitäten führen zu kleinen Dichten und umgekehrt. Das Aufbringen eines erhöhten Druckes bei der Gasdruckfiltration von gut dispergierten Schlickern führt im Vergleich zum Schlickerguß zu höheren Dichten. Dieser Effekt wird bei Systemen mit gröberem Pulvern nicht beobachtet. Sowohl Lange [LM87] und Shih [SKS⁺90] zeigten für 400–500 nm Partikel, daß

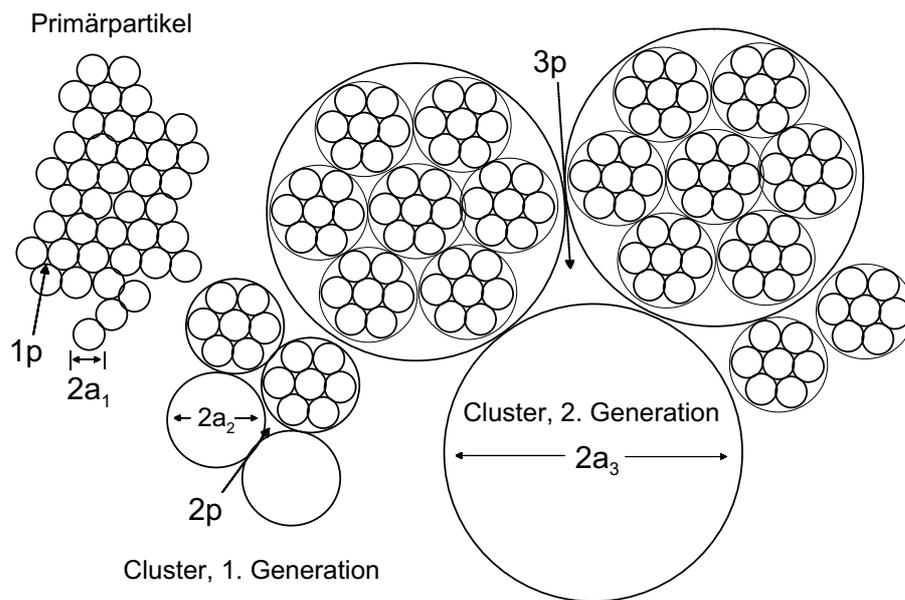


Abbildung 6.11: Skizze der Clusterbildung von Partikeln im Grünkörper nach [Hir97].

die Packungsdichte gut dispergierter Schlicker nicht vom aufgebrauchten Filtrationsdruck abhängig ist. Geflochte Schlicker dagegen werden durchaus vom Druck beeinflusst.

Das Verhältnis von Partikelradius a zu Polymerschichtdicke δ bzw. Debye-Länge $1/\kappa$ ist in der Regel bei Partikeln mit einem Durchmesser im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich sehr groß, so daß es sich nach wie vor um ein "Harte-Kugel"-System handelt. Bei nanopartikulären Schlickern geht $a/\delta \rightarrow 1$ bzw. $\kappa a \rightarrow 1$, was aus dem "Harte-Kugel"-System ein "Weiche-Kugel"-System macht, das sich unter Druck komprimieren läßt. Ergebnisse von Shih et. al [SKS⁺90] unterstützen die in dieser Arbeit beobachteten Effekte. Sie untersuchten nanopartikuläre Boehmit-Schlicker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5–10 nm, die auf unterschiedliche pH-Werte zwischen 3 und 7 eingestellt wurden. Die Packungsdichte variierte dabei unabhängig vom eingestellten pH-Wert und der Schlicker-Qualität mit dem Druck.

Nach dem Trocknen und Ausbrennen der Grünkörper bei 500°C sind die Dichtewerte um einen Faktor zwei bis drei angestiegen (Abb. 5.7). Die Relation der Dichtewerte untereinander ist jedoch gleich geblieben. Allerdings ist nicht klar, ob die Mikrostruktur und Porenverteilung in den Grünkörpern sich durch den Trocknungs- und Ausheizprozeß verändert hat oder nicht.

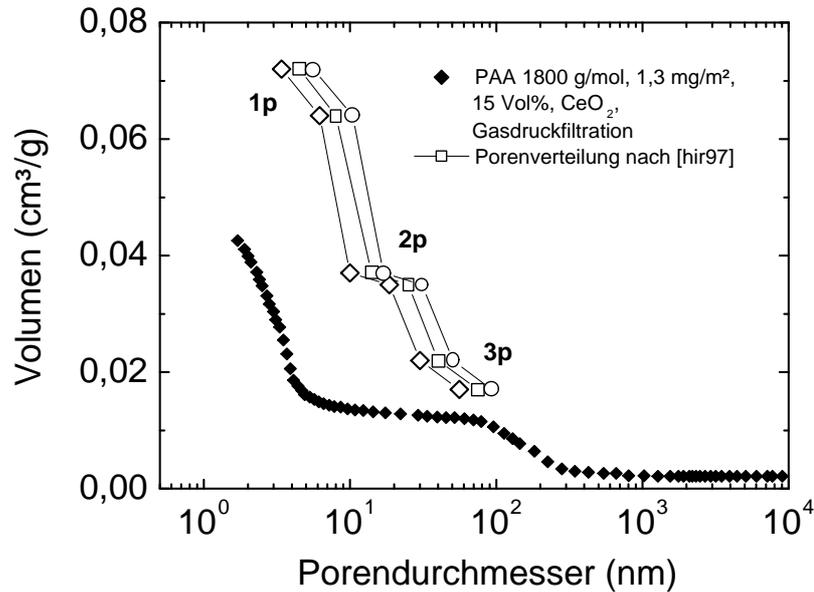


Abbildung 6.12: Porenverteilung einer über Gasdruckfiltration hergestellten Probe aus einem Schlicker mit $1,3\text{mg}/\text{m}^2$ PAA 1800 g/mol. Im Vergleich dazu die von [Hir97] vorhergesagte Verteilung.

6.2.4.2 Porenverteilung

Von allen Proben, die über Gasdruckfiltration und Schlickerguß aus Schlickern mit PAA 1800 g/mol hergestellt wurden, konnte die Porengrößenverteilung durch Stickstoffadsorption und Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt werden (Abb. 5.8 und 5.9). Auffallend bei fast allen Proben ist die stufenförmige Porenverteilung. Demnach haben die Proben vor allem Poren in der Größe 4 nm und etwa 100 nm.

Um einen Eindruck von der theoretisch möglichen Porenverteilung zu bekommen, wurde ein Modell von Hirata [Hir97] angewendet. Es wird hierbei angenommen, daß sphärische Partikel sich zu hierarchisch strukturierten Clustern in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur zusammenlagern können, zwischen denen sich dann Poren mit einer charakteristischen Größe bilden. Abb. 6.11 zeigt skizzenhaft die Grundlage des Modells. Die kleinstmöglichen Poren in einem Körper sind Poren zwischen zusammengelagerten Primärpartikeln. Diese Poren bilden die erste Porengeneration (1p) und haben einen Durchmesser $2a_{p1}$. Primärpartikel mit dem Durchmesser $2a_1$ können sich zu einem Cluster der 1. Generation mit dem Durchmesser $2a_2$ zusammenlagern, wobei sich Poren der 2. Generation 2p mit dem Durchmesser $2a_{p2}$ formen. Im nächsten Schritt werden aus dem Cluster der 1. Generation Cluster der 2. Generation, die eine Größe $2a_3$ haben und

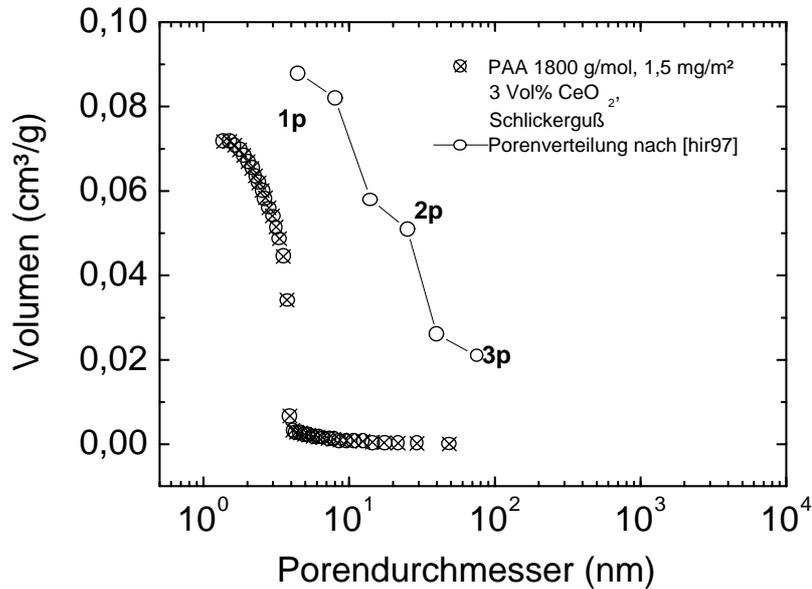


Abbildung 6.13: Porenverteilung einer über Schlickerguß hergestellten Probe aus einem Schlicker mit $1,7 \text{ mg/m}^2$ PAA 1800 g/mol. Im Vergleich dazu die von [Hir97] vorhergesagte Verteilung.

Poren der 3. Generation (3p) mit dem Durchmesser $2a_{p3}$ einschließen. Die Porengröße der Generation (i+1) ist dabei eine Funktion der Porengröße der vorangegangenen Generation (i). Um die Porengrößen $2a_{p(i)}$ zu berechnen, wurden unter der Annahme einer kubisch-flächenzentrierten Struktur die Rechenvorschriften in Gl. 6.6 und 6.7 angewendet. Dabei ist $2a_{(i=1)}$ die Primärpartikelgröße.

$$2a_{p(i)} = (4er - \text{Koordination}) = 0,2247 \cdot 2a_{(i)} \quad (6.6)$$

$$2a_{p(i)} = (6er - \text{Koordination}) = 0,4142 \cdot 2a_{(i)} \quad (6.7)$$

Da das Verhältnis der Poren, die von 4 Partikeln / Clustern zu den Poren, die von 6 Partikeln / Clustern umgeben sind, in der kubisch-flächenzentrierten Struktur etwa 2 zu 1 beträgt, wird das relative Porenvolumen mit 0,242 für Poren mit 4er-Koordination und mit 0,758 für Poren mit 6er-Koordination angegeben. Die absoluten Porenvolumina wurden aus den entsprechenden geometrischen Abhängigkeiten für verschiedene Gründichten berechnet und sind in Abhängigkeit der Probedichte in [Hir97] bis zur 3. Porengeneration graphisch dargestellt. Tab. 6.5 faßt die Nomenklatur und die Berechnung der Porengrößen

	Porengröße (nm)		Porenvolumen nach [Hir97] (cm ³ /g)	
	4er-Koordin.	6er-Koordin.	4er-Koordin.	6er-Koordin.
Primärpartikel (Ø 2a ₁)	4,5	8,0	0,006	0,024
1. Porengeneration (1p)	(2a _{p1})	(2a _{p1})		
Cluster 1. Generation (Ø 2a ₂)	14	25	0,007	0,025
2. Porengeneration (2p)	(2a _{p2})	(2a _{p2})		
Cluster 2. Generation (Ø 2a ₃)	40	75	0,001	0,021
3. Porengeneration (3p)	(2a _{p3})	(2a _{p3})		

Tabelle 6.5: Porengrößen und Porenvolumina nach dem Modell von [Hir97].

am Beispiel einer Probe, die über Schlickerguß aus einem 3 Vol%igen CeO₂-Schlicker mit 1,5 mg/m² PAA 1800 g/mol hergestellt wurde, zusammen.

Die nach dem Modell von Hirata [Hir97] berechneten Daten aus Tab. 6.5 sind als kumuliertes Porenvolumen zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für eine Probe, die über Schlickerguß aus einem 3 Vol%igen CeO₂-Schlicker mit 1,5 mg/m² PAA 1800 g/mol hergestellt wurde, in Abb. 6.13 dargestellt. Für eine Probe, die über Gasdruckfiltration aus einem Schlicker mit 1,3 mg/m² PAA 1800 g/mol hergestellt wurde, wurde ebenfalls die theoretische Porenverteilung ermittelt. Die experimentellen Ergebnisse und die von [Hir97] vorhergesagte Porenverteilung bis zur 3. Porengeneration (1p–3p) sind in Abb. 6.12 gezeigt. Für die Berechnung der Porendurchmesser wurden hierbei drei verschiedene Primärpartikelgrößen verwendet (15, 20 und 25 nm), da das verwendete Pulver eine endliche Partikelgrößenverteilung aufweist. Nach [Hir97] wird das größte Porenvolumen von der ersten Porengeneration, deren Größe bei etwa 3–6 nm liegt, eingenommen. Die zweite und dritte Porengenerationen haben Durchmesser von ca. 10–19 nm bzw. 30–56 nm. Das summierte Porenvolumen der zweiten und dritten Generation entspricht etwa dem Porenvolumen der ersten Generation. Die experimentellen Daten folgen ungefähr dem Verlauf der theoretischen Daten. Es gibt allerdings beträchtliche Unterschiede zwischen den vorher gesagten und gemessenen Porenvolumina sowie zwischen den vorher gesagten und gemessenen Porendurchmessern. Das fehlende Porenvolumen kann mehrere Ursachen haben: Zum einen sind die mit dem Quecksilberdruckporosimeter gewonnenen Daten mit erheblichen Meßfehlern behaftet, da die zur Verfügung stehenden Probenmengen sehr gering waren. Zum anderen sind mit den verwendeten Meßmethoden nur offene Poren zugänglich. Geschlossene Porosität ist nicht detektierbar.

Die Unterschiede zwischen theoretisch vorher gesagten und experimentell gemessenen Porendurchmessern könnte wie folgt erklärt werden: Experimentell wurde die erste Poren- generation bei etwa 2–3 nm ermittelt. Nach [Hir97] wird die erste Generation jedoch erst bei 3–6 nm erwartet. Es wird vermutet, daß durch das Ausbrennen bei 500°C der Sinterprozeß bereits eingesetzt hat. Die kleinsten Poren im Grünkörper sind dabei geschrumpft, so daß die erste Poren- generation mit momentan 2–3 nm vor dem Ausbrennen vermutlich größere Porendurchmesser hatte. Die nachfolgenden Poren- generationen werden von der Theorie eher bei kleineren Poren- größen erwartet, was wiederum an den oben schon erwähnten Meßungenauigkeiten liegen kann.

Die in Abb. 5.8 und 5.9 gezeigten Poren- verteilungen folgen nahezu alle in etwa dem theoretisch erwarteten Verlauf in Abb. 6.12. Die Poren- verteilung der Probe, die durch Schlicker- guß aus einem sehr verdünnten Schlicker (3 Vol% CeO₂) hergestellt wurde (Abb. 6.13), zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Aufgrund der vergleichsweise geringen Dichte von 60%TD wird ein hoher Anteil an Poren der zweiten und dritten Generation erwartet. Diese konnten experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden. Meßtechnisch konnten ausschließlich Poren mit einem Durchmesser von etwa 2–3 nm detektiert werden.

Das Modell von Hirata [Hir97] nimmt eine kubisch- flächenzentrierte Struktur, sowie Partikel und Poren mit sphärischer Gestalt an. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben verfügen sicher nicht über derartig ideale Geometrien. Trotzdem kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen: Proben, die aus Schlickern mit einem vergleichsweise hohen Feststoffanteil von 15 Vol% hergestellt wurden, enthalten Poren, die durch die Zusammenlagerung der Partikel zu hierarchisch strukturierten Clustern gebildet wurden. Dabei entstehen Cluster bis zur 3. Generation oder sogar höher und somit auch Poren, deren Durchmesser größer als der Primärpartikeldurchmesser sind. Proben, die aus Schlickern mit einem vergleichsweise niedrigen Feststoffanteil von 3 Vol% über Schlicker- guß hergestellt wurden, enthalten nur Poren der 1. Generation, was auf einen ideal gepackten Grünkörper hinweist.

Die Ursache für den Unterschied in der Poren- verteilung zwischen Grünkörpern, die aus Schlickern mit 3 Vol% und 15 Vol% CeO₂ hergestellt wurden, ist nicht vollständig aufgeklärt. Die Grünkörper aus Schlickern mit 3 Vol% CeO₂ werden erst beim Trocknen transparent und haben eine vergleichsweise geringe Dichte. Daher könnte man annehmen, daß es während des Trocknens zu einer Umlagerung von Partikeln im Grünkörper kommt und so große Poren geschlossen werden.

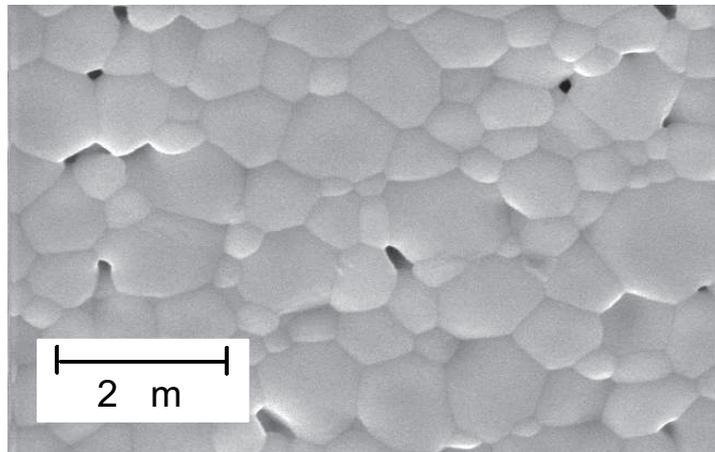
6.2.5 Sintern

Auffallend bei nahezu allen Proben ist das Auftreten von vergleichsweise extrem großen Poren mit einem Durchmesser von etwa 100 nm. Das Verhältnis dieser Porengröße zur Partikelgröße beträgt ≈ 5 und übertrifft somit das von Chen und Chen [CC96] ermittelte kritische Poren–Korngrößen–Verhältnis für nanoskalige CeO_2 –Pulver ($\approx 0,46$) um ein Vielfaches. Wird das kritische Poren–Korngrößen–Verhältnis übertroffen, so ist das Schrumpfen dieser Poren im Sinterprozeß nach Kingery und Francois [KF67] nicht mehr möglich.

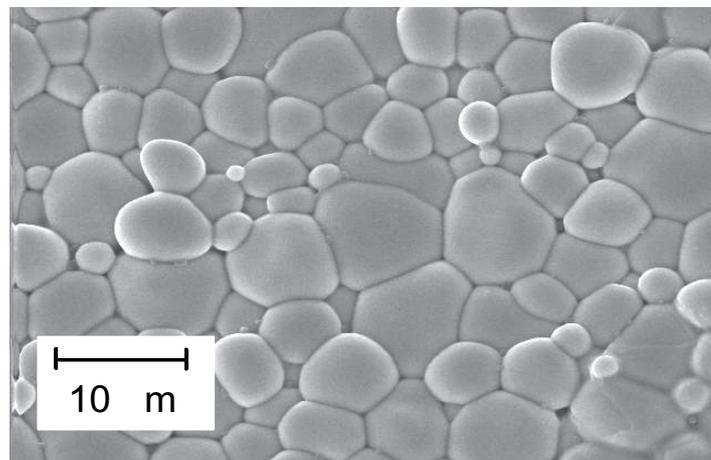
Chen und Chen [CC96] konnten trotz des Auftretens von überkritischen Poren in ihrem Material ein Dichtsintern der Proben bei $T = 1460^\circ\text{C}$ erreichen. Sie verwendeten nanoskalige CeO_2 –Pulver mit einer Partikelgröße von 10–20 nm. Chen und Chen erklären diesen Effekt durch einen Umordnungsmechanismus der Partikel, bei dem die überkritischen Poren im Anfangsstadiums des Sinterns schrumpfen. Kristallographische Asymmetrien und nicht–sphärische Partikelformen bewirken eine Drehkraft auf die Partikel, welche diese zum Gleiten und Drehen veranlaßt. Dieser Mechanismus funktioniert allerdings nur, wenn die Dichte ρ kleiner als 65%TD ist. Partikel mit höherer Packungsdichte sind nicht mehr in der Lage sich umzuordnen. Ab einem Dichtewert kleiner als 65%TD entspricht der Sinterprozeß dem klassischen Festkörpersintern (Verdichtung durch Korngrenz– und Volumendiffusion).

In dieser Arbeit wurde beobachtet, daß die über Gasdruckfiltration hergestellten Proben letztendlich eine Dichte von nur 85% TD bei $T = 1500^\circ\text{C}$ erreichen. Diesem Dichtewert entspricht ein spezifisches Porenvolumen von $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$. In diesem Bereich liegt auch in etwa das Porenvolumen, welches von Poren größer 100 nm in Proben eingenommen wird, die über Gasdruckfiltration hergestellt wurden (Abb. 5.8, Proben mit 1,3 und 1,7 mg/m^2 PAA). Es ist anzunehmen, daß diese Poren aufgrund der hohen Packungsdichte ($\geq 0,65\%$ TD) durch den Sinterprozeß nicht mehr beseitigt werden konnten und so bei $T = 1500^\circ\text{C}$ zu vergleichsweise niedrigen Dichten führten.

Die über Schlickerguß hergestellte Probe mit einer ursprünglichen CeO_2 –Konzentration von 15 Vol% erreicht eine Enddichte von 90%TD, was einem Porenvolumen von etwa $0,014 \text{ cm}^3/\text{g}$ entspricht. Das Volumen, welches von Poren mit einem Durchmesser größer 100 nm eingenommen wird, ist jedoch um einen Faktor drei größer (Abb. 5.9). Die Dichte der Probe liegt mit 61% TD knapp unter der kritischen Dichte für den Umordnungsprozeß. Es wird daher vermutet, daß ein Teil dieser großen Poren durch Umordnung geschlossen werden konnte.



PAA 1800 g/mol, 1,7 mg/m² PAA
03 Vol% CeO₂, Schlickerguß
T = 1300 °C, 90%TD



PAA 1800 g/mol, 1,7 mg/m² PAA
03 Vol% CeO₂, Schlickerguß
T = 1500 °C, 98%TD

Abbildung 6.14: Gefüge von Proben bei verschiedenen Dichten, die über Schlickerguß hergestellt wurden. Der Schlicker enthielt die optimale Menge PAA 1800 g/mol und 3 Vol% CeO₂.

Die vielversprechende Porengrößenverteilung der Probe, die aus einem Schlicker mit nur 3 Vol% CeO_2 hergestellt wurde (Abb. 5.9), führte nicht zu einem bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen dicht gesinterten Material. Erst bei 1500°C konnte eine Dichte von etwa 98% TD erreicht werden. Die bei 98% TD erzielten durchschnittlichen Korngrößen sind mit etwa $7\ \mu\text{m}$ vergleichsweise hoch. Im Endstadium des Sinterns kommt es zu einem starken Wachstum der Körner wie Abb. 6.14 beispielhaft für eine Probe aus einem Schlicker mit 3 Vol% CeO_2 zeigt. Bei einer Dichte von 90%TD ($T = 1300^\circ\text{C}$) beträgt die durchschnittliche Korngröße noch etwa $1\ \mu\text{m}$. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1500°C erhöht die durchschnittliche Korngröße um einen Faktor 7 auf etwa $7\ \mu\text{m}$. Das Verhältnis der Korngröße zur Ausgangskorngröße G/G_0 steigt dabei trotz des gut gepackten CeO_2 -Grünkörpers zwischen 90%TD und 98%TD von 48 auf 350.

Chen und Chen [CC97] haben die Aktivierungsenergie für Vergrößerung von CeO_2 mit 4,4 eV, die Aktivierungsenergie für Verdichtung mit 4,6 eV abgeschätzt. Das bedeutet, daß bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen der Vergrößerungsprozeß leicht begünstigt ist. Die in dieser Arbeit verwendete langsame Sinterrate von $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ könnte das Kornwachstum begünstigt haben, da durch das langsame Sintern die Proben lange dem niedrigen Temperaturbereich ausgesetzt waren. Allerdings zeigen andere Arbeiten, daß auch mit wesentlich schnelleren Heizraten Kornwachstum nicht eingeschränkt werden kann [CC96, LR99]. Lakhwani und Rahaman [LR99] erzielten mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ Korngrößen von etwa $4\ \mu\text{m}$ bei 1350°C , die aus CeO_2 -Pulvern mit einer Ausgangskorngröße von etwa 9 nm hergestellt wurden. Auch Chen und Chen [CC96] verwendeten CeO_2 -Partikel mit einer Größe von 10–20 nm, die bei einer Temperatur von $T = 1250^\circ\text{C}$ einen dichten Werkstoff ergaben. Die Korngröße der hergestellten Keramik hatte ebenfalls den Nanometer-Bereich verlassen und lag bei etwa $1\ \mu\text{m}$.

Eine Möglichkeit das Kornwachstum in nanokristallinen CeO_2 -Proben zu bremsen, ist die Dotierung mit Yttrium [TMB00]. Tschöpe et. al [TMB00] zeigten, daß es möglich ist, CeO_2 -Pulver mit einer Primärpartikelgröße von 8,6 nm (Agglomeratgröße etwa 40 nm) bei einer Temperatur von 1000°C dicht zu sintern. Die mit 7 at% Y dotierten CeO_2 -Proben hatten bei dieser Temperatur eine Dichte von 96%TD und eine durchschnittliche Korngröße von etwa 20 nm. Die dabei verwendete Temperatur liegt somit weit unterhalb der Temperatur $T = 1600^\circ\text{C}$, die für das Sintern von mikrokristallinem CeO_2 eingestellt wird [TMB00].

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die kolloidale Herstellung von keramischen Werkstoffen aus nanopartikulären Schlickern untersucht. Ziel war es, die einzelnen Teilschritte des Herstellungsprozesses systematisch zu untersuchen.

• Rheologische Eigenschaften von nanopartikulären Schlickern

Im ersten Arbeitsschritt wurden die rheologischen Eigenschaften von SiO_2 -Schlickern mit 20 nm und 100 nm Partikelgröße untersucht. Die Schlicker enthielten zur Stabilisierung das Polyelektrolyt Polyethylenimin (PEI) mit Molekulargewichten zwischen 600 und 70000 g/mol. Die Abnahme der SiO_2 -Partikelgröße im Schlicker von 100 nm auf 20 nm führte zu folgenden Ergebnissen:

Die Viskosität von SiO_2 -Schlickern mit 20 nm-Partikeln war für ein bestimmtes Molekulargewicht, PEI- und Feststoffkonzentration stets höher als die Viskosität von Schlickern mit SiO_2 -Partikeln der Größe 100 nm. Für 20 nm-Schlicker wird das Viskositätsminimum mit einem PEI-Gehalt von 0,5 mg/m² erreicht; bei 100 nm-Schlickern war dagegen die doppelte Menge PEI (1,0 mg/m²) erforderlich.

Es zeigte sich, daß eine Abweichung von der Optimalkonzentration bei Schlickern mit 20 nm-Partikel einen deutlicheren Viskositätsanstieg als bei Schlickern mit 100 nm-Partikeln bewirkte. Niedrigste Viskositätswerte wurden für 100 nm-Schlicker mit einem PEI-Molekulargewicht von 1800 g/mol erzielt, bei 20 nm-Schlickern mit 10000 g/mol. Newtonsches Fließverhalten konnte für 100 nm-Schlicker für Feststoffgehalte bis 30 Vol% erzielt werden, für 20 nm-Schlicker bis 25 Vol%.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit nanoskaligen Pulvern elektrosterisch stabilisierte Schlicker mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität hergestellt werden können. Dazu sind die geeigneten Polymere, deren optimale Konzentration und das optimale Molekulargewicht zu ermitteln. Abweichungen von den optimalen Prozeßbedin-

gungen wirken sich umso stärker aus, je kleiner die Partikelgröße des Schlickers ist. Für Schlicker mit 20 nm-Partikeln ergeben sich bei gleichem Feststoffgehalt wesentlich geringere Partikelabstände als in Schlickern mit 100 nm-Partikeln, was die stärkere Abhängigkeit der Viskosität erklärt. Bei kleinen Partikelabständen werden folgende Flockungsmechanismen sehr viel effektiver: Bildung von Polymerbrücken bei unvollständiger Bedeckung der Partikeloberfläche und Flockung durch Verarmung ausgelöst durch freies Polymer. Außerdem ist zu beachten, daß diese Flockungsmechanismen für höhere Molekulargewichte wirkungsvoller sind.

• Formgebung

In dieser Arbeit wurden Gasdruckfiltration und Schlickerguß zur Formgebung von nanopartikulären CeO_2 -Schlickern angewendet. Die Schlicker wurden mit Polyacrylsäure (PAA) elektrosterisch stabilisiert und hatten einen Feststoffgehalt von 15 Vol%. Der bei der Gasdruckfiltration aufgebrauchte Druck war um einen Faktor vier höher als der Saugdruck beim Schlickerguß. Bei optimal stabilisierten Schlickern bewirkte der erhöhte Druck eine Reduzierung der Permeabilität und Zunahme der Packungsdichte.

Die Untersuchung der Porenverteilung zeigte, daß alle Proben, die aus CeO_2 -Schlickern mit 15 Vol% Feststoffgehalt hergestellt wurden, Poren in der Größe 2–4 nm und etwa 150 nm enthielten. Grünkörper, die über Gasdruckfiltration und aus CeO_2 -Schlickern mit der optimalen PAA-Konzentration hergestellt wurden, zeigten zusätzlich große Filtrationskanäle mit einem Durchmesser von 5–20 μm . Der Verlauf der Porenverteilung von Grünkörpern aus CeO_2 -Schlicker mit 15 Vol% Feststoff entspricht dem Verlauf der Porenverteilung, die bei Grünkörpern mit hierarchisch angeordneten Partikelagglomeraten vorhergesagt wird.

Dagegen erhält man ideal gepackte Grünkörper mit einer sehr feinen Mikrostruktur, monomodalen Porenverteilung und kleinen Porendurchmessern (2–3 nm) durch Schlickerguß von elektrosterisch stabilisierten CeO_2 -Schlickern, die nur 3 Vol% Feststoff enthalten. Diese Grünkörper sind transparent.

• Sintern

Die über Schlickerguß und Gasdruckfiltration hergestellten Proben wurden bei $T = 1500^\circ\text{C}$ gesintert. Die bei dieser Temperatur erreichten Dichten hängen erwartungsgemäß stark von der Porenverteilung ab. Grünkörper, die über Gasdruckfiltration aus gut stabilisierten CeO_2 -Schlickern mit 15 Vol% Feststoff hergestellt wurden und eine breite Porenverteilung zeigten, hatten bei 1500°C eine Dichte von nur 85%TD. Der transparente Grünkörper mit kleinen Poren (2–3 nm) und einer engen Porenverteilung erreichte bei 1500°C dagegen 98%TD. Unabhängig vom Formgebungsverfahren und der Qualität der ursprünglichen Porenverteilung im Grünkörper zeigen alle Proben bei 1500°C Korngrößen im μm -Bereich.

Anhang A

Trocknen und Ausbrennen der Grünkörper

Stufe	Temp. _{Anf.} (°C)	Temp _{End} (°C)	Luftfeuchtigkeit	Luftfeuchtigkeit	Zeit
			H _{Anf.} (%)	H _{End} (%)	
1	25	60	60	95	30 min
2	60	60	95	95	45 h
3	60	60	95	90	10 min
4	60	60	90	90	20 h
5	60	80	90	90	30 min
6	80	80	90	90	25 h
7	80	100	90	70	30 min
8	100	100	70	70	10 h
9	100	25	70	70	30 min

Tabelle A.1: Temperatur-/Luftfeuchtigkeitsverlauf im Programm zum Trocknen der Grünkörper

Stufe	Temp _{Anf.} (°C)	Temp _{End} (°C)	Zeit
1	25	100	2,5 h
2	100	100	2 h
3	100	120	40 min
4	120	200	14 h
5	200	200	4 h
6	200	250	9 h
7	250	500	9 h
8	500	500	60 min
9	500	25	4 h

Tabelle A.2: Temperaturprogramm zum Ausbrennen der Grünkörper

Literaturverzeichnis

- [ASH96] S. Akari, W. Schrepp, and D. Horn. Chemical Imaging of Single Polyethylenimine Polymers by Chemical Force Microscopy. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 100(6):1014–16, 1996.
- [AST88a] ASTM. Standard Test Method for Determining Average Grain Size. *Annual Book of ASTM Standards*, (E112-95):228–253, 1988.
- [AST88b] ASTM. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk, Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. *Annual Book of ASTM Standards*, C-373-88:112–113, 1988.
- [AW77] R. J. Akers and A. S. Ward. Liquid Filtration Theory and Filtration Pretreatment. *Filtration. Principles and Practices, Part I. Edited by C. Orr*, Marcel Dekker, New York, 1977.
- [BBCSF90] J. Blaakmeer, M. R. Bohmer, M. A. Cohen-Stuart, and G. J. Fleer. Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Highly Charged Surfaces: Polyacrylic Acid on Polystyrene Latex with Strong Cationic Group. *Macromolecules*, 23:2301–309, 1990.
- [BBJ98] W. Burckhardt, J. Böer, and C. Jana. Nanosize Powders Prepared by Flame Pyrolysis and their Agglomeration. *Proceedings World Congress on Particle Technology 3 (1998, Brighton/GB)*, pages 1–8, 1998.
- [Ber94] L. Bergström. Rheology of Concentrated Suspensions. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing. Edited by R. J. Pugh and L. Berström*, Marcel Dekker, New York, pages 193–244, 1994.
- [BET38] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Ceramic Society*, 60:309, 1938.

- [BH94] S. Biggs and T. W. Healy. Electrosteric Stabilisation of Colloidal Zirconia with Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90:3415, 1994.
- [Bie01] P. M. Biesheuvel. Implications of the Charge-Regulation Model for the Interaction of Hydrophilic Surfaces in Water. *Langmuir*, 17:3553, 2001.
- [BJH51] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Ceramic Society*, 73:373–380, 1951.
- [BL01] P. M. Biesheuvel and F. F. Lange. Application of the Charge Regulation Model to the Colloidal Processing of Ceramics. *Langmuir*, 17:3557–62, 2001.
- [BPC97] S. Baklouti, C. Pagnoux, and T. Chartier. Processing of Aqueous α – Al_2O_3 , α – SiO_2 , α – SiC Suspensions with Polyelectrolytes. *Journal of the European Ceramic Society*, 17:1387–92, 1997.
- [BPK93] D. L. Bourel, Parimal, and W. Kaysser. Sol-Gel Synthesis of Nanophase Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia and Densification Behavior Below 1600 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3):705–711, 1993.
- [BS90] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol-Gel Science. *Academic Press, San Diego, USA*, 1990.
- [CC96] P.-L. Chen and I.-W. Chen. Sintering of Fine Oxide Powders I: Microstructural Evolution. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12):3129–42, 1996.
- [CC97] P.-L. Chen and I.-W. Chen. Sintering of Fine Oxide Powders II: Sintering Mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(3):637–45, 1997.
- [Cha98] S. Chander. Challenges in Characterization of Concentrated Suspensions. *Colloids and Surfaces*, (133):143–150, 1998.
- [CIA88a] J. Cesarano III. and I. A. Aksay. Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12):1062–67, 1988.
- [CIA88b] J. Cesarano III. and I. A. Aksay. Stability of Aqueous α – Al_2O_3 Suspensions with Polyelectrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(4):250–255, 1988.

- [Cob61] R. L. Coble. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final Stage Sintering Models. *Journal of Applied Physics*, 32:787, 1961.
- [Cob65] R. L. Coble. Intermediate–Stage Sintering: Modification and Correction of a Lattice–Diffusion Model. *Journal of Applied Physics*, 36:2327, 1965.
- [CPWH75] D. Y. C. Chan, J. W. Perram, L. R. White, and T. W. Healy. Regulation of Surface Potential at Amphoteric Surfaces during Particle–Particle Interaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 71:1046, 1975.
- [DIN93] DIN66131. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller. 1993.
- [dSeL99] S. dos Santos e Lucato. Lince, Version 2.31. *TU Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe*, 1999.
- [GB97] R. Greenwood and L. Bergström. Electroacoustic and Rheological Properties of Aqueous Ce – ZrO₂ (Ce–TZP) Suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 17:537–548, 1997.
- [GL00] J. J. Guo and J. A. Lewis. Effects of Ammonium Chloride on the Rheological Properties and Sedimentation Behavior of Aqueous Silica Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2):266–72, 2000.
- [Hac97] A. Hackley. Colloidal Processing of Si₃N₄ with PAA: Adsorption and Electrostatic Interactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(9):2315–25, 1997.
- [Hac98] A. Hackley. Colloidal Processing of Si₃N₄ with PAA: Rheological Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(9):2421–28, 1998.
- [Hah93] H. Hahn. Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides. *Nanostructured Materials*, (2):251–265, 1993.
- [HES88] H. Hahn, J. A. Eastman, and R. W. Siegel. Processing of Nanophase Ceramics. *Ceramic Transactions, Part B, Ceramic Powder Science*, 1:1115–22, 1988.
- [HHI90] Y. Hirata, I. Haraguchi, and Y. Ishihara. Rheology and Consolidation of Colloidal Suspensions of Ultrafine SiO₂–Al₂O₃ Powder. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 98(9):951–56, 1990.

- [HHPH99] M. Z.-C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Payzant, and C. R. Hubbard. Nanocrystallization and Phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconia Particles from Various Homogeneous Precipitation Methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(9):2313–2320, 1999.
- [Hir97] Y. Hirata. Theoretical Aspects of Colloidal Processing. *Ceramics International*, 23:93–98, 1997.
- [HO92] Y. Hirata and T. Ozaki. Rheology and Consolidation of Aqueous Suspensions with Nanometer Sized $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ Powders. *Materials Letters*, 15:31–34, 1992.
- [HO95] Y. Hirata and K. Onoue. Pressure Filtration of Aqueous Alumina Suspension. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, pages 663–672, 1995.
- [Hun81] R. J. Hunter. Zeta Potential in Colloid Science. *Academic Press, London, U.K.*, page 290, 1981.
- [JLHK98] B. Jönsson, K. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution; Wiley, Chichester, U.K.*, page 295, 1998.
- [KD59] I. M. Krieger and T. J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3:137–152, 1959.
- [KF67] W. D. Kingery and B. Francois. The Sintering of Crystalline Oxides: I, Interactions between Grain Boundaries and Pores. *Sintering and Related Phenomena. Edited by G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and C. F. Gibbon. Gordon and Breach, New York*, pages 23–34, 1967.
- [KK89] G. W. Kriechbaum and P. Kleinschmit. Superfine Oxide Powders – Flame Hydrolysis and Hydrothermal Synthesis. *Advanced Materials*, 10:330–37, 1989.
- [KMTM00] H. Kamiya, M. Mitsui, H. Takano, and S. Miyazawa. Influence of Particle Diameter on Surface Silanol Structure, Hydration Forces, and Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica Particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2):287–293, 2000.
- [KRW00] M. A. Koenders, S. Reymann, and R. J. Wakeman. The Intermediate Stage of the Dead-End Filtration Process. *Chemical Engineering Science*, 55:3715–28, 2000.

- [Lan89] F. F. Lange. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. *Journal of the American Ceramic Society*, 72:3, 1989.
- [Lew00] A. J. Lewis. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10):2341–59, 2000.
- [Liu98] D. M. Liu. Densification of Zirconia from Submicron-Sized to Nano-Sized Powder Particles. *Journal of Materials Science Letters*, 17:467–469, 1998.
- [LM87] F. F. Lange and K. T. Miller. Pressure Filtration: Consolidation Kinetics and Mechanics. *American Ceramic Society Bulletin*, 66(10):1498–1504, 1987.
- [LR99] S. Lakhwani and M. Rahaman. Adsorption of PVP and its Effect on the Consolidation of Suspensions of Nanocrystalline CeO₂ Particles. *Journal of Materials Science*, 34:3909–3912, 1999.
- [LS76] G. M. Lindquist and R. A. Stratton. The Role of Polyelectrolyte Charge Density and Molecular Weight on the Adsorption and Flocculation of Colloidal Silica with Polyethylenimine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(1):45–59, 1976.
- [MH88] J. Marra and M. L. Hair. Forces Between Two Poly(2-Vinyl-Pyridine)-Covered Surfaces as a Function of Ionic Strength and Polymer Charge. *Journal of Physical Chemistry*, 92:6044–51, 1988.
- [Mö00] A. Möller. Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃- und ZrO₂-Pulver. *Doktorarbeit TU Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Dünne Schichten*, 2000.
- [MRM88] R. Moreno, J. Requena, and J. S. Moya. Slip Casting of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12):1036–40, 1988.
- [NAAS94] R. Nass, S. Albayrak, M. Aslan, and H. Schmidt. Colloidal Processing and Sintering of Nano-Scale TiN. *Ceramic Processing Science and Technology, Edited by H. Hausner, G. L. Messing and S.-I. Hirano, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1994*, 51:591–95, 1994.
- [NP71] B. W. Ninham and V. A. Parsegian. Electrostatic Potential between Surfaces Bearing Ionizable Groups in Ionic Equilibrium with Physiologic Saline Solution. *Journal of Theoretical Biology*, 31:405, 1971.

- [NSC93] M. Nabavi, O. Spalla, and B. Cabane. Surface Chemistry of Nanometric Ceria Particles in Aqueous Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 160:459–471, 1993.
- [oPC85] IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquol, T. Siemieniewska: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*, 57(4):603–19, 1985.
- [Per94] M. Persson. Surface and Colloid Chemistry in Ceramic Casting Operations. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing. Edited by R. J. Pugh and L. Berström, Marcel Dekker, New York*, pages 279–307, 1994.
- [PPD92] A. Pechenik, G. J. Piermarini, and S. C. Danforth. Fabrication of Transparent Silicon Nitride from Nanosize Particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(12):3283–3288, 1992.
- [PQLN96] A. Ponton, D. Quemada, F. Lafuma, and O. Neel. Studies of Rheological Behavior of Colloidal Silica Suspensions with Interaction Potential. *Colloids and Surfaces*, 119:255–259, 1996.
- [PR88] D. C. Prieve and W. B. Russel. Simplified Predictions of Hamaker Constants from Lifshitz Theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(1):1–13, 1988.
- [PT88] C. Prestidge and Th. F. Tadros. Viscoelastic Properties of Aqueous Concentrated Polystyrene Latex Dispersions Containing Grafted Poly(Ethylene Oxide) Chains. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2):660–665, 1988.
- [Pug94] R. J. Pugh. Dispersion and Stability of Ceramic Powders in Liquids. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing. Edited by R. J. Pugh and L. Berström, Marcel Dekker, New York*, pages 127–192, 1994.
- [RAM90] Böhmer M. R., Evers O. A., and Scheutjens J. M. H. M. Weak Polyelectrolytes Between Two Surfaces: Adsorption and Stabilization. *Macromolecules*, 23:2288–2301, 1990.

- [RB88] A. Roosen and H. K. Bowen. Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(11):970–977, 1988.
- [RCMN98] D. J. Rojas, P. M. Claesson, D. Muller, and R. D. Neumann. The Effect of Salt Concentrations on Adsorption of Low-Charge-Density Polyelectrolytes and Interactions between Polyelectrolyte-Coated Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205:77–78, 1998.
- [RF96] B. Rand and R. Fries. Viscoelasticity of Nano-Alumina Dispersions. *Ceramic Transactions. Science and Technology and Commercialization of Powder Synthesis and Shape Forming*, Edited by J. J. Kingsley, C. H. Shilling and J. Adair, American Ceramic Society, Westerville, OH, 62, 1996.
- [Rin96] T. A. Ring. Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis. *Academic Press, San Diego, USA*, 1:619, 1996.
- [RP97] T. Radeva and I. Petkanchin. Electric Properties and Conformation of Polyethylenimine at the Hematite–Aqueous Solution Interface. *Journal of the American Ceramic Society*, 196:87–91, 1997.
- [SHRC94] G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy, and W. Cannon. Ultrafine-Grained Dense Monoclinic and Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 77:1706–10, 1994.
- [SK97] O. Spalla and P. Kekicheff. Adhesion between Oxide Nanoparticles: Influence of Surface Complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192:43–65, 1997.
- [SKS+90] W. Shih, S. Kim, W. Shih, C. Schilling, and I. Aksay. Consolidation of Colloidal Suspensions. *Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 180*, 1990.
- [SN94] H. Schmidt and R. Naß. The Use of Colloidal and Surface Chemistry for Processing Nanosized Ceramic Powders. *Proceeding of the International Ceramics Conference (1994, Sydney)*, pages 1065–1078, 1994.
- [Ste00] M. Stech. Sintern von nanokristallinen Titandioxidfilmen mit geometrischen Einschränkungen. *Doktorarbeit TU Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe*, 2000.

- [SWH00] V. Srdic, M. Winterer, and H. Hahn. Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(4):729–736, 2000.
- [SZ96] H. Shan and Z. Zhang. Slip Casting of Nanometre Sized Tetragonal Zirconia Powder. *British Ceramic Transactions*, 95(1):35–38, 1996.
- [Tad96] Th. F. Tadros. Correlation of Viscoelastic Properties of Stable and Flocculated Suspensions with their Interparticle Interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 68:97–200, 1996.
- [TMB00] A. Tschöpe, J. Markmann, and R. Birringer. Colloidal Processing of Nanocrystalline Cerium Oxide. *Euromat99, Vol. 12, Ceramics: Processing, Reliability, Tribology and Wear*, G. Müller (Editor), J. Wiley & Sons, 2000.
- [TT86] F. M. Tiller and C.-D. Tsai. Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(12):882–87, 1986.
- [vdBvTP73] J. W. A. van den Berg, C. J. B. van Treslong, and A. Polderman. Polyethylenimine I; Fraction, Mark–Houwink Relation. *Recueil*, 92:3–10, 1973.
- [WA00] L. Wang and F. Aldinger. Near–Net Shape Forming of Advanced Ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 2(3):110–113, 2000.
- [YR97] X. Yang and M. Rahaman. Thin Films by Consolidation and Sintering of Nanocrystalline Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 17:525–535, 1997.
- [YS88] T.-S. Yeh and M. D. Sacks. Low–Temperature Sintering of Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(10):841–844, 1988.
- [ZHF96] Z. Zhang, L. Hu, and M. Fang. Slip Casting of Nanometre Powders. *American Ceramic Society Bulletin*, 75(12):71–74, 1996.

Lebenslauf

Astrid Kimiko Dietrich geboren am 19.12.1972 in Hildesheim
Nibelungenstr. 32, 64625 Bensheim

Ausbildung

09/1999 – 12/1999	Universität Kagoshima, Japan DAAD-Forschungsstipendium
09/1998 – 10/2001	Technische Universität Darmstadt Promotionsstudium Materialwissenschaft
03/1997 – 05/1998	Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg Diplomarbeit
10/1994 – 07/1998	Universität Heidelberg Studiengang Diplom-Physik Abschluß: Diplom
10/1992 – 08/1994	Universität Kiel Studiengang Diplom-Physik Vordiplom
1992	Gymnasium Harksheide, Norderstedt Abitur