Prozessentwicklung zur elektrophoretischen Abscheidung keramischer Schichten und Mikrostrukturen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

von
Sylvia Vogel

Freiburg
2010

Hauptreferent: Prof. Dr. Jürgen Haußelt
Korreferentin: Prof. Dr. Ulrike Wallrabe
Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2010

Alle Dinge sind schwer, bevor sie leicht werden.

(Persisches Sprichwort)

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

2 ZIELSETZUNG 5

3 GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK 7

3.1 Materialien 7

3.2 Eigenschaften kolloidaler Partikel in wässrigen Suspensionen 11

3.2.1 Suspensionsstabilisierung 12

3.2.2 DLVO-Theorie 17

3.2.3 Elektrokinetische Effekte 20

3.3 Eigenschaften kolloidaler Partikel in nicht-wässrigen Suspensionen 21

3.4 Elektrophoretische Abscheidung 22

3.4.1 Prinzipien und Modelle 22

3.4.2 Anwendungen 30

3.5 Sedimentation 34

3.6 Sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung 36

3.7 Rheologie 37

3.7.1 Reine Flüssigkeiten 37

3.7.2 Suspensionen 39

4 EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE 41

4.1 Materialien 42

4.1.1 Medien 42

4.1.2 Pulver 43

4.1.3 Dispergatoren, Säuren und Basen 44

4.2 Bestimmung der Partikeleigenschaften 45
4.2.1 Partikelmorphologie 45
4.2.2 Spezifische Oberfläche 45
4.2.3 Partikelgrößenverteilung 45

4.3 Suspensionsherstellung und Charakterisierung 47
4.3.1 Dispergiermethoden 47
4.3.2 Suspensionsherstellung 47
4.3.3 Suspensionscharakterisierung 48

4.4 Sedimentationsverhalten der Suspensionen 50

4.5 Elektrophoretische Abscheidung 51
4.5.1 Elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektroden-Anordnung 51
4.5.2 Elektrophoretische Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung 54

4.6 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten 59

4.7 Experimentelle Rahmenbedingungen 62
4.7.1 Pulvereigenschaften und Partikelgrößenverteilung 62
4.7.2 Sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung 62
4.7.3 Charakterisierungsmethoden 64

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 67

5.1 Materialcharakterisierung 67
5.1.1 Spezifische Oberfläche 67
5.1.2 Partikelmorphologie 68
5.1.3 Partikelgrößenanalyse 70

5.2 Charakterisierung der Suspensionen 76
5.2.1 Monomodale wässrige Suspensionen 77
5.2.2 Monomodale ethanolische Suspensionen 90
5.2.3 Bimodale ethanolische ZrO_2-Suspensionen 92

5.3 Elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektroden-Anordnung 97
5.3.1 Einfluss des Substrat-Materials auf die Abscheiderate 97
5.3.2 Abscheidekinetik 98

5.3.3 Verarmung der keramischen Partikel in der Suspension 105

5.4 Elektrophoretische Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung 108

5.4.1 Abscheidungen im Erdschwerefeld 109

5.4.2 Abscheidungen im Zentrifugalfeld 119

5.5 Herstellung von Partikel- und Porengrößengradienten 123

5.6 Herstellung gradierter Mischkeramik-Schichten im System Al_2O_3-ZrO_2 133

5.7 Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen 139

5.7.1 Herstellung mikrostrukturierter Substrate 139

5.7.2 Elektrophoretische Abscheidung der keramischen Mikrostrukturen 142

6 ZUSAMMENFASSUNG 149

7 LITERATURVERZEICHNIS 153

8 LISTE DER VERWENDETEN AKRONYME UND ABKÜRZUNGEN 171

9 ANHANG 177

9.1 Zusätzliche Messkurven und Daten zur Charakterisierung der Suspensionen 177

9.2 Zusätzliche Messkurven und Daten zur elektrophoretischen Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung 182

10 EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN 187

1 Einleitung

Hauptsächlich in der Mikrosystemtechnik eingesetztes Material ist Silizium, daneben kommen aber auch andere Materialien wie Kunststoffe, Metalle und Keramiken zum Einsatz. Im Bereich der keramischen Mikrosystemtechnik gewinnt die Anwendung besonders feinskaliger und insbesondere nanoskaliger Pulver für die Herstellung von Mikrokomponenten über pulvertechnologische Verfahren immer mehr an Bedeutung. Dies ist unter anderem bedingt durch die Forderungen nach höherer Abbildungsgenauigkeit von Details, höherer Kantenschärfe und verbesserter Oberflächenqualität. Weiterhin stellt die Herstellbarkeit echt dreidimensionaler Mikrokomponenten eine ständig steigende Herausforderung dar. Zur Erfüllung dieser Anforderungen bietet sich die elektrophoretische Abscheidung (**e**lectro**p**horetic **d**eposition - EPD) als geeignetes Verfahren an [1, 2], da hier die Abscheiderate unabhängig von der Partikelgröße ist, solange die EPD senkrecht zur Sedimentation durchgeführt wird.

Die elektrophoretische Abscheidung ist ein kolloidales Verfahren, das im Jahre 1808 erstmals durch Reuss [3] beobachtet wurde. Die erste quantitative Beschreibung der abgeschiedenen Masse erfolgte im Jahre 1940 durch Hamaker [4].
Die EPD kann in zwei Teilprozesse aufgeteilt werden: die Elektrophorese und die Abscheidung. Im ersten Schritt wandern geladene Partikel in einem fluidischen Medium unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur entgegengesetzt geladenen Elektrode (Elektrophorese) und scheiden sich in einem zweiten Schritt direkt auf der Elektrode [1, 5-8] oder einer dazu parallel angeordneten ionenpermeablen Membran ab (Abscheidung) [6, 9]. Die Geschwindigkeit der Partikel ist unabhängig von ihrem Durchmesser [2], solange keine weiteren Kräfte auf die Partikel einwirken, wie zum Beispiel Gravitationskräfte. Für die elektrophoretische Abscheidung ist die Verwendung einer stabilen Suspension unerlässlich [10]. So können Grünkörper nur homogen mit hoher Festigkeit und geringer Oberflächenrauheit hergestellt werden, wenn gut dispergierte Suspensionen als Abscheidemedium verwendet werden [11].
Die EPD kann auf jeden Feststoff angewendet werden, der als feines Pulver (<~ 30 µm) oder in einer kolloidalen Suspension vorliegt [10]. Eine große Bandbreite verschiedener Materialien (Keramik, Metalle, Polymere, Glas) und Kombinationen aus diesen kann hierfür eingesetzt werden [1, 10-12]. Die elektrophoretische Abscheidung wird für verschiede-

ne Anwendungen genutzt, so zum Beispiel zur Herstellung von Schutzschichten, der Fertigung von Mikrostrukturen, laminierten oder gradierten Materialien oder der Infiltration poröser Materialien [5-7, 9, 13].

Für viele Anwendungen, so zum Beispiel dem Einsatz von Biomaterialien für medizinische Implantate, der Fügung von Metallen und Keramik, für thermische Abschirmungen und der Kopplung von optischen und elektronischen Funktionen finden funktionell gradierte Materialien (FGM) oder Verbundwerkstoffe Verwendung [14]. Sie erlauben die Verbindung von Materialien mit unterschiedlichen thermomechanischen oder physikalischen Eigenschaften. So kann zum Beispiel durch eine gezielte Auswahl der verwendeten Materialien eine thermische Schutzschicht oder ein kontinuierlicher Übergang zwischen einem elektrischen Isolator und einem leitfähigen Material erzeugt werden. Verschiedene Techniken, um solche FGMs herzustellen, wurden erfolgreich durchgeführt [15-18]. Allerdings ist die Realisierung einer kontinuierlichen gradierten Morphologie nicht mit allen Technologien möglich. Zudem sind einige dieser Techniken zeitintensiv und teuer [8, 9, 19].

Eine viel versprechende Technik, um Verbundwerkstoffe herzustellen, ist die so genannte Zweischritt-EPD. Diese einfache und kostengünstige Methode erlaubt hohe Abscheideraten. Die Verbundschichten werden durch eine alternierende elektrophoretische Abscheidung aus Suspensionen unterschiedlicher Materialien hergestellt [19-21]. Um einen stetigen Gradienten zu erzeugen, ist eine andere Prozessroute notwendig. Hier wird eine Suspension, die das zweite Material enthält, kontinuierlich in die erste Suspension mit der ersten Komponente unter ständigem Rühren zugegeben [7, 8, 22]. Aufgrund der kolloidalen Eigenschaften der verschiedenen Materialien können sich abweichende Abscheideraten aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladungen ergeben. Komplexe Berechnungen und eine exakte Kontrolle der Prozessparameter sind notwendig, um den Gradienten in der Schicht vorherzusagen und maßzuschneidern.
Eine Methode, um funktionell gradierte Werkstoffe herzustellen, ist die elektrophoretische Imprägnierung (EPI). Hierbei wird ein Grünkörper mit einer offenen Porosität mit nanoskaligen Partikeln imprägniert. Die Steilheit des Gradienten ist abhängig von der Porosität der Matrix, dem Verhältnis von Partikel- und Porengröße, der Viskosität und dem Zeta-Potential der Suspension der nanoskaligen Partikel und dem angelegten elektrischen Feld [9, 17]. Die Menge der sekundären Phase im Werkstoff ist limitiert durch die in einem ersten Prozessschritt hergestellte Matrix. Weiterhin ist die Dicke der gradierten Schicht auf eine Eindringtiefe von etwa 20 µm bis einige Millimeter limitiert.

Eine weitere innovative Methode, um kontinuierlich funktionell gradierte Materialien herzustellen, ist die systematische Überlagerung von Sedimentation und elektrischem Feld bei der elektrophoretischen Abscheidung (S-EPD). Zeitgleich zur elektrophoretischen Ab-

scheidung findet die Sedimentation in Abhängigkeit von Durchmesser und Dichte der Partikel sowie dem Feststoffanteil der Suspension statt [23]. Mit Hilfe der sedimentationsüberlagerten EPD kann die Partikelgrößenverteilung in der abgeschiedenen Schicht fortschreitend geändert werden. Wird die auf das Partikel wirkende Schwerkraft genau durch die aufgrund des elektrischen Feldes wirkende Kraft kompensiert, bleiben diese Partikel bewegungslos [24], kleinere Partikel werden abgeschieden.
So kann aus einem konventionellen Pulver mit einer breiten oder mehrmodalen Partikelgrößenverteilung gezielt die Nanofraktion abgeschieden werden. Dies kann zur Herstellung von Beschichtungen oder Mikrostrukturen mit einer sehr glatten Oberfläche genutzt werden. Somit ist eine vorausgehende Klassifizierung des zu verwendenden Pulvers nicht notwendig und die Verwendung rein nanoskaliger Pulver nicht erforderlich. Nachdem mittels S-EPD die Mikrostrukturen zuerst mit der Nanofraktion befüllt worden sind, können durch sukzessives Erhöhen der elektrischen Feldstärke gröbere Partikel als stabiler Träger zur Hinterfütterung abgeschieden werden. Der Prozess kann genutzt werden, um Bauteile mit einem kontinuierlichen Gradienten in der Schicht bezogen auf Dichte, Partikelgröße oder Zusammensetzung zu fertigen.

Zusammengefasst zeigt sich, dass die elektrophoretische Abscheidung ein vielseitiges und kostengünstiges Verfahren ist, das eine Kontrolle über die Struktur, die Stöchiometrie und mikroskopische als auch makroskopische Dimensionen und Eigenschaften ermöglicht. Eine Fülle an Materialien kann genutzt werden, um sowohl Dünnschichten, Dickschichten, Verbundwerkstoffe als auch funktionell gradierte Schichten für verschiedenste elektronische, supraleitende, halbleitende, optische, magnetische und biomedizinische Anwendungen herzustellen.

In dieser Arbeit werden Herstellung von Partikelgrößen- und Materialgradienten sowie die Herstellung von Mikrostrukturen genauer untersucht.

2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Prozessentwicklung der elektrophoretischen Abscheidung (EPD) zur Herstellung keramischer Schichten und Mikrostrukturen.
Dies umfasst folgende Schritte:

- Herstellung und Charakterisierung stabiler Suspensionen
- Untersuchung der Abscheidekinetik
- Untersuchung des Einflusses der Verarmung der keramischen Partikel in der Suspension auf deren Eigenschaften und die Gründichte der abgeschiedenen Schichten
- Abformung von Schichten und Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen
- Entwicklung eines vereinfachten Abformverfahrens für die Mikrostrukturen

In der vorliegenden Arbeit wird zudem ein Verfahren entwickelt, das auf einfache Weise die Herstellung von gradierten Strukturen bezogen auf Partikelgröße oder Zusammensetzung erlaubt. Parallel zur EPD findet auch immer eine Sedimentation der Partikel statt, hervorgerufen durch das natürliche Schwerefeld, wobei der Sedimentationsvorgang abhängig von Durchmesser und Dichte der Partikel sowie dem Feststoffanteil der Suspension ist. Da das elektrische Feld als Ursache der elektrophoretischen Abscheidung nach Richtung und Stärke frei wählbar ist, sollen sich durch geeignete Kombinationen bzw. Überlagerung von elektrischem Feld und Erdschwerefeld folgende Effekte realisieren lassen:

- Variation der Partikel- und Porengrößenverteilung über der Schichtdicke
- Variation der Material-Zusammensetzung am Bsp. des Systems ZTA (Al_2O_3-ZrO_2)

Um das Verfahren dieser sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung (S-EPD) beschreiben zu können, wird neben der Abscheidekinetik auch das Sedimentationsverhalten der Partikel untersucht.

Eine weitere Variationsmöglichkeit der S-EPD ergibt sich, wenn das natürliche Schwerefeld durch ein künstliches Feld verstärkt wird, wie es sich beispielsweise in einer Zentrifu-

ge erzeugen lässt. Mit Hilfe einer solchen Vorrichtung werden diese verstärkten Effekte untersucht.

Exemplarisch werden in dieser Arbeit Aluminiumoxid und Zirkonoxid sowie Mischungen der beiden Materialien verwendet. Als Suspensionsmedium wird Ethanol sowie Wasser eingesetzt. Zudem werden für die verschiedenen Anwendungen der EPD spezifische Aufbauten entwickelt.

3 Grundlagen und Stand der Technik

Zunächst wird der Begriff der Keramik erläutert sowie verschiedene etablierte Fertigungsverfahren kurz vorgestellt. Die für kolloidale Prozesse wichtige Suspensionsstabilisierung wird, soweit zum Verständnis notwendig, behandelt. Auf den Prozess der elektrophoretischen Abscheidung wird anschließend eingegangen sowie die verschiedenen Modelle zur physikalischen Beschreibung der Kinetik der EPD dargestellt. Nachfolgend wird der Prozess der Sedimentation von Partikeln erläutert und die zur Beschreibung der Sedimentationskinetik verschiedenen existierenden Modelle zusammengefasst. Die gezielte Überlagerung von elektrophoretischer Abscheidung und Sedimentation wird anschließend skizziert.

3.1 Materialien

Eines der ersten vom Menschen verwendete Material war Ton [25]. Aus der altgriechischen Bezeichnung „Keramos“ für Ton und den aus ihm durch Brennen hergestellten formbeständigen Erzeugnissen ist die Bezeichnung Keramik hervorgegangen. Diese kennzeichnet heutzutage die Gruppe der anorganischen und nichtmetallischen Werkstoffe. Eine genaue Definition von Keramik wird in [26] gegeben: „Es sind nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe, die in Wasser nicht löslich sind, deren Struktur mindestens 30 % kristallin ist und die ihr Gefüge durch Temperatureinwirkung erhalten haben“. Die Keramikprodukte werden nach ihren Einsatzbereichen klassifiziert, der Gebrauchs- und Baukeramik und der technischen Keramik. Beide Bereiche sind wiederum in Haupt- und in Untergruppen eingeteilt. Einen Überblick über diese gibt Reh [26].

Eine andere Möglichkeit der Klassifizierung ist die Einteilung der Keramiken nach ihrer chemisch-mineralogischen Ordnung. Hierbei werden drei Gruppen unterschieden, die Oxidkeramiken, die Nichtoxidkeramiken und die Keramiken mit metallischen Binderanteilen [26]. Auf zwei der wichtigsten Oxidkeramiken soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Aluminiumoxidkeramiken (Al_2O_3) werden oft wegen ihres guten Preis-Leistungs-Verhältnisses und ihrer universellen Eigenschaften genutzt. So finden sie unter anderem Anwendung als Dichtelemente in der Sanitärindustrie. Die gute Wärmeleitfähigkeit wird in

der Elektronik genutzt, um Substrate zu fertigen, in der Elektrotechnik dient Al_2O_3 als Isolator aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes. Da Al_2O_3 ein sehr verschleißfestes Material ist, findet es Anwendung im Maschinen- und Anlagenbau als Schutzschicht, in der Textilindustrie wird es hauptsächlich als Fadenführer verwendet. In der chemischen Industrie wird es als Korrosionsschutz eingesetzt, da es bis zu hohen Temperaturen gegenüber Dämpfen, Schmelzen und Schlacken weitgehend beständig ist, sowie als Filter. Eine weitere Nutzung findet in der Hochtemperaturanwendung als Brennerdüse oder als Tragrohr für Heizleiter statt, ebenso in der Messtechnik als Schutzrohr für Thermoelemente bei Hochtemperaturmessungen. Da Aluminiumoxid ein besonders körperverträglicher Werkstoff ist, findet es in der Humanmedizin Verwendung als Hüftgelenkimplantat [26-29].

Zirkoniumdioxid (ZrO_2, auch Zirkonoxid genannt) weist eine hohe Festigkeit und Bruchzähigkeit auf. Daraus werden Teile hergestellt, die in aggressiver Umwelt eingesetzt werden können. Als Beispiele hierfür seien Extrusionsdüsen, Ventile und Anschlussbuchsen für Verbrennungsmaschinen, korrosionsarme, thermisch schockbeständige Buchsen oder Ventil-Teile in Gießereien genannt. ZrO_2-Klingen werden genutzt, um Kevlar, Magnetbänder und Zigarettenfilter zu schneiden, da sie nur eine geringe Abnutzung zeigen. Da dotiertes ZrO_2 bei höheren Temperaturen ($T \geq 300$ °C) ionische Leitfähigkeit aufweist, wird es als Festelektrolyt in Brennstoffzellen und Sauerstoffsensoren verwendet [26, 28-30]. Eine gute chemische Beständigkeit, Formstabilität, mechanische Härte und Zähigkeit, gekoppelt mit einem E-Modul in derselben Größenordnung wie Stahllegierungen machen Zirkoniumoxid hochinteressant. Da es ebenfalls bioinerte Eigenschaften aufweist, ist es ein attraktives Material für medizinische Anwendungen [26, 28, 30].

Aus den beiden vorgestellten Keramiken wird die Mischkeramik ZTA (Zirconia toughened alumina) hergestellt. Durch Einlagerung von ZrO_2-Teilchen in die Al_2O_3-Matrix wird die Zähigkeit des Aluminiumoxids verbessert. Der Verstärkungsmechanismus beruht auf der Energie aufzehrenden Phasenumwandlung des Zirkonoxids von der tetragonalen in die monokline Phase. Das Ausmaß der Verstärkungswirkung wird über den Phasenanteil und die Partikelgröße des ZrO_2-Pulvers gesteuert. Besonders im Bereich der medizinischen Implantate werden aufgrund ihrer mechanischen und bioinerten Eigenschaften mit Zirkonoxid verstärkte Aluminiumoxide verwendet [27], so zum Beispiel zur Herstellung von Hüftgelenken [31].

Bei der Prozessierung monolithischer Bauteile ist das Hauptproblem die Vereinigung verschiedenster Eigenschaften in einem Material. Da die gewünschten Eigenschaften oftmals nicht im selben Material zu finden sind, können Werkstoffe zu einem Gradientenwerkstoff kombiniert werden. Durch Variation der Zusammensetzung der verschiedenen Materialien wird eine kontinuierliche oder stufenweise Variation der physikalischen Eigenschaften

quer durch den Gradientenwerkstoff erreicht. Diese Werkstoffe erlauben die Verbindung von Materialien mit unterschiedlichen thermomechanischen oder physikalischen Eigenschaften. So kann zum Beispiel durch eine gezielte Auswahl der verwendeten Materialien eine thermische Schutzschicht oder ein kontinuierlicher Übergang zwischen einem elektrischen Isolator und einem leitfähigen Material erzeugt werden. Weiterhin finden Gradientenwerkstoffe Anwendung als Biomaterialien für medizinische Implantate, bei der Fügung von Metallen und Keramik, für thermische Abschirmungen und bei der Kopplung von optischen und elektronischen Funktionen [14, 17, 18].

Im gesamten komplexen Herstellungsprozess bestimmen Pulver, Formgebung und Sinterprozess zusammen die Ausbildung der entscheidenden Mikrogefüge und damit dann erst die gewünschten Eigenschaften des Bauteils, wie in Abb. 3-1 dargestellt [27, 29].

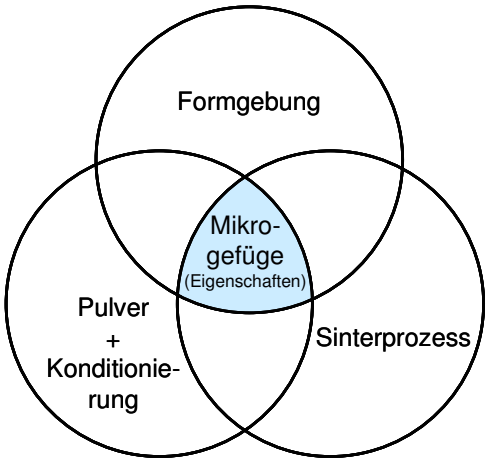


Abb. 3-1: Einflüsse auf das Mikrogefüge eines Bauteiles [29].

Für die Formgebung keramischer Werkstoffe kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz. Allen gemeinsam ist der Anspruch, das Ausgangsmaterial in einen Grünkörper zu überführen, der eine homogene Dichteverteilung sowie alle notwendigen Konturen und Details aufweist. Zudem muss er eine genügend hohe Dichte und Festigkeit besitzen, um den nachfolgenden thermischen Prozessschritt unbeschadet zu überstehen und die angestrebte Enddichte sowie die gewünschten Abmessungen zu gewährleisten. Eine sorgsame Kontrolle von Dichte und Gefüge der Grünkörper ist notwendig, da im Formgebungsprozess eingebrachte Defekte üblicherweise nicht durch das Sintern eliminiert werden. Zudem kann eine geringe Dichte zu Verzügen im Bauteil während des Sinterprozesses führen [29, 32].

In der industriellen Fertigung sind Reproduzierbarkeit und Produktivität besonders wichtig. So ist es wichtig, ein Formgebungsverfahren zu finden, das die problemlose Herstellung von Bauteilen mit nur minimaler Nachbearbeitung erlaubt, für die Massenproduktion geeignet und kostengünstig ist. Die Auswahl des Verfahrens hängt von vielen Faktoren ab,

so der Produktgröße und –form, der Oberflächenbeschaffenheit, spezifizierten Toleranzen, der Gefügecharakteristika, der Produktivität und betrieblichen Gesichtspunkten wie Investitionen, Sicherheit und Umweltschutz [32]. In der nachfolgenden Tab 3-1 sind die bekanntesten Verfahren mit Vor- und Nachteilen aufgelistet:

Tab. 3-1: Vor- und Nachteile üblicher Formgebungsverfahren [29].

Formgebungs-verfahren	**vorteilhaft**	**nachteilig**
Schlickerguss	komplexe Bauteile (dünnwandig, unsymmetrisch), geringer Materialaufwand	komplizierte Rheologie, raue Oberflächen, problematische Formenherstellung, eingeschränkte Form-, hohe Maßtoleranz
Druckguss (im Vgl. zum Schlickerguss)	schnelle Scherbenbildung, sehr kleine Trockenschwindung, gute Maßhaltigkeit, keine Formenrücktrocknung, geringer Platzbedarf	aufwändige Werkzeuge, Notwendigkeit großer Stückzahlen, problematische organische Lösemittel
Folienguss	kontinuierliche Produktion, dünne Schichten, gute Maßgenauigkeit, hohe Fertigungskapazität	beschränkte Bauteilgeometrie, notwendige Trocknung
Spritzguss	komplexe Geometrie, kleine Toleranzen, gute Reproduzierbarkeit, hohe Oberflächengüte, Konturschärfe, hohe Stückzahlen	aufwändige Werkzeuge, hoher Werkzeugverschleiß, begrenzte Bauteilgröße, aufwänd. Entbindern, auffällige Dichtegradienten
Extrudieren	kontinuierliche Produktion, hohe Fertigungskapazität, große Bauteillängen, preiswerte Herstellung	deutliche Texturen, notwendige Trocknung, beschränkte Formfreiheit
Trockenpressen	automatischer Prozessablauf, gute Reproduzierbarkeit, gute Maßhaltigkeit, eingeschränkte Trocknung, preiswerte große Stückzahl	Beschränkungen bei der Bauteilgeometrie, mögl. Dichtegradienten, aufwänd. Formwerkzeuge
Feuchtpressen (im Vgl. zum Trockenpressen)	komplizierte Bauteilgeometrien, gleichmäßigere Dichteverteilung	notwendige Trocknung, geringe Verdichtung, größere Toleranzen
Isostatisches Pressen	hohe Dichte ohne Textur, keine Dichtegradienten	geringe Taktzeiten

In der Mikrosystemtechnik gewinnt aufgrund der benötigten geringen Oberflächenrauheit und der dreidimensionalen Abbildungsgenauigkeit die Anwendung von feinskaligen und besonders nanoskaligen Pulvern mehr und mehr an Bedeutung. Mit den hier vorgestellten konventionellen Verfahren ist die Herstellung von Bauteilen aus solchen Pulvern mit zusätzlichen Schwierigkeiten verbunden. Für die Verarbeitung derartiger Pulver ist die elektrophoretische Abscheidung (EPD) ein geeigneteres Verfahren als die Konventionellen [1, 2], da hier die Abscheiderate unabhängig von der Partikelgröße ist. Zudem sind

Gründichten im Bauteil erreichbar, die signifikant über dem Feststoffanteil des Pulvers in der Suspension liegen [33]. Dies ist Verfahren wie dem Spritzguss nicht möglich, da hier die Gründichte direkt mit dem Feststoffanteil gekoppelt ist. Weiterhin ist die elektrophoretische Abscheidung ein einfaches und kostengünstiges Verfahren, das ein breites Einsatzspektrum in den damit herstellbaren Formen aufweist, die mit anderen Verfahren wie zum Beispiel dem Trockenpressen, dem Folienguss oder dem Extrudieren nur schwer möglich sind. Ferner ist die elektrophoretische Abscheidung ein sehr schneller Prozess aufgrund der hohen Abscheideraten.
Die in diesem Kapitel vorgestellten Gradientenwerkstoffe werden mittels verschiedener Techniken synthetisiert. Bekannte Verfahren sind neben den oben aufgeführten Verfahren auch die Zentrifugalabformung, das CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition), das PVD-Verfahren (Physikal Vapour Deposition), thermisches und Plasmaspritzen und der SHS-Prozess (self-propagating high temperature synthesis) [15-18]. Allerdings ist die Realisierung einer kontinuierlichen gradierten Morphologie nicht mit allen Technologien möglich. Zudem sind einige dieser Techniken zeitintensiv und teuer, nicht alle erlauben die Herstellung dicker Schichten mit vertretbarem Aufwand [8, 9, 19]. Hier bietet sich ebenfalls die elektrophoretische Abscheidung als das Verfahren der Wahl an, da einfach und kostengünstig Gradientenwerkstoffe als laminarer Verbund oder kontinuierlichem Gradienten hergestellt werden können.

Im Vergleich zu den in Tab. 3-1 vorgestellten Verfahren scheint die elektrophoretische Abscheidung wesentlich vielversprechender. Da die EPD ein suspensionsbasiertes Formgebungsverfahren ist, ist eine genaue Kenntnis der Partikeleigenschaften in der Suspension unerlässlich. In den folgenden Kapiteln soll näher darauf eingegangen werden.

3.2 Eigenschaften kolloidaler Partikel in wässrigen Suspensionen

Eine Suspension ist definiert als eine Flüssigkeit, in der feste Partikel dispergiert sind [34, 35]. Als stabil wird eine Suspension bestimmt, wenn sie eine ausreichende kinetische Stabilität aufweist. Dies bedeutet, dass innerhalb eines relevanten Zeitrahmens das Auftreten einer signifikanten Aggregation und Sedimentation verhindert wird [34, 36, 37]. Obwohl die meisten Systeme thermodynamisch instabil sind, kann eine Suspension für eine für die Anwendung ausreichende Zeit bestehen und folglich kinetische Stabilität aufweisen. Um eine stabile Suspension herzustellen, bedient man sich so genannter Dispergiermittel. Diese ermöglichen in kleinen Mengen die Dispergierung von Aggregaten durch Reduzierung der Oberflächenspannung und der damit verbundenen erhöhten Benetzung.

Als Folge verringert sich die Sedimentationsneigung und die kinetische Stabilität der Partikel verbessert sich. Durch geeignete Messmethoden, wie zum Beispiel durch Analyse der Partikelgröße [34], des Sedimentationsverhaltens [34, 38] oder in selteneren Fällen durch Messung der Viskosität [39, 40] (bei ausreichend hohem Feststoffanteil [41]), kann die Stabilität ermittelt werden.
Bei der Verarbeitung keramischer Materialien wird das Pulver dispergiert, die Partikel zu einer hohen Pulverdichte verdichtet, in eine eventuelle Endform gebracht, anschließend die Additive entfernt und zum Schluss der Grünkörper gesintert [42]. So sind Oberflächenkräfte in der Dispergierung und der Verdichtung unerlässlich. Kolloidale stabile Suspensionen können zum einen durch das Erzeugen einer hohen Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche hergestellt werden, die in einer starken Abstoßung resultieren. Zum andern ist es auch möglich, durch Adsorption von Polymeren auf der Oberfläche eine repulsive Kraft zu erzeugen, die durch die entropische Abstoßung der Polymere generiert wird [35, 38, 43, 44].

Die elektrophoretische Abscheidung bedingt die Verfügbarkeit elektrisch geladener Partikel. Diese befinden sich in der so genannten elektrischen Doppelschicht. Diese hat zwei Funktionen: zum einen erlaubt sie die Bewegung des Partikels im elektrischen Feld, zum anderen stabilisiert sie das dispergierte Partikel durch elektrostatische Stabilisierung [2]. Der Begriff der Doppelschicht sowie die Stabilisierung wird im folgenden Kapitel näher erklärt.
Da es für die elektrophoretische Abscheidung notwendig ist, eine stabile Suspension geladener Partikel herzustellen, die auf ein angelegtes elektrisches Feld ansprechen, sind nur die elektrostatische und elektrosterische Stabilisierung für diese Suspensionen geeignet [2, 18].

3.2.1 Suspensionsstabilisierung

Die im folgenden Kapitel aufgezeigten Grundlagen zur Suspensionsstabilisierung gelten nur für Wasser als Medium.
Die Stabilität von Suspensionen wird hauptsächlich durch die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht beeinflusst [45]. Der Begriff der elektrischen Doppelschicht bezeichnet die (zufällige) Anordnung von Ionen an einer Grenzfläche, an der zwei entgegengesetzt geladene Schichten zusammentreffen [34]. Die Grenzflächenladung auf der Partikeloberfläche entsteht zum einen durch Aufnahme oder Abgabe von Protonen, zum andern durch Adsorption von Ionen. Aufgrund dieser Ladung werden entgegengesetzt geladene Ionen angezogen, die zusammen mit der Grenzflächenladung die Doppelschicht bilden [46, 47]. Für den Aufbau der Doppelschicht existieren verschiedene Modelle.

Die erste Beschreibung der elektrischen Doppelschicht erfolgte 1879 durch Helmholtz. Er nahm das Modell eines Plattenkondensators, um den Aufbau der Doppelschicht zu beschreiben. Bei diesem Konzept wird von einer starren Doppelschicht ausgegangen, so dass das Potential in der Schicht linear mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche abfällt [48]. Das Modell von Helmholtz ist in Abb. 3-2 schematisch in dargestellt:

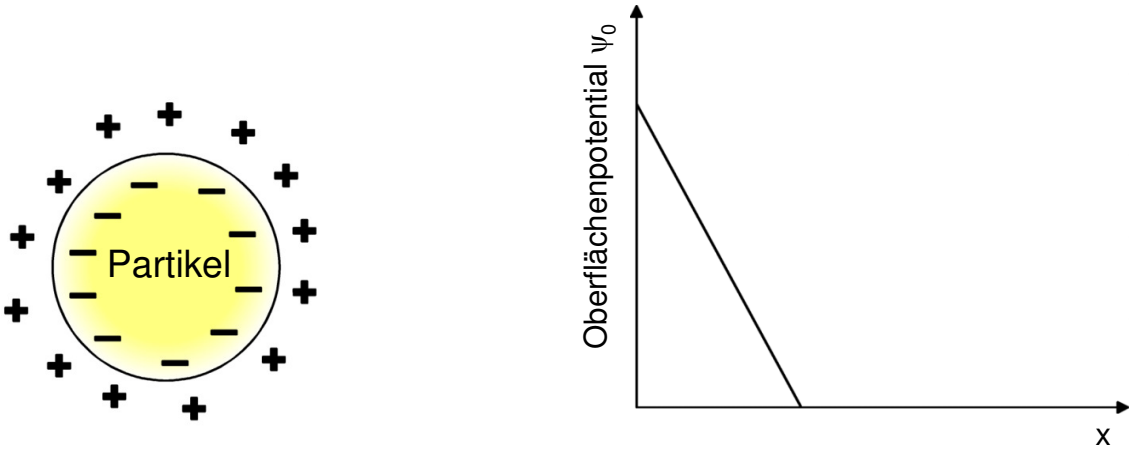


Abb. 3-2: Schematischer Aufbau der starren Helmholtzschicht und des Potentialverlaufes.

Im Gegensatz zu Helmholtz beachteten Gouy 1910 [49] und Chapman 1913 [50] die thermisch aktivierte Bewegung der Ladungsträger. Bei diesem Modell wird die Doppelschicht als diffus betrachtet, in der die Ionen als Punktladung angenommen werden [34, 51]. Die Konzentration der Gegenionen nimmt von der Oberfläche des Partikels hin ins Dispergiermedium exponentiell ab, die Konzentration der Coionen steigt zur Lösung hin an, da sie von der Oberfläche abgedrängt werden. Daraus resultierend fällt das elektrostatische Potential von einem Maximalwert an der Oberfläche exponentiell mit steigendem Abstand vom Partikel ab [51], wie in Abb. 3-3 dargestellt.

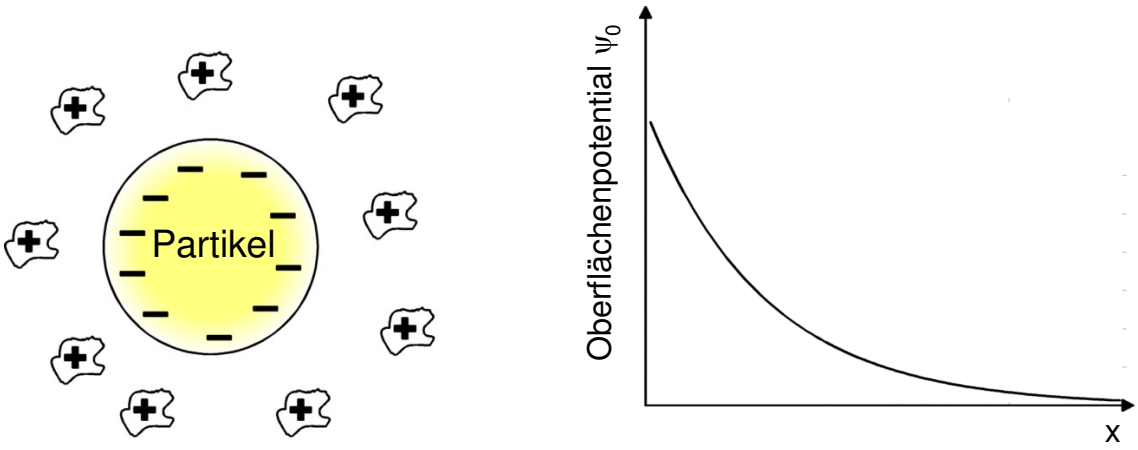


Abb. 3-3: Schematischer Aufbau der geladenen Oberfläche mit diffuser Doppelschicht nach Gouy und Chapman und des Potentialverlaufs.

Die Doppelschichtdicke ist wie in Gl. 3-1 über 1/κ dargestellt definiert, wobei κ der Debye-Hückel-Parameter ist [52]:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot k_B \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot \sum_i^N z_i^2 n_i}} \qquad \text{(Gl. 3-1)}$$

Hierbei ist die Dicke abhängig von der Permittivität $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ des Dispergiermediums, der Boltzmann-Konstanten k_B, der absoluten Temperatur T, der Elementarladung e, der Ionenwertigkeit z_i und der Ionenanzahl n_i.

1924 kombinierte Stern die Modelle der starren Doppelschicht nach Helmholtz und die diffuse Doppelschicht nach Gouy und Chapman. Sein Modell geht davon aus, dass die an der Partikeloberfläche befindlichen Ladungsträger durch Gegenionen kompensiert werden, welche sich dann sowohl in einer starren Anordnung als auch in der Flüssigkeit verteilt befinden. Die starre Schicht der Gegenionen ist spezifisch adsorbiert und fest an die Oberfläche gebunden und wird als Sternschicht bezeichnet. Die Schicht der verteilten Gegenionen wird als diffuse Doppelschicht bezeichnet. So ergibt sich ein Potentialabfall, der im starren Teil der Doppelschicht linear verläuft, im diffusen Teil hingegen exponentiell [53], wie in Abb. 3-4 dargestellt.
Die Sternschicht wird oft in die innere und äußere Helmholtzschicht aufgeteilt. Die innere Schicht wird hierbei aus dehydratisierten Gegenionen repräsentiert, die spezifisch auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind. Die äußere Helmholtzschicht besteht aus ebenfalls dehydratisierten Coionen [34].

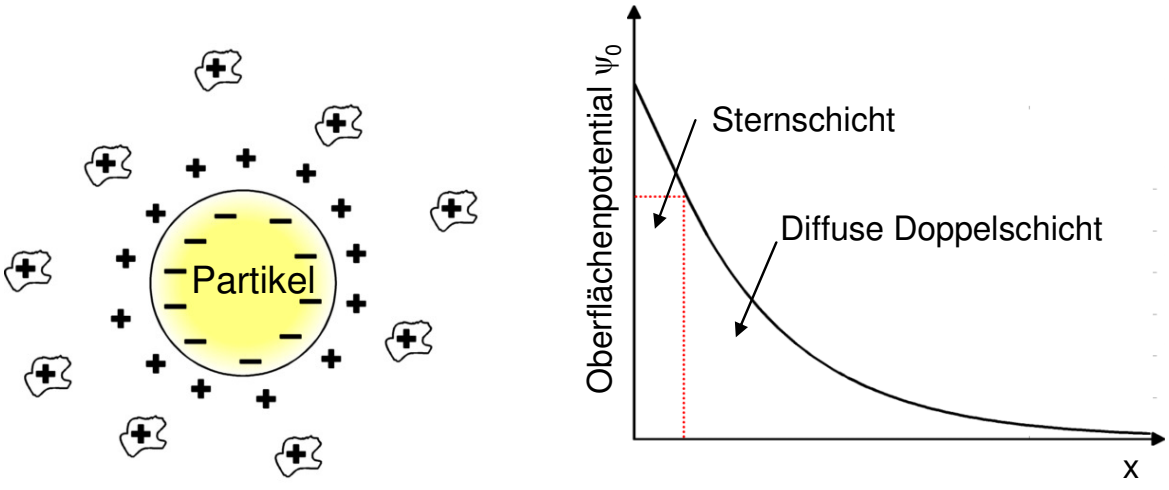


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau der geladenen Oberfläche mit Sternschicht und diffuser Doppelschicht nach Stern sowie der Potentialverlauf.

Bewegt sich das Partikel, z. B. aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes, so wird ein Teil der diffusen Doppelschicht an der so genannten Scherebene abgestreift, wie in

Abb. 3-5 für ein negativ geladenes Partikel dargestellt. Hierbei ist mit F_1 die treibende Kraft aufgrund des angelegten E-Feldes bezeichnet, F_2 stellt die retardierende Kraft durch die Stokes'sche Reibung dar, F_3 die Kraft aufgrund der elektrophoretischen Retardation und F_4 ist die Kraft aufgrund des Relaxationseffektes. Auf die beiden letztgenannten Kräfte wird in Kapitel 3.4.1 näher eingegangen.

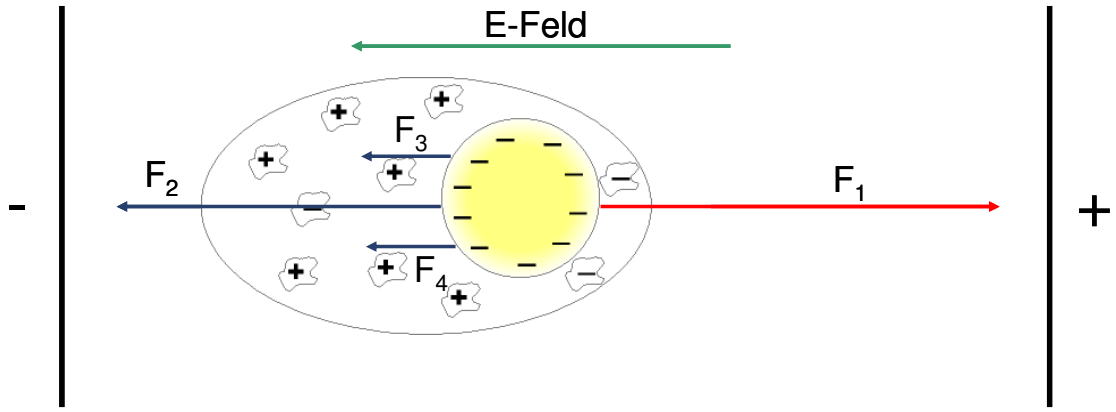


Abb. 3-5: Schema der Wanderung des Partikels im elektrischen Feld.

Die Scherebene befindet sich in erster Näherung an der Grenze zwischen starrer und diffuser Doppelschicht [34, 54]. Die Potentialdifferenz zwischen der Scherebene und der umgebenden Flüssigkeit wird als Zeta-Potential bezeichnet [18, 34, 54]. Da nicht die gesamte diffuse Schicht durch das anliegende elektrische Feld abgestreift wird, sind Stern- und Zeta-Potential nicht identisch [37]. Maßgeblich wird das Zeta-Potential vom Grenzflächenpotential, der Konzentration der Gegenionen und deren Ladung beeinflusst. Je höher der Absolutwert des Zeta-Potentials ist, umso besser ist die elektrostatische Stabilisierung der Suspension. Die Konzentration der Gegenionen und deren Ladung werden durch den pH-Wert der Suspension festgelegt. Daher wird das Zeta-Potential meist über dem pH-Wert aufgetragen.

Mit der Variation des pH-Wertes vom Sauren ins Basische nimmt das Zeta-Potential ausgehend von positiven Werten zu negativen Werten ab. Der pH-Wert, an dem das Zeta-Potential den Wert Null hat und das Partikel keine elektrophoretische Mobilität aufweist, wird isoelektrischer Punkt (IEP) genannt [34, 37]. Zu unterscheiden ist er vom Point of zero charge (PZC), an dem das Partikel elektrisch neutral erscheint. Bei diesem pH-Wert ist die Hydroxyl- und Proton-Adsorption gerade ausgewogen, so dass sich die Netto-Ladung aufhebt [18, 34].

In Abb. 3-6 sind die drei prinzipiellen Stabilisierungmechanismen von Suspensionen skizziert.

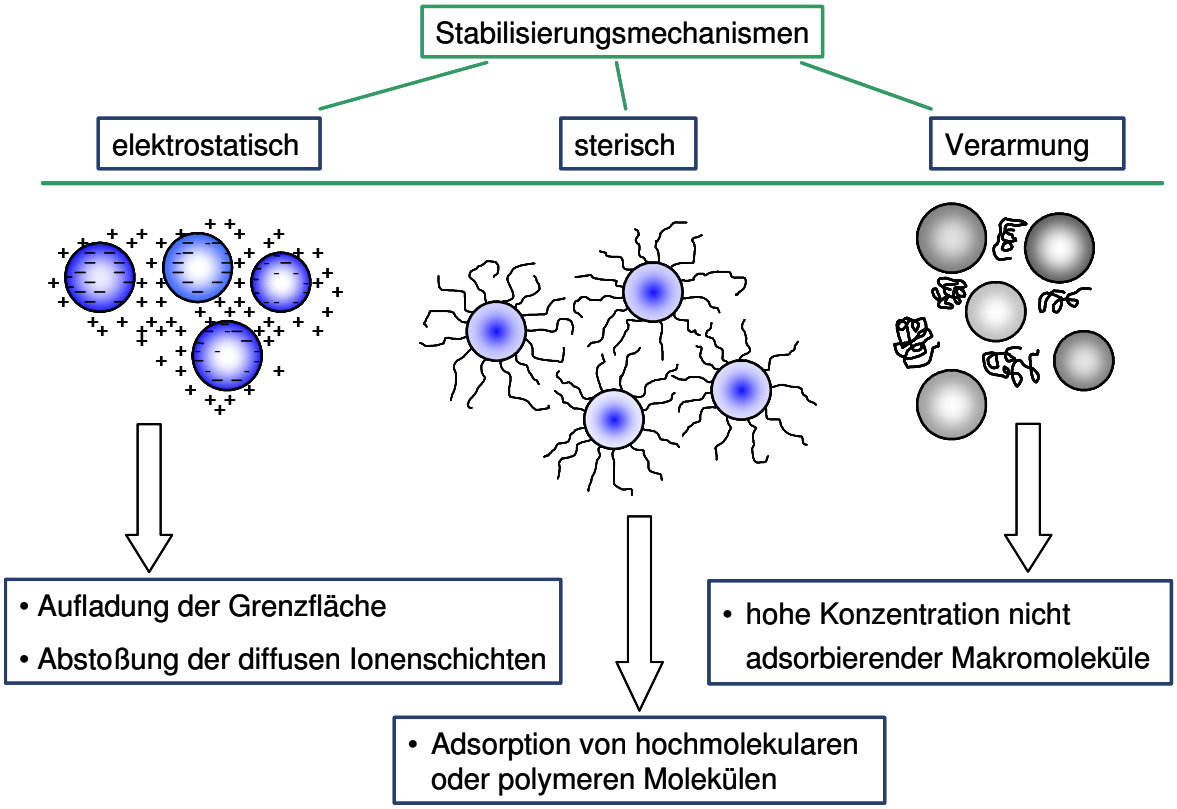


Abb. 3-6: Skizze der Stabilisierungsmechanismen.

Elektrostatische Stabilisierung

Der Mechanismus, der die Aggregation der Partikel verhindert, basiert auf der Präsenz eines repulsiven elektrostatischen Potentials, das jedes Partikel umhüllt [34]. Wird ein Pulver in einem polaren Medium dispergiert, so baut sich eine elektrische Doppelschicht um die Partikel auf. Dies führt zu einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den gleich geladenen Partikeln [44, 51]. Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig vom pH, der Konzentration von spezifisch adsorbierten Ionen und der Ionenkonzentration der Suspension [44].

Sterische Stabilisierung

Eine adsorbierte nichtionische Polymerschicht verhindert bei dieser Stabilisierungsart die Aggregation der nicht geladenen Partikel [45]. Diese muss fest auf der Partikeloberfläche verankert sein, um nicht durch Kollisionen zwischen den Partikel desorbiert zu werden. Ein sterisch stabilisierender Wirkstoff ist im Allgemeinen amphiphil, hat damit also einen Strukturteil, der eine geringe Löslichkeit im Dispergiermedium aufweist und oder auch respektive eine hohe Affinität zur Partikeloberfläche besitzt. Des Weiteren hat er einen anderen Strukturteil, der im umgebenden Dispergiermedium löslich ist [34, 44, 51]. Ausführliche Erläuterungen zur sterischen Stabilisierung sind in [45, 55] zu finden.

Verarmungsstabilisierung

Die Präsenz von freien und damit nicht-adsorbierten Polymeren verhindert eine Aggregation der Partikel durch Bildung von hochenergetischen Verarmungszonen, d.h. verarmt an Polymeren verglichen mit dem Medium, zwischen den sich gegenseitig beeinflussenden Partikeloberflächen [34, 51].

Elektrosterische Stabilisierung

In der Literatur wird die elektrosterische Stabilisierung of als vierte Art der Stabilisierung beschrieben.
Bei diesem Mechanismus verhindern die kombinierten Effekte von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung eine Aggregation der Partikel [34, 44, 51]. Üblicherweise wird diese Stabilisierung mit der Adsorption von Polyelektrolyten assoziiert [34].
Ist der Polyelektrolyt in einer flachen Struktur adsorbiert, so ist bei einer kurzreichweitigen polymerischen Abstoßung die Stabilisierung hauptsächlich elektrostatisch. Der sterische Beitrag dominiert, sobald die adsorbierte Schicht zunimmt und Polymerketten in das Medium ragen [44].

Die Wahl eines geeigneten Dispergators hängt also sowohl von den Partikeln als auch vom Lösungsmittel ab. Allgemein kann festgehalten werden, dass die elektrostatische Stabilisierung in polaren Medien funktioniert, die sterische in unpolaren Medien.

3.2.2 DLVO-Theorie

Die Stabilisierung der Partikel beruht auf repulsiven Kräften. Jedoch existieren immer zwischen Teilchen auch attraktive Kräfte, die Van-der-Waals-Kräfte, so dass Suspensionen unter bestimmten Bedingungen auch instabil werden können. Der Einfluss dieser beiden Kräfte auf die Stabilisierung wird durch die DLVO-Theorie beschrieben [51]. Diese wurde in den 1940er Jahren unabhängig voneinander von den Wissenschaftlern **D**erjaguin und **L**andau in Russland, und **V**erwey und **O**verbeek in den Niederlanden postuliert [56].

Nähern sich zwei Partikel aneinander an, so überlappen sich ihre diffusen Doppelschichten und sie erfahren eine Kraft. Diese Kraft besteht an jedem Punkt zwischen den beiden Partikeln aus zwei Komponenten [18]. Die anziehende Komponente wird als Van-der-Waals-Anziehung bezeichnet, die andere Komponente ist die elektrostatische Abstoßung. Die DLVO-Theorie beschreibt die einfache Addition der Energiepotentiale der elektrostatischen Abstoßung und der Van-der-Waals-Anziehung [42, 57]. So ist es möglich, die Stabilität von Kolloiden in polaren Medien durch die Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Potentialen vorherzusagen [36, 42].
Die Gesamt-Wechselwirkungsenergie W_g ist die potentielle freie Energie zwischen zwei

Oberflächen, die typischerweise als Funktion des Abstandes zwischen den Oberflächen dargestellt wird [34]. Sie ergibt sich aus der Überlagerung der Van-der-Waals-Anziehung W_a und der elektrostatischen Abstoßung W_r wie in Gl.3-2 dargestellt [51]:

$$W_g = W_a + W_r \qquad \text{(Gl. 3-2)}$$

Per Konvention wurde festgelegt, dass das repulsive Potential positiv und das attraktive Potential negativ [34, 51] ist.

Die elektrostatische Wechselwirkung W_r zwischen zwei Partikeln lässt sich nur numerisch lösen [58], so dass zur Berechnung meist eine Näherung verwendet wird, wie in (Gl. 3-3) dargestellt [51]:

$$W_r = \frac{r}{\nu^2} \cdot \frac{32 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot (R \cdot T)^2}{F_F^2} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H} \qquad \text{(Gl. 3-3)}$$

Hierbei ist W_r abhängig vom Radius der Partikel r, der Wertigkeit der Kationen bzw. Anionen ν, der Permittivität $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ des Dispergiermediums, der thermischen Energie R·T, der Faraday-Konstanten F_F, dem Debye-Hückel-Parameter κ, dem Abstand zwischen den Partikeln H und dem Faktor γ, der wie in Gl. 3-4 dargestellt definiert ist [51]:

$$\gamma = (e^{z/2} - 1) \cdot (e^{z/2} + 1) \qquad \text{(Gl. 3-4)}$$

mit dem Faktor z definiert als (Gl. 3-5):

$$z = \frac{\nu \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T} \qquad \text{(Gl. 3-5)}$$

wobei ψ_0 das Oberflächenpotential ist [51].
Die Van-der-Waals-Anziehung lässt sich als Funktion der materialspezifischen Hamaker-Konstanten A_H, dem Partikelradius r und dem Abstand zwischen den Partikeln H folgendermaßen berechnen (Gl. 3-6) [51]:

$$W_a = -\frac{A_H}{6} \cdot \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2 - 4}{s^2}\right) \right) \qquad \text{(Gl. 3-6)}$$

Mit (Gl. 3-7)

$$s = \frac{H}{r} + 2 \qquad \text{(Gl. 3-7)}$$

Einen Überblick über die Hamaker-Konstanten verschiedener Materialien in wässrigen Dispersionen geben [51] und [42].

In Abb. 3-7 ist die Gesamtwechselwirkungsenergie als Funktion des Partikelabstandes bei unterschiedlichen Partikelkonzentrationen dargestellt:

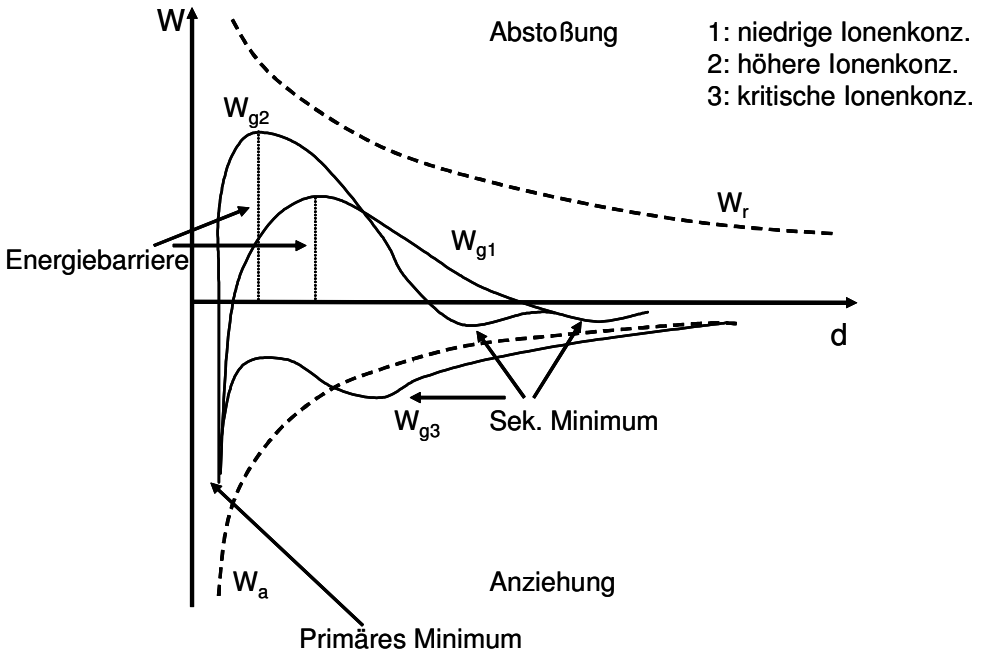


Abb. 3-7: Energie-Abstandskurven für zwei Partikel in Wasser bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen [59].

Für niedrige Ionenkonzentrationen weisen die Partikel eine weit ausgedehnte Doppelschichtdicke auf. Damit liegt das Maximum der Wechselwirkungsenergiekurve, die so genannte Energiebarriere, bei großen Abständen zwischen den Partikeln [42]. Die Energiebarriere verhindert durch repulsive Kräfte eine Annäherung der Partikel [34, 42]. Kollidieren diese aber mit genügend hoher Energie, so überwinden sie diese Barriere und haften irreversibel aufgrund des Kontaktes durch die attraktiven Kräfte im primären Minimum aneinander [34, 42].

Bei höheren Ionenkonzentrationen kann es ein zweites flacheres Minimum geben, hier erfolgt nur eine schwächere und damit potentiell reversible Agglomeration der Partikel [34, 42]. Je höher die Ionenkonzentration, desto höher ist auch die Energiebarriere und damit die Stabilität der Suspension. Das Maximum der Wechselwirkungsenergiekurve verschiebt sich zudem hin zu kürzeren Partikelabständen.

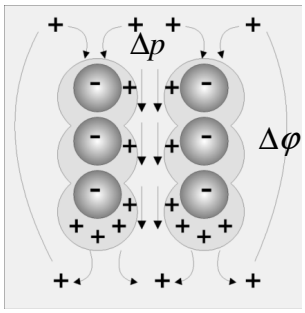
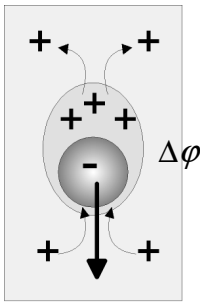
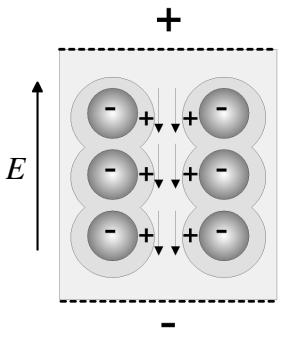
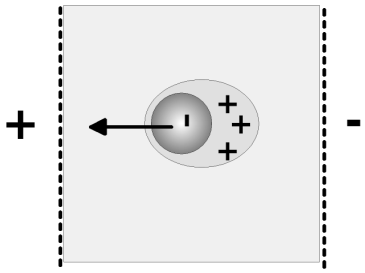
Ab einer kritischen Ionenkonzentration hingegen, der so genannten kritischen Koagulationskonzentration, liegt die Gesamt-Wechselwirkungsenergiekurve im Bereich der Anziehung, es erfolgt immer eine Agglomeration der Partikel.

Die Stärke der beiden attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln kann durch Zugabe von organischen und anorganischen Dispergatoren zur Suspension variiert werden. Diese Dispergatoren werden auf der Partikeloberfläche adsorbiert. [60]

3.2.3 Elektrokinetische Effekte

Mit dem Begriff der Elektrokinetik werden im allgemeinen Effekte bezeichnet, die auf die Existenz der elektrischen Doppelschicht in Verbindung mit einer Bewegung zurückzuführen sind [54]. Diese Bewegung von Partikeln oder des umgebenden Mediums ist auf ein angelegtes elektrisches Feld oder durch eine aufgebrachte Beschleunigung bzw. einen Druck zurückzuführen. Klassischerweise werden vier verschiedene Effekte unterschieden [54, 61], die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. In Tab. 3-2 sind die vier Effekte schematisch dargestellt.

Tab. 3-2: Elektrokinetische Effekte.

	Bewegung des Mediums	**Bewegung des Partikels**
Ohne angelegtes elektrisches Feld	Strömungspotential 	Sedimentationspotential 
Mit angelegtem elektrischen Feld	Elektroosmose 	Elektrophorese 

Das Strömungspotential resultiert aus einer Bewegung des Mediums aufgrund eines wirkenden hydrostatischen Druckes in einer mit einer Elektrolytlösung gefüllten Kapillare oder eines starres Haufwerks von Partikeln. Durch den Druck werden die Ionen in der diffusen Doppelschicht abgeschert, was zur Bildung eines elektrischen Potentials, des Strömungspotentials führt [54].

Analog dazu wird das Sedimentationspotential erzeugt. Allerdings werden hier die Ionen

aufgrund der Bewegung des Partikels im Gravitations- oder Zentrifugalfeld abgeschert [54].
Bei der Elektroosmose hingegen wird ein elektrisches Feld an eine mit einer Elektrolytlösung gefüllte Kapillare oder ein starres Haufwerk von Partikeln angelegt. Da aufgrund des Feldes die Ionen in der elektrischen Doppelschicht in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern, entsteht durch die innere Reibung eine resultierende Bewegung des Mediums [54].
Auch bei der Elektrophorese ist die Ursache ein elektrisches Feld, aufgrund dessen die Partikel bedingt durch Überschussladungen in der Helmholtzschicht auf die entgegengesetzt geladene Elektrode wandern. Diese Bewegung ist der elektroosmotischen Bewegung des Mediums entgegengesetzt [54].

Zusätzlich zu den vier klassischen elektrokinetischen Effekten gibt es weitere Effekte, die auf eine Relativbewegung von geladener Partikeloberfläche und diffuser Doppelschicht zurückzuführen sind. Diese sind die Diffusiophorese, die dielektrische Dispersion, elektroakustische Phänomene und elektroviskose Effekte. Einen Überblick über diese Effekte gibt [54].
Auf das Verfahren der aus der Elektrophorese resultierenden elektrophoretischen Abscheidung und die mathematischen Grundlagen wird in Kapitel 3.4 näher eingegangen.

3.3 Eigenschaften kolloidaler Partikel in nicht-wässrigen Suspensionen

Die Eigenschaften kolloidaler Partikel in wässrigen Suspensionen sind durch die DLVO-Theorie genau beschrieben. Für nicht-wässrige Medien ist bis dato keine gesicherte Theorie zur Beschreibung der Vorgänge vorhanden.

Fowkes postulierte 1987, dass im wässrigen Medium die Partikelladung über zwei Schritte erfolgt: 1) die Dissoziation der ionisierbaren Spezies in Wasser und 2) die Adsorption der Anionen oder Kationen auf der Partikeloberfläche. Er stellte dar, dass in nicht-wässrigen Suspensionen der Mechanismus genau umgekehrt zu dem im wässrigen Medium ist [62]. Lyklema [12] beschrieb, dass in nicht-wässrigen Suspensionen nur Dissoziation bzw. Ionisation der Partikeloberfläche (elektrostatische Stabilisierung) und Adsorption von ionischen Dispergatoren (elektrosterische Stabilisierung) als Mechanismen kennzeichnend sind. Wang et al. zeigten, dass bei der Dispergierung von Al_2O_3-Partikeln in Ethanol diese elektrostatisch stabilisiert wurden, indem Protonen oder Hydroxyl-Ionen auf der hydroxylierten Oberfläche der Partikel adsorbiert wurden [63, 64]. Sie definierten analog zu Wasser einen pH-Wert und zeigten eine Änderung der Oberflächenladung vom Positiven zum

Negativen mit Zunahme des von ihnen definierten pH-Wertes [63, 65]. Wang et al. schlussfolgerten, dass die Gesamtwechselwirkungsenergie von Al_2O_3 in Ethanol mittels der DLVO-Theorie berechenbar sei [63, 66]. Fukada et al. leiteten ab, dass dies ebenfalls für Si_3N_4, SiC und $MoSi_2$ in Ethanol gelten müsse [67].
Wang et al. [63, 64] zeigten, dass die elektrostatische Stabilisierung von Al_2O_3, ZrO_2 und La_2O_3 in Ethanol drei Schritte umfasst: (1) die Adsorption von Ethanol-Molekülen in nicht-dissoziierter Form auf der basischen Partikeloberfläche, (2) die Dissoziierung der adsorbierten Ethanol-Moleküle durch Übertragung von Wasserstoff-Ionen auf die basische Oberfläche und (3) Desorption von C_2H_5O-Anionen in die Suspension, so dass die Partikel positiv geladen werden.

Die verschiedenen Theorien zeigen die Komplexität der Thematik. Eine allgemeine Beschreibung der Eigenschaften kolloidaler Partikel in nicht-wässrigen Suspensionen analog zur DLVO-Theorie muss noch entwickelt werden.

3.4 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung (EPD) ist ein kolloidales Verfahren, das im Jahre 1808 durch Reuss anhand der Bewegung von Tonpartikeln in Wasser unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes entdeckt wurde [3]. Ähnliche Beobachtungen machten in den folgenden Jahrzehnten Faraday an Gewebefasern, Heidenhain an Chlorophyllkörnern und Du Bois-Reymond an Stärkekörnchen. Genauere Untersuchungen wurden von Quincke durchgeführt [48]. Die erste mathematische Beschreibung der abgeschiedenen Masse erfolgte im Jahre 1940 durch Hamaker [4].
Auf das Prinzip der elektrophoretischen Abscheidung sowie verschiedene Anwendungen des Verfahrens soll in diesem Kapitel eingegangen werden.

3.4.1 Prinzipien und Modelle

Das Verfahren der elektrophoretischen Abscheidung kann in zwei Teilschritte aufgeteilt werden. Im einem ersten Schritt wandern in einem fluidischen Medium geladene Partikel unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur entgegengesetzt geladenen Elektrode und scheiden sich in einem zweiten Schritt auf der Elektrode [1, 5-8, 41] oder einer dazu parallel angeordneten ionenpermeablen Membran ab [6, 9]. Die Geschwindigkeit der Partikel ist unabhängig von ihrem Durchmesser [2, 68, 69].
Die die elektrophoretische Abscheidung beeinflussenden Parameter können in zwei Kategorien aufgeteilt werden: die externen und die Suspensions-Parameter. Die externen Parameter beinhalten die Geometrie der Abscheidezelle, das Elektrodenmaterial, die angelegte elektrische Feldstärke, die Abscheidedauer und die eventuelle Rührgeschwindigkeit

der Suspension. Die Suspensionsparameter schließen die Partikelkonzentration, das Zeta-Potential, die Viskosität und die Leitfähigkeit ein [41, 46].
Der Prozess der elektrophoretisch bedingten Wanderung ist mittlerweile gut untersucht worden. Das Prinzip wird durch die Partikelgeschwindigkeit v_{EPD} beschrieben.

Elektrophoretisch bedingte Wanderung der Partikel

Bei der Bewegung eines Partikels unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes bewegen sich die Gegenionen in der diffusen Doppelschicht aufgrund ihrer inversen Ladung in entgegengesetzter Richtung. Da sie das umgebende Medium mitschleppen, wirkt dadurch eine Reibung auf das Partikel. Somit reduziert sich die Geschwindigkeit des Partikels aufgrund dieser elektrophoretischen Bremsung, Retardation genannt [54]. Durch die entgegengerichtete Bewegung von Partikel und Gegenionen findet eine Deformation der diffusen Doppelschicht statt. Da die Doppelschicht in Bewegungsrichtung des Partikels dünner wird, muss sie wieder aufgebaut werden. Hinter dem Partikel reißt sie ab. Dieser Vorgang erfordert Zeit. Während der so genannten Relaxationszeit entsteht aufgrund der hinter dem Partikel liegenden Doppelschicht ein durch das Ladungsungleichgewicht erzeugtes elektrisches Feld. Da dieses dem angelegten elektrischen Feld entgegenwirkt, wird die elektrophoretische Geschwindigkeit des Partikels weiter reduziert. Diese quasi rückwärts ziehende Kraft wird als Relaxationskraft bezeichnet [54]. Retardationskraft und Relaxationskraft sind im Falle hoher Ionenkonzentrationen und damit dünner diffuser Doppelschichtdicken vernachlässigbar. In diesem Fall ergibt sich die hauptsächlich bremsende Kraft aus dem Reibungswiderstand des Mediums [54].

Zur Charakterisierung des elektrophoretischen Verhaltens dient die Partikelgeschwindigkeit v_{EPD}, mit der sich ein nicht leitendes Teilchen im elektrischen Feld E bewegt. Die erste Beschreibung der elektrokinetischen Phänomene erfolgte 1879 durch Helmholtz [48], die erste mathematische Beschreibung der Geschwindigkeit für nicht leitende Partikel stellte von Smoluchowski im Jahre 1918 auf. Diese ist in Gl. 3-8 dargestellt [61]:

$$v_{EPD} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{\eta} \cdot E \qquad \text{(Gl. 3-8)}$$

Hierbei ist die Geschwindigkeit des Partikels eine Funktion der Permittivität $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, dem Zeta-Potential ζ der Suspension, dem reziproken Wert der Viskosität η des Dispergiermediums und der elektrischen Feldstärke E. Smoluchowski's Theorie beruht auf der Annahme, dass sie für Partikel jeder Größe und Form gültig ist, vorausgesetzt dass die Dicke der Doppelschicht klein im Vergleich zum Radius des Partikels ist. Dies ist für hohe Elektrolytkonzentrationen der Fall. Die form- und größenunabhängige Geschwindigkeit der Partikel

wurde 1931 von Abramson für verschiedene Partikel mit chemischer Gleichartigkeit der Oberfläche in unterschiedlichen Medien experimentell bestätigt [69].

1923 erfolgte durch Hückel eine Berechnung der elektrophoretischen Geschwindigkeit für den anderen Extremfall, einer im Vergleich zum Radius der Partikel weit ausgedehnten Doppelschicht, was für geringe Elektrolytkonzentrationen der Fall ist (Gl. 3-9) [70]:

$$v_{EPD} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{\eta} \cdot E \qquad \text{(Gl. 3-9)}$$

Der Unterschied in den Gleichungen von Smoluchowski und Hückel ist auf die unterschiedlichen getroffenen Annahmen bezüglich der Leitfähigkeit der Partikel und der Dicke der diffusen Doppelschicht zurückzuführen. Ist die Leitfähigkeit des Partikels kleiner als die des umgebenden Mediums, so wird das elektrische Feld um das Partikel herum deformiert, die Feldlinien laufen quasi außen herum. Dadurch wirkt auf Ionen, die sich auf den Feldlinien vor und hinter dem Partikel befinden, keine Kraft und diese liefern damit keinen Beitrag zur Retardation. Je dünner die diffuse Doppelschicht, desto geringer ist dieser Einfluss. So berechnete Smoluchowski eine größere elektrophoretische Geschwindigkeit der Partikel als Hückel.
Ist im Gegensatz dazu das Partikel leitfähiger als das umgebende Medium, so werden die Feldlinien in das Partikel hineingezogen. Dadurch ergibt sich eine größere Retardationskraft und damit eine geringere als von Hückel berechnete elektrophoretische Geschwindigkeit.

Eine allgemein gültige Gleichung zur Berechnung der elektrophoretischen Geschwindigkeit für kugelförmige Partikel mit derselben Leitfähigkeit wie das umgebende freie Medium wurde 1931 von Henry aufgestellt (Gl. 3-10) [71]:

$$v_{EPD} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{\eta} \cdot \mathrm{E} \cdot \mathrm{f}(\kappa \cdot \mathrm{r}) = \mu \cdot \mathrm{E} \qquad \text{(Gl. 3-10)}$$

Der Faktor f(κ·r) ist abhängig vom Partikelradius und dem Debye-Hückel-Parameter κ, der die reziproke Dicke der Doppelschicht beschreibt. f(κ·r) nimmt für κ·r << 1 (dicke Doppelschicht) den Wert 2/3 an (Grenzfall von Hückel) und für κ·r >> 1 (dünne Doppelschicht) den Wert 1 (Grenzfall von Smoluchowski). Henry fand, dass für κ·r > 300 die Gleichung von Smoluchowski eine gute Näherung mit einem Fehler kleiner einem Prozent darstellt, für κ·r < 0,5 die Gleichung von Hückel mit gleichem Fehler gültig ist [71, 72]. Die elektrophoretische Mobilität μ fasst die in Gleichung 3-10 gezeigten Parameter zusammen und stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen der elektrophoretischen Geschwindigkeit und dem elektrischen Feld dar.

Später berücksichtigte Henry noch die Deformation des angelegten E-Feldes aufgrund unterschiedlicher Leitfähigkeiten von Partikel und Medium [73]. Damit erweitert sich der Faktor f um die Leitfähigkeit λ_F des Mediums und des Partikels λ_P zu $f(\kappa \cdot r, \lambda_F/\lambda_P)$.

Die Polarisation der Doppelschicht im elektrischen Feld wurde bis dato nicht berücksichtigt (Relaxation). Erst O'Brien und White bezogen diese 1978 mit ein und berechneten numerisch die Bewegung eines Partikels unter Berücksichtigung der bremsenden Kräfte Reibung, Retardation und Relaxation [74].

Im Gegensatz zur elektrophoretischen Wanderung jedoch ist der Mechanismus der Abscheidung noch nicht aufgeklärt. Hierfür existieren mehrere Modelle nebeneinander, die in diesem Unterkapitel vorgestellt werden sollen.

Koagulation- und Abscheidemechanismen bei der EPD

Obwohl die elektrophoretische Abscheidung bereits seit langem erfolgreich eingesetzt wird, ist der exakte Abscheidungsmechanismus noch nicht aufgeklärt. Derzeit existiert kein einheitlich favorisiertes Modell zur Beschreibung der Mechanismen bei der elektrophoretischen Abscheidung. Einen fundierten Überblick über die verschiedenen Koagulations- und Abscheidemechanismen geben Sarkar und Tabellion [12, 75].

Verschiedene Modelle wurden vorgeschlagen, von denen einige plausibel widerlegt werden konnten. Bei anderen steht die Verifizierung oder Widerlegung noch aus. Im Folgenden soll auf einige Modellvorstellungen kurz eingegangen werden.
Als erstes untersuchte Hamaker, später zusammen mit Verwey, den Prozess der EPD und postulierte, dass für das Verfahren eine stabile Suspension benötigt wird. Sie beobachteten, dass eine solche Suspension, wenn sie stehen gelassen wurde, ein äußerst festes Sediment bildete. So schlussfolgerten sie, dass der Abscheidemechanismus analog der Bildung des Sediments aufgrund der Gravitation funktionieren müsse [76]. Das angelegte elektrische Feld dient nur dazu, die Partikel zur Abscheidelektrode zu bewegen [76], benötigt allerdings eine gewisse Stärke, um eine Abscheidung der Partikel herbeizuführen [68]. Der dabei wirkende Druck durch die ankommenden Partikel ist so groß, dass die nahe der abgeschiedenen Schicht sich befindenden Partikel die abstoßende Kraft überwinden können und zu einer Schicht zusammengepresst werden [76]. Dieses Modell erklärt die Abscheidung einer Schicht, die nicht an der Elektrode, sondern zum Beispiel an einer Membran stattfindet. Allerdings kann dieser Mechanismus nicht die alleinige Ursache für die Koagulation sein, da stabile Monolagen aus Goldpartikeln [77, 78], Latexpartikeln [24] sowie ZrO_2-Partikeln [79] abgeschieden wurden.

Koelmans und Overbeek postulierten eine Erhöhung der Ionenkonzentration direkt vor der Elektrode, die zu einer Ausflockung der Partikel und damit letztendlich zur Bildung einer

Schicht führt. Sie berechneten sowohl eine kritische Zeit die benötigt wird, um die kritische Koagulationsgrenze zu erreichen, als auch eine kritische Ionenkonzentration, die für die Flockulierung notwendig ist [80]. Brown und Salt widerlegten allerdings diesen Mechanismus, da Abscheidungen auch in Abwesenheit eines Elektrolyten möglich sind [81]. Zudem sind Abscheidungen an Membranen in beliebigen Abständen von Kathode und Anode erzeugt worden, dies widerlegt ebenfalls diese Theorie [75].

Bouyer [46] schlug als Mechanismus der Schichtbildung während der Abscheidung den Verlust der Partikelladung an der Elektrode vor. Dieser Prozess ist allerdings nicht möglich, wenn dicke Schichten abgeschieden werden, die Partikel-Elektroden-Reaktionen durch Verwendung einer Membran verhindert werden [7] oder eine Elektrodenreaktion zu einer Änderung des lokalen pH-Wertes führt [82]. Mizuguchi [83] unterstützt die These der Partikelneutralisation und erweiterte sie. Er erklärte die Schichtbildung durch Partikelneutralisation und anschließender Vernetzung der Partikel durch, in diesem Fall, Nitrocellulose auf den Al_2O_3-Partikeloberflächen. Allerdings ist auch dieser Mechanismus durch die erfolgreiche Anwendung der Membran-EPD widerlegt. Zudem gibt es Berichte, wonach eine Umkehrung der Polarität des elektrischen Feldes zu einer Ablösung der Partikel kommt, diese also noch geladen sein müssen [84].
Elektrodenreaktionen können prinzipiell als Hauptursache für Koagulation der Partikel ausgeschlossen werden, da für nahezu alle Systeme eine Schichtbildung per elektrophoretischer Abscheidung an Kathode oder Anode möglich ist. Darüber hinaus ist auch die Abscheidung von Edelmetallen [77, 85, 86] oder Kohlenstoff [86, 87] möglich.

Um die Koagulation der Partikel bei der EPD zu erklären, entwickelten Verwey und Overbeek eine auf der DLVO-Theorie basierendes Konzept [58]. Sie berechneten hierbei die zur Abscheidung notwendigen elektrischen Felder durch Überlagerung der anziehenden elektrophoretischen Kraft und der Van-der-Waals-Kraft mit der abstoßenden Kraft aufgrund der elektrischen Doppelschicht. Allerdings wurde in [81] gezeigt, dass die berechneten Felder von den experimentell bestimmten deutlich abwichen.

Sarkar und Nicholson entwickelten ein darauf aufbauendes Modell zur Beschreibung der Koagulation bei der elektrophoretischen Abscheidung [12]. Wie bereits in Abb. 3-5 dargestellt, deformieren die Fluid-Dynamik und das angelegte elektrische Feld die Doppelschicht, so dass sie in Bewegungsrichtung dünner und hinter dem Partikel dicker wird. Die entgegengesetzt geladenen Ionen bewegen sich ebenfalls mit dem geladenen Partikel zur Elektrode. Die Gegenionen in den verlängerten „Ausläufern“ tendieren dazu, mit den begleitenden Ionen in hoher Konzentration um sie herum zu reagieren. Als Resultat dieser chemischen „Reaktion“ wird die Doppelschicht um den Ausläufer des Partikels dünner und der nächste ankommende Partikel (der eine vordere dünne Doppelschicht aufweist)

kann so nahe genug herankommen, so dass die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte dominieren und Koagulation bzw. Abscheidung erfolgt [12]. Schematisch ist dieser Prozess in Abb. 3-8 dargestellt.

Allerdings wurden auch bei diesem Modell abweichende elektrische Felder berechnet. Dies wurde durch einen starken Potentialabfall über der Elektrode begründet [12].

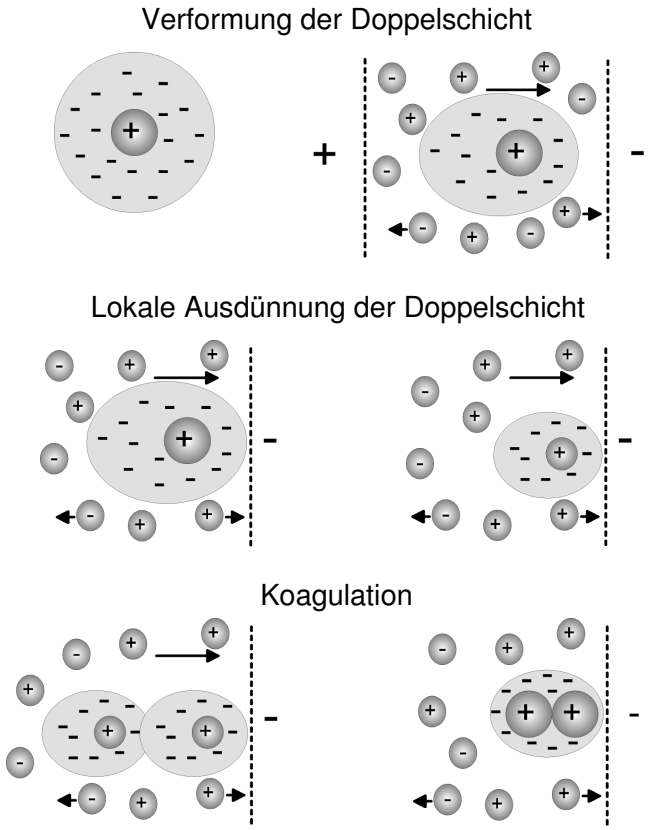


Abb. 3-8: Mechanismus der Koagulation bei der EPD nach Sarkar und Nicholson.

Untersuchungen zur paarweisen Aggregation von Partikeln aufgrund des E-Feldes wurden von Wilson [88] und Wang [89] durchgeführt. Hierbei wurden als Ursache der Aggregation hydrodynamische Kräfte angeführt. Solomentsev schlussfolgerte, dass nahe der Elektrode durch Elektroosmose verursachte Konvektion um die Partikel dazu führt, dass diese weitere Partikel in Richtung Elektrode zieht, wo sie dann infolge der bei sehr kurzen Abständen zueinander dominierenden Van-der-Waals-Kräfte agglomerieren [84].

Ein ähnliches Modell zur Beschreibung der Koagulation der Partikel aufgrund hydrodynamischer Kräfte erfolgte durch Trau [90]. Er entwickelte die Theorie, dass die Wechselwirkung zwischen den Partikeln auf elektrohydrodynamischen Kräften basieren müsse, die aufgrund des Durchtritts von ionischen Strömen in der Suspension auftreten. Diese ergeben sich, wenn die Konformität der Konzentrationspolarisation durch ein kolloidales Partikel gestört wird. Von Nadal [91] wurde die Hypothese, dass die Agglomeration der Partikel

aufgrund attraktiver elektrohydrodynamischer Effekte erfolgt die in Konkurrenz zu den repulsiven Dipolwechselwirkungen stehen, bekräftigt.

Simulationen, um damit die Koagulation und Abscheidung bei der EPD zu modellieren, wurden erst in den letzten Jahren durchgeführt [92-95]. Allerdings ist auch mit diesen Rechnungen keine eindeutige Aussage über den Mechanismus zu treffen.

Beschreibung der Abscheiderate bei der elektrophoretischen Abscheidung

Für die elektrophoretische Herstellung von Schutzschichten, funktionell gradierten und laminierten Schichten ist die Kenntnis der mathematischen Beschreibung der Kinetik und damit die Beschreibung der Abscheiderate unumgänglich, um den Abscheideprozess während der EPD zu kontrollieren [96].

Die 1940 von Hamaker aufgestellte Gleichung beschreibt die elektrophoretische Abscheiderate dm/dt normiert auf die Elektrodenfläche A (Gl. 3-11):

$$\frac{\mathrm{dm}}{\mathrm{dt}} \cdot \frac{1}{\mathrm{A}} = \mathrm{a} \cdot \mu \cdot \mathrm{E} \cdot \mathrm{c(t,E)} \qquad \text{(Gl. 3-11)}$$

Die abgeschiedene Masse dm pro Zeit dt und Elektrodenfläche A ist abhängig von dem dimensionslosen Faktor a, der hierbei den Anteil der Partikel nahe der Elektrode repräsentiert (0 < a < 1), die zur Abscheidung beitragen, der elektrophoretischen Mobilität μ, der elektrischen Feldstärke E und der Feststoffkonzentration c in der Suspension, wobei c meist in g/cm³ angegeben wird.
Hamaker stellte fest, dass die abgeschiedene Masse innerhalb gewisser Grenzen direkt proportional zu den genannten Faktoren ist. In seinen Versuchen ergaben sich Abweichungen bei geringen angelegten elektrischen Feldern, kurzen Abscheidezeiten oder zu geringer Suspensionskonzentration [4]. Oft wird die abgeschiedene Masse als zeitlich unabhängig von μ, E, c und A angesehen und damit stark vereinfacht [11, 67].

Experimentelle Untersuchungen ergaben einen mehr als linearen Anstieg der Abscheiderate als Funktion des Feststoffanteils in der Suspension, als nach Hamaker prognostiziert [97, 98]. Basierend auf der vereinfachten Hamaker-Gleichung entwickelte Biesheuvel daraufhin einen Korrekturfaktor, der die Entwicklung des Grünkörpers und damit die Verschiebung der Grenze Formkörper – Suspension berücksichtigt (Gl. 3-12) [11]:

$$m = a \cdot \mu \cdot E \cdot A \cdot c \cdot \frac{\Phi_S}{\Phi_C - \Phi_S} \cdot t \qquad \text{(Gl. 3-12)}$$

Dabei ist Φ_S die Volumenkonzentration der Partikel in der Suspension und Φ_C die Volumenkonzentration des Grünkörpers. Wenig bekannt ist, dass bereits 1982 Malov diesen Ansatz zur Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung herleitete [99]. Bereits

früher erfolgte durch ihn eine Beschreibung unter der Annahme eines inhomogenen elektrischen Feldes [100].

1962 stellte Avgustinik eine zu der von Hamaker ähnlichen Gleichung zur Berechnung der Abscheiderate für zylindrische Geometrien auf [101] und erweiterte sie 1966 durch einen Faktor, der die abnehmende Partikelkonzentration in der Suspension aufgrund der elektrophoretischen Abscheidung und der damit verbundenen Koagulation der Partikel berücksichtigt [102].
Biesheuvel entwickelte auch auf der Basis der von Avgustinik postulierten Gleichung einen Korrekturfaktor, um den Einfluss der Feststoffkonzentration in der Suspension zu beschreiben [11].

Das zur Lösung der Hamaker-Gleichung (Gl. 3-11) erforderliche Integral kann nicht algebraisch berechnet werden, da sowohl die elektrophoretische Mobilität, das E-Feld als auch die Partikelkonzentration in der Suspension zeitlich veränderlich sein können.
Unter Berücksichtigung der reinen Änderung der Partikelkonzentration c während der elektrophoretischen Abscheidung kann die Zunahme der Masse m pro Zeit t durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden (Gl. 3-13) [103]:

$$m(t) = m_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \qquad \text{(Gl. 3-13)}$$

Die Zunahme der Masse ist dabei abhängig von der anfänglich in dem Suspensionsvolumen V enthaltenen Pulvermasse m_0 und dem kinetischen Parameter k. Dieser wird durch Gleichung 3-14 beschrieben:

$$k = a \cdot \frac{A}{V} \cdot \mu \cdot E \qquad \text{(Gl. 3-14)}$$

Der Faktor k ist dabei direkt proportional zu dem von Hamaker eingeführten Faktor a, der Elektrodenfläche A, dem Suspensionsvolumen V, der elektrophoretischen Beweglichkeit μ und dem angelegten elektrischen Feld E.

Weitere Ansätze zur Beschreibung der abgeschiedenen Masse gibt [12]. Hier werden Ansätze zur Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung mit konstantem Strom und konstanter Spannung aufgezeigt.

Experimentelle Untersuchungen zeigten einen S-förmigen Verlauf der abgeschiedenen Masse als Funktion der Abscheidedauer [104, 105]. Hierbei nimmt die abgeschiedene Masse zuerst weniger zu als der von Hamaker postulierte lineare Verlauf. Anschließend nimmt sie deutlich stärker zu, um nach langen Abscheidedauern mit geringer Zunahme einen flachen linearen Verlauf anzunehmen.
Ferrari erklärte den Verlauf durch zwei ablaufende Prozesse: der Änderung der Leitfähig-

keit und dann der Partikelkonzentration in der Suspension und entwickelte ein mathematisches Modell [105].

Die Beschreibung der Abscheiderate wird zudem dadurch erschwert, dass die angelegte Spannung und damit das aus dieser und dem Elektrodenabstand berechnete Feld nicht dem bei der Abscheidung wirksamen E-Feld entsprechen muss [5]. Speziell bei der Membran-EPD wurde eine Orts-Abhängigkeit des elektrischen Feldes gemessen [59].

Dispergiermedium

Bei den meisten wissenschaftlichen Untersuchungen bezüglich der EPD werden organische Lösemittel als Dispergiermedium verwendet, so zum Beispiel Ethanol [43, 64, 65, 106-110], Acetylaceton [111, 112], Aceton [83, 113], Isopropanol [114-117], Essigsäure [118] oder Mischungen verschiedener Lösungsmittel [111, 119, 120], seltener dagegen reines Wasser [13, 121-123]. Einen Überblick gibt [82].
Die nicht-wässrigen Medien bieten im Gegensatz zu Wasser den großen Vorteil, hohe Spannungen anlegen zu können. Damit sind die Probleme der Elektrolyse und der Joulschen Erwärmung vermeidbar [5]. Organische Medien werden zudem aufgrund der guten chemischen Stabilität und der geringen Leitfähigkeit bevorzugt [82]. Allerdings ergeben sich höhere Kosten, Toxizität und Brennbarkeit und die damit verbundenen Sicherheitsvorkehrungen im Vergleich mit Wasser. Zudem ist die Entsorgung bei wässrigen Suspensionen unkompliziert. Aufgrund der bei Wasser höheren Permittivität sind bei identischen Abscheidebedingungen höhere Abscheideraten möglich. Ferner ist die DLVO-Theorie nur für wässrige Medien gültig.

3.4.2 Anwendungen

Nach der Entdeckung des Prinzips der elektrophoretischen Abscheidung 1808 durch Reuss wurden im Laufe der darauf folgenden Jahre Versuche nur durchgeführt, um die Funktionsweise des Verfahrens zu verstehen. Erst 1927 erfolgte die erste kommerzielle Herstellung von Gummiartikeln durch Sheppard [124]; das erste Patent von Harsányi zur Beschichtung von Strahlung abgebenden Körpern wie z. B. Kathodenstrahlröhren oder Röntgenröhren mit Wolfram oder Molybdän wurde 1933 beantragt [125]. In den folgenden Jahren erfolgten Untersuchungen zur Herstellung von Porzellanwaren, so zum Beispiel Tassen und Schüsseln, und der Überführung in die Massenproduktion [126]. In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts erfolgte die Formgebung von Al_2O_3 [97] und ZrO_2. Eine Anwendung der EPD ist unter dem Namen Elephant-Verfahren bekannt, mit diesem Prozess wurden industriell Ziegel hergestellt [124].

Die industriell gängigste Verwendung der Elektrophorese ist jedoch die elektrophoretische Klarlackierung [127], auch Tauchlackierung genannt. Hiermit werden hauptsächlich im

Automobilsektor Karosserien und Zubehörteile grundiert bzw. mit einer Schicht lackiert. Hierbei wird das Werkstück als Kathode geschaltet und der Lack damit elektrophoretisch abgeschieden. Der Vorteil gegenüber anderen Verfahren liegt in der gleichmäßigen Beschichtung aller Flächen. Zudem findet die Tauchlackierung Anwendung in der Apparatetechnik, im Geräte- und Motorenbau sowie in der Fahrradindustrie [128].

Neben der Lackierung findet die elektrophoretische Abscheidung allgemein als Methode zur einfachen und schnellen Aufbringung von Schichten Verwendung. So wurden Schutzschichten als Hochtemperaturkorrosionsschutz aus Aluminium, Aluminium-Chrom und Aluminium-Silizium auf eine hochlegierte Nickellegierung aufgebracht [129].

Eine weitere Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung findet sich in der Herstellung supraleitender Beschichtungen aus Magnesiumdiborid [130]. Aus Suspensionen des Pulvers $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurden Dickschichten zur Herstellung magnetischer Abschirmungen für Magnetfelder niedriger Frequenzen abgeschieden [131]. Durch die Abscheidung von Molybdändisulfid konnte eine signifikante Verbesserung der tribologischen Eigenschaften erreicht werden [132].

Weitere Untersuchungen befassen sich mit der elektrophoretischen Abscheidung nichtoxidischer Keramiken wie zum Beispiel Wolframcarbid-Hartmetall zur Beschichtung von Stahlsubstraten mit dem Ziel der Steigerung der Härte [133]. Ebenso wurden Siliziumcarbid-Schichten und Formkörper aus organischen [134-136] sowie wässrigen Suspensionen [134, 137] für Anwendungen im Hochtemperaturbereich abgeschieden. Die Herstellung von Formkörpern aus Aluminiumnitrid wird in [134, 138] beschrieben.

Aus oxidischen Keramiken wurden ebenfalls elektrophoretisch Formkörper hergestellt. So wurden aus ZrO_2-Suspensionen Rohre und Platten gefertigt [2]. Aus Suspensionen des Pulvers Al_2O_3 erfolgte die Herstellung von Rohren [115, 139, 140] oder Ogiven (zugespitzte, stromlinienförmige Rotationskörper) [97].

Im Bereich der Medizintechnik ist die elektrophoretische Abscheidung mit der Herstellung von Hüftgelenken vertreten [31]. Weitere Anwendungen finden sich in der Beschichtung medizinischer Implantate, um die Bioaktivität zu erhöhen [141, 142] oder zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften [143]. Mittels der elektrophoretischen Abscheidung wurden auch Bakterien auf Oberflächen immobilisiert. Dies ermöglicht die kontrollierte Herstellung von bakteriellen Biofilmen in der Biomedizin wie z.B. Schutzschichten auf Kathedern [144] oder mögliche biotechnologische Anwendungen, so z. B. Biosensoren, Bioreaktoren [144] oder für die Bioelektronik [145]. Eine weitere medizintechnische Anwendung der EPD ist die Herstellung von Dentalkronen [146].

Neben der Fertigung von Schichten und Formkörpern wird die EPD im Labormaßstab erstmals auch zur Herstellung von Mikrostrukturen verwendet. So wurden in vorangegangenen Arbeiten aus Al_2O_3-Suspensionen Spinndüsen und Tripelspiegel abgeschieden [33], als Elektroden wurden Graphit-Wachs-Substrate verwendet. Ebenso wurden auf mit Gold besputterten PMMA-Elektroden Wabenstrukturen aus PZT aufgebracht [147]. Diese Mikrostrukturen könnten z. B. für Sensor-Anwendungen genutzt werden [148]. Aus PZT-Suspensionen wurden ebenfalls elektrophoretisch Mikroröhren abgeschieden [149], die als piezoelektrische Stellglieder für die Mikropositionierung verwendet werden [150]. Zur Verwendung als Aktoren wurden funktionell gradierte Dickschichten hergestellt [151].

Für elektronische Anwendungen wurden aus $BaTiO_3$ Dielektrika für Dünnschichtkondensatoren elektrophoretisch abgeschieden [152]. In diesem Bereich ist auch die Passivierung von besonderem Interesse. So wurden Hochspannungstransistoren elektrophoretisch mit Zink-Borosilikat-Glas beschichtet [153]. Ebenfalls als Isolationsschicht wurde Al_2O_3 auf Wolfram-Heizwendeln von Kathodenstrahlröhren aufgebracht [154, 155]. Ebenso wurde es zur elektrischen Isolierung auf den im Flugzeugbau verwendeten Platindrähten der Sensor- und Instrumentenverkabelung abgeschieden [156]. Mit Lanthan dotierte Blei-Zirkonat-Titanat-Schichten wurden zur Herstellung von Pyrosensoren auf Platin elektrophoretisch abgeschieden [157].

Aber auch im Bereich der mikrooptischen und optoelektronischen Anwendungen wird die EPD angewendet. So wurden Schichten aus gerichtetetem kristallisiertem Diamant hergestellt, um für Feldemissionsdisplays genutzt werden zu können [158]. Elektrophoretisch abgeschiedene nanostrukturierte Schichten aus Fullerenen wurden für den optoelektronischen Bereich entwickelt, um z.B. IR-Filter herzustellen [159]. TiO_2-Dickschichten mit hoher Oberfläche und Porosität wurden auf elektrisch leitfähigem Glas zur Herstellung einer photovoltaischen Zelle abgeschieden [160].

Industriell angewendet wird die EPD zur Beschichtung von Lochmasken mit keramischen Isolatoren [155]. Zur Herstellung von monochromatischen Bildschirmen für Informationsdisplays wurde Phosphor elektrophoretisch abgeschieden. Zudem konnte durch die Kombination der EPD mit der Photolithographie die Herstellung von Farbdisplays durch gezieltes abscheiden verschiedener Phosphore realisiert werden [161].

Etliche Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Herstellung von Brennstoffzellen, speziell den Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell). Als Elektrolytmaterial für die Brennstoffzellen wurde Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 verwendet [162-165]. Mittels EPD wurde $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ auf Al-Elektroden abgeschieden, um Lithium-Batterien herzustellen [166]. Aber auch die Herstellung transparenter Keramiken ist von großem

Interesse. Die meisten Forschungsarbeiten beschäftigen sich hierbei mit der Herstellung transparenten Aluminiumoxids. Zwei wichtige Anwendungsgebiete von transparentem Al_2O_3 sind Verschlussdeckel für löschbare Programmspeicher (EPROM = Löschbarer programmierbarer Nur-Lese-Speicher) und Brennerrohre für Natriumdampflampen [167]. Allerdings ist die elektrophoretische Abscheidung transparenten Aluminiumoxids bislang nur unter Schwierigkeiten gelungen [168]. Die Herstellung transparenten Zirkonoxids mittels elektrophoretischer Abscheidung ist noch nicht gelungen. Jedoch konnte ZrO_2 transluzent hergestellt werden [169].

Neben dichten Formkörpern wurden auch Membranen hergestellt. So wurden elektrophoretisch aus Zeoliten dichte Ionenaustauschermembranen hergestellt [170]. Aus Al_2O_3 wurden poröse Membranen gefertigt. Durch Variation des angelegten elektrischen Feldes konnte die Dichte der Membran beeinflusst werden [171].

Die elektrophoretische Abscheidung findet jedoch nicht nur zur Herstellung von Schichten und Formkörpern Verwendung, sondern auch zur Infiltration poröser Materialien. Mit dieser elektrophoretischen Imprägnierung (EPI) können nanoskalige Zweitphasen eingebracht und funktionell gradierte Werkstoffe hergestellt werden [9, 172]. So besteht die Möglichkeit, die optischen und elektrischen Eigenschaften anzupassen [172]. Bei der EPI wird ein Grünkörper mit einer offenen Porosität mit nanoskaligen Partikeln imprägniert. Die Steilheit des Gradienten ist abhängig von der Porosität der Matrix, dem Verhältnis von Partikel- und Porengröße, der Viskosität und dem Zeta-Potential der Suspension der nanoskaligen Partikel und dem angelegten elektrischen Feld [9]. Die Menge der sekundären Phase im Komposit ist limitiert durch die in einem ersten Prozessschritt hergestellte Matrix. Weiterhin ist die Dicke der gradierten Schicht auf eine Eindringtiefe von etwa 20 µm bis einige Millimeter limitiert.

Im Vergleich zu den genannten Anwendungen dominieren im Forschungsgebiet der EPD Untersuchungen zur Herstellung von Brennstoffzellen als auch der Herstellung von Verbundwerkstoffen.

Die Herstellung funktionell gradierter Materialen (FGM) kann in zwei Varianten erfolgen: zum einen als Schichtverbund und damit stufenweiser Gradient, zum anderen als kontinuierlicher Gradient. Der stufenweise Gradient wird durch die alternierende elektrophoretische Abscheidung mehrerer Suspensionen auf dasselbe Substrat durchgeführt [19, 21]. So konnte mit diesem Verfahren unter Verwendung mehrerer PZT-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen ein piezoelektrischer Aktor hergestellt werden [173].

Die Herstellung des kontinuierlichen Gradienten erfolgt durch die Abscheidung aus einer Suspension der einen Komponente, in die sukzessiv eine Suspension der zweiten Komponente zugegeben wird [174]. So ist die elektrophoretische Abscheidung der Verbund-

werkstoffe Wolframcarbid-Kobalt mit einer Titan-Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindung [22], Al_2O_3 mit ZrO_2 oder Molybdändisilizid und Al_2O_3 bzw. ZrO_2 mit Nickel [7] erfolgreich durchgeführt worden.
Aufgrund der kolloidalen Eigenschaften der verschiedenen Materialien können sich abweichende Abscheideraten aufgrund der unterschiedlichen Zeta-Potentiale ergeben. Ebenso können Heterokoagulation oder Segregation auftreten. Ein perfekt kontinuierlicher Gradient kann nur hergestellt werden, wenn diese Probleme gelöst werden. Komplexe Berechnungen und eine exakte Kontrolle der Prozessparameter sind notwendig, um den Gradienten in der Schicht vorherzusagen und maßzuschneidern.

Bei den meisten genannten Anwendungen wurde vom Einfluss der Sedimentation abgesehen. Zieht man die Schwerkraftsedimentation (Erdschwere oder verstärkt durch Zentrifugalkräfte) in Betracht, so lassen sich Schichten und mikrostrukturierte Komponenten mit folgenden Eigenschaften erzielen:

- Gradienten hinsichtlich Partikelgrößenverteilung und
- gradierte Materialien und damit Funktionsgradienten

Mit Hilfe des Prozesses der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung (S-EPD) lassen sich auf eine einfache Art und Weise kontinuierlich gradierte Werkstoffe herzustellen und zwar sowohl hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung und der Materialien und damit der Funktion.

3.5 Sedimentation

Die Sedimentation ist definiert als das Niederschlagen von dispergierten Partikeln (oder Tropfen) aufgrund des Einflusses der Gravitation oder eines angelegten Zentrifugalfeldes [34]. Wird eine Suspension bewegungsfrei gelagert, so sedimentieren die Partikel in Abhängigkeit vom Radius, der Form, dem Gewicht und der Teilchenkonzentration aus.
Auf das Partikel wirken die Gewichtskraft F_G, die Auftriebskraft F_A und die Reibungskraft F_R. Die Gewichtskraft ist eine Funktion der Masse m_P des Partikels sowie der Erdbeschleunigung g und ist wie in Gl. 3-15 gezeigt definiert.

$$F_G = m_P \cdot g \qquad \text{(Gl. 3-15)}$$

Die Auftriebskraft F_A ist abhängig von der Dichte des Dispergiermediums ρ_F, dem durch das Partikel verdrängte Volumen V_P und der Erdbeschleunigung g (Gl. 3-16):

$$F_A = \rho_F \cdot V_P \cdot g \qquad \text{(Gl. 3-16)}$$

Als Funktion des Partikelradius' r, der Viskosität des Dispergiermediums η und der Geschwindigkeit des Partikels v_S stellt sich die Reibungskraft dar (Gl. 3-17):

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \qquad \text{(Gl. 3-17)}$$

Ist die Geschwindigkeit des Partikels konstant, so liegt ein Kräftegleichgewicht vor, wie in Gl. 3-18 dargestellt:

$$F_G - F_A - F_R = 0 \qquad \text{(Gl. 3-18)}$$

Die Auflösung von Gl. 3-18 nach der Geschwindigkeit ergibt die von Stokes formulierte Sedimentationsgeschwindigkeit v_S eines einzelnen kugelförmigen Partikels (Gl. 3-19):

$$v_s = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_F)}{9 \cdot \eta} \qquad \text{(Gl. 3-19)}$$

Die Gleichung nach Stokes gilt allerdings nur, wenn das Teilchen einzeln sedimentiert. Bei ausreichender Teilchenkonzentration wechselwirken die Partikel miteinander, die Sedimentationsgeschwindigkeit wird abhängig vom Volumenanteil. Um v_s zu beschreiben, existieren zahlreiche Modelle. 1951 publizierte Kynch eine Abhandlung über die Theorie der Sedimentation, in der er eine Gleichung von Einstein und Smoluchowski beschrieb. In dieser wird vorausgesetzt, dass die Dichte der Partikel gering und der gegenseitige Abstand deutlich größer als ihr Durchmesser ist [175]. Ein anderer Überblick wird von Bürger gegeben [176]. Er präsentierte unter anderem die Richardson-Zaki-Gleichung, die den Einfluss des Volumenanteils berücksichtigt und damit die Sedimentation in realen Suspensionen feiner Partikel beschreibt (Gl. 3-20):

$$v_{RZ} = v_s \cdot (1 + \Phi)^m \qquad \text{(Gl. 3-20)}$$

Hierbei ist die Sedimentationsgeschwindigkeit v_{RZ} direkt proportional zur Sedimentationsgeschwindigkeit v_s nach Stokes und abhängig vom Volumenanteil ϕ des Feststoffs sowie einer Konstanten als Exponenten.

Die Beschleunigung und damit die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels lassen sich erhöhen, wenn statt der Gravitationskraft die Zentrifugalkraft wirkt. Diese ist definiert als Funktion der Masse des Partikels m_P, der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Abstand R_{DZ} von der Drehachse (Gl. 3-21) [177]:

$$F_Z = m_P \cdot \omega^2 \cdot R_{DZ} \qquad \text{(Gl. 3-21)}$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω ist direkt proportional zur Frequenz f_Z (Gl. 3-22) [177]:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f_Z \qquad \text{(Gl. 3-22)}$$

3.6 Sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung

Werden das elektrische Feld und das Schwerefeld entgegengesetzt ausgerichtet, so kompensiert das elektrische Feld für eine kritische Partikelgröße die auf dieses Partikel wirkende Schwerkraft bei freier Sedimentation. Damit bleibt es sozusagen in Schwebe, Partikel mit einem kleineren Durchmesser werden hingegen abgeschieden, größere sedimentieren aus. Durch Gleichsetzen der Beträge der elektrophoretischen Partikelgeschwindigkeit v_{EPD} (Gl. 3-10) und der Sedimentationsgeschwindigkeit v_S (Gl. 3-19) kann dieser kritische Radius wie in Gl. 3-23 beschrieben werden:

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{9 \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta \cdot f(\kappa, r) \cdot E}{2 \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_F)}} \qquad \text{(Gl. 3-23)}$$

Allgemeiner lässt sich dieser Zusammenhang über das Kräftegleichgewicht bei der elektrophoretischen Abscheidung und gleichzeitiger überlagerter Sedimentation betrachten. Dies wird im Folgenden für den einfachsten Fall dargestellt. Es werden nur die Gewichtskraft F_G, die Auftriebskraft F_A, die Reibungskraft F_R und die Coulomb-Kraft F_{EPD} betrachtet. Die bei der elektrophoretischen Abscheidung ebenfalls wirkenden Retardations- und Relaxationskräfte sind in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt.

Die elektrophoretische Kraft ist eine Funktion des elektrischen Feldes E und der Ladung des Partikels Q (Gl. 3-24):

$$F_{EPD} = Q \cdot E \qquad \text{(Gl. 3-24)}$$

Hierbei ist die Ladung definiert als Produkt der Permittivität $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, dem Zeta-Potential ζ und dem Radius r des Partikels (Gl. 3-25) [54, 178]:

$$Q = 6 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta \cdot f(\kappa \cdot r) \cdot r \qquad \text{(Gl. 3-25)}$$

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, müssen bei der sedimentationsüberlagerten EPD drei Fälle unterschieden werden: (1) der kritische Partikelradius r_{crit} der die Partikel kennzeichnet, die in Schwebe bleiben, (2) Partikel kleiner und (3) Partikel größer als der kritische Radius.
In Fall (1) ist die Gesamtgeschwindigkeit des Partikels gleich Null. Für Fall (2) gilt folgendes Kräftegleichgewicht (Gl. 3-26):

$$F_G - F_A + F_R - F_{EPD} = 0 \qquad \text{(Gl. 3-26)}$$

Diese Gleichung lässt sich nach der Geschwindigkeit des Partikels auflösen (Gl. 3-27):

$$v = \frac{-2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_P - \rho_F) + 9 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta \cdot f(\kappa \cdot r) \cdot E}{9 \cdot \eta} \quad \text{(Gl. 3-27)}$$

In Fall (3) für die Partikel größer als dem kritischen Radius ergibt sich folgendes Kräftegleichgewicht (Gl. 3-28):

$$F_G - F_A - F_R - F_{EPD} = 0 \quad \text{(Gl. 3-28)}$$

Und damit nach der Geschwindigkeit des Partikels aufgelöst (Gl. 3-29):

$$v = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_P - \rho_F) - 9 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta \cdot f(\kappa \cdot r) \cdot E}{9 \cdot \eta} \quad \text{(Gl. 3-29)}$$

Gleichung 3-27 und Gleichung 3-29 sind äquivalent, unterscheiden sich nur durch die gegensätzliche Betrachtung des Koordinatensystems und damit der Definition des Richtungsvektors der Geschwindigkeit.

3.7 Rheologie

Für viele Prozesse ist die Kenntnis des rheologischen Verhaltens der eingesetzten Pasten oder Suspensionen wichtig. Die Rheologie beschreibt das Fließverhalten von Stoffen und Stoffsystemen unter dem Einfluss unterschiedlicher Scherkräfte. Da in dieser Arbeit ein suspensionsbasiertes Formgebungsverfahren verwendet wird, soll in diesem Kapitel auf die Rheologie sowohl reiner Flüssigkeiten als auch partikelgefüllter Suspensionen eingegangen werden.

3.7.1 Reine Flüssigkeiten

Das Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit wird als Viskosität bezeichnet. Für die Bestimmung der Viskosität sind, abhängig von den Eigenschaften und Anwendungsbereichen des zu untersuchenden Stoffes (Einsatztemperatur, Druck) eine Reihe von Verfahren gebräuchlich, wie z.B Kapillarviskosimeter, Kugelfallviskosimeter oder Torsionsviskosimeter. In der vorliegenden Arbeit wurden die Viskositäten mit Hilfe der Rotationsviskosimetrie nach folgendem Prinzip bestimmt:
Wie in Abb. 3-9 dargestellt, befindet sich zwischen zwei parallelen Platten der gleichen Fläche A eine Flüssigkeit mit der Viskosität η. Eine der Platten wird mit einer konstanten Kraft F bewegt, die andere bleibt starr. Die Flüssigkeit wird als in viele zu den Platten parallel angeordnete Schichten angesehen. Die äußersten mit den Platten in Kontakt stehenden Schichten bewegen sich mit der identischen Geschwindigkeit wie die Platten ($v = 0$ bzw. $v = v_{Platte}$). Die dazwischen liegenden Schichten besitzen entsprechende Geschwindigkeiten zwischen Null und v. Der Abstand dy zwischen zwei Schichten entspricht

einer Geschwindigkeitsänderung dv. D.h. der Geschwindigkeitsgradient dv/dy beschreibt die Änderung der Geschwindigkeit mit dem Ort. Die auf die Platte wirkende Kraft bezogen auf die Fläche wird als Schubspannung τ bezeichnet.

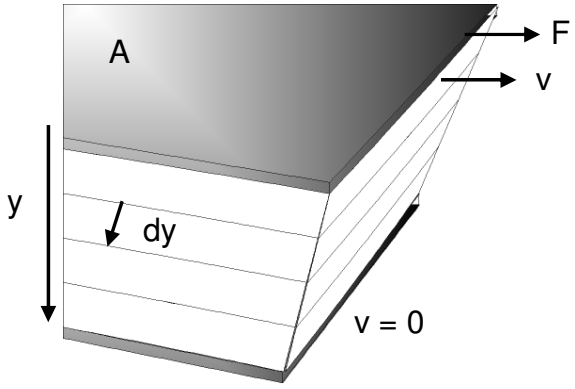


Abb. 3-9: Schichtenströmung in einer mit einem Platte-Platte-Rheometer gescherten Flüssigkeit.

Nach dem Newton'schen Viskositätsgesetz ist die Schubspannung direkt proportional der Viskosität η und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ (Gl. 3-30) [51]:

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right) = \eta \cdot \dot{\gamma} \qquad \text{(Gl. 3-30)}$$

Flüssigkeiten, die dem Newton'schen Gesetz gehorchen, werden als newtonisch bezeichnet. Für Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten gilt diese Proportionalitätsbeziehung nicht [179]. Hierbei sind hauptsächlich zwei Viskositätsarten von Interesse, die im Folgenden kurz beschrieben werden:

Strukturviskosität

Die Viskosität der Flüssigkeit nimmt unabhängig von der Zeit mit zunehmender Schergeschwindigkeit oder Schubspannung ab [180].

Dilatanz

Die Viskosität der Flüssigkeit nimmt unabhängig von der Zeit mit zunehmender Schergeschwindigkeit oder Schubspannung zu [180].

In Abweichung von dem hier geschilderten Prinzip der Platte-Platte-Anordnung wurden die Messungen in dieser Arbeit mit einem Kegel-Platte-Rotationsviskosimeter durchgeführt. Hierbei wird der Raum zwischen den Randflächen als Messspalt definiert. Die Viskosität wird aus dem Zusammenhang zwischen Drehmoment und Winkelgeschwindigkeit bestimmt [181]. Im Vergleich mit der Platte-Platte-Anordnung ist bei Verwendung des Ke-

gel-Platte-Rheometers die Schergeschwindigkeit im gesamten Messspalt homogen und damit das Drehmoment einfacher zu bestimmen.

3.7.2 Suspensionen

Die Viskosität einer Suspension hängt von folgenden Parametern ab:

- der Konzentration der Partikel
- der Beschaffenheit der Partikel (Form, Größe, Partikelgrößenverteilung und Oberflächeneigenschaften)
- Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Flüssigkeit

Für die mathematische Beschreibung der Viskosität als Funktion der Volumenkonzentration der Partikel gibt es eine Vielzahl an Beschreibungen. Eine kurze Zusammenstellung geben [180, 182].

Eine der ersten Beschreibungen der Viskosität als Funktion der Volumenkonzentration gab Einstein 1906 für gelöste Zuckermoleküle, die er als kugelförmige Partikel annahm, mit der Bedingung der niedrigen Volumenkonzentration [183]. 1911 korrigierte er diese Formel und gelangte zu folgender Gleichung 3-31 [184]:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + k_E \cdot \phi) \qquad \text{(Gl. 3-31)}$$

Hierbei ist η die Viskosität der Suspension, die sich aus dem Produkt der Viskosität des Mediums η_0 und einem mathematischen Term ergibt, der das Produkt der Einstein-Konstanten k_E und der Volumenkonzentration Φ beinhaltet. Im Falle harter, sphärischer Partikel nimmt k_E den Wert 2,5 an [184].

Um die Viskosität bei höheren Feststoffanteilen zu beschreiben, wurden verschiedene Ansätze postuliert. Hier soll nur auf zwei der Modelle kurz eingegangen werden.
1959 beschrieben Krieger und Dougherty semiempirisch die Änderung der Viskosität mit der Volumenkonzentration mit folgender Gleichung 3-32 [185]:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{crit}}\right)^{-[\eta]\cdot\phi_{crit}} \qquad \text{(Gl. 3-32)}$$

Hierbei ist η_{rel} die relative Viskosität (Quotient aus den Viskositäten der Suspension und des Mediums), Φ_{crit} der kritische Füllgrad (der in der Suspension maximal mögliche Feststoffgehalt) und [η] die intrinsische Viskosität, die als effektiver Formfaktor verstanden wird.

Eine Vereinfachung von Gl. 3-32 ergibt die Gleichung 3-33 nach Quemada [186]:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{crit}}\right)^{-2} \qquad \text{(Gl. 3-33)}$$

Reale Suspensionen zeigen jedoch keinen idealen Verlauf, sondern weisen meist eine Mischung aus newtonschem, strukturviskosen und dilatantem Verhalten auf. Eine allgemeine Fließkurve für keramische Suspensionen ist in Abb. 3-10 gezeigt.

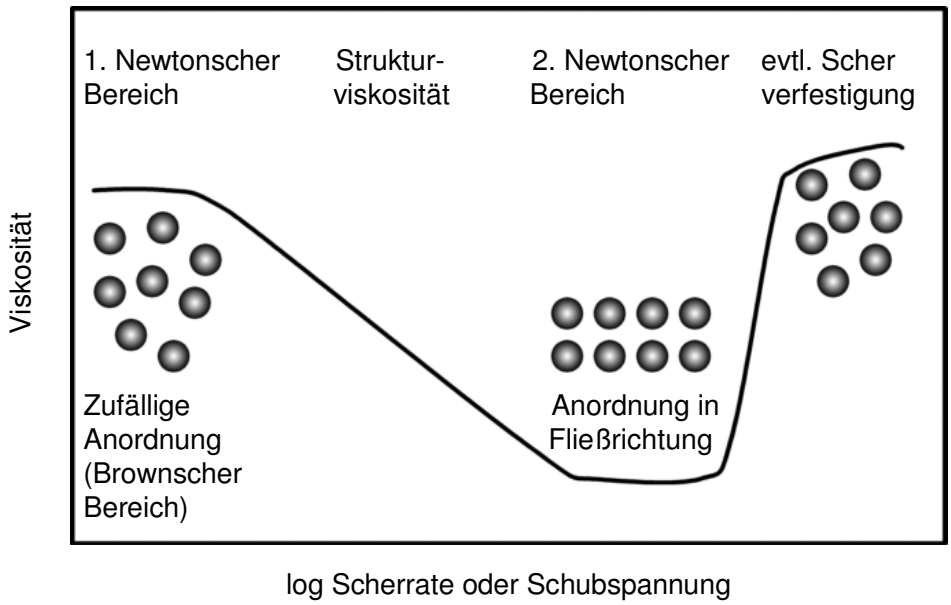


Abb. 3-10: Allgemeine Fließkurve für keramische Suspensionen.

Bei den niedrigen Scherraten werden die Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung in zufälliger Anordnung gehalten. Die Partikel haben ausreichend Zeit, bei Scherung ihre Ruhelage wieder einzunehmen (Newtonscher Bereich). Mit zunehmender Erhöhung der Schergeschwindigkeit werden die Partikel schneller verschoben, als sie relaxieren können. Die durch die Scherung zunehmende Orientierung der Partikel in Fließrichtung führt zu einer Erniedrigung der Viskosität (Strukturviskosität) [185]. Zudem werden charakteristische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln durch die zunehmende mechanische Anregung bzw. Scherrate aufgebrochen, was ebenfalls zu einer Verkleinerung der Viskosität führt. Anschließend ergibt sich ein zweiter Newtonscher Bereich, in dem die Partikel in Fließrichtung angeordnet sind und damit die geringste Viskosität der Suspension zu messen ist. Die weitere Erhöhung der Schergeschwindigkeit führt dann zum Zusammenstoßen der Partikel, die sich verhaken und verkanten können, und dadurch die Viskosität erhöhen (Dilatanz).

4 Experimentelle Vorgehensweise

Im folgenden Kapitel wird auf die experimentelle Vorgehensweise in dieser Arbeit eingegangen. In Abb. 4-1 ist das Flussdiagramm der durchgeführten Arbeiten mit der Angabe des jeweiligen Kapitels in dem die Ergebnisse zu finden sind, gezeigt.

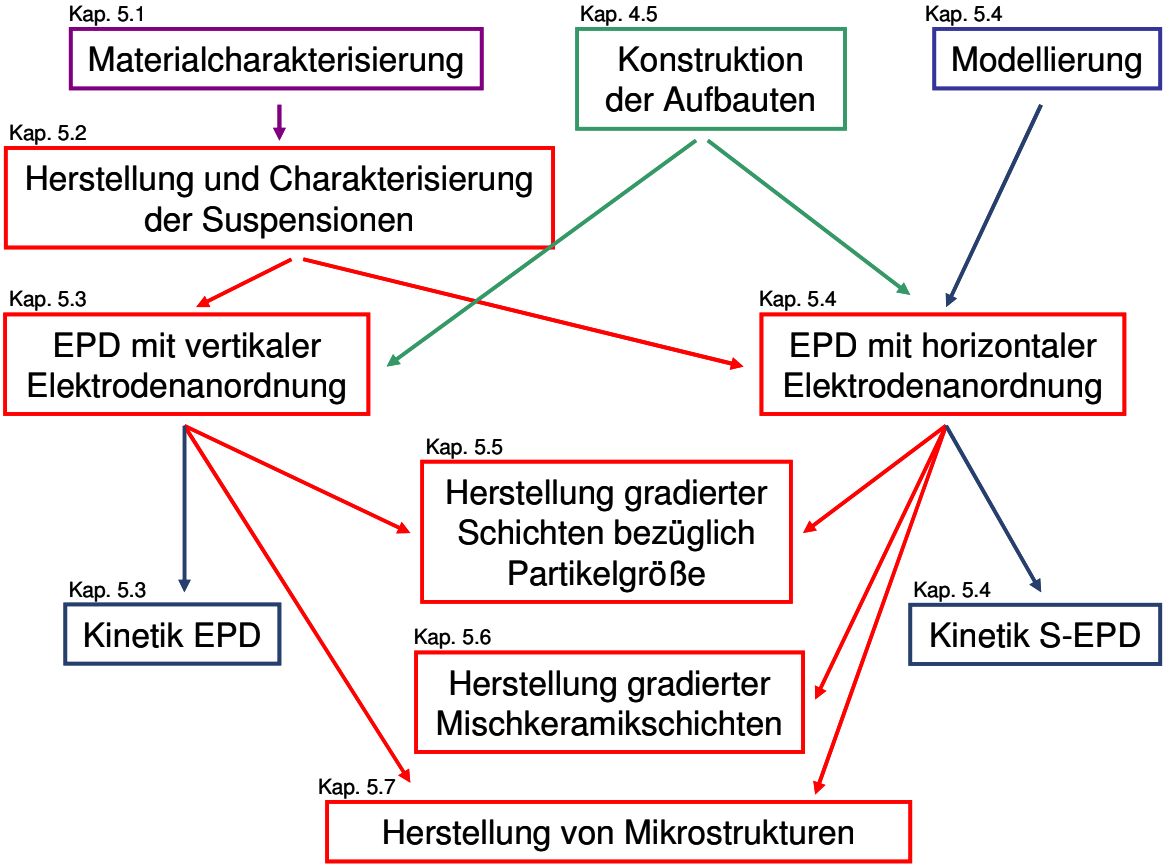


Abb. 4-1: Flussdiagramm der durchgeführten Arbeiten mit Angabe der Kapitelnummer.

Um die verwendeten Pulver zu charakterisieren, ist eine Kenntnis der Partikelmorphologie, der spezifischen Oberfläche und der Partikelgrößenverteilung notwendig. So werden zuerst die Kenndaten der verwendeten Materialien aufgezeigt und das Verfahren der Partikelgrößenmessung kurz vorgestellt. Das Verfahren der Suspensionsherstellung, wie auch die einzelnen Messmethoden zu deren Charakterisierung hinsichtlich pH-Wert, Leitfähigkeit, Rheologie und Zeta-Potential, wird ebenfalls kurz eingeführt. Aus den Suspensionen werden mittels der elektrophoretischen Abscheidung (EPD) keramische Schichten hergestellt. Die für die EPD mit und ohne überlagerte Sedimentation verwendeten Aufbau-

ten werden vorgestellt. Anschließend erfolgt die Darstellung der einzelnen Messmethoden zur Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten. Diese werden bezüglich abgeschiedener Masse analysiert und die Partikel- sowie Materialgradienten werden untersucht.

4.1 Materialien

In diesem Unterkapitel sollen die verwendeten Medien und Hilfsstoffe sowie die Pulver vorgestellt werden. Bei den Pulvern werden die Herstellerangaben des d_{50}-Wertes gezeigt. Der d_{50}-Wert der Suspensionen, deren Dispergatorgehalt in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung optimiert wurde, wird ebenfalls vorgestellt. Zudem wird die Zusammensetzung der verwendeten Mischkeramiken dargestellt.

Der Feststoffanteil der wässrigen Suspensionen betrug 10 Vol.-%. Da diese für die Charakterisierung der sedimentationsüberlagerten EPD verwendet werden sollten, musste ein Kompromiss bezüglich freier Sedimentation (Feststoffanteil so gering wie möglich) und Herstellung eines Formkörpers in akzeptabler Zeit (Feststoffanteil so hoch wie möglich) getroffen werden. Der Feststoffanteil der ethanolischen Al_2O_3-Suspensionen betrug 30 Vol.-%, der der ethanolischen ZrO_2-Suspensionen 25 Vol.-% und 30 Vol.-%. Diese ergaben sich aus Vorarbeiten, auf die zurückgegriffen wurde [187-189].

4.1.1 Medien

Wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt, verwenden die meisten wissenschaftlichen Untersuchungen organische Lösungsmittel als Dispergiermedium, da im Vergleich zu Wasser höhere elektrische Spannungen angelegt werden können.
Aufgrund von Vorarbeiten am Lehrstuhl [187-189] und der damit möglichen Übertragbarkeit von Ergebnissen, wurde Ethanol als Medium eingesetzt. Zudem ist es für das in dieser Arbeit verwendete Partikelgrößenmessgerät neben Wasser als Medium geeignet. Aufgrund des hohen Durchsatzes an Messmedium war es ebenfalls notwendig, ein kostengünstiges Lösungsmittel zu finden. Diese Bedingung wird durch Ethanol ebenfalls erfüllt. Das in dieser Arbeit verwendete Ethanol (Carl Roth GmbH + Co) ist mit einem Prozent Methyl-Ethyl-Keton vergällt, der Reinheitsgrad betrug zu Beginn der Arbeiten 99,7 %, später wurde auf 96 %-iges Ethanol umgestellt. In den Suspensionen und Abscheidungen konnten keine signifikanten Unterschiede gefunden werden.

Im Vergleich mit organischen Lösungsmitteln bietet Wasser allerdings die Möglichkeit höherer Abscheideraten, eine unkomplizierte Entsorgung und den Wegfall der Sicherheitsvorkehrungen.

Daher wurden in dieser Arbeit sowohl deionisiertes Wasser als auch Ethanol als Dispergiermedium verwendet.

4.1.2 Pulver

In dieser Arbeit wurden zwei Aluminiumoxide der Firma Baikowski-Malakoff Inc. und drei Zirkonoxide der Firma Unitec Ceramics mit jeweils verschiedenen Partikelgrößenverteilungen verwendet. Mit den unterschiedlich feinen Pulvern sollte damit der Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die elektrophoretische Abscheidung untersucht werden. Die Mischung der beiden Materialien diente der Herstellung von ZTA-Schichten (zirconia toughened alumina, mit Zirkonoxid verstärktes Aluminiumoxid). Damit können nicht nur Schichten mit Materialgradienten hergestellt werden, sondern auch mit Partikelgrößen- und Porengrößengradienten. In der folgenden Tab. 4-1 sind die Pulver mit den Charakteristika theoretische Dichte und d_{50}-Wert aufgelistet. Neben den Herstellerangaben enthält Tab. 4-1 auch die in deionisiertem Wasser (DI-H_2O) und Ethanol (EtOH) gemessenen d_{50}-Werte. Da mit dem Pulver Z1-1580 nur wässrige Suspensionen hergestellt wurden, ist der d_{50}-Wert nur für diese angegeben.

Die Bezeichnungen der Pulver ergeben sich aus dem Material, der fortlaufenden Nummerierung, bezogen auf die abnehmende Partikelgröße, sowie dem für die wässrigen Suspensionen gemessenen und mathematisch gerundeten d_{50}-Wert. So steht das Namenszeichen Z1-1580 für das ZrO_2-Pulver (Z) mit den gröbsten Partikeln (1) und dem gerundeten d_{50}-Wert (1580).

Tab. 4-1: Verwendete Materialien.

Bezeichnung	**Dispergator (Gew.-%) in DI-H_2O**	**Dispergator (Gew.-%) in EtOH**	**Dichte ρ (g/cm^3)**	**d_{50} Hersteller (nm)**	**d_{50} DI-H_2O gem. (nm)**	**d_{50} EtOH gem. (nm)**
Z1-1580	0,25	-	6,05	1660	1582	-
Z2-890	0,25	2	6,05	1040	891	942
Z3-70	0,3	4	6,05	290	72	72
A1-1540	0,2	2	3,95	1300	1542	1431
A2-230	0,4	2	3,95	250	227	273

Mischkeramiken

Die oben genannten Pulver wurden auch zur Herstellung von Mischkeramiken verwendet. Für diese Suspensionen wurden verschiedene Zusammensetzungen gewählt, die in der folgenden Tab. 4-2 angegeben sind:

Tab. 4-2: Zusammensetzung der Mischkeramiken.

Suspensionsmedium	Al_2O_3	ZrO_2
Ethanol	70 Vol.-% 60,4 Gew.-%	30 Vol.-% 39,6 Gew.-%
Wasser	93,5 Vol.-% 90,4 Gew.-%	6,5 Vol.-% 9,6 Gew.-%
Wasser	78,1 Vol.-% 70 Gew.-%	21,9 Vol.-% 30 Gew.-%
Wasser	60,5 Vol.-% 50 Gew.-%	39,5 Vol.-% 50 Gew.-%

4.1.3 Dispergatoren, Säuren und Basen

Die wässrigen Suspensionen wurden unter Verwendung des Dispergators Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz) und zusätzlich unter Zugabe von Base oder Säure stabilisiert. Als Base diente **T**etra**m**ethyl**a**mmonium**h**ydroxid (TMAH), als Säure wurde Salzsäure (HCl) verwendet. Die ethanolischen Suspensionen wurden mit dem Dispergator TODS (Clariant GmbH), einer **T**ri**o**xa**d**ecan**s**äure, stabilisiert. Da sich der Dispergator TODS in vorangegangenen Arbeiten und Industrieprojekten als geeignet für ethanolische Suspensionen erwiesen hatte, wurde er auch in dieser Arbeit verwendet. Zudem finden sich auch in der Literatur Hinweise auf die sehr gute Eignung für organische Lösungsmittel [115].

Um einen geeigneten Dispergator für die wässrigen Suspensionen zu finden, wurden für die Pulver A1-1540 und Z1-1580 Suspensionen mit verschiedenen zur Verfügung stehenden Dispergatoren hergestellt und bezüglich Rheologie, Partikelgrößenverteilung und abgeschiedener Masse charakterisiert. Dabei zeigte sich sowohl bei der Rheologie als auch der Partikelgrößenverteilung, dass das Pulver Z1-1580 relativ unempfindlich gegenüber der Art des Dispergators ist. Beim Vergleich der unter identischen Bedingungen abgeschiedenen Masse ergab sich für die mit dem Dispergator Dolapix A 88 (Zschimmer & Schwarz) stabilisierten Suspensionen die größte abgeschiedene Masse, mit dem Dispergator Dolapix CE 64 ließ sich eine geringere Masse erzielen. Das Pulver A1-1540 reagier-

te sensitiver auf die verschiedenen Dispergatoren. Hier zeigte sich, dass der Dispergator Dolapix CE 64 zu den geringsten Viskositäten und der feinsten Partikelgrößenverteilung führte. Allerdings zeigte dieser Dispergator beim Vergleich eine geringere abgeschiedene Masse als der Dispergator Darvan 821 A (R.T. Vanderbilt Company Inc.). Da die verwendeten Pulver zur Herstellung von ZTA-Suspensionen eingesetzt werden sollten, war es notwendig, den gleichen Dispergator für die Al_2O_3- und ZrO_2-Pulver zu nutzen. Nachdem der Dispergator Dolapix CE 64 für das A1-1540 gut geeignet und für das Z1-1580 sich als zweckdienlicher Dispergator herausgestellt hatte, wurde dieser für die folgenden Arbeiten genutzt.

4.2 Bestimmung der Partikeleigenschaften

4.2.1 Partikelmorphologie

Auf ein Stück Metall wird vakuumfester Heißkleber (Tempfix, Neubauer Chemikalien) aufgeschmolzen. Auf diesen wird das Pulver aufgestreut und damit fixiert. Die so erzeugten Streupräparate werden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss DSM 962) betrachtet.

Zur Betrachtung der Partikel, wie sie auch während der EPD zur Verfügung stehen, wurden aus den einzelnen Pulvern stabile Suspensionen hergestellt und diese eingetrocknet. Aus den getrockneten Suspensionen wurden dann Streupräparate hergestellt.

4.2.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von Materialien wurde nach dem Verfahren von Brunauer-Emmett-Teller bestimmt [190, 191].

Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende Pulver über Nacht bei 150°C unter der Messgasatmosphäre getrocknet (De Sorb, Micromeritics). Durch das so getrocknete Pulver wird im Messgerät (Flow Sorb II 2300, Micromeritics) eine bestimmte Menge einer Stickstoff-Helium-Mischung (70 Vol.-% Helium und 30 Vol.-% Stickstoff) bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur geleitet. Da sich auf der Probe eine monomolekulare Schicht des Gases ausbildet, kann aus der adsorbierten Gasmenge bei bekanntem Platzbedarf der einzelnen Moleküle auf die spezifische Oberfläche der Probe rückgerechnet werden.

4.2.3 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem Laserdiffraktometer (LS 230, Beckman-Coulter) unter Verwendung der PIDS-Technologie (**P**olarisation **I**ntensity **D**ifferential **S**cattering) ermittelt. Dies erlaubt eine Messerfassung von Partikeln im Bereich von 0,04 µm bis 2000 µm.

Grundlage der Laserdiffraktometrie ist die Beugung des Lichts an den Partikeln. Abhängig von der Form und der Größe ergeben sich charakteristische Beugungsbilder, die mittels der Auswertung nach der Mie-Theorie die Berechnung der Partikeldurchmesser erlauben. Der als Lichtquelle genutzte Laserstrahl wird mittels eines optischen Systems aufgeweitet und an den Partikeln im Messvolumen gebeugt. Die beugungswinkel- bzw. teilchengrößenabhängige Veränderung der Intensitätsverteilung wird von einem Detektorarray erfasst und ausgewertet [192].
Die Beugungsbilder sind jedoch für Partikel im Submikronbereich kaum zu unterscheiden. Um diese Beschränkung zu umgehen, wird die Tatsache ausgenutzt, dass diese feinen Partikel äußerst sensitiv auf polarisiertes Licht reagieren. Bei der PIDS-Technologie werden die Differenzmuster der Streuung von vertikal und horizontal polarisiertem Licht dreier Wellenlängen mit weiteren Detektoren gemessen. Aus der Abhängigkeit der Intensität des gestreuten Lichtes von der Polarisationsebene, der Wellenlänge des gestreuten Lichts, dem Winkel zwischen eingestrahltem und gestreutem Licht und der Partikelgröße lässt sich letztere berechnen [192-195]. Die Auswertung erfolgt über die Theorie nach Mie, so dass eine Kenntnis der optischen Eigenschaften (Brechungsindizes) erforderlich ist. Diese sind in folgender Tab. 4-3 aufgeführt:

Tab. 4-3: Für die Partikelgrößenmessung verwendete Mie-Parameter [196].

	Realteil des Brechungsindex (bei 750 nm Wellenlänge)	**Imaginärteil des Brechungsindex (bei 750 nm Wellenlänge)**
Ethanol	1,359	0
Wasser	1,333	0
Al_2O_3	1,79	0
ZrO_2	2,2	0,01

Aus baulichen Gründen werden die Messungen der groben (Laserdiffraktometrie) und feinen Partikel (PIDS-Technologie) an zwei Messfenstern in der Zelle und damit an zwei Detektorarrays durchgeführt.

Die Bestimmung der d_{50}-Werte der ZrO_2-Pulver wurde von der Firma Unitec Ceramics mittels des Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) durchgeführt. Eine kleine Menge des Pulvers wurde in Wasser gegeben und ein Dispergator beigemengt. Mittels einer Ultraschalllanze wurde mit einer Leistung von 500 Watt das Pulver deagglomeriert und die Partikelgrößenverteilung gemessen. Die Bestimmung der d_{50}-Werte der Al_2O_3-Pulver erfolgte bei der Firma Baikowski-Malakoff Inc. mit dem Sedigraph 5100 (Micromeritics

GmbH). Das Pulver wurde in DI-Wasser dispergiert und Calgon® als Dispergierhilfe zugegeben. Bei einer Leistung von 300 Watt wurde das Pulver mit einer Ultraschalllanze (Braun-Sonic 2000, B. Braun Instruments) für 3 Minuten deagglomeriert.

4.3 Suspensionsherstellung und Charakterisierung

4.3.1 Dispergiermethoden

Zur Herstellung der Suspensionen standen zwei Methoden zur Wahl: das am Lehrstuhl etablierte Dispergieren mittels einer Planeten-Kugelmühle (PM 400/2, Retsch GmbH) und das Dispergieren unter Verwendung eines Ultraschall-Desintegrators mit einer Leistung von 400 W (Sonifier II W-450, Branson).

Als Kriterium für die Dispergierung wurde die gemessene Partikelgrößenverteilung in der Suspension gewählt. Je weniger Agglomerate in der Suspension vorhanden sind, desto besser ist die durchgeführte Dispergierung. Die Untersuchungen wurden mit bezüglich des Dispergatorgehaltes bereits optimierten ethanolischen Suspensionen des ZrO_2-Pulvers TZ-3YS-E (TOSOH Corporation) durchgeführt [189], da aufgrund dieser Vorarbeiten die Partikelgrößenverteilung des Pulvers bereits bekannt war. Der direkte Vergleich der Partikelgrößenverteilung ergab für die Planeten-Kugelmühle eine Verteilung mit höherem Feinanteil. Zudem wurde in allen mit dem Ultraschall-Desintegrator dispergierten Suspensionen unerwünschter Metallabrieb der Ultraschall-Lanze gefunden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Anhang aufgeführt.

4.3.2 Suspensionsherstellung

In das den Dispergator bereits enthaltende Medium (DI-Wasser bzw. Ethanol) wurde das Keramikpulver unter Rühren eingestreut. Anschließend wurde die Suspension zur Entfernung eingerührter Luftblasen für fünf Minuten in ein Ultraschallbad (Sonorex Super RK103H, Bandelin) gestellt. Um eine gute Homogenisierung zu gewährleisten, wurde die Suspension in einer Planeten-Kugelmühle (PM 400/2, Retsch GmbH) bei 200 U/min eine Stunde dispergiert. Bei einer Bechergröße von 125 cm^3 wurde unabhängig vom eingefüllten Suspensionsvolumen mit 20 Mahlkugeln (Durchmesser 10 mm) gearbeitet. Kugeln und Becher bestanden aus Yttrium-stabilisiertem ZrO_2. Da für den Membran-Aufbau zur sedimentationsüberlagerten EPD aufgrund der Größe des Aufbaus ca. 60 ml Suspension pro Abscheidung benötigt wurden, wurden diese Ansätze in einem 500 cm^3 fassenden Becher dispergiert. Dieser bestand aus mit Magnesiumoxid und Kalziumoxid stabilisiertem ZrO_2 mit 68 Mahlkugeln (ebenfalls mit 10 mm Durchmesser) aus dem gleichen Material.

4.3.3 Suspensionscharakterisierung

Die Suspensionen wurden bezüglich Zeta-Potential, pH-Wert, Leitfähigkeit, Partikelgrößenverteilung, Viskosität und Sedimentationsverhalten charakterisiert. Im Folgenden soll kurz auf die einzelnen Messmethoden eingegangen werden.

Zeta-Potential

Da die Stabilität einer Suspension durch das Zeta-Potential charakterisiert wird, wurde dieses als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Dispergatoranteile bestimmt. Aufgrund des Messprinzips wurde die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel mit Hilfe des ZetaSizers 3000 HSa (Malvern Instruments) gemessen und mittels der Smoluchowski-Gleichung (Gl. 3-8) in Zeta-Potential-Werte umgerechnet.
Die Messung erfolgte für pH-Werte zwischen 2,5 und 11,5, als Titrationsmedien wurden 0,1-molare HCl (Merck) als Säure und 0,1-molare TMAH (Sigma-Aldrich) als Base verwendet und über einen Autotitrator zudosiert (MPT1, Malvern Instruments). Da sowohl HCl als auch TMAH zum Einstellen des pH-Wertes der später verwendeten Suspensionen genutzt wurden, konnte somit sichergestellt werden, dass die ermittelten Zeta-Potentiale für die Anwendungen gültig sind. Aufgrund des Messprinzips mussten die Suspensionen hochverdünnt werden, eine Verdünnung von 2,5 ppm erwies sich als geeignet.
Das Messprinzip des ZetaSizers baut auf dem Verfahren der Laser Doppler Anemometrie auf. Bei dieser Methode passieren die Partikel einen Laserstrahl und streuen dabei Licht. Aufgrund des Dopplereffektes ist die Frequenz des gestreuten Lichts verschieden von der Frequenz des Laserstrahls. Da die Größe der Frequenzverschiebung direkt proportional zur Partikelgeschwindigkeit ist, kann aus der Verschiebung direkt die Geschwindigkeit der Partikel berechnet werden. Die Bewegung der Partikel ergibt sich durch die Wanderung im elektrischen Feld, das an die Messküvette angelegt wird. Da die Partikel bei ihrer Bewegung in Richtung Anode oder Kathode bei gleicher Partikelgeschwindigkeit die identische Dopplerfrequenz zeigen, ist eine Bestimmung des Vorzeichens so nicht möglich. Hierfür werden zwei Laserstrahlen verwendet, deren Frequenz um 250 Hz zueinander versetzt ist. Im Schnittpunkt der Laserstrahlen entsteht aufgrund des Frequenzunterschiedes ein wanderndes Interferenzbild (Schwebung). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Schwebung addiert oder subtrahiert sich zu der Partikelgeschwindigkeit, abhängig von der Bewegungsrichtung der Partikel. Gleichzeitig addiert oder subtrahiert sich die konstante Frequenz der Schwebung zu der Dopplerverschiebung durch die Geschwindigkeit der Partikel. Ist die gemessene resultierende Frequenzverschiebung kleiner 250 Hz, ist das Partikel positiv geladen, bei größeren Werten ist das Partikel negativ geladen [37, 197].

Bei Messungen der Partikelbeweglichkeit in organischen Medien mit niedrigen dielektrischen Konstanten spielen die Feldstärke und die Verteilung des elektrischen Feldes wäh-

rend der Messung eine große Rolle. Ein homogenes E-Feld ist allerdings nur für ausreichend hohe Leitfähigkeiten der Messprobe gegeben [134].

Eine andere Möglichkeit der Zeta-Potential-Messung ist das Prinzip der Akustospektrometrie. Bei dieser Messart wird die Abschwächung von Ultraschall in einer Flüssigkeit gemessen. Die Abschwächung hängt von verschiedenen Eigenschaften der Probe, so z. B. Dichte und Viskosität des Mediums oder Dichte und Größenverteilung der darin enthaltenen Partikel ab [198, 199].
Aus dem frequenzabhängigen Abschwächungsspektrum wird die Partikelgrößenverteilung berechnet. Bei der Messung des Zeta-Potentials wird die Doppelschicht an den Partikeln durch Ultraschall gestört. Die daraus resultierende Verschiebung der ionischen Wolke in Bezug auf die Oberfläche generiert ein Dipolmoment. Die Summe der Dipolmomente aller Partikel verursacht ein elektrisches Feld, das durch einen in die Probe eingetauchten Sensor gemessen wird. Aus diesem kann dann das Zeta-Potential berechnet werden [198].
Die Messungen nach dem Prinzip der Akustospektrometrie wurden am Institut für Materialforschung III (IMF III) des Forschungszentrum Karlsruhe mit dem DT1200 (Dispersion Technology Acoustic and Electroacoustic Spectrometer DT 1200, Quantachrome) durchgeführt.

pH-Wert und Leitfähigkeit

Die Messung des pH-Wertes der wässrigen Suspensionen wurde mit einer Elektrode (BlueLine 12 pH, Schott) an einer Messstation (inoLab pH Level 2, WTW) durchgeführt. Hierbei wird das Prinzip einer Einstab-Messkette verwendet. Eine Halbzellenreaktion an der Glasmembran bildet an dieser ein elektrisches Potential aus, welches direkt proportional zur H^+-Konzentration in der Suspension ist. Aus der Potentialdifferenz zur Bezugselektrode, meist einer Silber-Silberchlorid-Halbzelle ergibt sich eine Spannung, die weitgehend linear den pH-Wert abbildet [200].
Anschließend wurde die Leitfähigkeit der Suspension bestimmt. Hierzu wurden 10,2 ml der Suspension in einen Messzylinder (Klasse Blaubrand®) gefüllt und die Leitfähigkeit mit einem Konduktometer (703, Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co.) gemessen. Dieses arbeitet mit dem Vier-Elektroden-Messprinzip. Durch zwei der auf einer Glashülse aufgebrachten Elektroden fliesst Strom, an den anderen beiden wird die abfallende Spannung gemessen und daraus über den Kehrwert des Widerstandes die Leitfähigkeit bestimmt. Aufgrund der Verwendung eines Wechselstromes wird die Elektrolyse in der flüssigen Phase vermieden. Durch Anwendung des Messprinzips mit vier Elektroden müssen der Widerstand der Zuleitungen sowie durch Elektrodenpolarisation erzeugte Polarisationswiderstände nicht ermittelt werden, die die Messung der Leitfähigkeit beeinflussen

[201]. Die Messung der Leitfähigkeit im Ethanolischen erfolgt analog der Messung der wässrigen Suspensionen.

Rheologie

Die Messungen der Viskosität erfolgten schubspannungsgesteuert unter Verwendung eines Kegel-Platte-Viskosimeters (CVO50, Bohlin Instruments). Der Kegel weist einen Durchmesser von 40 mm sowie einen Öffnungswinkel von 4° auf. Die Messungen der wässrigen Suspensionen erfolgten bei einer Plattentemperatur von 20°C, die der ethanolischen Suspensionen wurde aufgrund des höheren Dampfdruckes von Ethanol bei 15°C durchgeführt. Der Spaltabstand zwischen Kegel und Platte betrug 150 µm. Aus diesem sowie der Kegelgeometrie und den resultierenden Scherraten wurden die momentanen Viskositäten der Suspensionen berechnet. Eine Über- oder Unterfüllung des Messspaltes führt zu großen Messfehlern und muss deswegen ebenso wie ein Einschluss von Luftblasen vermieden werden [202].

4.4 Sedimentationsverhalten der Suspensionen

Um die Kinetik der Sedimentation zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Standversuche

Um das Sedimentationsverhalten der wässrigen Suspensionen zu untersuchen, wurden jeweils 10 ml Suspension in Messzylinder gefüllt. Anschließend wurden sie mit Parafilm verschlossen, um Verdunstung und damit eine Messverfälschung auszuschließen. Zudem wurden die Messzylinder möglichst erschütterungsfrei gelagert. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel wurde durch Ablesen der Absinkfront anhand der an den Messzylindern aufgebrachten Messskala bestimmt und protokolliert. Die Absinkfront markiert den Übergang zwischen der reinen Flüssigkeit und der restlichen Aufschlämmung.

In-situ-Messungen

Die Untersuchung der Sedimentationskinetik in-situ erfolgte im Laserdiffraktometer (LS 230, Coulter-Beckman). Dazu wurde den Messanforderungen des Gerätes entsprechend hochverdünnte Suspension in die Messzelle gegeben, deren Messvolumen 800 ml beträgt. Im Verlaufe der Sedimentation wurde in Schritten von 15 Minuten zwischen den Messungen jeweils eine Momentaufnahme der Partikelgrößenverteilung erstellt. Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, wurde an zwei Stellen in der Messzelle die Partikelgrößenverteilung bestimmt und die Gesamtverteilung mathematisch berechnet. Der obere Rand des PIDS-Messfensters der Länge 23 mm ist in einem Abstand von 47 mm vom höchsten

Punkt des Messvolumens entfernt, der des Laser-Messfensters der Länge 30 mm in 175 mm Abstand. Damit müssen die Partikel eine maximale Sedimentationsstrecke von ca. 59 mm zurücklegen, um den PIDS-Messbereich zu passieren und ca. 190 mm, um gar nicht mehr gemessen zu werden.

Aufgrund des Messaufbaus war eine in-situ-Messung der systematischen Überlagerung von Sedimentation und elektrischen Feld bei der EPD (S-EPD) nicht möglich. Diese Messungen wurden, wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben wird, mit einem Granulometer (CILAS 930, Quantachrome) durchgeführt. Um die S-EPD zu charakterisieren war es notwendig, auch das Sedimentationsverhalten der Pulver im Granulometer zu untersuchen. Die Messungen erfolgten in Abständen zwischen 5 Minuten und 30 Minuten. Das Messvolumen der aus Quarzglas bestehenden Zelle ergab sich aus der Höhe von 5,5 cm, der Breite von 3,5 cm und der Tiefe von 0,3 cm zu 5,78 cm^3. Mit dem Granulometer ist es möglich, Partikel im Bereich von 0,2 µm bis 500 µm zu bestimmen.

4.5 Elektrophoretische Abscheidung

Um die Suspensionen bezüglich ihrer Eignung für die elektrophoretische Abscheidung (EPD) zu untersuchen, wurden Plättchen mit einer für die Abscheidung relevanten Fläche von 1 cm^2 als Elektroden verwendet. Teilweise wurden, bedingt durch den Aufbau der Versuchsapparaturen, runde Elektroden mit einem Durchmesser von 2 cm und damit einer für die Abscheidung relevanten Fläche von 3,14 cm^2 verwendet. Alle Elektroden waren mit einer Strom- und Spannungsquelle (Model 2400 SourceMeter, Keithley Instruments) bzw. einer eigenentwickelten Spannungsversorgung verbunden. Soweit keine gekapselte EPD-Zelle vorhanden war, wurden die Elektroden in einen die Suspension enthaltenden Becher aus PE oder Glas getaucht. Auf die verwendeten Elektroden-Materialien wird in den einzelnen Unterkapiteln näher eingegangen.

Auf ein Rühren der Suspensionen wurde verzichtet, da sich in vorangegangenen Versuchen gezeigt hat, dass die Bewegung der Suspension zu einem deutlich sichtbaren Dickeunterschied der abgeschiedenen Schicht führt. Damit kann eine homogene Abscheidung nicht gewährleistet werden.

4.5.1 Elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektroden-Anordnung

In diesem Unterkapitel werden die beiden Aufbauten vorgestellt, die für die elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung verwendet wurden.

EPD

Für die experimentelle Untersuchung der Kinetik der elektrophoretischen Abscheidung der wässrigen Suspensionen direkt auf den vertikal angeordneten Elektroden wurden als Substrat 100 µm dicke Messingfolie und als Gegenelektrode 100 µm dicke Edelstahlfolie verwendet, die sich bei Untersuchungen des Substrateinflusses auf die bei der EPD abgeschiedene Masse als geeigneteste Materialkombination herausgestellt hatten. Bei der Abscheidung aus ethanolischen Suspensionen kamen Silizium-Plättchen zum Einsatz. Diese sind mit 150 nm Platin beschichtet, als Haftvermittler zwischen Platin und Silizium fungiert eine 50 nm dicke Titanschicht. Die Elektroden wurden soweit eingetaucht, dass die für die elektrophoretische Abscheidung relevante Elektrodenfläche 1 cm² betrug, der Abstand zwischen den Elektroden betrug bedingt durch den Aufbau 13 mm. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abb. 4-2 dargestellt.

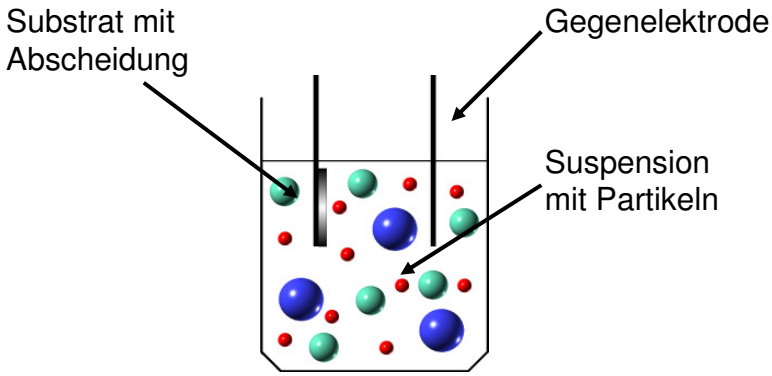


Abb. 4-2: Skizze des EPD-Aufbaus mit vertikaler Elektroden-Anordnung.

Membran-EPD

Weitere Untersuchungen zur Kinetik erfolgten mit dem Aufbau nach der Membran-Methode (M-EPD). Bei diesem Aufbau, in Abb. 4-3 dargestellt, wurde parallel zu den Elektroden eine ionenpermeable Membran angeordnet, die den Aufbau in zwei Kammern trennte. Die quadratischen Elektroden der Größe 22,5 cm² waren aus Edelstahl gefertigt, die Kammern bestanden aus u-förmigen PMMA-Teilen. Als Membranmaterial dienten 5 µm dicke Folien aus regenerierter Zellulose (ZelluTrans, Carl Roth GmbH + Co). Die verwendeten Membranen wurden jeweils zwei Mal für 15 Minuten in DI-Wasser im Ultraschallbad gewaschen, wobei das Wasser zwischen den einzelnen Waschvorgängen getauscht wurde.

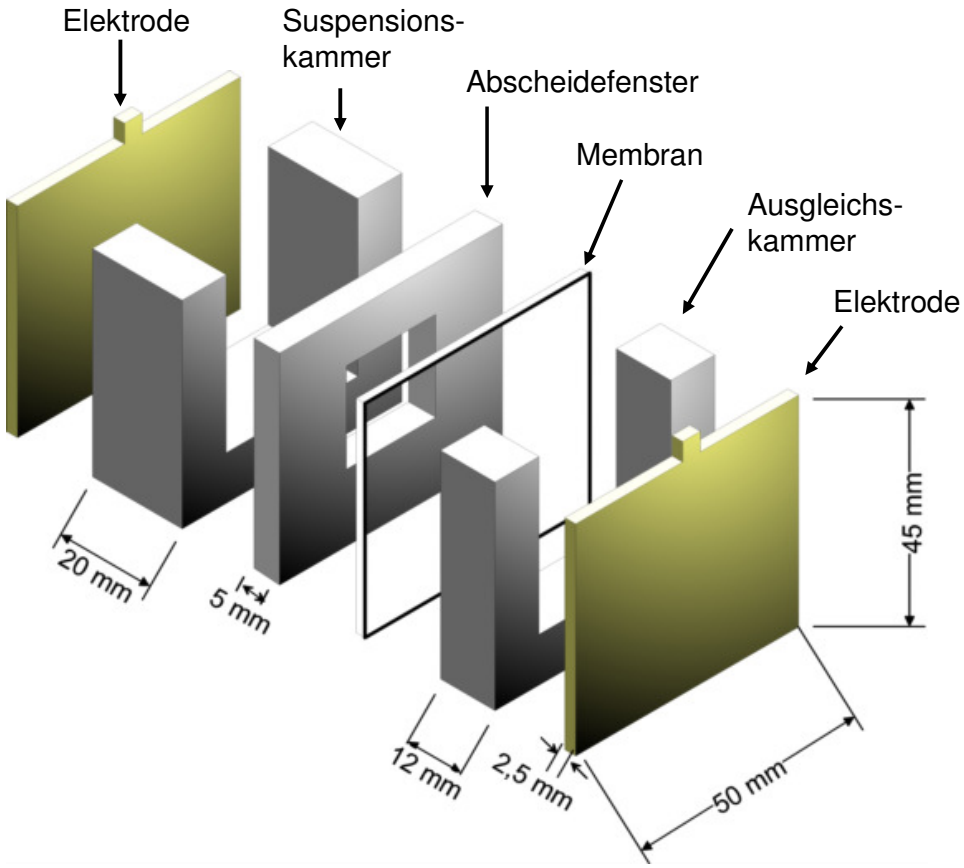


Abb. 4-3: Aufbau und Geometrie der Elektrophoresezelle für die Membran-EPD, Membran nicht maßstabsgetreu.

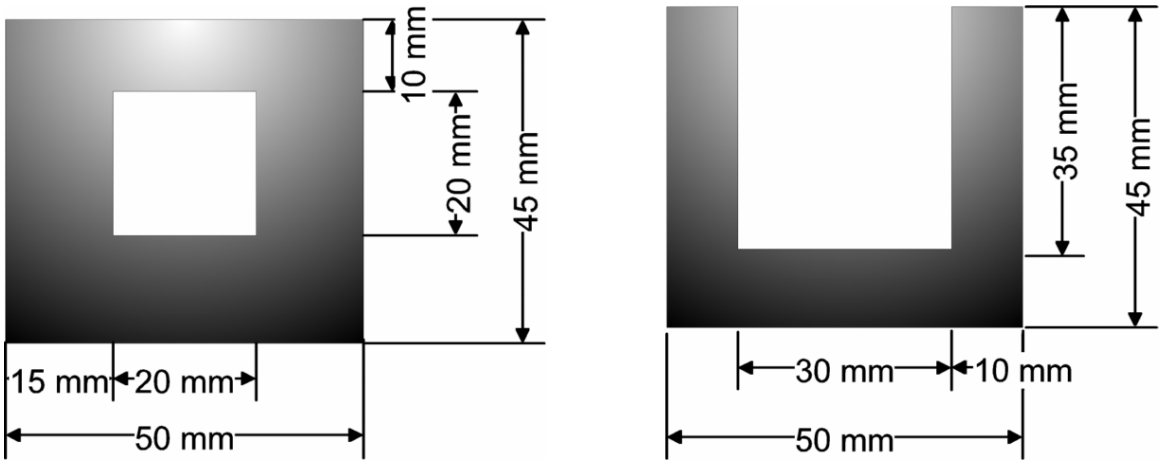


Abb. 4-4: Geometrie des Abscheidefensters (links) und einer Kammer (rechts) in Aufsicht.

Die der Anode zugewandte Kammer der Tiefe 1,2 cm wurde mit DI-Wasser gefüllt, dessen Leitfähigkeit durch die Zugabe von TMAH auf die zehnfache Leitfähigkeit der Suspension gebracht worden war. Diese Kammer wird als Ausgleichskammer bezeichnet. Die andere, der Kathode zugewandte Kammer (inklusive Abscheidefenster) mit einer Tiefe von 2,5 cm, Suspensionskammer genannt, wurde mit der für die EPD benötigten Suspension gefüllt. Das der Membran in Abscheiderichtung vorgelagerte Abscheidefenster er-

möglichte eine Reduzierung der für die EPD relevanten Abscheidefläche auf 4 cm², wie in Abb. 4-4 dargestellt.

4.5.2 Elektrophoretische Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung

In diesem Unterkapitel werden die verschiedenen Aufbauten vorgestellt, die für die elektrophoretische Abscheidung mit horizontaler Elektrodenanordnung verwendet wurden. Die obere Elektrode liegt luftblasenfrei auf der Suspensionsoberfläche auf, so dass auf der Rückseite kein Pulver aus der Suspension aussedimentieren und zu einer Messverfälschung führen kann.

S-EPD

Bei dem Aufbau mit überlagerter Sedimentation (S-EPD) und demzufolge horizontal angeordneten Elektroden betrug der Abstand zwischen den Elektroden 15 mm, die für die Abscheidung relevante Elektrodenfläche bedingt durch den Aufbau 3,14 cm². Die gekapselte EPD-Zelle bestand aus PMMA, als Gegenelektrode wurde ein 2 mm dickes Edelstahlblech mit einer Elektrodenfläche von 3,14 cm² verwendet. Als Substrat diente ein 100 µm dickes Messingplättchen gleicher Fläche, das über direkte Kontaktierung mit einer weiteren 2 mm dicken Edelstahlscheibe der Fläche 28,27 cm² mit der Spannungsversorgung verbunden war. Um einen Einschluss von Luftblasen in der Zelle zu vermeiden, wurden zwei Überläufe in die Zelle gefräst. Die Seitenansicht der S-EPD-Zelle ist in Abb. 4-5 wiedergegeben, die Draufsicht in Abb. 4-6.

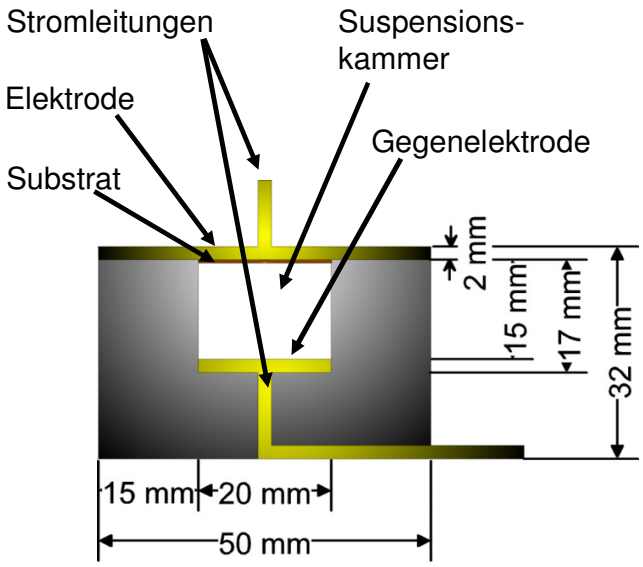


Abb. 4-5: Aufbau und Geometrie der Elektrophoresezelle für die gekapselte S-EPD.

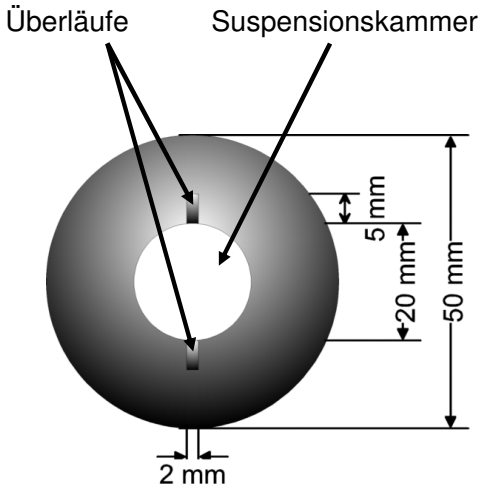


Abb. 4-6: Aufsicht auf die Elektrophoresezelle für die gekapselte S-EPD.

M-S-EPD

Für die S-EPD nach der Membran-Methode (M-S-EPD) wurde ein eigener Aufbau, wie in Abb. 4-7 dargestellt, entwickelt. Er bestand aus der Suspensionskammer der Länge 25 mm mit einer 2 mm dicken Edelstahl-Gegenelektrode mit einer Elektrodenfläche von 28,27 cm² und der Ausgleichskammer der Länge 12,5 mm mit der zweiten baugleichen Edelstahl-Elektrode. An die Ausgleichskammer wurde die Membran über einen Ring geklemmt. Durch Schrauben wurden die beiden Teile fest miteinander verbunden. Das für die EPD relevante Abscheidefenster hatte die Fläche 3,14 cm². Die obere Elektrode wurde ebenfalls mit Schrauben an der Ausgleichskammer fixiert. Aufgrund der bei den hohen verwendeten Spannungen auftretenden Elektrolyse von Wasser wurden an der Kathode Wasserstoff-Gasblasen erzeugt. Diese wurden durch einen Blasenfilter auf der Gegenelektrode gesammelt und über einen Auslass am höchsten Punkt der schrägen Anordnung am Rand des Suspensionsbechers abgeführt. Damit wurde eine Einlagerung der Blasen in der abgeschiedenen Schicht vermieden. Der Filter bestand aus einem PP-Ring, auf den ein feinmaschiges PET-Monofilament (Sefar Petex 07-6/5, Sefar AG) aufgeklebt wurde. Da in der Ausgleichskammer ebenfalls Elektrolyse stattfindet, wurden in der oberen Elektrode Lüftungen eingebracht, damit der entstandene Sauerstoff entweichen kann. Als Membran wurde ein ionenpermeabler Dialyseschlauch verwendet. Die hierfür verwendete Folie wurde auf eine Fläche von 7,07 cm² gestanzt, um problemlos zwischen Ausgleichs- und Suspensionskammer geklemmt zu werden. Gleichzeitig diente sie als Dichtung.

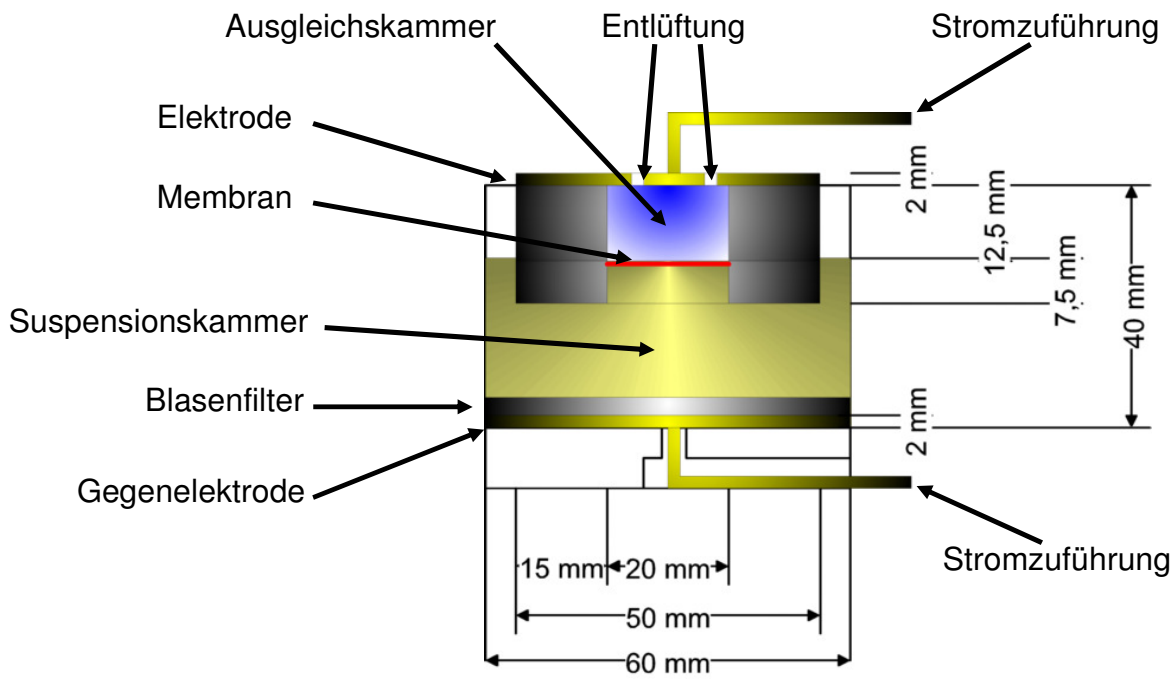


Abb. 4-7: Aufbau und Geometrie der Elektrophoresezelle für die M-S-EPD.

In-situ-S-EPD

Die Messzelle des in Kapitel 4.4 vorgestellten Granulometers wurde durch Anbringen von Elektroden in eine EPD-Zelle umgewandelt und mit dem gleichen Verfahren wie bei der Sedimentation die Änderung der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Zeit und angelegter Spannung gemessen. Als obere Elektrode wurde 100 µm dicke Messingfolie, als untere Elektrode 100 µm dicke Edelstahlfolie verwendet. Die Messanordnung ist in Abb. 4-8 skizziert, die Zelle mit Maßen versehen in Abb. 4-9 dargestellt.

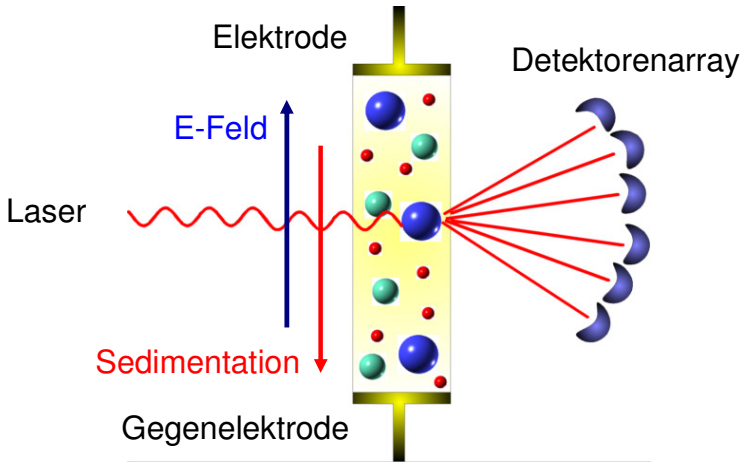


Abb. 4-8: Skizze der Messanordnung der in-situ-EPD.

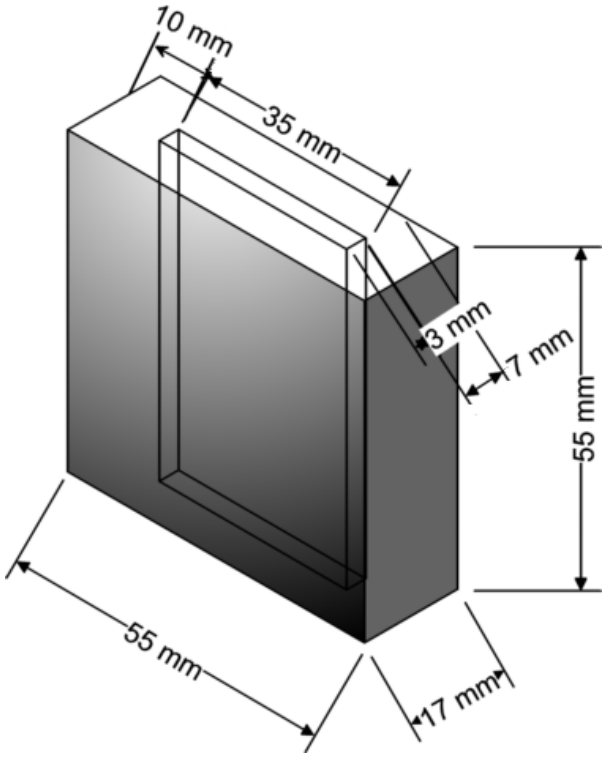


Abb. 4-9: Aufbau und Geometrie der Messzelle des Granulometers.

EPD-Waage

Um die bei der EPD abgeschiedene Masse in situ ermitteln zu können, wurde eine EPD-Waage wie in Abb. 4-10 gezeigt aufgebaut.

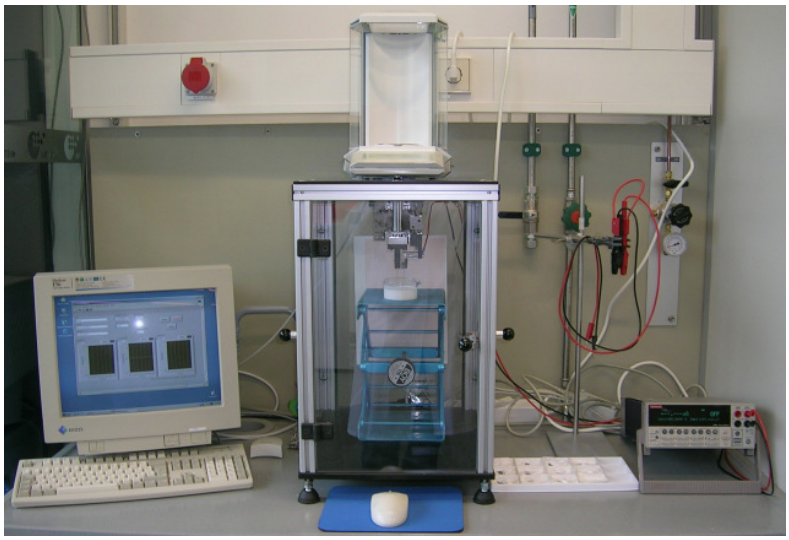


Abb. 4-10: Rechnergesteuerte EPD-Waage mit Windschutz.

Die Elektroden wurden in Abständen von 15 mm, 35 mm und 55 mm horizontal zueinander angeordnet. Als Substrat für die für die Abscheidung relevante Elektrode mit der Abscheidefläche von 1 cm² wurden 100 µm dicke Messingfolie und als Gegenelektrode 100 µm dicke Edelstahlfolie verwendet. Die Gegenelektrode war starr befestigt, die für die

EPD relevante Elektrode durch eine Unterflurwägung an einer Präzisionsanalysenwaage befestigt (AG204 DeltaRange, Mettler Toledo). Während der Abscheidung wurde kontinuierlich das Gewicht computergestützt aufgezeichnet. Um äußere Einflüsse durch Schwingung und Luftzug auf die Wägung zu unterbinden, wurde der mit einem Windschutz versehene Aufbau auf einem Wägetisch gelagert.

C-EPD

Für die zentrifugalunterstützte elektrophoretische Abscheidung (C-EPD) war es notwendig, eine gekapselte EPD-Zelle zu entwickeln, wie in Abb. 4-11 gezeigt. Weiterhin wurde eine autarke Spannungsversorgung für den Aufbau entwickelt. Die eigentliche Elektrophoresezelle, in Abb. 4-11 dargestellt, hatte einen Durchmesser sowie eine Höhe von 20 mm. Als Substrat wurde 100 µm dicke Messingfolie verwendet, als Gegenelektrode 100 µm dicke Edelstahlfolie. Beide Elektroden waren durch 2 mm dicken Edelstahl kontaktiert und über einen Elektrodenanschluss an die Spannungsversorgung angeschlossen, wie in Abb. 4-12 illustriert.

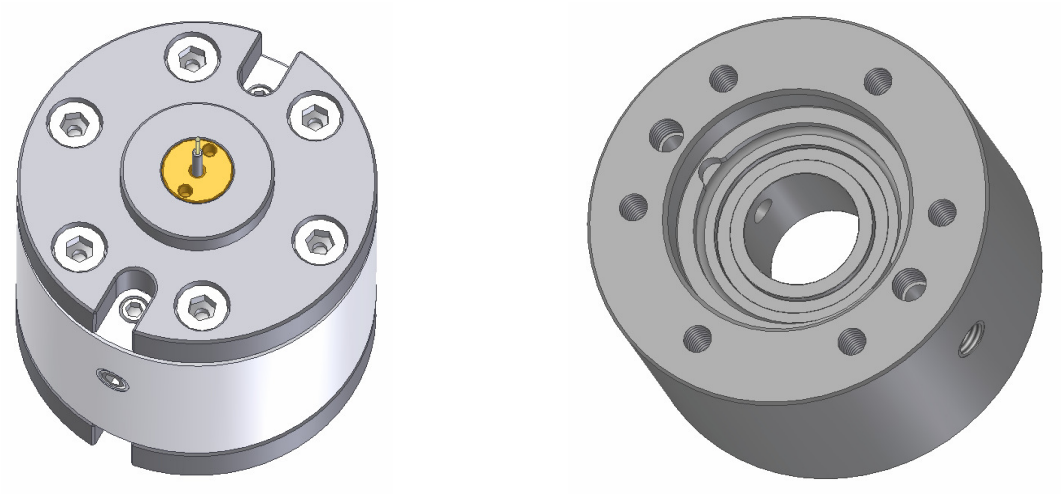


Abb. 4-11: Gekapselter Aufbau der C-EPD-Zelle (links) und Aufbau der eigentlichen Elektrophoresezelle (rechts).

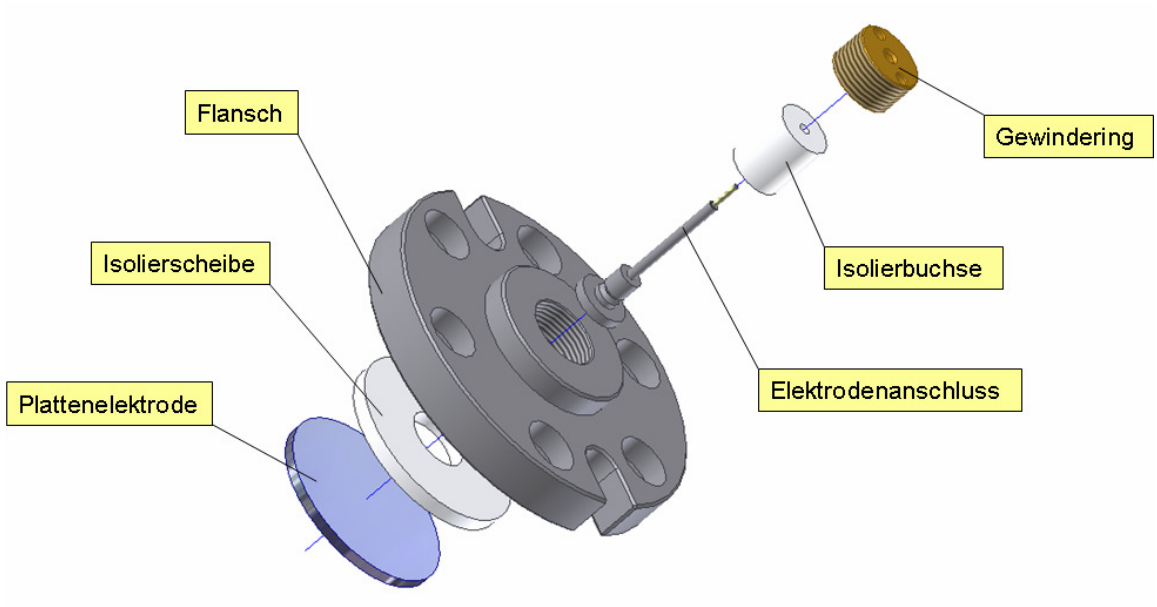


Abb. 4-12: Aufbau des Verschlusses mit Elektrode und integriertem Anschluss.

Die Spannungsversorgung wurde über drei Akkumulatoren gespeist, deren Gesamtspannung über eine elektronische Schaltung computerunterstützt zwischen 0,1 V und 10 V in Schritten von 0,1 V eingestellt werden konnte. Die Abscheidedauer sowie eine Verzögerungszeit bis zum Einschalten der Spannung konnte in Schritten von 1 Sekunde eingestellt werden. In dieser Arbeit wurde die Spannung in Schritten von 1 V bis 10 V variiert, die Abscheidedauer wurde konstant auf 20 Minuten gehalten, die Verzögerungszeit zwischen 5 Sekunden und 15 Sekunden eingestellt. Die Verzögerungszeit diente dazu, die Abscheidung erst zu beginnen, wenn die Zentrifuge angelaufen ist. Die Zentrifuge (Varifuge 3.0 RS, Heraeus Instruments) wurde bei konstanter Temperatur von 25 °C betrieben, die Drehzahl lässt sich variabel zwischen 300 Umdrehungen und 3500 Umdrehungen pro Minute in Schritten von 10 U/min einstellen.

4.6 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Auf die Methoden zur Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden sie ausführlicher dargestellt.

Die Bestimmung der abgeschiedenen Masse und damit auch der mittleren Abscheiderate aller abgeschiedenen Schichten erfolgte durch Wiegen unter Verwendung einer Präzisionsanalysenwaage (AG204 DeltaRange, Mettler Toledo).

Die Charakterisierung der mittels S-EPD hergestellten keramischen Schichten aus wässrigen Suspensionen bezüglich Partikel- und Porengrößenverteilung erfolgte mit Rasterelektronenmikroskopen am IMF III im Forschungszentrum Karlsruhe (JEOL JSM 6400),

einem am IMTEK in Freiburg (Zeiss DSM 962) und einem am Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik der Universität Saarbrücken (JEOL JSM 7000 F).
Die aus ethanolischen Suspensionen hergestellten Schichten wurden bezüglich ihrer Rauheit teilweise mit einem Oberflächenmessgerät (FRT Microglider) optisch untersucht. Die mittels EPD aus ethanolischen Suspensionen hergestellten Schichten wurden bezüglich ihrer relativen Dichte untersucht. Hierbei wurden die Schichten mit Paraffin infiltriert und die Dichte mit der Auftriebsmethode nach Archimedes bestimmt.
Die Charakterisierung der mittels S-EPD, M-S-EPD und C-EPD hergestellten Mischkeramik-Schichten erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenanalytik EDX am IMF III im FZKa (Gresham Scientific Instrument) und am IMTEK in Freiburg (EDX Oxford Instruments).

Bestimmung der abgeschiedenen Masse

Die auf den Elektroden abgeschiedenen Schichten wurden aufgrund der geringen Dicken zusammen mit den Elektroden gewogen. Von den so ermittelten Massen wurde das vor der Abscheidung bestimmte Gewicht der Elektroden abgezogen. Bei den mittels M-EPD abgeschiedenen Schichten wurde analog verfahren, sofern die Schichten nicht ausreichend dick waren, um zerstörungsfrei von der Membran gelöst und gewogen werden zu können.

Charakterisierung der Partikel- und Porengrößenverteilung

Die Charakterisierung der Partikelgrößen- und Porengrößenverteilung erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Abtastung der Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl. Die Elektronen (Primärelektronen) werden mittels einer Glühkathode erzeugt, in einem elektrischen Feld beschleunigt und anhand von Magnetspulen auf einem Punkt der zu untersuchenden Schicht fokussiert. Mit Hilfe der dort entstehenden Signale wie Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen wird die Helligkeitsmodulation einer Bildschirmröhre gesteuert. Auf dieser entsteht ein Abbild der Probenoberfläche. Anschließend wird der Elektronenstrahl zum nächsten Punkt bewegt und die Messung wiederholt. Die Analyse der Oberfläche erfolgt zeilenweise [203].
Die Auswertung der so entstandenen Bilder erfolgte qualitativ durch Vergleich der Aufnahmen verschiedener Proben.

Charakterisierung der Rauheit

Mit dem MicroGlider® (FRT) wurde an vier Linien ein Profil der Oberflächenrauheit aufgenommen und mit dem Programm Mark III ausgewertet. Nach DIN EN ISO 4287 [204] wurde der Mittelwert R_Z der so erhaltenen Rautiefen gebildet und als Kenngröße verwen-

det. Die Rauheiten wurden durch ein zweites optisches Verfahren unter Verwendung eines Weißlichtinterferometers (Zygo) nach DIN EN ISO 4288 [205] ermittelt.
Der Kennwert R_Z ist als größte Höhe des Profils einer Oberfläche definiert. Diese ergibt sich aus der Summe der Höhe der größten Profilspitze Z_P und der Tiefe des größten Profiltales Z_V innerhalb einer Einzelmessstrecke [204], wie in Abb. 4-13 graphisch dargestellt ist. Bei regelmäßiger Anordnung gleich großer Kugeln in einer gedachten Ebene entspricht die Rautiefe dem Radius der Kugeln.

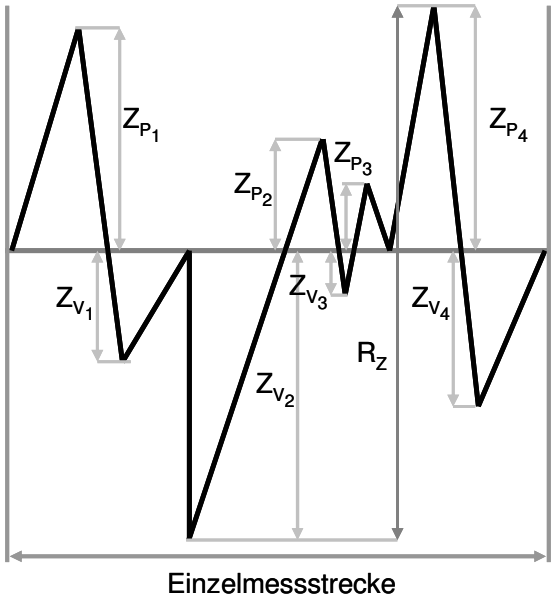


Abb. 4-13: Kennwert R_Z: Höchste Höhe des Profils einer Oberfläche.

Charakterisierung der relativen Dichte

Die Grünkörper werden gewogen und anschließend mit Paraffin versiegelt. Aus der ursprünglichen Masse, der Masse der Probe mit Paraffin und dem Auftriebsgewicht in Wasser kann die Rohdichte des Grünkörpers bestimmt werden. Mittels der Dichte des Pulvers kann die relative Dichte berechnet werden [189].

Charakterisierung des ZrO_2-Gradienten

Der Materialgradient wurde an zwei Stellen untersucht. Bei der EDX wird die zu untersuchende Probe mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt. Diese wechselwirken mit den Hüllenelektronen, was zu einer Ionisation der Elektronen der inneren Schalen führt. Um die frei gewordenen Stellen zu besetzen, springen Elektronen der äußeren Schale in die innere unter Abgabe von Röntgenstrahlung. Das Spektrum wird über spezielle Detektoren detektiert und ist charakteristisch für die einzelnen Elemente [203].

4.7 Experimentelle Rahmenbedingungen

Wie in den Kapiteln über die Ergebnisse gezeigt wird, gibt es Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Daten, denen verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Die wichtigsten Ursachen werden in diesem Kapitel näher betrachtet.

4.7.1 Pulvereigenschaften und Partikelgrößenverteilung

Partikelmorphologie

In allen theoretischen Betrachtungen werden immer kugelförmige Partikel angenommen. Wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt wird, ist die Partikelform jedoch asymmetrisch. So müssen Unterschiede zwischen der beobachteten bzw. gemessenen und der berechneten Sedimentation akzeptiert werden. Entsprechend ihrer Ausrichtung in Richtung der Schwerkraft können asymmetrische Partikel schneller oder auch langsamer sedimentieren als berechnet.

Partikelgrößenverteilung

Theoretische Betrachtungen verwenden immer monodisperse oder Mischungen monodisperser Pulver. In der Realität existieren jedoch immer Partikelverteilungen. Um der Theorie besser zu entsprechen, werden meist Pulver mit möglichst engen Verteilungen verwendet, trotzdem ergeben sich daraus Unterschiede zwischen Theorie und Messung. Zudem tendieren reale Pulver zur Agglomeration. Die Pulver zu deagglomerieren ist eine der wichtigen Aufgaben während der Suspensionsherstellung. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass nach der Aufbereitung noch Agglomerate vorliegen, die nicht aufgebrochen werden konnten. Ferner kann nicht ausgenommen werden, dass die Pulver zwar während der Messungen zur Suspensionscharakterisierung deagglomeriert vorlagen, während der elektrophoretischen Abscheidung aber möglicherweise reagglomerieren oder weiter deagglomerieren.

4.7.2 Sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung

Eine andere Ursache für Messunsicherheiten existiert, wenn der kombinierte Effekt von Sedimentation und elektrophoretischer Abscheidung von Materialien mit unterschiedlicher Dichte betrachtet wird. Wird ein grobes ZrO_2-Pulver mit einer theoretischen Dichte von etwa 6 g/cm³ mit einem feinen Al_2O_3-Pulver mit etwa 4 g/cm³ bei einer vorgegebenen elektrischen Feldstärke sedimentationsüberlagert elektrophoretisch abgeschieden, so sollten nur Al_2O_3-Partikel bis zum kritischen Radius abgeschieden werden. Aber es kann nicht ausgeschlossen werden, dass trotz grobem Pulver feine ZrO_2-Partikel vorhanden sind und auch abgeschieden werden. Ähnlich verhält es sich für hohe Feldstärken, wenn

bereits alle feinen Al_2O_3-Partikel abgeschieden sein sollten und die anschließend abgeschiedene Schicht dann nur noch aus groben ZrO_2-Partikeln bestehen sollte. Hier können große Al_2O_3-Partikel bereits vorhanden oder durch Agglomeration entstanden sein. Aufgrund ihrer Größe werden sie ebenfalls erst bei hohen Feldstärken abgeschieden, wodurch sie in der abgeschiedenen Schicht entgegen der theoretischen Betrachtung enthalten sind.

Eine große Schwierigkeit bei Agglomeraten ist, dass sowohl ihr Sedimentationsverhalten als auch ihr Verhalten bei der elektrophoretischen Abscheidung nicht bekannt ist. Je nach Agglomeratform kann dieses Partikelpaket deutlich asymmetrischer sein als die einzelnen Pulverpartikel oder poröser Natur und damit undefiniert sedimentieren. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei entsprechender Packung ein näherungsweise rundes großes Partikel entsteht, das wie ein solches sedimentiert, obwohl die einzelnen Partikel asymmetrisch sind. Auch das Abscheideverhalten von Agglomeraten bei der elektrophoretischen Abscheidung kann nicht beschrieben werden. Es ist nicht bekannt, ob sich ein Agglomerat wie ein großes Partikel verhält und sich mit einer entsprechenden adäquaten elektrophoretischen Geschwindigkeit im elektrischen Feld bewegt, oder aber zum Beispiel mit dem Durchschnitt der Geschwindigkeit, die die Partikel aufweisen würden, wenn diese einzeln vorlägen.

Bei der elektrophoretischen Abscheidung wird in dieser Arbeit nur eine einfache Beschreibung der Abscheidekinetik betrachtet. Die in Kapitel 3.4.1 genannten Kräfte wie Relaxationskraft und Retardationskraft wurden nicht explizit betrachtet. Beide tragen zu einer Verringerung der elektrophoretischen Geschwindigkeit bei, jedoch kann nicht gemessen werden, wie stark die Partikel abgebremst werden.

Die abgeschiedene Masse ist wie in Gleichung 3-11 gezeigt, von verschiedenen Faktoren abhängig. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund verschiedener Ursachen die einzelnen Faktoren zeitlich und auch örtlich veränderlich sein können. In [59] wurde gezeigt, dass bei der Membran-EPD das E-Feld sowohl zeitlich als auch örtlich veränderlich ist. Eine Übertragung dieses Verhaltens auf die EPD kann nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall ist auch die elektrophoretische Beweglichkeit zeitlich und örtlich variabel, da sie direkt proportional dem E-Feld ist. Damit kann sich auch der Anteil a der Partikel ändern, da diese nicht mehr kontinuierlich an der Elektrode ankommen müssen. Die Änderung der Konzentration c ergibt sich zwangsläufig aus der Abscheidung der Partikel und der damit verbundenen Abnahme in der Suspension. Allerdings sind hier der Anteil der Partikel in der Suspension und die Zahl der abgeschiedenen Partikel in Relation zu setzen und zu betrachten. Aufgrund von Diffusion kann es sein, dass die Anzahl der Partikel zwischen den Elektroden nicht so schnell abnimmt, wie Partikel abgeschieden wer-

den. Dies wurde vernachlässigt, da zum einen der Prozess nicht messbar ist und zum anderen aufgrund der geringen Geschwindigkeit nicht von gravierendem Einfluss auf den gesamten Prozess sein sollte.

Eine weitere Unsicherheit in den Messungen ist die Abweichung zur Theorie aufgrund der Verwendung realer Suspensionen mit einer großen Zahl an Partikeln. Wie in Kap. 3.5 beschrieben, gilt die Stokes-Gleichung nur, wenn die Partikel einzeln vorliegen. Bei einer ausreichend hohen Teilchenkonzentration treten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf, so dass die Sedimentationsgeschwindigkeit abhängig vom Volumenanteil wird. In den in dieser Arbeit durchgeführten Sedimentationsmessungen ist die Sedimentation mit Stokes beschreibbar, allerdings bleibt auch hier die Messunsicherheit aufgrund der in Realität vorhandenen Wechselwirkungen. Besonders bei der S-EPD kann dieser Faktor zum Tragen kommen. Hier bewegen sich Partikel je nach ihrer Größe mit und entgegen der Schwerkraft. Aufgrund der Volumenkonzentration der Suspension begegnen sich zwangsläufig Partikel und es treten behindernde Wechselwirkungen auf. Es existiert kein Modell, dass diese Wechselwirkungen berücksichtigt, daher sind sie in die theoretischen Betrachtungen nicht einbezogen worden.

4.7.3 Charakterisierungsmethoden

In [189] wurde anhand einer ethanolischen Suspension die Standardabweichung des verwendeten Partikelgrößenmessgerätes bestimmt. Dabei ergab sich eine Standardabweichung der Größenverteilung von 0,04 %.

Beim verwendeten Messgerät ist zu beachten, dass nicht die Partikelgröße einzelner Partikel gemessen wird, sondern die Partikel nur in Größenklassen eingeteilt werden. Wird in dieser Arbeit also eine Partikelgröße angegeben, so ist eigentlich eine ganze Größenklasse gemeint. Dies ist für alle theoretischen Betrachtungen zu beachten.
Barreiros [206] zeigte, dass die gemessenen Werte der Partikelgrößenverteilung von der Messmethode abhängen. Sind die Partikel asymmetrisch, so führen optische Analysemethoden zu größeren Partikelgrößen als durch eine Sedimentationsmethode. Dies wurde ebenfalls durch Lehmann gezeigt [207]. So müssen die Ergebnisse der Partikelgrößenmessung immer bezüglich der Messmethode betrachtet werden und dienen generell als Abschätzung der tatsächlich real vorliegenden Verteilung.
In Vorversuchen konnte zudem gezeigt werden, dass die Messkonzentration im verwendeten Partikelgrößenmessgerät einen Einfluss auf die gemessene Partikelgröße hat. Je geringer die Messkonzentration, desto kleiner waren die gemessenen Partikeldurchmesser bei Verwendung der identischen Suspension. Gerade bei den Messungen der Sedimentation in situ muss dieser Effekt beachtet werden, da hier im Messzeitraum scheinbar

die größeren Partikel schneller sedimentieren, obwohl dieser Effekt der Messmethode zugeordnet werden muss.

Um den Al_2O_3- bzw. ZrO_2-Anteil in der abgeschiedenen Schicht zu untersuchen, wurde die energiedispersive Röntgenanalytik (EDX) verwendet. Dabei muss beachtet werden, dass der Elektronenstrahl einen realen Querschnitt von einigen µm² aufweist. So kann die Verteilung der Elemente nicht an einem definierten Punkt gemessen werden, nur als Mittelwert über diese Querschnittsfläche. Weiterhin ist die präzise Platzierung des Elektronenstrahls auf einem vorher bestimmten Punkt mit einer geringen Ausdehnung sehr schwierig bis unmöglich. Diese Messunsicherheit muss ebenfalls in die theoretischen Betrachtungen mit aufgenommen werden.

Fazit

Die in diesem Kapitel 4.7 genannten Ursachen für Messunsicherheiten müssen berücksichtigt werden, wenn die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Betrachtungen verglichen werden. Da den theoretischen Betrachtungen immer statistische Methoden zugrunde liegen, können sie die EPD nicht umfassend beschreiben, da es sich hier um einen dynamischen Prozess handelt. So kann nie eine 100 %-ige Übereinstimmung von Experiment und Simulation erzielt werden. Dennoch können die experimentellen Ergebnisse die theoretischen Betrachtungen entweder prinzipiell bestätigen oder diese widerlegen.
Diese Arbeit dient daher der prinzipiellen Beschreibung der Mechanismen und dem Abstecken der Grenzen der elektrophoretischen Abscheidung und nicht der exakten quantitativen Beschreibung.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse sowohl für die wässrigen als auch die ethanolischen Suspensionen dargestellt.
Zuerst erfolgte die Materialcharakterisierung der in Kap. 4.1 genannten Pulver bezüglich Partikelmorphologie, spezifischer Oberfläche und der Partikelgrößenanalyse. Anschließend wurden mit diesen Pulvern Suspensionen hergestellt und charakterisiert. Diese wurden hauptsächlich bezüglich ihrer Partikelgrößenverteilung optimiert und zur elektrophoretischen Abscheidung verwendet. Die Elektroden wurden vertikal und horizontal angeordnet, zur Verwendung kamen die in Kapitel 4.5 vorgestellten Aufbauten. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Herstellung und der Analyse bezüglich der Partikel- und Porengrößenverteilung gradierten Schichten sowie Mischkeramiken, deren Zusammensetzung ebenfalls variiert wurde. Abschließend wurde ein einfaches Abformverfahren entwickelt, mit dem erfolgreich Mikrostrukturen hergestellt wurden.

5.1 Materialcharakterisierung

Die Charakterisierung der Materialien erfolgte anhand der spezifischen Oberfläche, der Partikelmorphologie und der Analyse der Partikelgrößenverteilung der Pulver. Die diesbezüglichen Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

5.1.1 Spezifische Oberfläche

Wie in Kap. 4.1 beschrieben, werden die spezifischen Oberflächen der in dieser Arbeit verwendeten Pulver bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tab. 5-1 aufgeführt.

Hierbei zeigen die gröbsten Pulver Z1-1580 und A1-1540 die geringsten, die feinsten Pulver Z3-70 und A2-230 die größten spezifischen Oberflächen. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die spezifische Oberfläche zu. Die Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt ± 0,5 %.

Tab. 5-1: Spezifische Oberfläche der verwendeten Pulver.

Bezeichnung	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	d_{50} (nm) Hersteller
Z1-1580	3,5	1660
Z2-890	5,9	1040
Z3-70	13,2	290
A1-1540	3,1	1300
A2-230	13,1	250

5.1.2 Partikelmorphologie

In den folgenden Abb. 5-1 bis Abb. 5-3 sind die Rasterelektronenaufnahmen (REM) der Partikelmorphologien der ZrO_2-Pulver Z1-1580, Z2-890 und Z3-70 sowie der Al_2O_3-Pulver A1-1540 und A2-230 dargestellt.

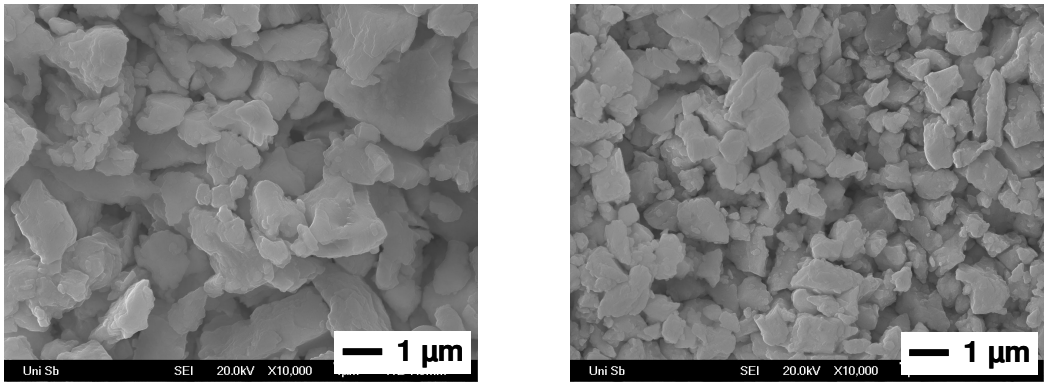


Abb. 5-1: REM-Aufnahmen der Pulver Z1-1580 (links) und Z2-890 (rechts).

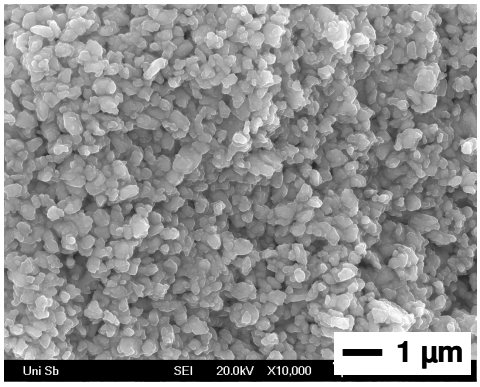


Abb. 5-2: REM-Aufnahmen des Pulvers Z3-70.

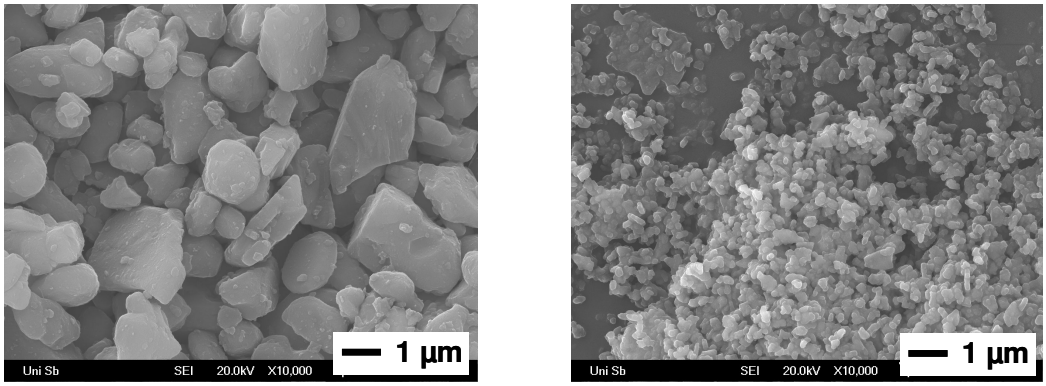


Abb. 5-3: REM-Aufnahmen der Pulver A1-1540 (links) und A2-230 (rechts).

Die Aufnahmen wurden an Streupräparaten der Pulver gemacht, die wie in Kapitel 4.1 beschrieben, hergestellt wurden. Zu sehen ist sowohl für die ZrO_2-Pulver als auch die Al_2O_3-Pulver eine asymmetrische Form der Partikel. Allerdings nimmt die Verrundung der Partikel mit abnehmender Partikelgrößenverteilung zu.

Formfaktor

Die Form der Partikel spielt gerade bei Sedimentationsvorgängen als auch bei den Eigenschaften eines keramischen Grünkörpers eine Rolle. So wurden im Laufe des letzten Jahrhunderts verschiedene Beschreibungen entwickelt, um die Kornform zu charakterisieren. Einen ausführlichen Überblick hierzu gibt Zlatev [208]. Einer der einfachsten Beschreibungen wurde von Wadell definiert [209]. Der von ihm als Sphärizität ψ_w bezeichnete Faktor ist in Gl. 5-1 dargestellt. Er beschreibt das Verhältnis des Durchmessers einer zum Partikel volumengleichen Kugel d_V im Quadrat zu dem Quadrat des Durchmessers einer oberflächengleichen Kugel d_O.

$$\psi_w = \frac{d_V^2}{d_O^2} \qquad \text{(Gl. 5-1)}$$

Barreiros [206] führte Wadells Faktor in eine Gleichung (Gl. 5-2) über, die einen Formfaktor beinhaltet, der rein über Messdaten berechnet werden kann.

$$\psi_w = \frac{\pi}{\alpha_{O,V}} \qquad \text{(Gl. 5-2)}$$

Wobei der Formfaktor $\alpha_{O,V}$ folgendermaßen definiert ist (Gl. 5-3):

$$\alpha_{O,V} = S_w \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\sum n_i \cdot d_{vi}^3}{\sum n_i \cdot d_{vi}^2} \qquad \text{(Gl. 5-3)}$$

Hierbei stellt S_w die spezifische Oberfläche dar, ρ ist die Pulverdichte, n_i und d_{vi} sind die Teilchenzahl und der äquivalente Volumendurchmesser der Partikel in der Größenklasse

i, so wie sie durch das Partikelgrößenmessgerät LS 230 ausgegeben werden.
Nach dieser Gleichung ergeben sich für die optimierten wässrigen Suspensionen folgende in Tab. 5-2 dargestellte Sphärizitäten und Formfaktoren:

Tab. 5-2: Sphärizitäten und Formfaktoren für die verwendeten Pulver.

Bezeichnung	Material	Formfaktor	Sphärizität
Z1-1580	ZrO_2	11,2	0,28
Z2-890	ZrO_2	8,0	0,39
Z3-70	ZrO_2	3,5	0,90
A1-1540	Al_2O_3	9,1	0,35
A2-230	Al_2O_3	3,7	0,85

Da der Sphärizitäts-Wert $\psi_w = 1$ eine exakte Kugel beschreibt, zeigen die in Tab. 5-2 aufgeführten Werte, dass nur die feinsten Partikel annähernd kugelförmig sind. Je feiner das Pulver ist, desto sphärischer werden die Partikel. Dies kann durch die REM-Aufnahmen der Streupräparate bestätigt werden (siehe Abb. 5-1 bis Abb. 5-3).
Zudem wurde die Abhängigkeit des Formfaktors von der Partikelgröße schon von Beirne an Petrolkoks gezeigt [210]. Barreiros [206] stellte fest, dass die berechnete Sphärizität von Glaskügelchen, gemahlenem Glas und lamellarem Glimmer stark von der Messmethode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung abhängig ist. Auch dies ist bei der Beurteilung der Formfaktoren zu berücksichtigen.
Da das wissenschaftliche Feld zur Bestimmung der Formfaktoren sehr breit gestreut ist, soll in dieser Arbeit nur festgehalten werden, dass die Betrachtung der Partikel als ideale Kugel mit einem Fehler behaftet ist, der umso größer ist, je breiter die Verteilung ist. Dies ist bei den mathematischen Beschreibungen der Prozesse sowie hinsichtlich der erzielten Ergebnisse zu berücksichtigen.

5.1.3 Partikelgrößenanalyse

Ethanolische Suspensionen

Die Abhängigkeit der kumulativen Partikelgrößenverteilung vom Dispergatorgehalt in der Suspension ist für das feinste ZrO_2-Pulver Z3-70 in Abb. 5-4 dargestellt. Die Verteilung der Suspension ohne Dispergatoranteil wurde nicht analysiert, da aufgrund der hohen Viskosität auf eine drastische Agglomeration und damit einhergehende Instabilität zu schließen war. Aus diesem Grund kommt die Suspension auch nicht für die elektrophoretische Abscheidung in Frage.

Die Erhöhung des Dispergatoranteils von 1 Gew.-% TODS auf 2 Gew.-% führt zu einer Zunahme des Feinanteils in der Suspension und erreicht bei 4 Gew.-% ein Maximum. Ein weiterer Anstieg des Anteils auf 5 Gew.-% führt wieder zu einer Erniedrigung des Feinanteils in der Suspension. Zur Verdeutlichung ist der Bereich der Partikelgrößendurchmesser zwischen 0,06 µm und 0,18 µm vergrößert im Diagramm dargestellt.

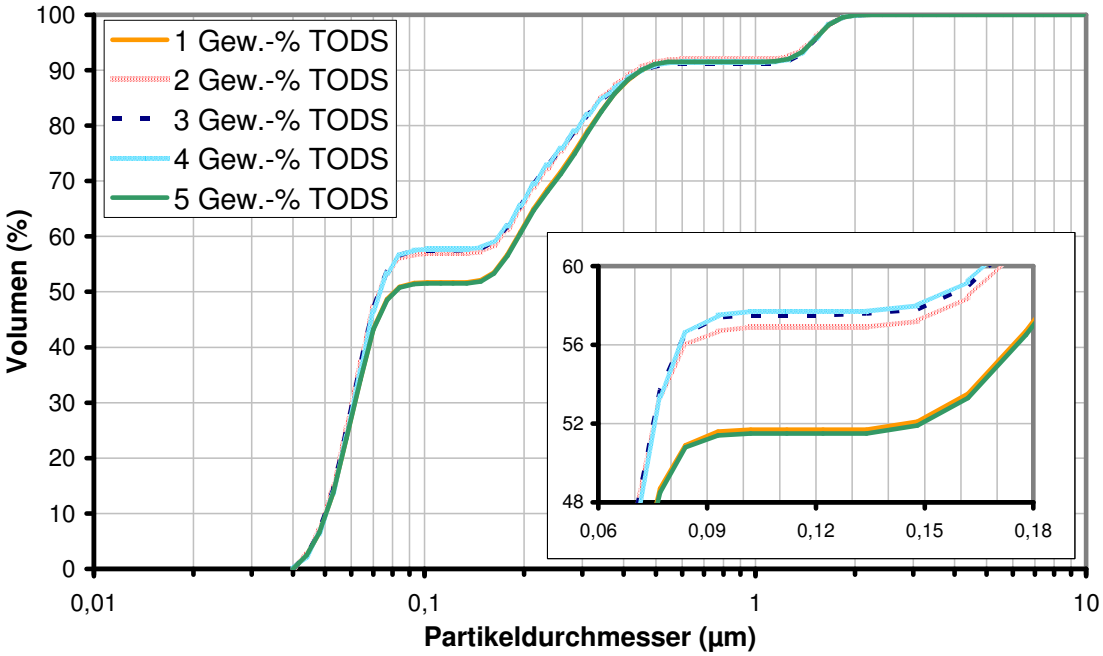


Abb. 5-4: Änderung der Partikelgrößenverteilung mit zunehmendem Dispergatoranteil für Suspensionen des ZrO_2-Pulvers Z3-70.

Die Erhöhung des Dispergatoranteils führt zu einem Anstieg der Oberflächenbelegung der Partikel mit dem Dispergator. Dadurch erhöhen sich die abstoßenden Kräfte zwischen diesen, was zu einer Verringerung des Agglomeratanteils in der Suspension führt. Dies resultiert in der Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu einer feineren Verteilung. Ab einem kritischen Dispergatoranteil sind die Partikeloberflächen ausreichend belegt. Eine weitere Erhöhung des Dispergatoranteils führt wieder zu einer Ausflockung der Partikel [211] und einer damit verbundenen Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu gröberen Werten. Diese Ausflockung der Partikel wurde ebenfalls von [44] beobachtet.

Die kumulativen Partikelgrößenverteilungen aller bezüglich des Dispergatoranteils optimierten verwendeten ethanolischen Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen sind in Abb. 5-5 dargestellt. Die für die Verteilungen charakteristischen Werte d_{10}, d_{50} und d_{90} bei dem jeweiligen Dispergatorgehalt sind in Tab. 5-3 wiedergegeben.

Tab. 5-3: Charakteristische Werte der Partikelgrößenverteilungen.

Material	Dispergatorgehalt (Gew.-%)	d_{10} (nm)	d_{50} (nm)	d_{90} (nm)
Z2-890	2	213	942	1685
Z3-70	4	50	72	453
A1-1540	2	887	1431	2286
A2-230	2	172	273	1122

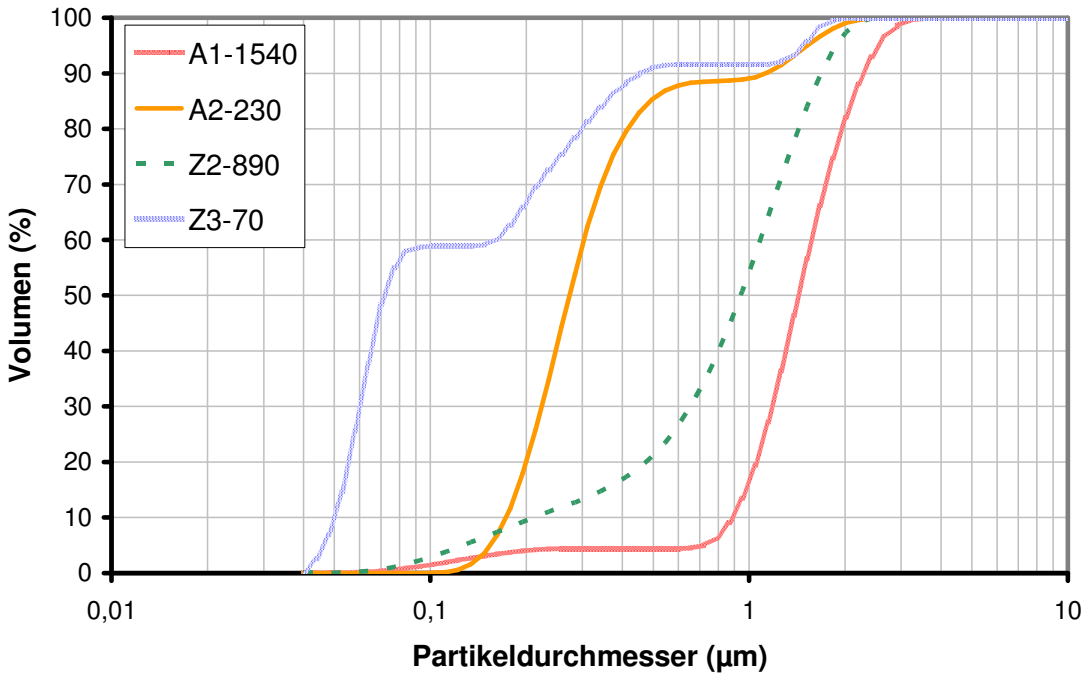


Abb. 5-5: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen bei jeweils optimiertem Dispergatoranteil.

Wässrige Suspensionen

Ein weiteres Kriterium für die Optimierung der Suspensionen ist neben dem Zeta-Potential die Partikelgrößenverteilung in der Suspension. Um gut dispergierte Suspensionen zu erhalten, ist nicht nur der Einfluss des pH-Wertes auf die Partikelgrößenverteilung zu untersuchen, sondern auch der Einfluss des Dispergatoranteils. Hierfür wurden Suspensionen der verwendeten Al_2O_3- und ZrO_2-Pulver mit verschiedenen Dispergatoranteilen bei pH 8 und 10 hergestellt. Da die Suspensionen mit pH 8 bei der Partikelgrößenanalyse aufgrund der schlechteren Stabilität Agglomerate aufwiesen, sind in dieser Arbeit nur die Verteilungen der Suspensionen mit pH 10 dargestellt.

In Abb. 5-6 sind für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 die kumulativen Partikelgrößenverteilungen

in Abhängigkeit des Dispergatoranteils in der Suspension in Volumenprozent dargestellt. Explizit ist ein Ausschnitt der Partikelgrößenverteilung zwischen 0,1 µm und 1 µm Durchmesser im Diagramm eingebunden. In den Diagrammen erkennbar ist eine geringfügige Erhöhung des Feinanteils mit zunehmendem Dispergatoranteil, bei 0,25 Gew.-% wird ein schwaches Maximum erreicht. Anschließend verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung wieder hin zu etwas gröberen Werten.

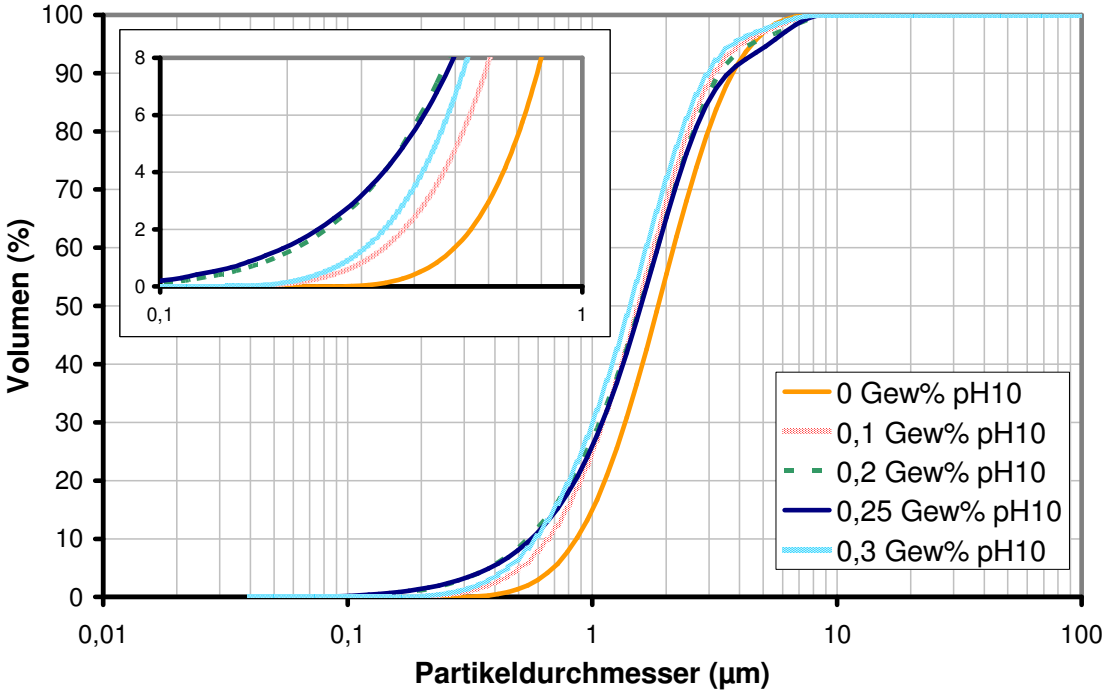


Abb. 5-6: Änderung der Partikelgrößenverteilung mit zunehmendem Dispergatoranteil für Suspensionen des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 bei einem pH von 10.

Wie bei den ethanolischen Suspensionen führt auch hier die Erhöhung des Dispergatoranteils zu einem Anstieg der Oberflächenbelegung der Partikel und zur Verringerung des Agglomeratanteils aufgrund der zunehmenden abstoßenden Kräfte. Der Anstieg des Dispergatoranteils über einen kritischen Gehalt führt ebenfalls analog zu den ethanolischen Suspensionen zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu gröberen Werten.

Entsprechend zum oben genannten ZrO_2-Pulver Z1-1280 sind in Abb. 5-7 die kumulativen Partikelgrößenverteilungen in Volumenprozent für Suspensionen des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 dargestellt. Das Maximum des Feinanteils ist ab 0,2 Gew.-% Dolapix CE 64 erreicht, zusätzlicher Dispergator führt zu keiner weiteren Erhöhung.
Hier ist der kritische Dispergatorgehalt nicht überschritten worden, da keine Agglomerat-Bildung beim höchsten verwendeten Dispergatorgehalt beobachtet wurde.

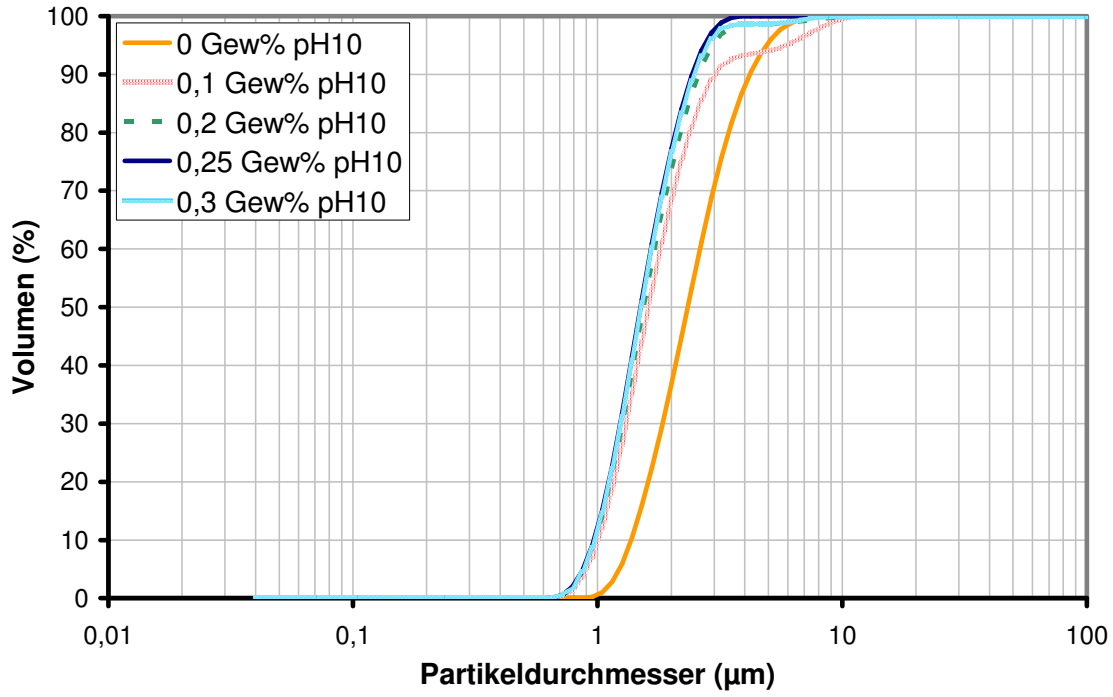


Abb. 5-7: Änderung der Partikelgrößenverteilung mit zunehmendem Dispergatoranteil für das Al_2O_3-Pulver A1-1540 bei einem pH von 10.

In Abb. 5-8 sind für die bezüglich Dispergatorgehalt und pH optimierten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen die kumulativen Partikelgrößenverteilungen in Volumenprozent aufgetragen. Die für die Verteilungen charakteristischen Werte d_{10}, d_{50} und d_{90} sind in Tab. 5-4 wiedergegeben.

Tab. 5-4: Charakteristische Werte der Partikelgrößenverteilungen.

Material	**Dispergatorgehalt (Gew.-%)**	**d_{10} (nm)**	**d_{50} (nm)**	**d_{90} (nm)**
Z1-1580	0,25	563	1582	3603
Z2-890	0,25	173	891	1768
Z3-70	0,3	50	72	451
A1-1540	0,2	1014	1542	2393
A2-230	0,4	61	227	1162

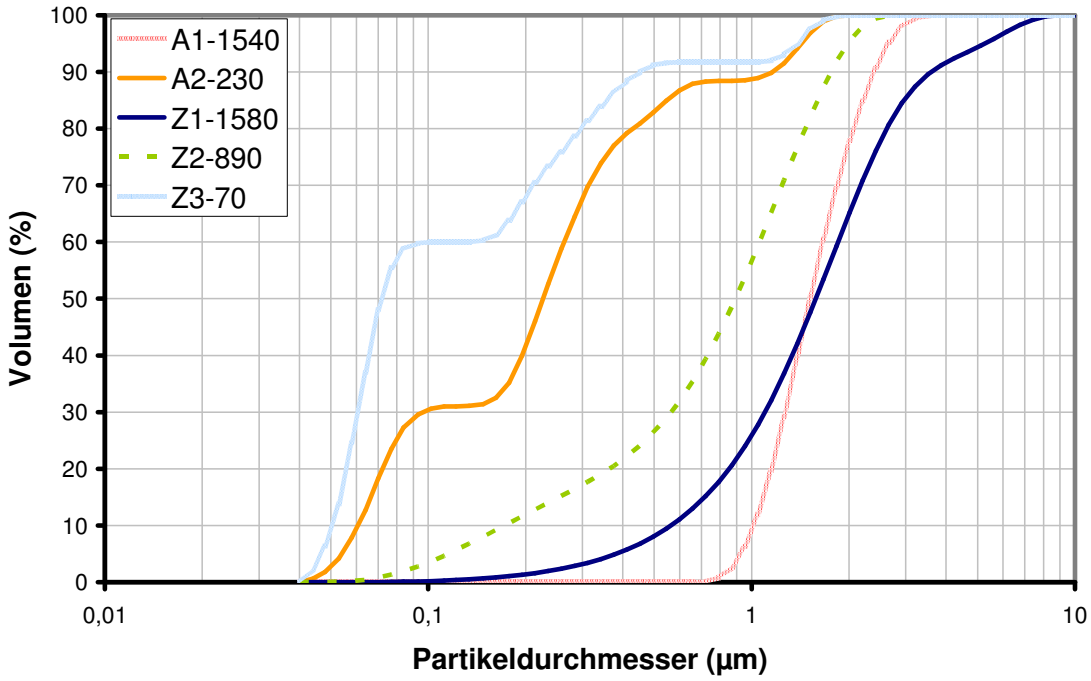


Abb. 5-8: Kumulative Partikelgrößenverteilung der verwendeten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen bei jeweils optimiertem Dispergatorgehalt und einem pH von 10 in Volumenprozent aufgetragen.

Erkennbar ist, dass sich alle fünf Pulver in ihren Verteilungen deutlich unterscheiden und zwar sowohl innerhalb einer Materialgruppe mit verschiedenen d_{50} Werten als auch zwischen den Materialgruppen bei ähnlichem d_{50}.

Die kumulativen Partikelgrößenverteilungen der bezüglich Dispergatorgehalt und pH optimierten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen sind in Abb. 5-9 als Anteilprozent aufgetragen. Deutlich ist ein Unterschied zu den in Volumenprozent aufgetragenen Verläufen der Partikelgrößenverteilungen zu erkennen. Die Abweichung in den Verteilungen liegt darin begründet, dass größere Partikel ein deutlich größeres Volumen aufweisen als kleine, da eine r^3-Abhängigkeit besteht. So dominieren in der Volumenverteilung trotz geringerer Anzahl die groben Partikel. Aufgrund des geringen Volumenanteils scheinen feine Partikel in der Darstellung vermeintlich nicht aufzutauchen, beherrschen aber im Gegenzug die Anzahlverteilung.

So zeigt sich, dass in allen Analysen, in der die Partikelgrößenverteilung eine Rolle spielt, sowohl die Volumen- als auch die Anzahlverteilung der Partikel mit betrachtet werden muss.

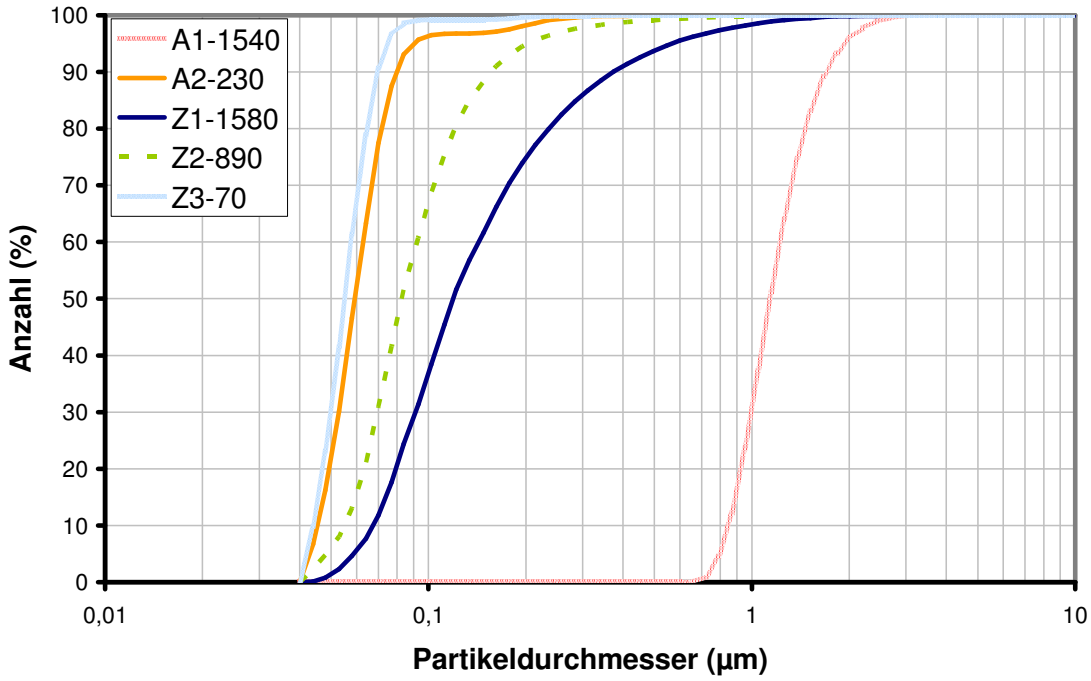


Abb. 5-9: Kumulative Partikelgrößenverteilung der verwendeten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen bei jeweils optimiertem Dispergatorgehalt und einem pH von 10 in Anzahlprozent aufgetragen.

Zusammenfassung

Um den Prozess der elektrophoretischen Abscheidung zur Abscheidung keramischer Schichten und Mikrostrukturen zu untersuchen, sind zwei Materialien bezüglich spezifischer Oberfläche, Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung charakterisiert worden: Al_2O_3 und ZrO_2. Anhand der Partikelgrößenverteilung wurden wässrige und ethanolische Suspensionen der Pulver bezüglich pH-Wert und / oder Dispergatoranteil optimiert. Innerhalb der Materialien wurden unterschiedlich feine Pulver ausgewählt, so dass zwei in ihrer Partikelgrößenverteilung unterschiedliche Al_2O_3- und drei unterschiedliche ZrO_2-Pulver zur Verfügung stehen. Mit diesen Pulvern können bimodale Mischungen hergestellt und abgeschieden werden. Hinsichtlich der sedimentationsüberlagerten EPD lassen sich mit diesen Pulvern Gradienten bezüglich Partikelgröße und Zusammensetzung erzielen.

5.2 Charakterisierung der Suspensionen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Charakterisierungsschritte der monomodalen wässrigen Suspensionen sowie der ethanolischen monomodalen und bimodalen Suspensionen vorgestellt. Hierbei werden hauptsächlich das Zeta-Potential, das rheologische Verhalten und die Partikelgrößenverteilung untersucht.

5.2.1 Monomodale wässrige Suspensionen

Mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Pulvern wurden Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% hergestellt und bezüglich Zeta-Potential, Rheologie und Sedimentationsverhalten charakterisiert. Im Folgenden werden diese Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Für alle Suspensionen wird angenommen, dass die wahre Partikelgrößenverteilung dann vorliegt, wenn - abhängig vom Dispergatorgehalt - der gemessene Feinanteil am größten und damit der Agglomeratanteil am geringsten ist. Dies wird als Basis aller weiteren Aussagen und Überlegungen angenommen.

Zeta-Potential

Anhand einer Suspension des ZrO_2-Pulvers Z2-890 wurden sechs Messungen bei gleicher Verdünnung durchgeführt, um die Standardabweichung bei der Zeta-Potential-Messung zu bestimmen. In Abb. 5-10 sind die Ergebnisse dargestellt. Aufgetragen sind die gemittelten Zeta-Potentiale als Funktion des pH-Wertes sowie die Standardabweichungen sowohl der Zeta-Potentiale als auch der pH-Werte.

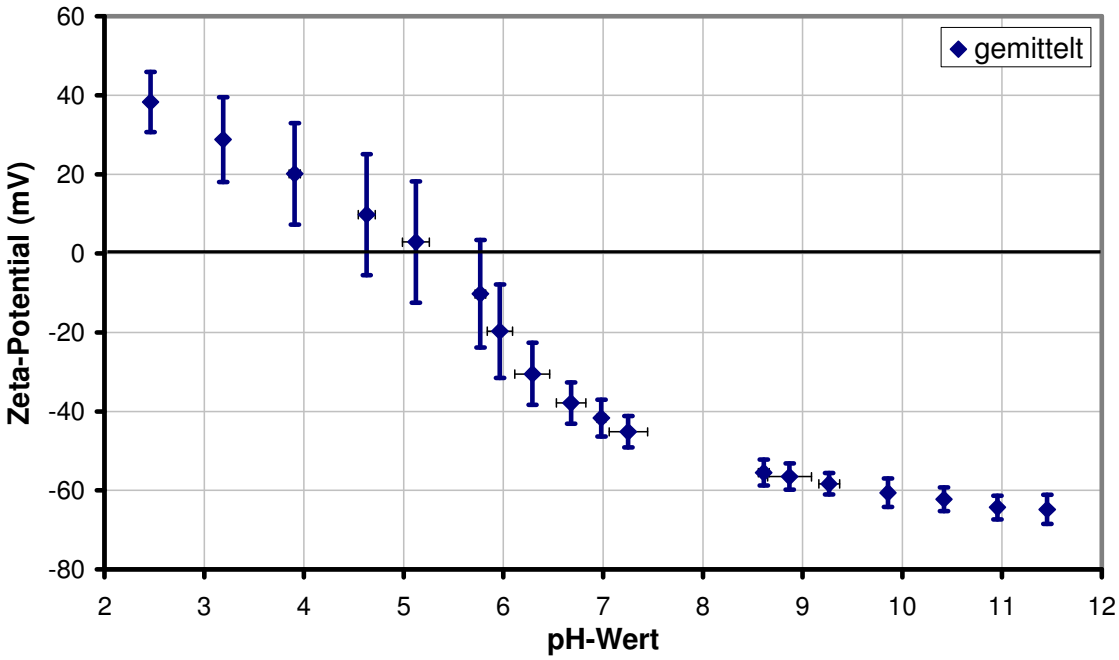


Abb. 5-10: Standardabweichung der Zeta-Potential-Messungen für das ZrO_2-Pulver Z2-890.

Auffällig ist eine Messlücke zwischen pH 7,5 und 8,5. Hier scheint bereits eine geringe Menge zutitrierter Base zu reichen, um einen sprunghaften Anstieg des pH-Wertes zu bewirken. Zudem streuen im Bereich pH 2,5 bis 6,5 die Zeta-Potentialwerte bis zu 30 mV. Von pH 4,5 bis zu pH 9 streuen die pH-Werte um bis zu 0,4. Damit schwankt messtech-

nisch der IEP in einem pH-Bereich von bis zu 1,2. Es muss demzufolge festgehalten werden, dass das Messgerät nur im basischen Bereich ab einem pH-Wert von größer 8,5 zuverlässig titriert und misst.

In der folgenden Abb. 5-11 ist stellvertretend für alle ZrO_2-Pulver für eine Suspension des Pulvers Z1-1580 der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Dispergatoranteile dargestellt. Alle Suspensionen zeigen einen gleichen Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes.
Bei einem pH von 2,5 liegen die Zeta-Potentiale zwischen 40 mV und 45 mV. Mit zunehmendem pH-Wert erniedrigen sich die Werte des Zeta-Potentials bis auf 0 mV am isoelektrischen Punkt, der etwa bei pH 5 liegt. Mit weiterer Erhöhung des pH-Wertes ins basische bis zu einem pH von 11,5 nimmt der Wert des Zeta-Potentials weiter ab. Ab pH 8 nimmt das Zeta-Potential nur noch schwach zwischen etwa - 45 mV auf - 65 mV ab.

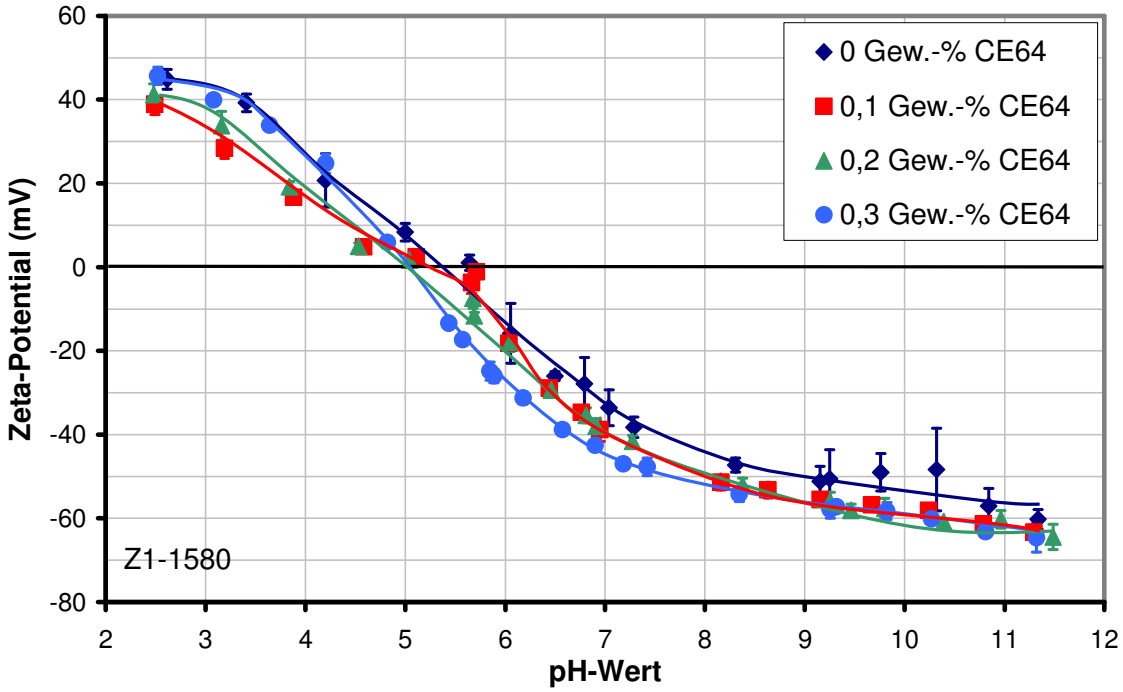


Abb. 5-11: Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Dispergatoranteilen für die ZrO_2-Suspension Z1-1580.

Somit hat der Dispergator aufgrund der oben beschriebenen Messabweichungen keinen signifikanten Einfluss auf das Zeta-Potential bei der Titrierung über einen pH-Bereich von 2,5 bis 11,5. Der bei einem pH-Wert von 5 gemessene isoelektrische Punkt stimmt mit den Werten aus der Literatur überein. Reed [32] gibt für ZrO_2 Werte zwischen 4 und 6 an.

Wie aus der Literatur bekannt [5, 44], neigt das im ZrO_2-Pulver enthaltene hoch basische Y_2O_3 dazu, in saurem pH sehr schnell von der Pulveroberfläche in Lösung zu gehen. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen nur im Basischen durchgeführt.

Da bei pH 10 der Betrag des Zeta-Potentials aller ZrO_2-Suspensionen größer 50 mV ist, wurden hier Einzelmessungen in Abhängigkeit des Dispergatoranteils durchgeführt. In Tab. 5-5 sind die Werte des Zeta-Potentials für das feine Pulver Z3-70 und das grobe Pulver Z1-1580 für Dispergatoranteile von 0 Gew.-% und 0,3 Gew.-% CE 64 dargestellt.

Tab. 5-5: Zeta-Potential als Funktion des Dispergatoranteiles in der Suspension bei pH 10.

Dispergatoranteil	Z3-70	Z1-1580
0 Gew.-% CE 64	-39,3 ± 0,8 mV	-50,1 ± 1,2 mV
0,3 Gew.-% CE 64	-52,5 ± 0,8 mV	-51,3 ± 1,1 mV

So nimmt mit Erhöhung des Dispergatoranteils der Betrag des Zeta-Potentials zu. Bei ausreichender Zugabe von Dispergator in der Suspension weisen alle ZrO_2-Pulver unabhängig von ihrer Partikelgrößenverteilung das gleiche Zeta-Potential auf. Bei optimaler Dispergierung zeigen alle Partikel die gleiche Beweglichkeit (aus der das Zeta-Potential berechnet wird), unabhängig von ihrem Radius. Dies bestätigt die in der Literatur postulierte Theorie [2, 68, 69].

Analog zu den ZrO_2-Pulvern wurden Messungen zur Bestimmung des Zeta-Potentials der Al_2O_3-Suspensionen durchgeführt. Stellvertretend ist der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für Suspensionen des Pulvers A1-1540 für unterschiedliche Dispergatoranteile in Abb. 5-12 dargestellt.
Ähnlich der Verläufe der ZrO_2-Suspensionen in Abb. 5-11 ist auch hier im Rahmen der Standardabweichung keine starke Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom Dispergatoranteil erkennbar. Der bei einem pH-Wert von etwa 6,5 gemessene isoelektrische Punkt stimmt nicht mit den Werten aus der Literatur überein. Reed [32] gibt für Al_2O_3 Werte zwischen 8 und 9 an. Allerdings konnte ebenfalls in anderen Arbeiten [59, 212] gezeigt werden, dass der Dispergator Dolapix CE 64 den IEP auf einen Wert zwischen 6 und 7 verschiebt.
Da wie bei den ZrO_2-Suspensionen alle Al_2O_3-Suspensionen ebenfalls bei pH 10 ein genügend hohes Zeta-Potential größer -50 mV aufweisen, wurden bei diesem pH-Wert Einzelmessungen in Abhängigkeit des Dispergatoranteils durchgeführt. Auch mit diesem Material konnte gezeigt werden, dass bei ausreichender Zugabe von Dispergator in der Suspension alle Al_2O_3-Pulver unabhängig von ihrer Partikelgrößenverteilung in etwa das gleiche Zeta-Potential aufweisen.

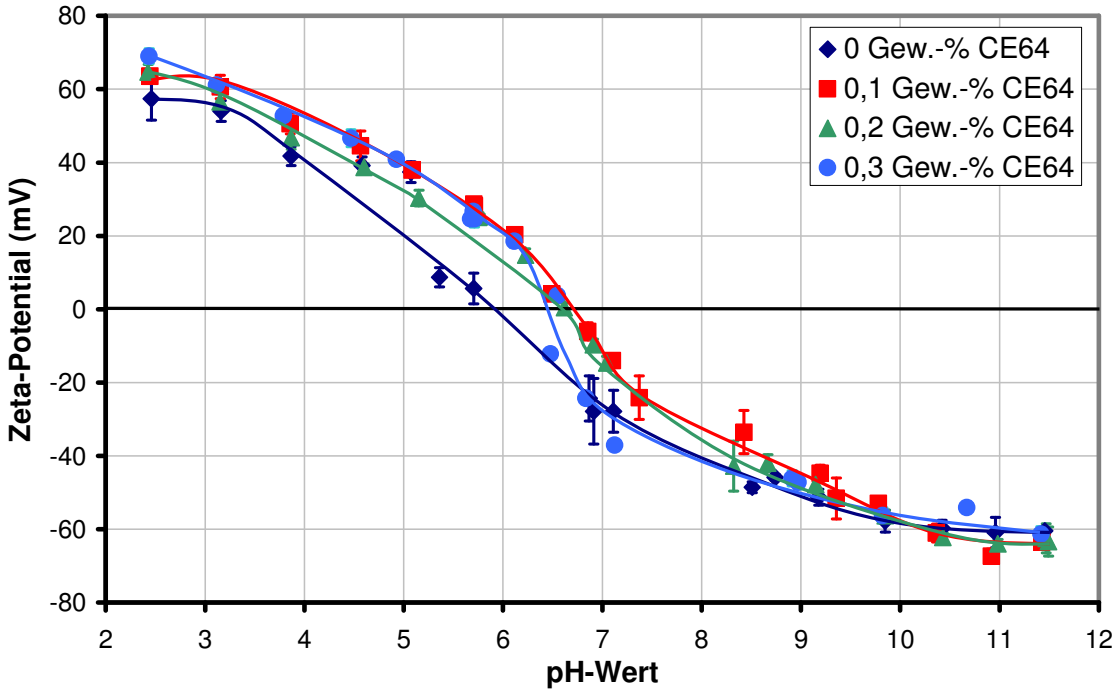


Abb. 5-12: Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für eine Suspension des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 bei verschiedenen Dispergatoranteilen.

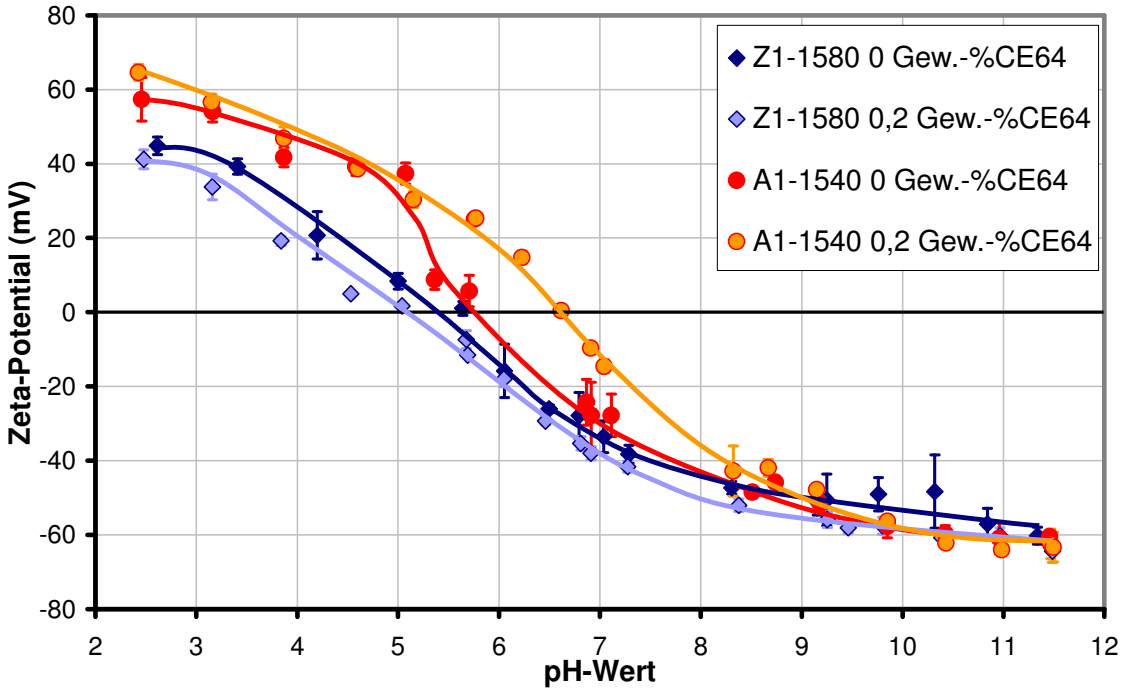


Abb. 5-13: Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für Suspensionen des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 und des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 bei Dispergatoranteilen von 0 und 0,2 Gew.-%.

Für Suspensionen des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 und des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 ist der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes in Abb. 5-13 ohne Dispergator und

mit einem Anteil von 0,2 Gew.-% Dolapix CE64 dargestellt. Wie bereits in Abb. 5-10 gezeigt, schwanken die Messwerte im pH-Bereich von 4 bis 9 sehr stark. Hierauf lässt sich der Versatz aller Messkurven in Abb. 5-13 zurückführen.
Beiden Pulvern ist bei Zugabe von 0,2 Gew.-% Dolapix CE64 in der Suspension gemein, dass bei einem pH von 10 ein Zeta-Potential von knapp - 60 mV erreicht ist.

Zur Herstellung homogener Mischkeramiken sind gleiche Zeta-Potentiale bzw. Beweglichkeiten der Partikel von außerordentlicher Wichtigkeit, da sich sonst aufgrund der verschiedenen Partikelgeschwindigkeiten ein unerwünschter Gradient bilden würde.

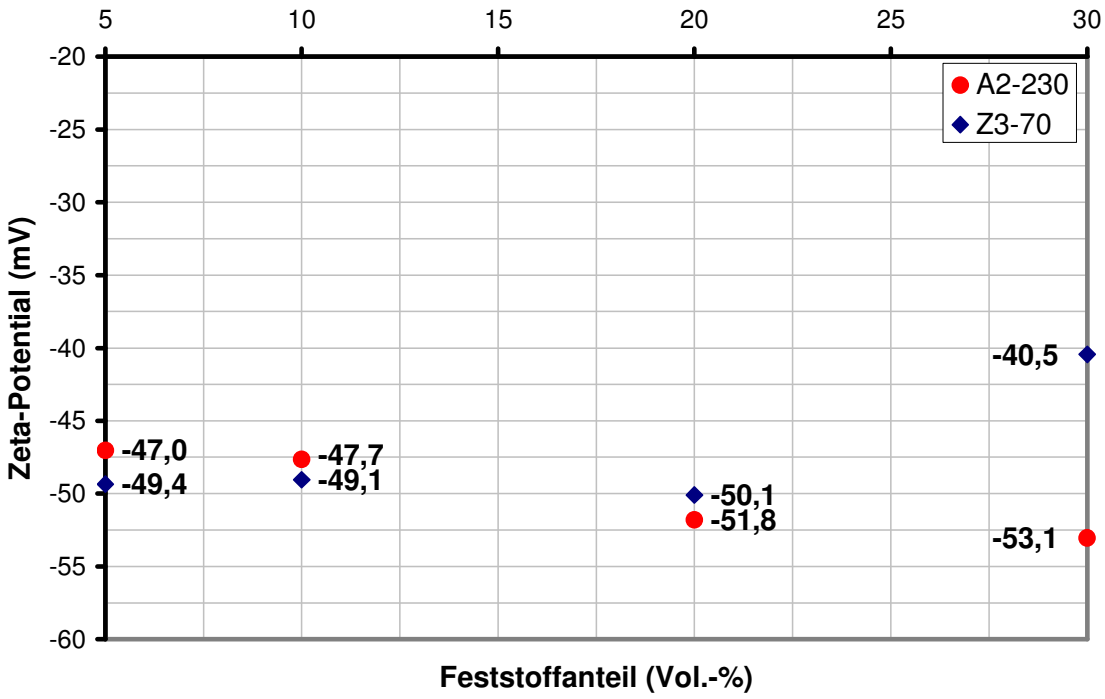


Abb. 5-14: Zeta-Potential für Suspensionen der Al_2O_3-Pulver A2-230 und ZrO_2-Pulver Z3-70 in Abhängigkeit vom Feststoffanteil bei pH 10.

Für Suspensionen der beiden feinen Pulver A2-230 und Z3-70 sind wie in Abb. 5-14 dargestellt, Zeta-Potential-Messungen mit dem DT1200 (Dispersion Technology Acoustic and Electroacoustic Spectrometer DT 1200, Quantachrome) bei verschiedenen Feststoffanteilen durchgeführt worden, um einen Einfluss des Feststoffanteils auf das Zeta-Potential zu untersuchen. Beide Pulver zeigen wie in Abb. 5-13 das gleiche Zeta-Potential bei optimiertem Dispergatoranteil. Die Abweichung des Zeta-Potential-Wertes bei 30 Vol.-% Füllgrad in der Suspension des Z3-70 liegt darin begründet, dass das Pulver aufgrund der Lagerung während des Transportes teilweise aussedimentiert war und nicht ausreichend durch Schütteln redispergiert werden konnte.
Das Zeta-Potential ist im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig vom Einfluss des Feststoffanteils. Die Messung in Abb. 5-14 wurde mit dem DT 1200 durchgeführt und

weicht aufgrund des unterschiedlichen Messprinzips von den Zahlenwerten der mit dem ZetaSizer HSa durchgeführten Messungen ab.

Rheologie

Mit dem Pulver Z1-1580 sind Suspensionen mit Feststoffanteilen zwischen 1 Vol.-% und 30 Vol.-% hergestellt worden. Der Dispergatoranteil betrug 0,25 Gew.-%, die Suspensionen wurden auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Abb. 5-15 zeigt die relativen Viskositäten bezogen auf das Medium bei einer Scherrate von 100 1/s. Die relative Viskosität nimmt nur gering zwischen 0,9 bei einem Feststoffanteil von 1 Vol.-% und 1,3 bei einem Feststoffanteil von 30 Vol.-% zu.

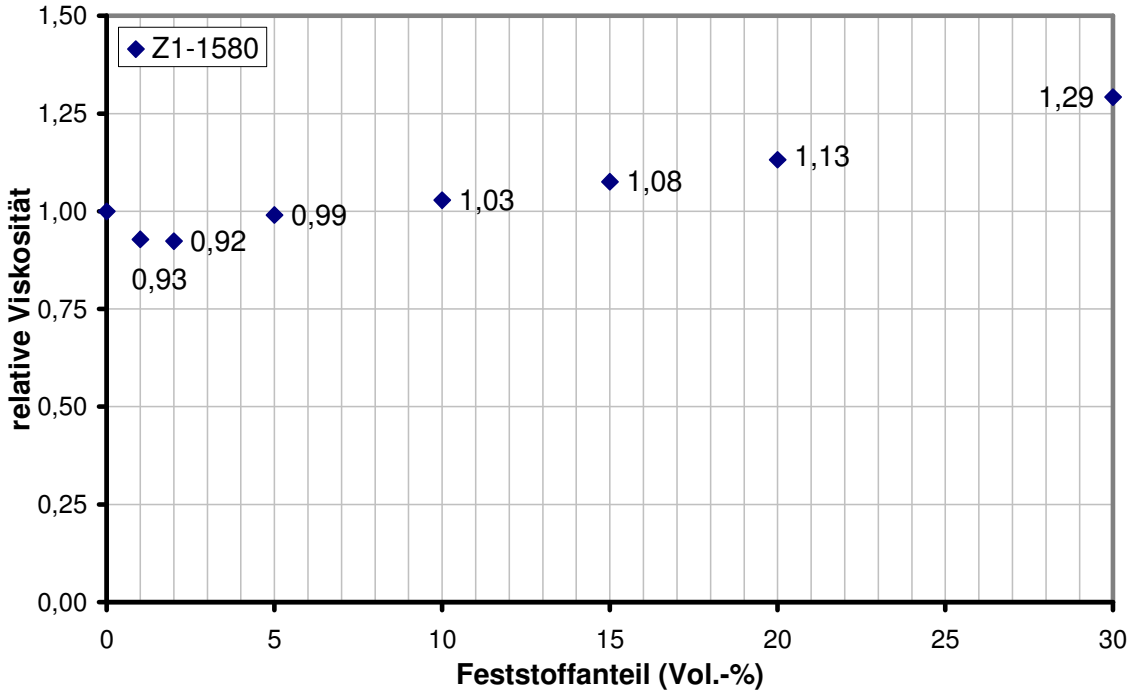


Abb. 5-15: Relative Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s für Suspensionen des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 in Abhängigkeit des Feststoffanteils.

Durch die Erhöhung des Feststoffanteils steigt die Viskosität. Werden Ausschnitte gleichen Volumens betrachtet, so steigt die Zahl der Partikel mit dem Feststoffanteil an. Dadurch kommt es zwischen den Partikeln zu einer Zunahme der interpartikulären Wechselwirkungskräfte und damit zu einer gegenseitigen Behinderung, deren Folge der Anstieg der inneren Reibung ist [180].

Bei der EPD nimmt aufgrund der Abscheidung der Feststoffanteil ab, jedoch kann aufgrund der gezeigten Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass die Viskosität der Suspension unabhängig von der abgeschiedenen Masse nahezu konstant bleibt. Diese Messergebnisse bedeuten für die vorliegende Arbeit, dass hinsichtlich der mathemati-

schen Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung vereinfacht mit einer konstanten Viskosität während der EPD gerechnet werden kann.

Sedimentationsverhalten

Um die Stabilität einer Suspension zu untersuchen, werden oftmals auch Sedimentationsversuche durchgeführt. Die Beobachtung des Verlaufes der Sedimentationsfront als Funktion der Zeit dient dabei als Qualitätsmerkmal. Da in der Literatur entsprechende Experimente bei einem Feststoffgehalt von 10 Vol.-% einer wässrigen ZrO_2-Suspension durchgeführt wurden [213], wird in dieser Arbeit auf den gleichen Feststoffanteil zurückgegriffen.
Die hier dargestellten Ergebnisse dürfen nur qualitativ verwendet werden. Da die Beobachtungen durch Ablesen einer Messskala mit dem Auge durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse entsprechend fehlerbehaftet. Aus der Ablesegenauigkeit ergeben sich auch die Schwankungen in den hier dargestellten Ergebnissen.

Für flokkulierte Systeme ist die Absinkfront leichter zu beobachten als für gut dispergierte Systeme. Die Ursache liegt darin begründet, dass aufgrund der Flokkulation eine scharfe Trennung der Absinkfront zwischen dem klaren Überstand und der trüben sedimentierenden Suspension vorliegt. Die experimentelle Unsicherheit ist dadurch bei den gut dispergierten Systemen erhöht, jedoch ist die Analyse der Sedimentationsfront trotzdem ein qualitativer Indikator für die Suspensionsstabilität.

Stellvertretend für alle Pulver sind in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse der beiden groben Al_2O_3- und ZrO_2-Pulver dargestellt.

0 h 0,4 h 1,8 h 6,1 h

Abb. 5-16: Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer.

Um zu ermitteln, ob im Falle der verwendeten Suspensionen kooperative oder freie Sedimentation vorliegt, wurden jeweils 10 ml in Messzylinder gefüllt und die Absinkfront beo-

bachtet, wie in Abb. 5-16 dargestellt. Die Bilder in Abb. 5-16 zeigen beispielhaft die Sedimentation einer ZrO_2-Suspension des Pulvers Z1-1580 ohne Dispergatoranteil und einem pH von 8.

Abb. 5-17 zeigt die Abnahme der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei zwei Dispergatoranteilen und zwei pH-Werten.

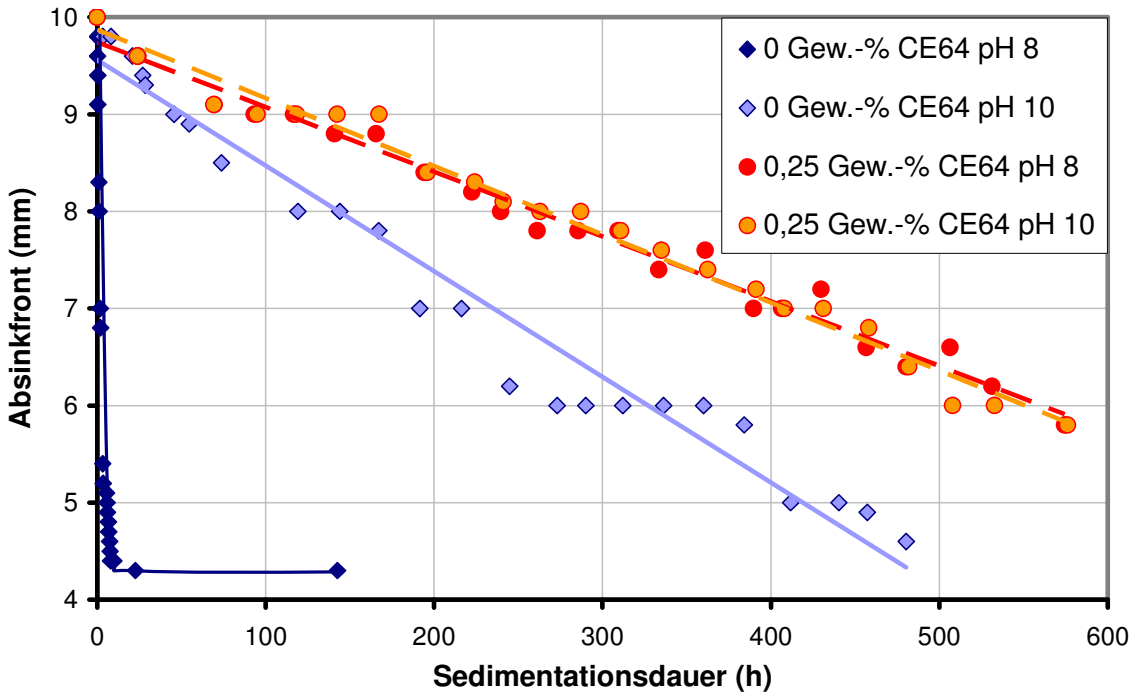


Abb. 5-17: Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei einem Feststoffanteil von 10 Vol.-%.

Die Suspension ohne Dispergator bei pH 8 zeigt eine starke Abnahme der Absinkfront von 10 mm auf 4,4 mm bereits nach 10 Stunden. Anschließend bleibt die Absinkfront auf einem konstanten Niveau. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 10 führt zu einer höheren Stabilität, erkennbar an einer deutlich langsameren Bewegung der Absinkfront. Nach 480 Stunden ist diese nahezu linear auf 4,6 mm gefallen. Durch Zugabe von 0,25 Gew.-% Dolapix CE64 in die Suspension sinkt die Absinkfront noch langsamer und zeigt einen linearen Verlauf von 10 mm auf 5,8 mm innerhalb von 575 Stunden bei einem pH von 8. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 10 führt zu keinen signifikanten Unterschieden.

Somit zeigt die Suspension ohne Dispergator und pH 8 eine eindeutige kooperative Sedimentation. Mit steigendem pH-Wert in der Suspension nimmt die Stabilität in der Suspension zu. Mit Zugabe des Dispergators in der Suspension ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der zurückgelegten Sedimentationsstrecke der Partikel und der Sedimentationsdauer. Dies ist ein Anzeichen für eine stabile Suspension [134]. Wie in der Literatur berichtet, zeigt eine stabile Suspension eine freie Sedimentation der Partikel

[211]. Daher kann für die mit 0,25 Gew.-% Dispergator Dolapix CE64 bei pH 10 stabilisierte Suspension freie Sedimentation der Partikel angenommen werden, die mit der Gleichung nach Stokes (Gl. 3-19) beschrieben werden kann.

Für das Al_2O_3-Pulver A1-1540 ist die Abnahme der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer in Abb. 5-18 ebenfalls bei zwei Dispergatoranteilen und zwei pH-Werten gezeigt.

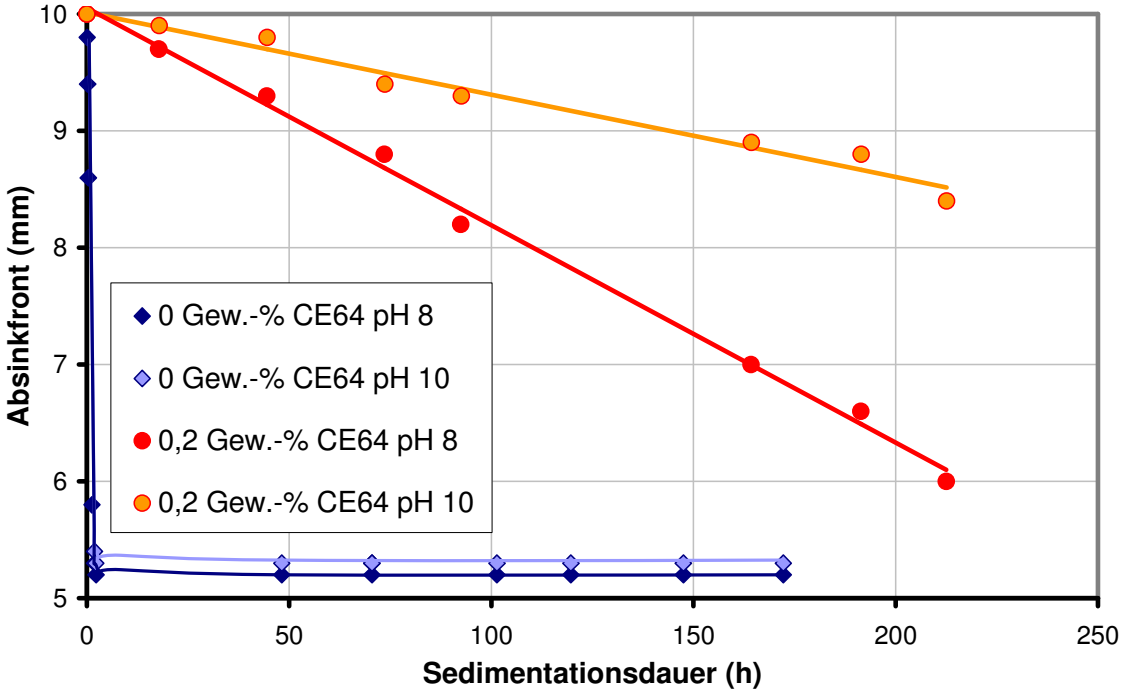


Abb. 5-18: Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für das Al_2O_3-Pulver A1-1540 bei einem Feststoffanteil von 10 Vol.-%.

Die Suspension ohne Dispergator zeigt bei pH 8 nach 2 Stunden eine starke Abnahme der Absinkfront von 10 mm auf 5,2 mm. Die Erhöhung auf pH 10 führt zu keiner signifikant höheren Stabilität. Durch Zugabe von 0,2 Gew.-% Dolapix CE64 sinkt die Absinkfront langsamer und zeigt einen linearen Verlauf von 10 mm auf 6 mm innerhalb von 213 Stunden. Die Erhöhung des pH-Wertes von 8 auf 10 führt zu einer weiteren Erhöhung der Stabilisierung. Nach 213 Stunden ist die Absinkfront auf 8,4 mm abgefallen.
Somit muss für die Suspensionen ohne Dispergator festgehalten werden, dass kooperative Sedimentation stattfindet. Im Falle der Suspensionen mit Dispergator liegt freie Sedimentation vor. Daher kann hier die Sedimentation der Partikel mit der Gleichung nach Stokes (Gl. 3-19) beschrieben werden.

Um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Sedimentation zu zeigen, ist stellvertretend die Änderung der Absinkfront über die Zeit für die drei ZrO_2-Pulver mit dem in der Graphik angegebenen Dispergatoranteil in Abb. 5-19 aufgetragen. Mit steigendem

Grobanteil erhöht sich die Sedimentationsgeschwindigkeit der Pulver, wie in der Abbildung an der zunehmenden Steigung zu sehen ist. Dies passt zu der Gleichung nach Stokes (Gl. 3-19), wonach die Sedimentationsgeschwindigkeit vom Radius abhängig ist. Zu beachten ist, dass die Absinkfront von den kleinsten in der Suspension enthalten Partikeln bestimmt wird. Da bei sehr feinen Partikeln die Brownsche Molekularbewegung gegenüber der Sedimentationsgeschwindigkeit dominiert, verzerrt sich die beobachtbare Absinkfront. Zudem löst das menschliche Auge nur begrenzt die Partikel auf, so dass eine scharfe Kante der Absinkfront nur schwer zu bestimmen ist. Die scheinbare Stufung der Messwerte ergibt sich aus der groben Skala auf dem Messzylinder.
Da die Punkte im Rahmen der Messungenauigkeit durch eine Gerade als Trendlinie beschrieben werden können, kann die Sedimentationsgeschwindigkeit als annähernd konstant angenommen werden. Dies stimmt mit der Gleichung nach Stokes überein, wonach jeder Partikel mit seiner konstanten Geschwindigkeit sedimentiert.

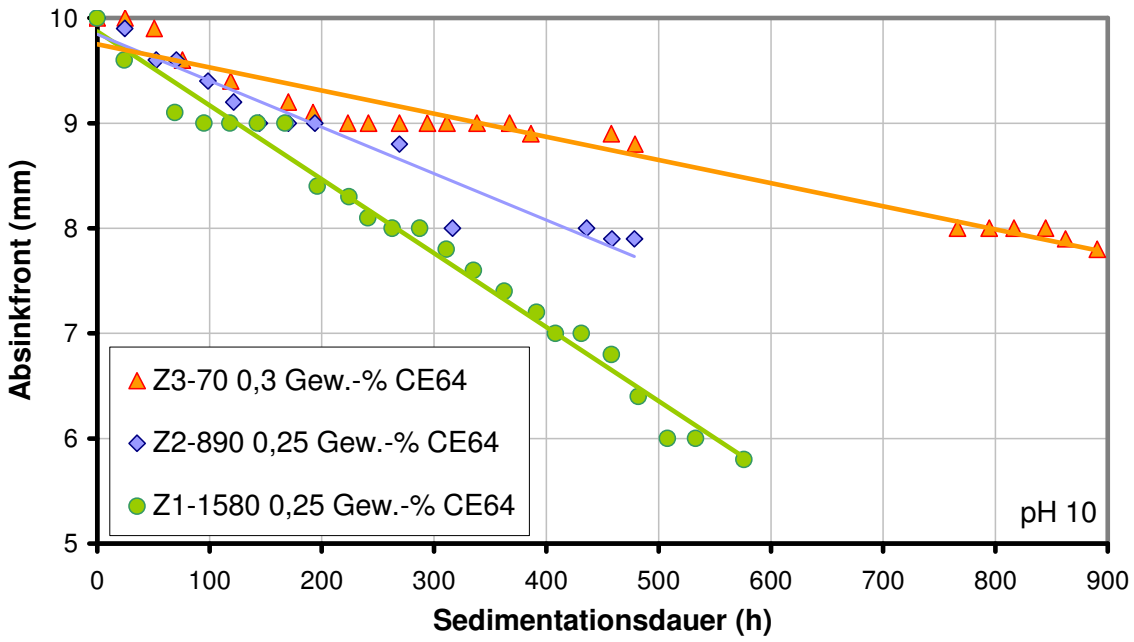


Abb. 5-19: Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für die verwendeten ZrO_2-Pulver bei einem Feststoffanteil von 10 Vol.-%, optimiertem Dispergatoranteil und einem pH von 10.

Die Kinetik der Sedimentation wurde weiterhin durch Verwendung eines Laserdiffraktometers experimentell untersucht. In den Abbildungen Abb. 5-20 (in Volumenprozent) und Abb. 5-21 (in Anzahlprozent) ist die Änderung der kumulativen Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Sedimentationsdauern für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 aufgetragen. Die

Suspension wurde mit 0,25 Gew.-% Dispergator Dolapix CE 46 bei einem pH-Wert von 10 stabilisiert.

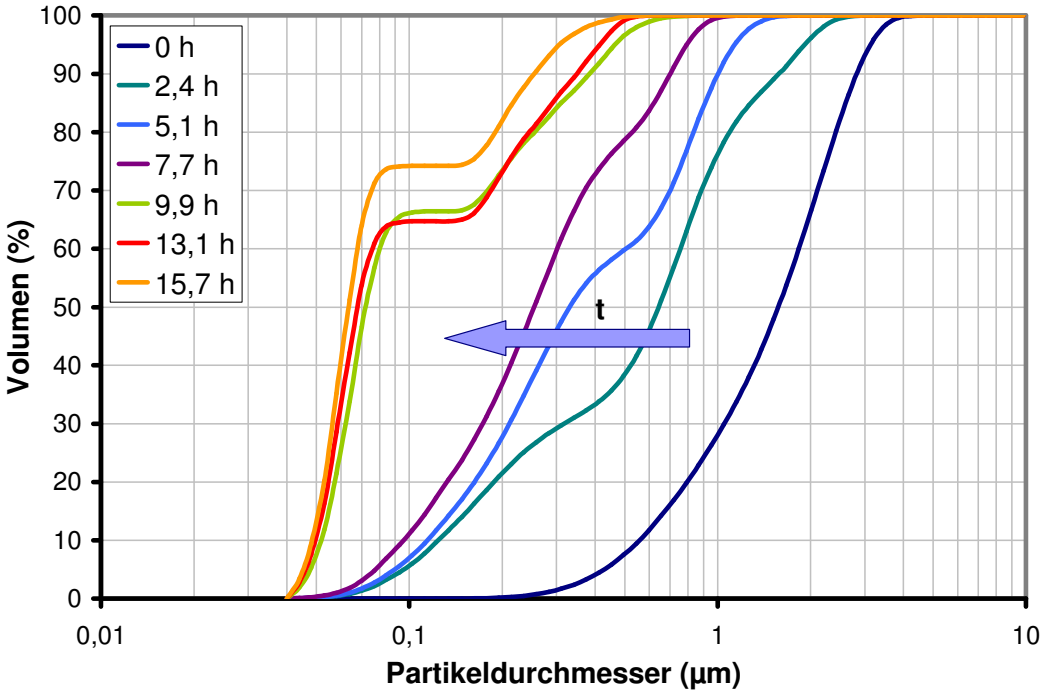


Abb. 5-20: Änderung der kumulativen Partikelgrößenverteilung in Volumenprozent mit zunehmender Sedimentationsdauer für das ZrO_2-Pulver Z1-1580.

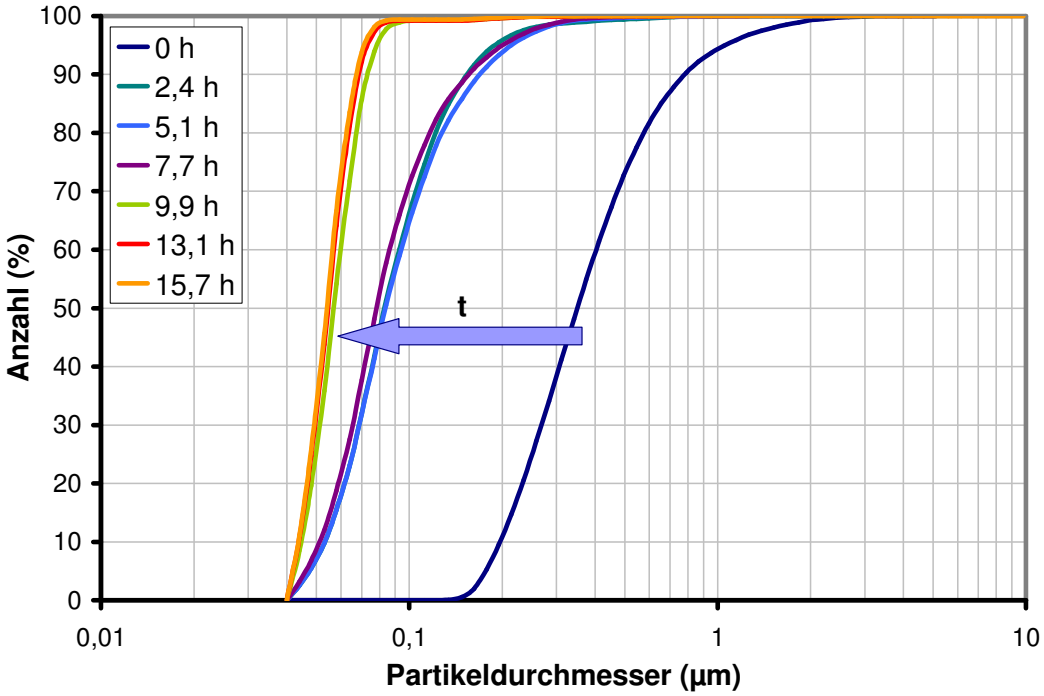


Abb. 5-21: Änderung der kumulativen Partikelgrößenverteilung in Anzahlprozent mit zunehmender Sedimentationsdauer für das ZrO_2-Pulver Z1-1580.

Mit zunehmender Sedimentationsdauer verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Werten, schließlich ist eine Feinfraktion zu detektieren, die vorher nicht sichtbar war. Das „Auftauchen“ der Fraktion ist folgendermaßen erklärbar: Sobald genügend grobe Partikel aussedimentiert sind, erhöht sich der Volumenanteil der feinen Partikel gegenüber der groben Partikel und wird dann deutlich erkennbar.
Der deutliche Unterschied zwischen der Volumen- und der Anzahlverteilung liegt in der r^3-Abhängigkeit begründet. So machen sich wenige grobe Partikel zwar in der Anzahlverteilung kaum bemerkbar, zeigen aber eine größere Dominanz in der Volumenverteilung aufgrund ihrer Größe und damit ihres Volumens.

Die oben abgebildete Partikelgrößenverteilung ist in grobe Größenklassen eingeteilt worden. Die Einteilung erfolgt nach dem Verschwinden der Partikel aus der Verteilung. So bilden zum Beispiel alle Partikel größer als 3 µm eine Klasse, da sie nach 2,5 Stunden aussedimentiert und damit aus der Partikelgrößenverteilung verschwunden sind. Die jeweils kleinsten Partikel in einer Klasse werden zur Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit nach Stokes herangezogen, da diese am langsamsten sind. Zum Vergleich wird aus der zur Verfügung stehenden Sedimentationsstrecke s der Messküvette und der Dauer t, bis die entsprechende Klasse nicht mehr detektiert wird, eine mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit durch Verwendung der Formel $v = s / t$ (Sinkgeschwindigkeit = maximal zurückgelegte Strecke geteilt durch Sedimentationsdauer) berechnet. Da wie in Kapitel 4.2 beschrieben, die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung an zwei Stellen im Gerät durchgeführt wird, wurden mit den in Kapitel 4.4 angegebenen maximalen Sedimentationsstrecken der Partikel Sinkgeschwindigkeiten für die Messungen mit Laserbeugung und PIDS berechnet. Diese Geschwindigkeiten sowie die nach Stokes berechneten sind in Abb. 5-22 aufgetragen.
Für die Partikel bis zu einem Durchmesser von 0,95 µm stimmen die mit PIDS gemessenen Geschwindigkeiten nahezu mit den nach Stokes berechneten überein. Ab einem Partikeldurchmesser von 1,8 µm gleichen sich die mit der Laserbeugung gemessenen und die nach Stokes berechneten Werte. Die Partikel mit einem Durchmesser von 1,15 µm liegen in einem Bereich, wo sich beide Messmethoden überlappen. Dadurch ergeben sich die Unterschiede in den Messwerten und dem berechneten Wert. Wie bereits in Kap. 4.2.3 beschrieben, ist die Laserbeugung zur Messung der groben Partikel und PIDS zur Bestimmung der feinen Partikel geeignet. Dies wird durch die Messergebnisse bestätigt.
Zudem wurde sowohl bei den Berechnungen als auch bei den Messungen angenommen, dass die Partikel sphärisch sind. Diese Annahme führt zu einer Abweichung zwischen

Messwerten und berechneten Werten, da für die Messungen reale und damit nicht-sphärische Partikel verwendet wurden.

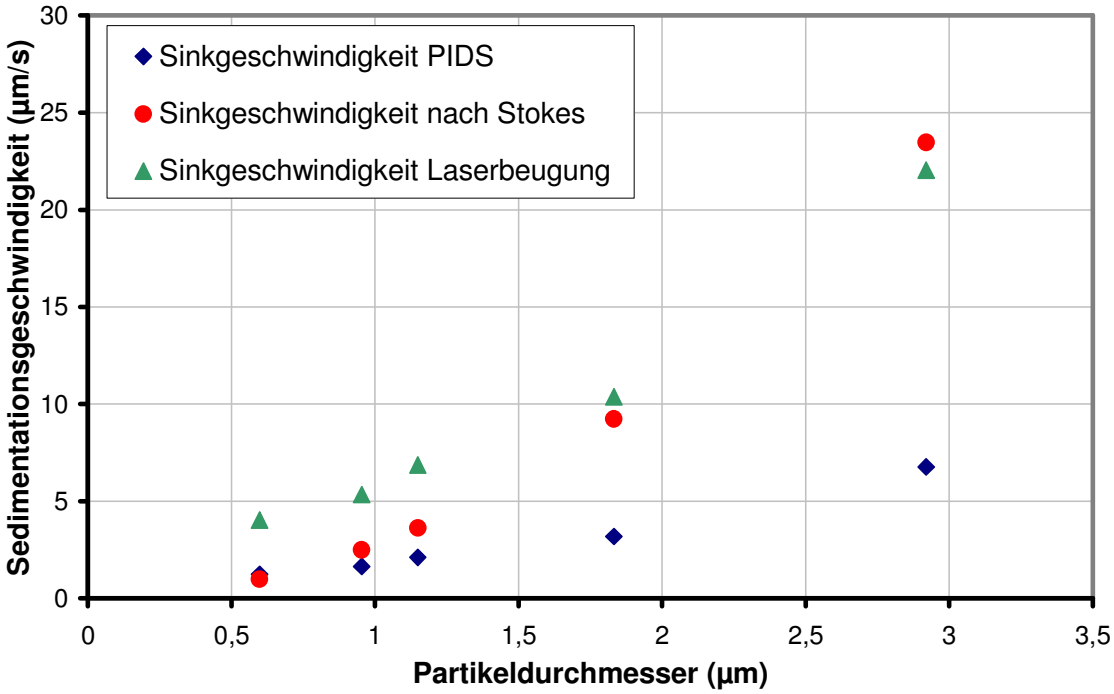


Abb. 5-22: Ermittelung der Sedimentationsgeschwindigkeit durch Berechnung nach Stokes und durch Auswertung der Sedimentationskurven für das ZrO_2-Pulver Z1-1580.

Zusammenfassung

Da bei der EPD der Feststoffanteil meist zu gering ist, um allein die Viskosität als Kriterium für eine gute Dispergierung zu verwenden, muss auf eine Beurteilung durch Betrachtung des Zeta-Potentials, der Partikelgrößenverteilung und des Sedimentationsverhaltens zurückgegriffen werden. Wie die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse gezeigt haben, ist besonders die Partikelgrößenverteilung hierfür ein gutes Kriterium. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit mit zunehmendem Dispergatoranteil in der Suspension zunimmt. Dies wurde ebenfalls durch andere Arbeiten gezeigt [189, 214]. Ist die Leitfähigkeit der Suspension allerdings zu hoch, so ist die Partikelgeschwindigkeit sehr niedrig und eine elektrophoretische Abscheidung kaum mehr möglich. Zudem laden sich die Partikel auf und die Stabilität geht verloren [41]. Dies macht es notwendig, einen Kompromiss bezüglich der Dispergatorkonzentration zu finden; so wenig wie möglich, um die Ionenladung zu minimieren und EPD zu ermöglichen und so viel wie nötig, um zu gewährleisten, dass die Suspension ausreichend stabil ist und nicht sedimentiert [41].

5.2.2 Monomodale ethanolische Suspensionen

Die Optimierung der ethanolischen Al_2O_3-Suspensionen erfolgte im Rahmen von Vorarbeiten am Lehrstuhl [187, 188], die Optimierung der ethanolischen Suspensionen des ZrO_2-Pulvers Z2-890 im Rahmen einer eigenen vorangegangenen Diplomarbeit [189]. Die hier gezeigten Ergebnisse mit Suspensionen des ZrO_2-Pulvers Z3-70 wurden bei einem Feststoffanteil von 25 Vol.-% erzielt.
Im Folgenden werden die optimierten Suspensionen kurz beschrieben.

Leitfähigkeit

Durch Zugabe des Dispergators TODS zu Suspensionen des Pulvers Z3-70 wird die Leitfähigkeit erhöht, wie in Abb. 5-23 zu sehen ist. Die Leitfähigkeit steigt kontinuierlich von 6,05 µS/cm bei einem Dispergatoranteil von 1 Gew.-% auf 9,04 µS/cm bei 5 Gew.-% Dispergatoranteil. Wie schon in einer früheren Arbeit gezeigt, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Dispergatoranteil an [189].

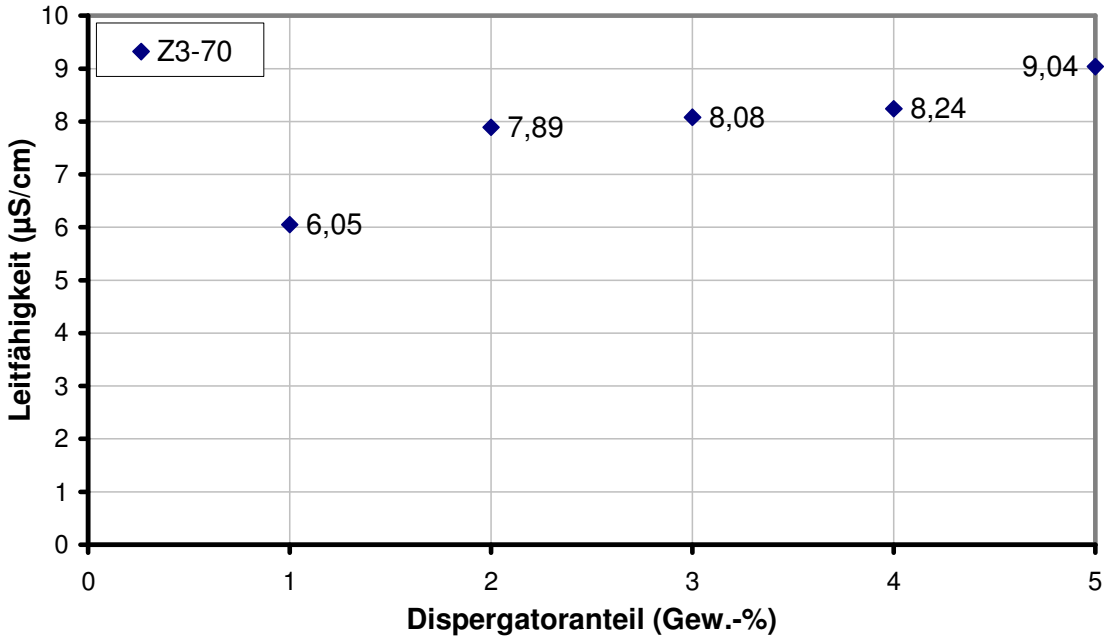


Abb. 5-23: Leitfähigkeit der ZrO_2-Suspensionen des Pulvers Z3-70 als Fkt. des Dispergatoranteils.

Oberflächenpotential

Da zur Messung des Oberflächenpotentials die Leitfähigkeiten der ethanolischen Suspensionen für das verwendete Messgerät nicht ausreichend hoch waren, konnten die Oberflächenpotentiale im Ethanolischen nicht reproduzierbar bestimmt werden. Widegren zufolge [43] ist eine genaue und reproduzierbare Messung in Lösungen geringer Leitfähigkeit nicht möglich, da der für die Messmethode benötigte Strom zu klein ist und das elekt-

rische Feld fluktuieren kann. Um die Messungen zu reproduzieren, hätte die Leitfähigkeit künstlich angehoben werden können. Damit würden allerdings die Messparameter nicht mehr mit den Suspensionsparametern übereinstimmen und damit würde ein Vergleich zwischen Messung und tatsächlich in der Suspension vorhandenen Oberflächenladung der Partikel nicht mehr sinnvoll sein.

Rheologie

Da im Ethanolischen das Bestimmen des Oberflächenpotentials nicht möglich ist, dient neben der Partikelgrößenmessung das Viskositäts-Verhalten als Kriterium für eine optimale Stabilisierung. Da für den Großteil der in Ethanol dispergierten Pulver die Optimierung in früheren Arbeiten durchgeführt wurde [187, 189], wird hier nur die Viskosität als Funktion der Scherrate für Suspensionen des feinen ZrO_2-Pulvers Z3-70 gezeigt. In Abb. 5-24 ist das rheologische Verhalten für Suspensionen verschiedener Dispergatoranteile dargestellt.

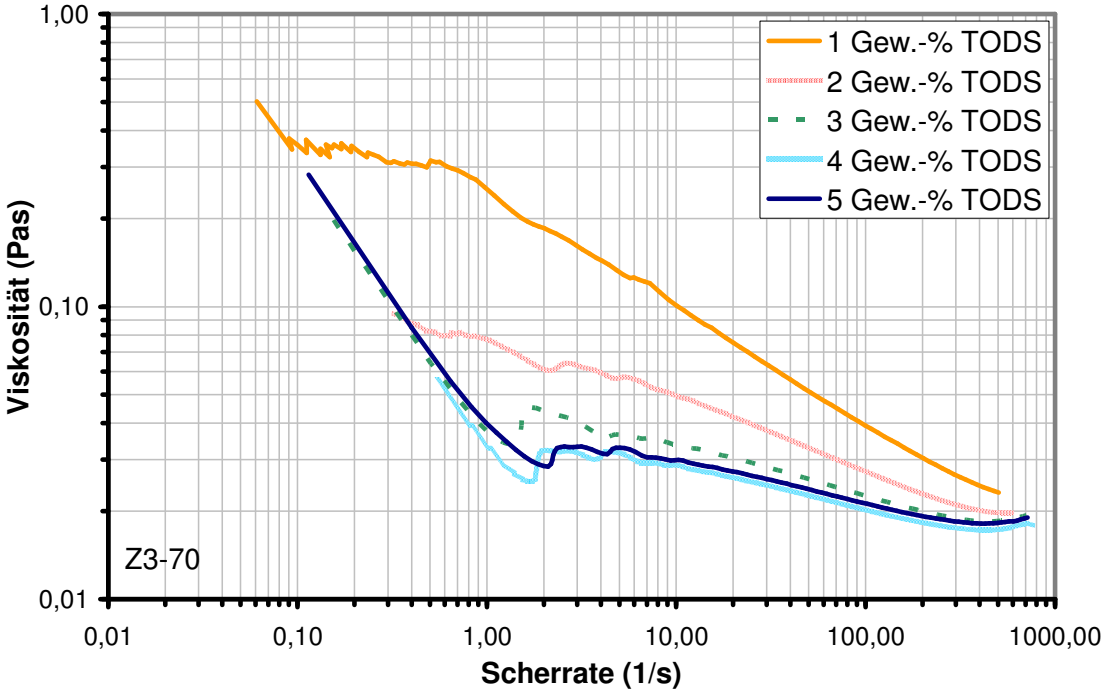


Abb. 5-24: Viskosität der Z3-70 Suspensionen in Abh. von Scherrate und Dispergatoranteil.

Allen Suspensionen ist das strukturviskose Verhalten gemein. Bis zu einem Dispergatoranteil von 4 Gew.-% TODS nimmt die Viskosität bei konstanter Scherrate kontinuierlich ab, anschließend mäßig wieder zu.

Mit der Erhöhung der Scherrate brechen Partikelflocken in kleinere Fragmente auf, so dass die Partikel eher durch elektrosterische Abstoßung getrennt werden. Dies reduziert die interpartikulären Wechselwirkungen und führt zu geringeren Viskositäten [215].

Generell ist die optimale Dispergatorkonzentration direkt mit der minimalen Viskosität der Suspension korreliert. So ist der optimale Dispergatoranteil von der Netto-Oberflächenladung der Partikel, dem Anteil der dissoziierenden Gruppen sowie der Ladung des Polymers abhängig. Sowohl die relative Größe des Polymers als auch die des Partikels beeinflussen den Effekt der Polymer-Adsorption [44].
Die Abhängigkeit der Viskosität vom Dispergatorgehalt in der Suspension ist folgendermaßen erklärbar: Durch die Anlagerung des Dispergators erhöhen sich die interpartikulären abstoßenden Kräfte. Aufgrund der besseren Dispergierung wird eine Erniedrigung der Viskosität erreicht. Bei einer kritischen Dispergatormenge sind die Partikeloberflächen vollständig belegt. Eine weitere Zugabe von Dispergator führt aufgrund des Überschusses zu einer Zunahme der ionischen Kräfte und damit zu einem Anstieg der Viskosität [216]. Das Viskositätsminimum ist damit ein Merkmal für eine gute Dispergierung [39, 122].

5.2.3 Bimodale ethanolische ZrO_2-Suspensionen

Um zu untersuchen, ob eine bimodale Mischung zweier Pulver zu einer Steigerung der Gründichte führt, wurden die ZrO_2-Pulver Z2-890 und Z3-70 in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Im folgenden Kapitel werden die bimodalen Mischungen immer als Grobanteil zu Feinanteil in Volumenprozent charakterisiert und so angegeben.
Die Suspensionen wurden alle mit 99,7%igem Ethanol angesetzt. Der Feststoffanteil betrug jeweils 30 Vol.-%, der Dispergatoranteil 4 Gew.-%. Im Folgenden werden nur die gemessenen Partikelgrößenverteilungen, die Rheologiekurven, die abgeschiedene Masse und die Gründichten der Suspensionen bzw. Grünkörper angegeben.

Rheologie

In Abb. 5-25 ist die Viskosität ausgewählter Suspensionen in Abhängigkeit der Scherrate aufgetragen. Ausgehend von der Suspension des groben Pulvers Z2-890 nimmt die Viskosität durch Zugabe des Feinanteils geringfügig ab, dann allerdings wieder zu. Die Suspension des feinen Pulvers Z3-70 zeigt bei allen Scherraten die höchste Viskosität.
Die Suspension mit der Zusammensetzung 80 Vol.-% Grobanteil und 20 Vol.-% Feinanteil zeigt bei Scherraten größer 10 1/s die durchgehend geringste Viskosität. Damit kann bei dieser Zusammensetzung ein Viskositätsminimum gefunden werden.
Allerdings scheinen die Viskositäten der Suspensionen mit Ausnahme der Suspension des feinen Pulvers Z3-70 mit zunehmender Scherrate auf einen Grenzwert zuzustreben. Dies wird durch [217] bestätigt, wonach der Einfluss der Partikelgröße auf die Viskosität bei genügend hohen Scherraten einen Grenzwert annimmt.

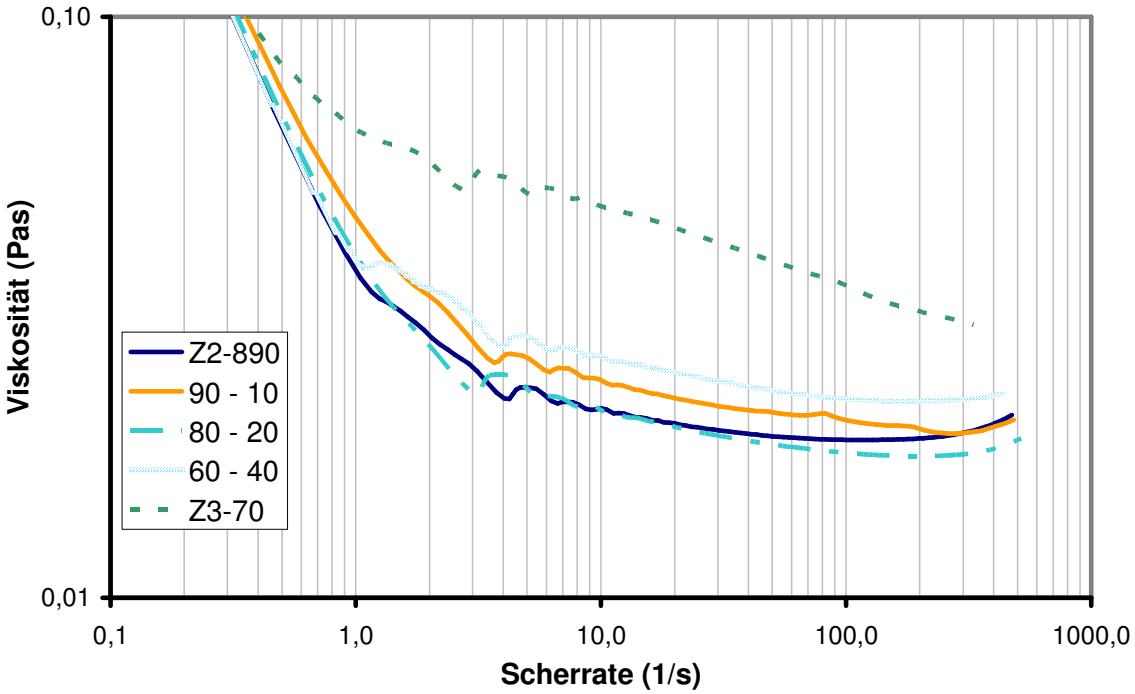


Abb. 5-25: Viskosität als Funktion der Scherrate der Suspensionen der Ausgangspulver und der Mischungen, angegeben als Grobanteil zu Feinanteil.

Wie in Kapitel 5.2.1 bereits beschrieben, ist die Erhöhung der Viskosität mit Zunahme des Feinanteils auf den Anstieg der interpartikulären Wechselwirkungskräfte zurückzuführen. Da mit abnehmender Partikelgröße die Anzahl der Partikel bei gleicher Volumenkonzentration steigt, nehmen auch die Wechselwirkungskräfte und damit die Viskosität zu [180]. Allerdings ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beobachtet worden, dass eine bimodale Mischung eines feinen zu einem groben Pulver in bestimmten Mischungsverhältnissen zu einer Viskositätserniedrigung gegenüber den Suspensionen der reinen Ausgangsmaterialien führt. Dies ist auf eine Änderung der maximalen Partikelpackungsdichte zurückzuführen [218]. Durch das Wechseln von einem monomodalen auf ein entsprechendes bimodales System ergibt sich bei gleicher Volumenkonzentration eine höhere Packungsdichte, da die feinen Partikel in die Zwickel zwischen den Groben passen [219]. Aufgrund des so größeren freien Volumens, in dem sich die Partikel bewegen können, nimmt die Viskosität ab [220].

Partikelgrößenverteilung

Abb. 5-26 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Pulvermischungen.

Durch die Zugabe des feinen Pulvers zum groben ist wie zu erwarten eine Verschiebung der kumulativen Partikelgrößenverteilung in der Suspension, ausgehend von der Ausgangsverteilung des reinen groben Pulvers zu immer feineren Verteilungen, zu beobachten.

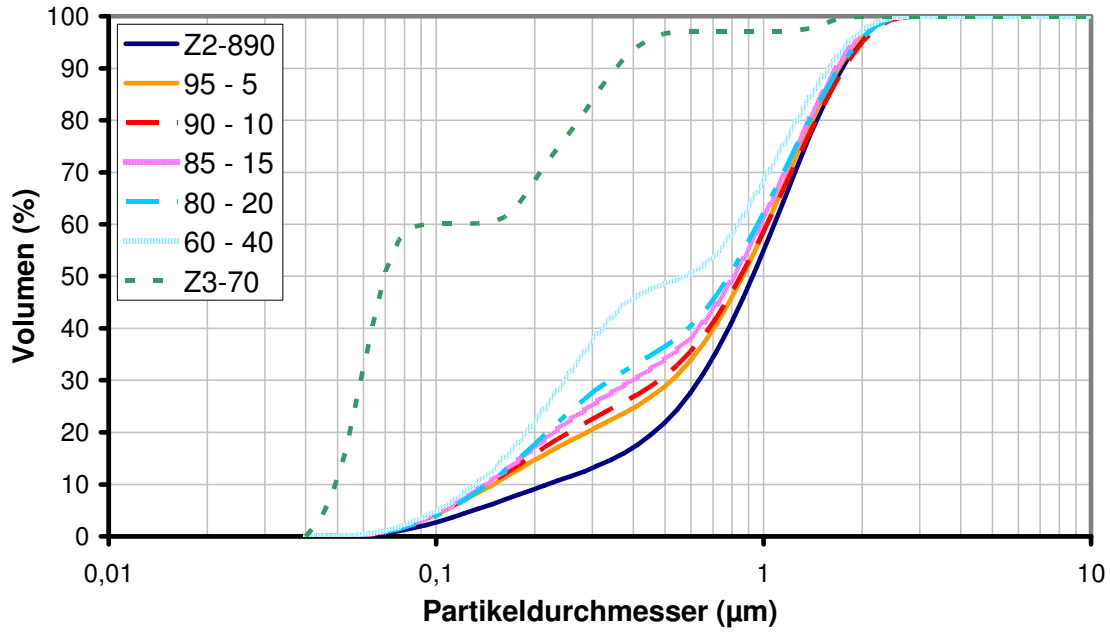


Abb. 5-26: Partikelgrößenverteilungen der Suspensionen der Ausgangspulver und der Mischungen, angegeben als Grobanteil zu Feinanteil.

Abgeschiedene Masse

Aus den Suspensionen der Ausgangspulver und der bimodalen Mischungen wurden unter identischen Bedingungen Proben durch elektrophoretische Abscheidung hergestellt. Die Abscheidung erfolgte bei einem Strom von 100 µA auf mit Platin beschichtete Siliziumwafer-Stücke. Die für die Abscheidung relevante Fläche betrug 1 cm², der Elektrodenabstand betrug 13 mm und die Abscheidedauer war jeweils 15 Minuten.
Die abgeschiedenen Massen der Proben sind in Abb. 5-27 in Abhängigkeit des Feinanteils (im Folgenden Bezeichnung des Pulvers Z3-70) in den Suspensionen aufgezeigt. Für die Suspension des groben Pulvers Z2-890 wurde eine abgeschiedene Masse von 1,38 g bestimmt, eine Erhöhung des Feinanteils führt zu einer Erniedrigung der abgeschiedenen Masse. Die geringste abgeschiedene Masse wird für die Suspension des feinen Pulvers Z3-70 erzielt und beträgt 0,5 g.

Die Leitfähigkeiten der Suspensionen zeigen einen der abgeschiedenen Masse entgegen gesetzten Verlauf. Die Suspension mit grobem Pulver weist die niedrigste Leitfähigkeit von 8,8 µS/cm auf. Mit zunehmendem Feinanteil erhöht sich die Leitfähigkeit linear bis auf 27,2 µS/cm für das feine Pulver.
Wie Ferrari gezeigt hat, ist die die Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur abgeschiedenen Masse [105]. Damit nimmt mit zunehmender Leitfähigkeit die abgeschiedene Masse bei identischen Abscheideparametern ab. Dies entspricht dem gemessenen Verlauf.

Für die elektrophoretische Abscheidung ist die Leitfähigkeit der Suspension ein wichtiger Parameter, der das Abscheideverhalten und die Stabilität der Schicht entscheidend beeinflusst, wie mehrere wissenschaftliche Untersuchungen ergeben haben [121, 189, 214, 221]. Ist die Leitfähigkeit einer Suspension zu hoch oder zu niedrig, so ist keine oder nur eine instabile Abscheidung möglich [189, 214]. Ferrari und Moreno führten Abscheidungen mit konstantem Strom durch. Sie konnten zeigen, dass der Zusammenhang zwischen eingeprägtem Strom, Leitfähigkeit der Suspension und anliegender Spannung nicht linear ist. Die anliegende Spannung weist bei optimierter Leitfähigkeit ein Maximum auf, bei dem entsprechend hohe Massen abgeschieden werden können [41, 214].

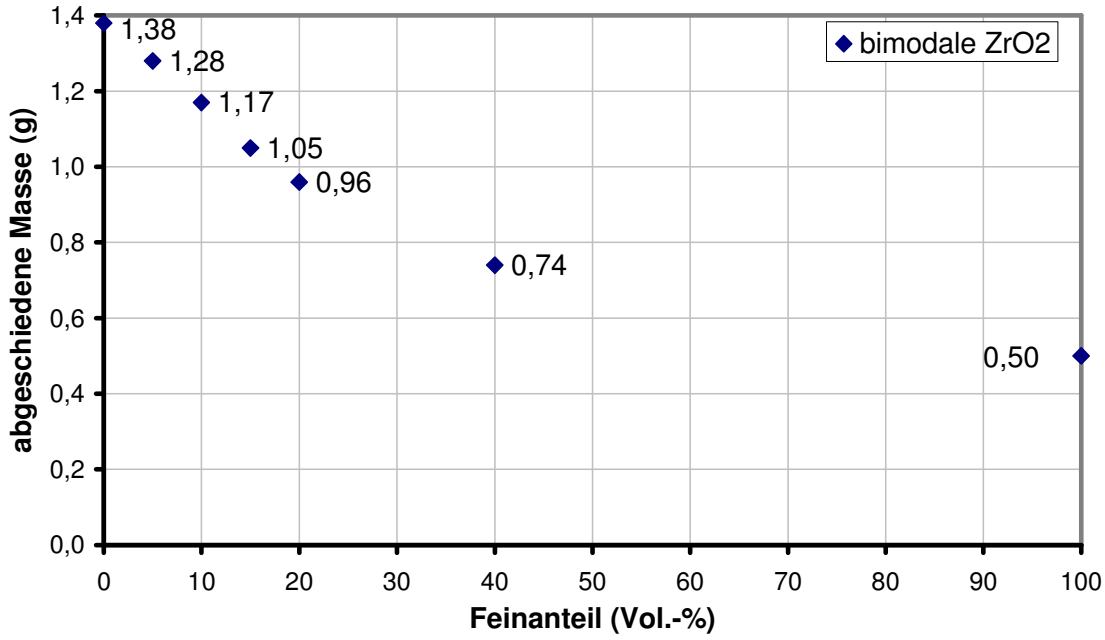


Abb. 5-27: Abgeschiedene Massen der Suspensionen der Ausgangspulver und der Mischungen als Funktion des Feinanteils unter identischen Suspensions- und Abscheidebedingungen.

Relative Dichte

An den mittels elektrophoretischer Abscheidung hergestellten Grünkörpern wurde die relative Dichte nach der Auftriebsmethode, wie in Kap. 4.6 beschrieben, bestimmt. Die Standardabweichung wurde an sechs identischen Proben zu 0,5 % der theoretischen Dichte bestimmt.

Die Gründichten sind als Funktion des Feinanteils in der Suspension in Abb. 5-28 dargestellt. In Vorarbeiten zeigte sich, dass das Gründichtemaximum bei geringen Feinanteilen auftrat. Daher wurden nur Messwerte bis 40% Feinanteil aufgenommen.

Ausgehend vom dem groben Pulver steigt die relative Dichte von 58,3 % geringfügig auf ein Maximum von 60,1 % bei einem Feinanteil von 10 Vol.-% und fällt dann auf 54,9 %

relative Dichte für das feine Pulver ab.

Aus Abb. 5-25 wurde für die Suspension mit 20 Vol.-% Feinanteil ein Viskositätsminimum bestimmt. Die relative Dichte der abgeschiedenen Schicht aus dieser Suspension liegt im Bereich der maximalen gemessenen Dichten. Allerdings lässt sich kein ausgeprägtes Maximum erkennen. Dies zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Viskositäten der Suspensionen die Partikel bei der EPD für Feinanteile zwischen 5 Vol.-% und 40 Vol.-% gleich gut im Grünkörper gepackt werden.

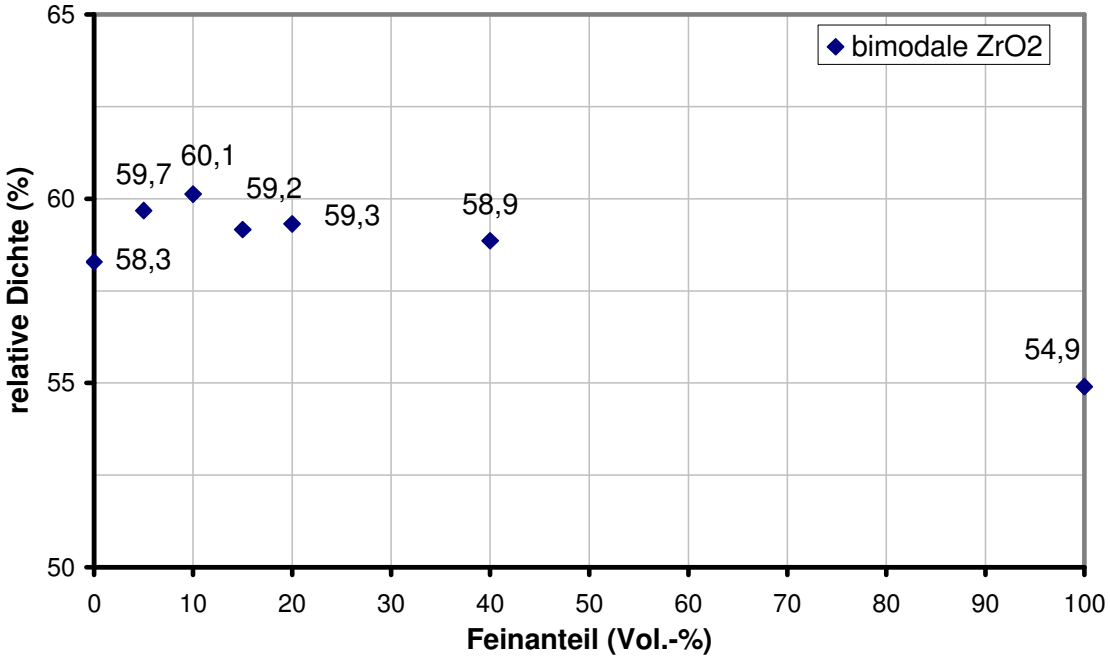


Abb. 5-28: Relative Dichten der aus Suspensionen der Ausgangspulver und der Mischungen abgeschiedenen Grünkörper als Funktion des Feinanteils.

Die Packungsdichte von monomodalen, räumlich begrenzten Systemen wird im Wesentlichen durch die Partikelanordnung und die Koordinationszahl bestimmt. Durch Mischen einer groben und einer feinen monomodalen Partikelfraktion kann die Partikelpackungsdichte erhöht werden. Die Packungsdichte wird hauptsächlich vom Durchmesserverhältnis sowie vom Mischungsverhältnis der Grob- zur Feinfraktion bestimmt. Für ein streng bimodales System wurde ein Maximum der Packungsdichte von 86 % für einen Grobanteil von 73 Vol.-% bestimmt, der bei einem Durchmesserverhältnis von 6,5 der Kugeln erreicht wird. Bei diesem Verhältnis füllt eine kleine Kugel gerade die zwischen drei großen Kugeln befindliche Zwickelpore aus [219].

Bei den hier verwendeten Pulvern handelt es sich nicht um streng monodisperse Pulver, sondern um Pulver mit Partikelgrößenverteilungen. Aus der Verteilung in Abb. 5-26 lassen sich die d_{50}-Werte der beiden Ausgangspulver zu 70 nm für das feine Pulver und 930 nm

für das grobe Pulver ablesen. Damit ergibt sich ein Durchmesserverhältnis von 13. Da die Pulver nicht streng monodispers sind und ein Durchmesserverhältnis ungleich 6,5 aufweisen, kann zwar die relative Dichte gesteigert werden, sie erreicht aber nicht das theoretische Maximum.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass bei den verwendeten wässrigen Suspensionen die Beweglichkeit und damit das Zeta-Potential der Partikel bei gleichem Material unabhängig von ihrer Größe ist. Somit kann die in der Literatur postulierte Theorie, wonach die elektrophoretische Beweglichkeit, und damit auch die Abscheidung, unabhängig von der Partikelgröße ist, bestätigt werden. Damit können ohne überlagerte Sedimentation homogene Schichten hergestellt werden.
Zudem zeigen die wässrigen Al_2O_3- und ZrO_2- Suspensionen bei pH 10 und optimiertem Dispergatoranteil das gleiche Zeta-Potential. Hinsichtlich der Herstellung von gradierten Mischkeramiken mittels der S-EPD ergibt sich hieraus der Vorteil, dass der Gradient rein über die Dichte der Materialien und der angelegten elektrischen Feldstärke eingestellt werden kann. Somit kann mit diesen zwei Parametern einfach ein Material- bzw. Partikelgrößengradient unter Verwendung einer einzigen Suspension hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass beim verwendeten Feststoffanteil von 10 Vol.-% bei optimierten Suspensionen freie Sedimentation vorliegt. Damit kann die in Gl. 3-23 dargestellte Formel zur Abschätzung des kritischen Radius bzw. Durchmessers verwendet werden.
Durch die optimale Mischung von Fein- und Grobanteil bei den bimodalen ZrO_2-Suspensionen konnte eine Steigerung der Gründichte erzielt werden.

5.3 Elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektroden-Anordnung

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des Substrat-Materials auf die Abscheiderate diskutiert und die Abscheidekinetik der elektrophoretischen Abscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung beschrieben. In einem weiteren Unterkapitel wird gezeigt, dass die Verarmung keramischer Partikel in der Suspension aufgrund der Abscheidung zwar Einfluss auf die Eigenschaften der Suspension, aber kaum auf die abgeschiedenen Grünkörper hat. Dies wird an ausgewählten Pulvern dargestellt.

5.3.1 Einfluss des Substrat-Materials auf die Abscheiderate

In der Literatur [130] wird beschrieben, dass die Auswahl des Elektrodenmaterials die Abscheiderate beeinflusst. Kamada et al. [222] stellten unter Verwendung einer Iod-

Aceton-Mischung als Medium SiO-Schichten elektrophoretisch her. Als Elektroden wurden Platinfolie, Edelstahl und Zink verwendet, die Abscheidung erfolgte auf den Anoden. In der aufgezählten Reihenfolge nahmen unter gleichen Abscheidebedingungen die Schichtdicke und damit die Abscheiderate zu. Sie vermuteten, dass Edelstahl und Zink während des Abscheideprozesses als Kationen-Quellen dienen und damit die Abscheidung beschleunigen. Im Vergleich zum korrosiven Zink ist Edelstahl besser mit einer schützenden Passivierung versehen und führt zu geringeren Abscheideraten. Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass mit Zinkelektroden die höchsten, mit der Platinfolie die geringsten Abscheideraten erzielt werden.

Die Idealerweise aufgrund ihrer chemischen Inertheit zu verwendenden Pt-Elektroden sind für eine spätere Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von Mikrokomponenten per EPD aufgrund der hohen Materialkosten auszuschließen. Um die Korrosionsprobleme mit Zink zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit aus Vorversuchen die Materialpaarung Messing als Elektrode und Stahl als Gegenelektrode ausgewählt.

Um zu untersuchen, in wie weit sich diese Elektrodenkombination auf die EPD auswirkt, wurde DI-Wasser mit der für eine Suspension des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 benötigten Dispergatormenge gemischt und der pH mittels TMAH auf einen Wert von 10 eingestellt. Die Elektroden wurden 20 Minuten lang auf einer Fläche von 1 cm² eingetaucht, der Elektrodenabstand betrug 15 mm. In identischen Versuchen wurde eine Spannung von 0 V, 1 V und 3 V angelegt. Die für die EPD relevanten Messingelektroden wurden vor und nach den Versuchen gewogen und der Massenunterschied bestimmt. Im Falle des Versuches ohne Spannung nahm die Masse des Messings um 0,2 mg ab, bei angelegten 1 V um 0,1 mg, bei angelegten 3 V um 0,4 mg. Da die Messgenauigkeit der Waage bei ± 0,1 mg liegt, kann die Massenabnahme des Messings aufgrund der chemischen Zersetzung im Basischen bei den nachfolgenden Versuchen vernachlässigt werden. Zudem führt die abgeschiedene Schicht zu einer Passivierung der Elektrode, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Masseabnahme während der EPD mit keramischen Suspensionen deutlich geringer ausfällt.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind für die EPD mit horizontaler Elektrodenanordnung ebenfalls gültig, werden aber im entsprechenden Kapitel als bekannt vorausgesetzt.

5.3.2 Abscheidekinetik

Im Folgenden wurde exemplarisch eine wässrige Suspension aus dem ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei 0,2 Gew.-% Dolapix CE64 und pH 10 verwendet, der Feststoffanteil betrug 10 Vol.-%. Die Abscheidungen erfolgten bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 155 V/m und es wurde jeweils frische Suspension verwendet, um gleiche Bedingungen

während der EPD zu gewährleisten. Als Elektrode wurde eine Messingfolie mit der Abscheidefläche von 1 cm² verwendet, als Gegenelektrode diente ein Edelstahlplättchen. Abb. 5-29 zeigt die abgeschiedene Masse als Funktion der Abscheidedauer.

Die abgeschiedene Masse nimmt von 147,5 mg bei einer Abscheidedauer von 300 s auf 639,8 mg bei einer Abscheidedauer von 3600 s kontinuierlich zu.

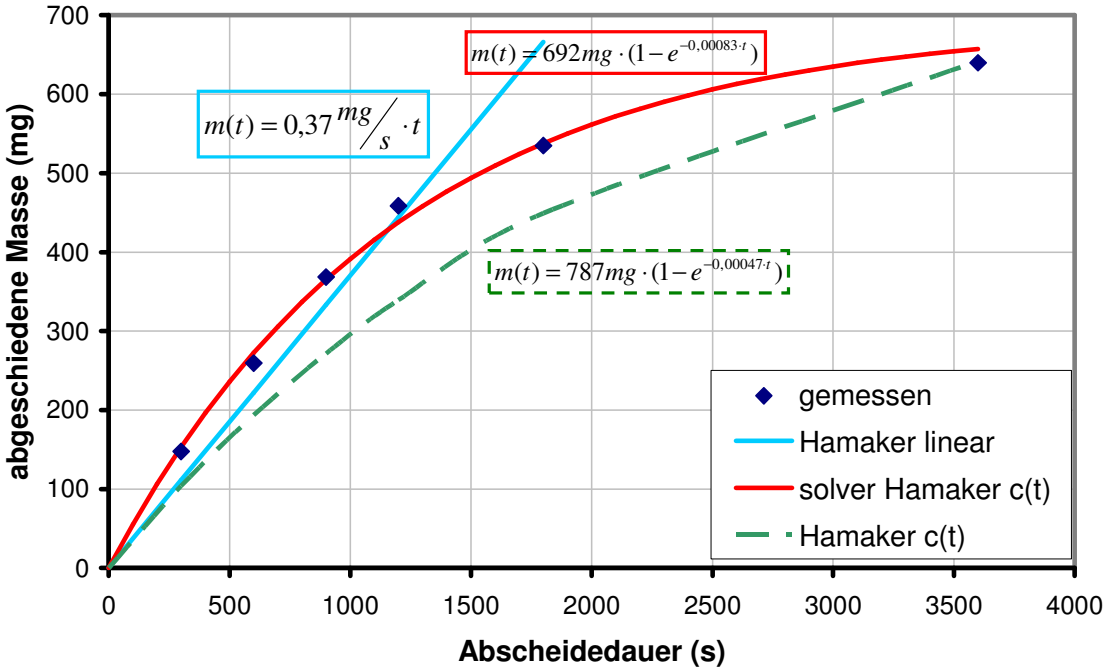


Abb. 5-29: Abgeschiedene Masse über die Abscheidedauer für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei einem Dispergatoranteil von 0,2 Gew.-%, einem pH von 10 und einem angelegten elektrischen Feld von 155 V/m aufgetragen inklusive Modellierung.

In Abb. 5-29 ist die einfache Lösung der Hamaker-Gleichung (Gl. 3-11) dargestellt. Unter der Annahme, dass bis auf die Zeit alle Variablen zur Berechnung der Masse als konstant angenommen werden können, ergibt sich eine Proportionalität der abgeschiedenen Masse mit der Zeit t durch den Faktor 0,37 mg/s. Wie in der Abbildung deutlich zu sehen, ist die einfache Lösung nicht geeignet, um den Verlauf der abgeschiedenen Masse über die Zeit exakt zu modellieren.

Die exponentielle Beschreibung der abgeschiedenen Masse unter Berücksichtigung der Änderung der Partikelkonzentration während der elektrophoretischen Abscheidung nach der Gleichung von Hamaker (Gl. 3-13) und den gemessenen Werten ergibt den in der Abbildung gestrichelt dargestellten Kurvenverlauf (Hamaker c(t)). Hierbei wird der Faktor k nach Gl. 3-14 als 0,00047 1/s und die Ausgangsmasse m_0 als 787 mg berechnet. Dieser Kurvenverlauf beschreibt die gemessenen Werte besser als die einfache Lösung der Hamaker-Gleichung.

Um den Verlauf der abgeschiedenen Masse als Funktion der Abscheidedauer annähernd optimal zu modellieren, wurden der Faktor k auf einen Wert von 0,00083 1/s und die Ausgangsmasse m_0 auf einen Wert von 692 mg angepasst. Die Anpassung erfolgte durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate zwischen den Messwerten und den mit neuem k und m_0 errechneten Werten (solver Hamaker c(t)).

Die Ausgangsmasse in der angepassten Modellierung ist niedriger als die aus den Suspensionseinwaagen zwischen den Elektroden berechnete. Dies kann daran liegen, dass auch im Fall der EPD mit vertikaler Elektrodenanordnung die Schwerkraft wirkt, und entgegen den Aussagen der Literatur die groben Partikel aussedimentieren und damit nicht an der Abscheidung teilnehmen.
Der Faktor k (Gl. 3-14) beschreibt das Produkt aus dem Faktor a, der den Anteil der Partikel nahe der Elektrode repräsentiert die zur Abscheidung beitragen, der Elektrodenfläche A, dem Suspensionsvolumen V, der elektrophoretischen Beweglichkeit μ und dem angelegten elektrischen Feld E. Die Modellierung und die Faktoren gilt es nun genauer zu betrachten.

Mit dem Anlegen des elektrischen Feldes beginnt die Wanderung der Partikel in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. In einer ersten Phase beschleunigen die Partikel ausgehend von ihrem Ruhezustand bis sie in der zweiten Phase ihre Geschwindigkeit erreicht haben. Damit ist μ nicht über die gesamte Abscheidedauer konstant, wie lange die variable Phase dauert, ist jedoch nicht bekannt. Damit variiert auch der Faktor a über die Abscheidedauer. Im ersten Moment sind alle Partikel noch gleich verteilt. Aufgrund der Abscheidung nimmt die Partikelkonzentration vor der Elektrode ab. Da die Partikel noch nicht ihre endgültige Geschwindigkeit erreicht haben, kann sich eine partikelfreie Phase vor der Elektrode ergeben, bevor wieder ein Gleichgewicht erreicht ist. Dies verändert damit die zur Verfügung stehende Ausgangsmasse von geringeren Werten zu Beginn der Abscheidung bis zum tatsächlichen Wert über einen langen Zeitraum betrachtet.
Zudem beschleunigen kleinere Partikel schneller auf die Endgeschwindigkeit wie große Partikel. Damit scheint zuerst eine geringere Ausgangsmasse vorzuliegen, da die schwereren groben Partikel sich verzögert abscheiden.
Da die Sedimentation auch bei der konventionellen EPD wirkt, ist die Wahrscheinlichkeit bei gröberen Partikeln größer, dass sie die Elektrode nicht erreichen, sondern aufgrund des Kräfteverhältnisses nicht senkrecht sondern in einem Winkel auf die Elektrode zuwandern und diese damit nicht erreichen. Gleiches gilt für Partikel, die aufgrund von Sedimentation in das E-Feld wandern und damit zusätzlich an der EPD teilnehmen. Da das Suspensionsvolumen oberhalb der Elektroden endlich ist, verringert sich die Anzahl dieser Partikel über die Abscheidedauer und es nehmen insgesamt weniger Partikel teil als

theoretisch angenommen. Damit reduziert sich die angenommene Ausgangsmasse.
Real betrachtet, verringert sich das Volumen der Elektrophoresezelle durch die zunehmende Schichtdicke an der Abscheide-Elektrode, was den Faktor k mit zunehmender Abscheidedauer erhöht. Elsenheimer [59] zeigte, dass bei der Abscheidung nach der Membran-Methode dort das elektrische Feld örtlich und zeitlich inhomogen ist. Er zeigte, dass sowohl an der Membran als auch an den Elektroden aufgrund von Polarisationseffekten Überhöhungen des E-Feldes vorliegen. Da die abgeschiedene Schicht nicht geschlossen ist, kann sie in erster Näherung mit einer Membran verglichen werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Effekte der Membran-EPD auf die konventionelle EPD übertragen werden können. Dies bedeutet, dass auf die Partikel ein höheres elektrisches Feld wirkt als das an den Elektroden anliegende, womit sich der Faktor k erhöht.
Der zeitliche (und evtl. auch örtliche) Zusammenhang der in diesem Abschnitt genannten Faktoren, hauptsächlich bezogen auf die elektrophoretische Geschwindigkeit und das elektrische Feld, sollte in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden, um die EPD besser modellieren zu können.

Um den Einfluss des elektrischen Feldes auf die abgeschiedene Masse zu untersuchen, wurden exemplarisch aus einer mit 10 Vol.-% Feststoffanteil und pH 10 stabilisierten Suspension des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 (mit 0,25 Gew.-% Dispergatoranteil Dolapix CE64) und einer des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 (mit 0,2 Gew.-% Dispergatoranteil Dolapix CE64) mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% Schichten elektrophoretisch abgeschieden und gewogen. Verwendet wurde die vertikale Elektrodenanordnung, abgeschieden wurde 20 min lang auf einer Messingfolie mit einer Abscheidefläche von 1 cm², als Gegenelektrode diente eine Edelstahlfolie. Für jede Abscheidung wurde frische Suspension verwendet.
Wie in Abb. 5-30 zu sehen ist, nimmt für das Pulver Z1-1580 die abgeschiedene Masse von 3,7 mg bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 50 V/m kontinuierlich auf 905,8 mg bei einem angelegten E-Feld von 333 V/m zu. Die abgeschiedenen Massen des Pulvers A1-1540 liegen insgesamt niedriger. Allerdings steigt auch hier die Masse beständig von 1,4 mg bei 50 V/m auf 242,3 mg bei einem angelegten elektrischen Feld von 200 V/m an. Mit weiterer Zunahme der elektrischen Feldstärke kommt es aufgrund der Gasblasenentwicklung an der Elektrode zu einem Abplatzen der Schicht und damit zu geringeren abgeschiedenen Massen als erwartet.
In Abb. 5-30 sind zusätzlich zu den gemessenen Werten die Lösung der Hamaker-Gleichung (Gl. 3-11) für beide Pulver dargestellt, unter der Annahme, dass bis auf die Zeit alle Variablen zur Berechnung der Masse als konstant angenommen werden können (Hamaker linear (ZrO_2) bzw. (Al_2O_3)).

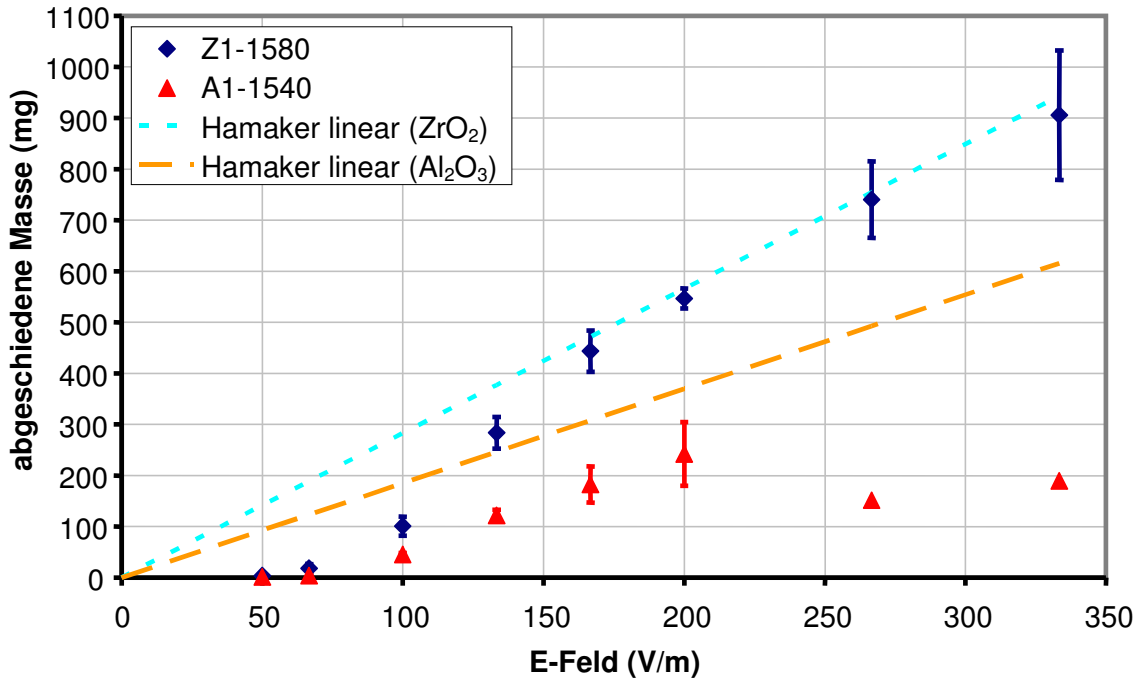


Abb. 5-30: Abgeschiedene Masse als Funktion des angelegten elektrischen Feldes für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 und das Al_2O_3-Pulver A1-1540 bei einer Abscheidedauer von 20 Minuten; EPD.

Wie in Abb. 5-30 gezeigt, kann die Abhängigkeit der abgeschiedenen Masse in gewissen Grenzen linear nach Hamaker modelliert werden. Die Werte der aus der ZrO_2-Suspension abgeschiedenen Schichten erreichen erst ab einer angelegten elektrischen Feldstärke von 167 V/m die nach Hamaker berechneten Werte. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, benötigen die Partikel eine gewisse Zeit, um auf ihre Endgeschwindigkeit zu kommen. Diese Zeit ist abhängig von der Kraft, die sie aufgrund des angelegenen E-Feldes erfahren; je geringer diese ist, desto länger brauchen die Partikel. Wie ebenfalls bereits diskutiert, wirkt auch bei der konventionellen EPD die Schwerkraft. Je kleiner das E-Feld, desto geringer die Wahrscheinlichkeit, dass gröbere Partikel an der Elektrode abgeschieden werden. So werden bei geringen Feldstärken im Vergleich zu den höheren angelegten E-Feldern nur feine Partikel abgeschieden. Damit ergibt sich eine deutlich geringere Masse als durch Hamaker berechnet, da hier angenommen, wird dass alle Partikel zur Abscheidung beitragen. Bei der angelegten elektrischen Feldstärke von 333 V/m wird mehr Masse abgeschieden, als zwischen den Elektroden vorhanden (berechnet 787 mg). Aufgrund der Abscheidung verarmt das Volumen zwischen den Elektroden an Partikeln. Aufgrund von Diffusion und Sedimentation von Partikel oberhalb der Elektroden werden zusätzlich Partikel in das Abscheidevolumen geführt, so dass insgesamt eine größere Masse an Partikeln zur Verfügung steht und damit auch abgeschieden wird.

Der analoge Effekt ist auch für das Al_2O_3-Pulver zu erkennen, wobei hier die abgeschie-

dene Masse aufgrund der geringeren Dichte der Partikel bereits zwischen 100 V/m und 200 V/m einen linearen Verlauf der Kurve parallel zu den berechneten Werten erkennen lässt. Aufgrund der Gasblasenentwicklung platzen die Schichten bei noch höheren elektrischen Feldern wieder ab, die gemessenen Werte sind der Vollständigkeit halber hier aufgeführt.

Ferrari et al. [105] beobachteten einen s-förmigen Verlauf der abgeschiedenen Masse, allerdings als Funktion der Abscheidedauer. Sie konnten diesen Verlauf durch Einbeziehen der Leitfähigkeit der Suspension vor und nach unendlich langer Abscheidung modellieren. Mit zunehmender elektrischer Feldstärke nimmt die Verarmung der Partikel zwischen den Elektroden zu. Aufgrund des Feststoffgehaltes von 10 Vol.-% wirkt sich dieser Effekt umso stärker aus, je höher das angelegte E-Feld ist. Dies führt dann zu einer Änderung der Leitfähigkeit aufgrund der Partikelverarmung. Damit könnte die Modellierung von Ferrari für die Beschreibung der abgeschiedenen Masse als Funktion der angelegten elektrischen Feldstärke verwendet werden. Die Abnahme der Masse aufgrund einer Abnahme des Systemwiderstandes und der Abnahme der Suspensionskonzentration bei konstanter angelegter Spannung wurde ebenfalls durch [223] beobachtet.

Jedoch muss festgehalten werden, dass bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 50 V/m wie oben beschrieben, nur eine geringe abgeschiedene Masse gemessen wurde. Dies bestätigt die Theorie nach Hamaker [68], wonach eine Mindeststärke des elektrischen Feldes benötigt wird, um die Partikel nicht nur zu bewegen, sondern auch an der Elektrode abzuscheiden. Diese kritische Feldstärke wird auch durch Verwey [58] bestätigt. Er erklärt dies dadurch, dass kurz vor der Abscheidung die Suspension vor der Elektrode konzentriert wird. In dieser konzentrierten Suspension ist der Widerstand viel größer als in der Suspension, die darüber abfallende ist Spannung erhöht. Erst wenn das kritische E-Feld überstiegen wird, erfolgt die Abscheidung.

Für die elektrophoretische Abscheidung nach der Membran-Methode wurde ebenfalls mit einer wie oben genannten Suspension des Pulvers Z1-1580 gearbeitet. Die Leitfähigkeit der Ausgleichsflüssigkeit wurde mittels TMAH auf den zehnfachen Wert der Leitfähigkeit der Suspension eingestellt. Abb. 5-31 zeigt die abgeschiedenen Massen als Funktion der verwendeten Feldstärken. Die abgeschiedene Masse steigt ebenfalls kontinuierlich von 334,4 mg bei einem E-Feld von 68 V/m auf 5124,0 mg bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 676 V/m an.

Da die Leitfähigkeit in der Ausgleichskammer deutlich höher ist als die in der Suspensionskammer, fällt die Spannung hauptsächlich in letztgenannter ab [224].

Eine Modellierung der abgeschiedenen Masse wurde aufgrund der geschilderten vielfältigen Einflüsse nicht durchgeführt, die abgeschiedene Masse wurde nur messtechnisch bestimmt. Somit wurde die Modellierung auf die konventionelle EPD beschränkt.

Wie in [59] ausführlich erläutert wird, ist das elektrische Feld bei der Abscheidung nach der Membran-Methode örtlich und zeitlich inhomogen. An den Elektroden und vor allem auch an der Membran liegen aufgrund von Polarisationseffekten Überhöhungen der lokalen elektrischen Feldstärke vor. Zudem wurde gemessen, dass das E-Feld relativ schnell (zeitlich und örtlich) an den Elektroden einbrechen kann und sich dann entsprechend signifikant an der Membran erhöht. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender mittlerer elektrischer Feldstärke zu und damit erhöht sich die Zeitabhängigkeit. Aufgrund dieser lokalen Erhöhung des E-Feldes an der Membran und der damit verbundenen Abscheidung der Partikel, die schneller verläuft, als Partikel nachwandern können, kommt es zu einer Stagnation der abgeschiedenen Masse. Damit scheint ab einem E-Feld von 676 V/m der Kurvenverlauf in eine Sättigung überzugehen. Bei einem E-Feld von 68 V/m scheint zu wenig abgeschieden worden zu sein, wenn eine lineare Korrelation der abgeschiedenen Masse mit dem angelegten E-Feld vorhanden ist, unter Ausklammerung der höchsten Feldstärke aus genannten Gründen. Hier kann die Ursache in der bei der konventionellen EPD bereits genannten Sedimentation bzw. der Theorie der Mindeststärke des elektrischen Feldes liegen.

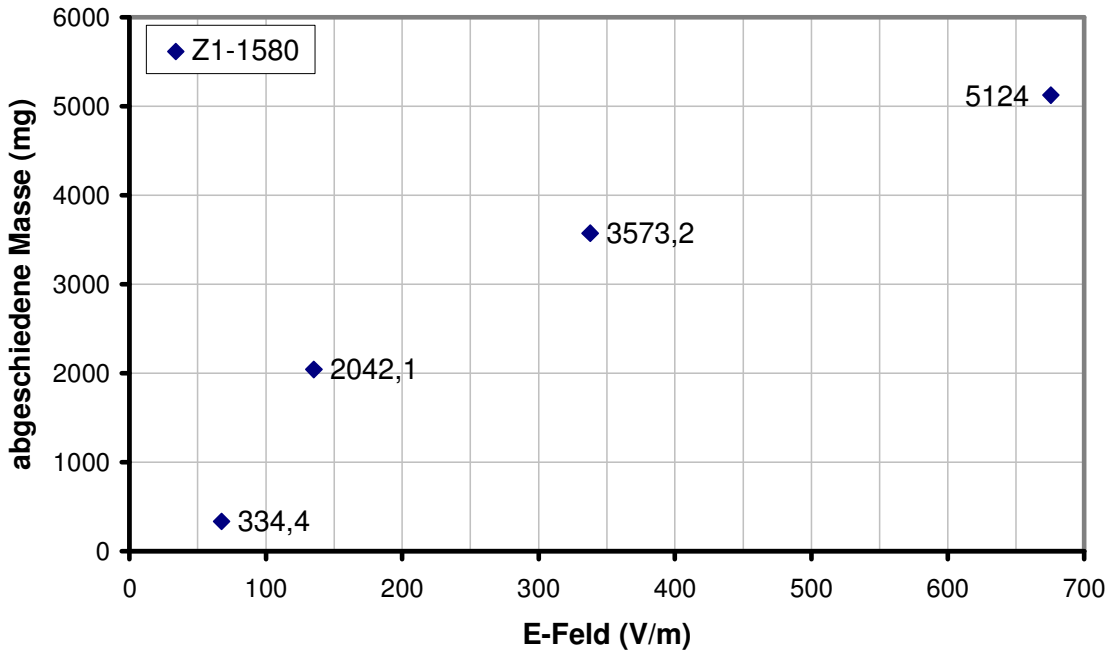


Abb. 5-31: Abgeschiedene Masse als Funktion des angelegten elektrischen Feldes für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei einer Abscheidedauer von 20 Minuten; M-EPD.

Ein Vergleich der Kurvenverläufe für das ZrO_2-Pulver in den Abb. 5-30 und Abb. 5-31 zeigt einen ähnlichen Verlauf, so dass prinzipiell innerhalb ihrer Parameter beide EPD-Methoden (konventionell und Membran) mit der Hamaker-Gleichung beschrieben werden

können. Beiden Methoden ist gemein, dass sich aus den bereits genannten Gründen bei niedrigen Feldstärken geringere abgeschiedene Massen ergeben, als erwartet wird. Höhere Feldstärken ergeben einen nahezu linearen Verlauf bis bei der Membran-Methode eine Stagnation der abgeschiedenen Masse auftritt. Die unterschiedlichen abgeschiedenen Massen bei ähnlichem E-Feld ergeben sich aus den unterschiedlichen Aufbauten und dem daraus resultierenden Abscheidevolumen zwischen den Elektroden.

5.3.3 Verarmung der keramischen Partikel in der Suspension

Wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt, können bei Ethanol als organischem Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Spannungen angelegt werden. Aufgrund der vernachlässigbaren Problematik von Elektrolyse und Joulscher Erwärmung können mit Ethanol höhere Abscheideraten erzielt werden. Um die Verarmung der keramischen Partikel in der Suspension und auf deren Eigenschaften zu untersuchen, war es notwendig, in kurzer Zeit einen hohen Pulveranteil aus der Suspension abzuscheiden, um eine zeitlich bedingte Änderung der Suspension ausschließen zu können. Für die Untersuchung wurde eine ethanolische Suspension des Pulvers A1-1540 verwendet. Weiterhin wurde untersucht, ob sich die Verarmung der Partikel auf die Gründichte der abgeschiedenen Schicht auswirkt, wie das bei anderen Verfahren wie z.B. dem Spritzguss der Fall ist. Die Suspension wurde hinsichtlich der Leitfähigkeit, der Rheologie und der Partikelgrößenverteilung sowie indirekt über die abgeschiedene Masse und die Gründichte der abgeschiedenen Schichten charakterisiert. Die Schichten wurden jeweils 45 Minuten lang mit 2 mA elektrophoretisch abgeschieden, der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Anschließend wurde die Suspension erneut charakterisiert und der Vorgang wiederholt. Der Feststoffanteil betrug 30 Vol.-%, der Dispergatoranteil 2 Gew.-% TODS.

Abgeschiedene Masse

In Abb. 5-32 ist die abgeschiedene Masse in Abhängigkeit der Anzahl der durchgeführten Abscheidungen aufgetragen. Zu erkennen ist eine deutliche Linearität der Abnahme der Masse von 11,3 g abgeschiedener Masse bei der ersten Abscheidung auf 6,1 g bei der zuletzt abgeschiedenen Probe. Auf der sekundären y-Achse ist ebenfalls in Abhängigkeit der Anzahl der durchgeführten Abscheidungen der berechnete Feststoffanteil in der Suspension aufgetragen. Dieser nimmt von 30 Vol.-% zu Beginn auf 18,8 Vol.-% am Ende der Abscheidungen ab.

Da die abgeschiedene Masse und damit auch der Feststoffanteil in der Suspension linear abnimmt, sollten nach der Gleichung von Hamaker (Gl. 3-11) die anderen Parameter konstant sein, nur die elektrophoretische Beweglichkeit sich linear verändern. Die im Folgenden gezeigten Messungen der Viskosität zeigen eine lineare Abhängigkeit vom berechne-

ten Feststoffanteil. Da die Viskosität umgekehrt proportional der elektrophoretischen Beweglichkeit ist (Gl. 3-10), so muss geschlussfolgert werden, dass im Ethanolischen die Beweglichkeit analog in wässrigen Suspensionen unabhängig von der Partikelgröße ist.

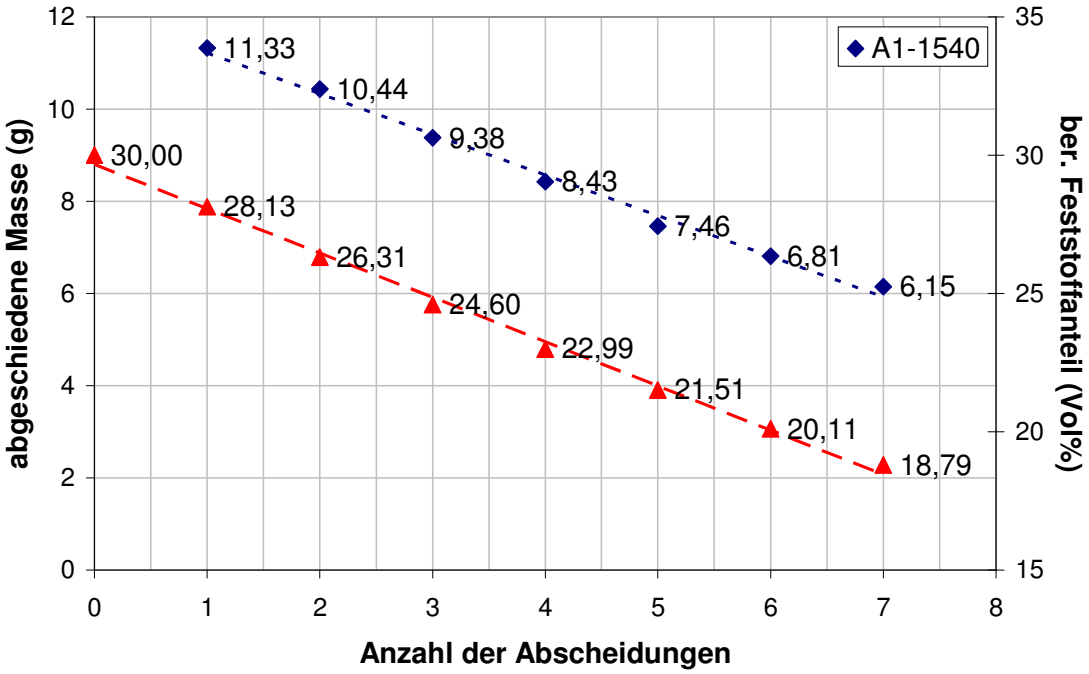


Abb. 5-32: Abnahme der abgeschiedenen Masse in Abhängigkeit der Anzahl der Abscheidungen sowie berechneter zugehöriger Feststoffanteil.

Viskosität

Die lineare Abnahme der Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s in Abhängigkeit des in Abb. 5-32 gezeigten abnehmenden Feststoffanteils ist in Abb. 5-33 dargestellt. Die Viskosität nimmt von 12,6 mPas vor der ersten Abscheidung auf 8,9 mPas nach der letzten Abscheidung ab.

Die Viskosität als Funktion des Feststoffanteils in der Suspension ist nach Einstein (Gl. 3-31) und nach Quemada (Gl. 3-33) modelliert und in der Abbildung mit aufgetragen. Da die Viskosität direkt mit dem Feststoffanteil in der Suspension gekoppelt ist, nimmt diese mit abnehmendem Pulveranteil ebenfalls ab [215]. Es zeigt sich, dass die Viskosität nicht nach Quemada modelliert werden kann, sondern der von Einstein postulierten linearen Abnahme im Falle niedriger Volumenkonzentrationen folgt. Allerdings verläuft der Verlauf steiler, als nach Einstein berechnet. Dies liegt darin begründet, dass Einstein die Partikel als ideale Kugeln modellierte. Wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt, ist dies für die in dieser Arbeit verwendeten Pulver nicht der Fall.

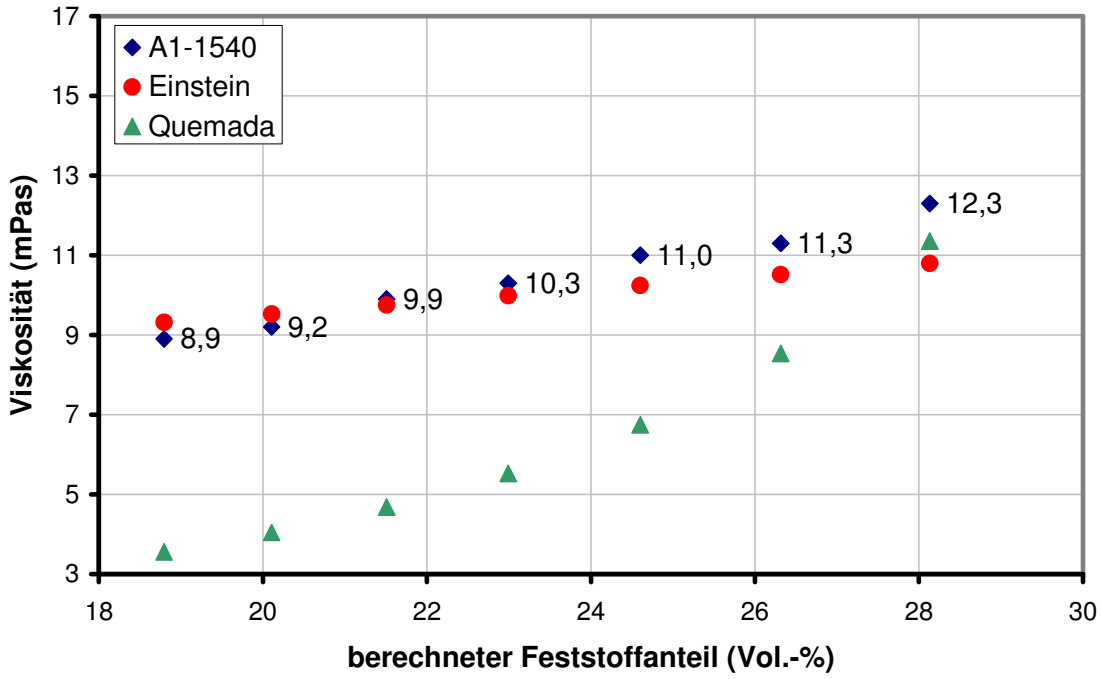


Abb. 5-33: Abhängigkeit der Viskosität vom berechneten Feststoffanteil bei einer Scherrate von 100 1/s.

Gründichte

In Abb. 5-34 ist die Gründichte der abgeschiedenen Schichten in der Reihenfolge der zeitlichen Abscheidung dargestellt.

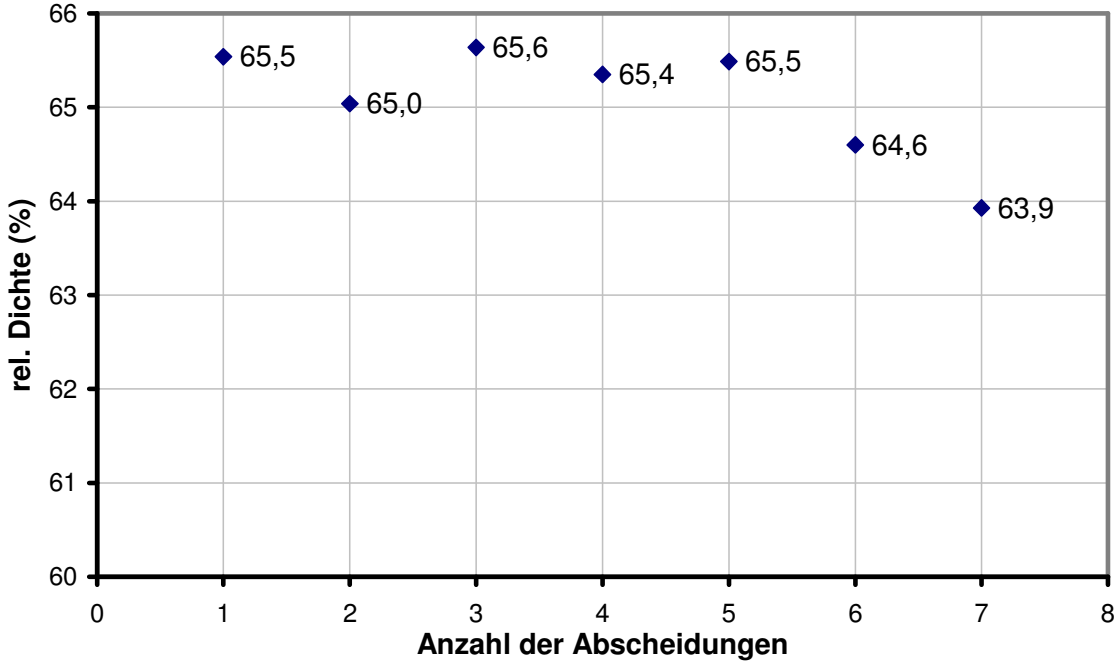


Abb. 5-34: Relative Dichte der abgeschiedenen Schichten in Abh. der Anzahl der Abscheidungen.

Bei den ersten fünf Abscheidungen variiert die Gründichte zwischen 65,0 % und 65,6 %, kann also im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden. Erst bei der sechsten Abscheidung und wie in Abb. 5-32 gezeigt, einem berechneten Feststoffanteil von 20,1 Vol.-% nimmt die Gründichte geringfügig auf 64,6 % ab. Die zuletzt abgeschiedene Schicht bei einem berechneten Feststoffanteil von 18,8 Vol.-% weist eine Gründichte von 63,9 % der theoretischen Dichte auf.
Somit kann gezeigt werden, dass die Gründichte der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper nahezu unabhängig vom Feststoffanteil in der Suspension ist. Da geringe Füllgrade bei Verfahren wie dem Spritzguss und dem Schlickerguss zu geringen Gründichten führen [225] zeigt sich hier der klare Vorteil der EPD gegenüber anderen Verfahren.

Zusammenfassung

Für die elektrophoretischen Abscheidungen der wässrigen Suspensionen direkt auf Elektroden wurde Messingfolie als Substrat und Edelstahlfolie als Gegenelektrode gewählt. Die Modellierung der Abscheiderate bei der EPD konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verarmung der Partikel in einer ethanolischen Suspension aufgrund der EPD Einfluss auf die Suspensionsparameter hat, jedoch die Gründichte der abgeschiedenen Schichten in einem weiten Bereich unabhängig vom Feststoffanteil in der Suspension ist. Dies zeigt einen signifikanten Vorteil der EPD gegenüber anderen Verfahren, wie z.B. dem Spritzguss.
Zwar wurde mit einer ethanolischen Suspension gemessen, jedoch sind die Ergebnisse zumindest hinsichtlich der Verarmung der keramischen Partikel allgemein gültig und lassen sich auf wässrige Suspensionen übertragen. Dies bedeutet für wässrige Suspensionen, dass auch hier die abgeschiedene Masse direkt proportional dem Feststoffanteil in der Suspension ist und die Gründichte in einem weiten Bereich nahezu unabhängig dem Pulveranteil in der Suspension ist.

5.4 Elektrophoretische Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung

Bei der elektrophoretischen Abscheidung mit horizontaler Elektrodenanordnung wirkt bei entsprechend gewählter Polung entgegen dem elektrischen Feld zusätzlich die Schwerkraft auf die Partikel. Kompensieren sich beide Kräfte, so bleiben die Partikel in Schwebe. Kleinere Partikel, auf die eine größere elektrophoretische Kraft wirkt, werden entgegen der Schwerkraft abgeschieden, Größere sedimentieren aus und tragen nicht zur Schichtbildung an der Elektrode bei.

Die diesbezüglichen Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt. Neben der elektrophoretischen Abscheidung im Erdschwerefeld wurden Abscheidungen in einer Zentrifuge durchgeführt, um die natürliche Schwerkraft künstlich zu erhöhen.

Für die Abscheidungen aus den wässrigen Suspensionen wurde aus den gleichen Gründen die in Kapitel 5.3.1 vorgestellte Elektrodenkombination verwendet.

5.4.1 Abscheidungen im Erdschwerefeld

Mittels S-EPD wurden aus einer ethanolischen Suspension des Pulvers A1-1540 Schichten hergestellt, der Feststoffanteil betrug 10 Vol.-%, der Dispergatoranteil 2 Gew.-% TODS. Als Elektroden wurden platinierte Silizium-Waferstücke mit einer Fläche von 4 cm² verwendet. Durch die größere Fläche wurde sichergestellt, dass für die Untersuchungen im Zentrum der Elektrode genügend Fläche zur Verfügung steht und die Erhöhung der Schicht durch das inhomogene E-Feld an den Kanten die Ergebnisse nicht beeinflusst. Für jede Abscheidung wurde eine frische Suspension hergestellt und für eine Dauer von 23 Stunden vorsedimentiert, um gezielt nur feine Partikel für die Abscheidung zur Verfügung zu haben. Damit soll ausgeschlossen werden, dass vereinzelte grobe Partikel die Messung stören.
In Abb. 5-35 sind die mit dem FRT Microglider gemessenen Topographien für bei 500 V/m (links) und 2500 V/m (rechts) abgeschiedene Schichten dargestellt.
Anhand der beiden Abbildungen lässt sich die von [24] beschriebene Schichtbildung bei der EPD ebenfalls zeigen: Duskhin untersuchte die Schichtbildung bei der EPD in einer hochverdünnten Suspension unter Verwendung einer transparenten Elektrode mittels eines Mikroskopes. Er beschrieb eine Keimbildung auf der Elektrode. Aus diesen bildeten sich mit vermehrter Partikelanlagerung Inseln, die sich nach weiterer Partikelanlagerung über Brücken zu einem Netzwerk verbanden. Anschließend erfolgte die Auffüllung der Lücken durch weitere Partikel und die Bildung einer geschlossenen Schicht. Im linken Bild der Abb. 5-35 ist bereits das Stadium der Inseln mit beginnender Netzwerkbildung erreicht. Die hellsten Stellen markieren die höchsten Punkte, die dunklen das Substrat. Rechts im Bild ist die Netzwerkbildung bereits abgeschlossen und eine nahezu homogene Schicht abgeschieden worden.
Die mit dem FRT Microglider aufgenommenen Rauheitswerte zeigen ebenfalls diese Netzwerkbildung. Die mit 500 V/m abgeschiedene Schicht weist entlang der eingezeichneten Messlinien eine mittlere Rauheit von 395 nm auf, die mit 2500 V/m abgeschiedene Schicht eine mittlere Rauheit von 368 nm, also eine Glättung und damit „Einebnung“ der Inseln.

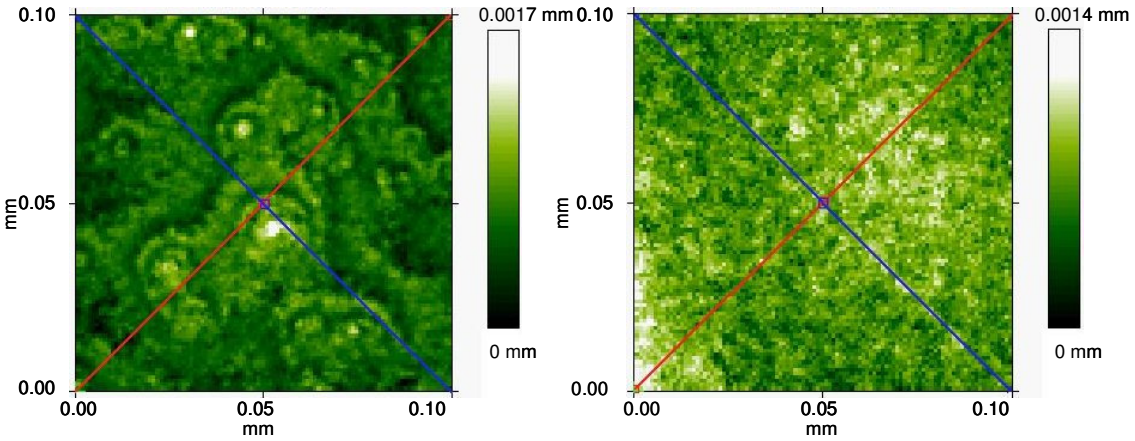


Abb. 5-35: Topographien der bei 500 V/m (links) und 2500 V/m (rechts) abgeschiedenen Schichten.

Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, kann mit der S-EPD eine Partikelfraktionierung erreicht werden. Diese These wird anhand der durchgeführten Versuche untersucht, die im Folgenden beschrieben werden. Die S-EPD wird theoretisch modelliert, die hierfür benötigten Berechnungen sind in diesem Kapitel dargestellt.
Da das Zeta-Potential nur in wässrigen Suspensionen gemessen werden kann, wurden die Versuche zur besseren Vergleichbarkeit der Berechnung mit den Messwerten mit wässrigen Suspensionen durchgeführt.

Berechnung der elektrischen Felder in Abhängigkeit vom Durchmesser für ein streng monomodales System

Durch Umformung von Gleichung 3-23 lässt sich das zur Schwebe der Partikel benötigte elektrische Feld bei vorgegebenem kritischen Radius berechnen. Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$E = r^{2}_{crit} \cdot \frac{2 \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_F)}{9 \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta \cdot f(\kappa, r)} \qquad \text{(Gl. 5-4)}$$

Da die Partikelgrößenmessungen immer als Funktion des Partikeldurchmessers angegeben sind, wird im Folgenden bei den Berechnungen und Überlegungen immer der Durchmesser verwendet.

In Abb. 5-36 sind die zu den jeweiligen kritischen Durchmessern zugehörigen elektrischen Feldstärken aufgetragen. Hervorgehoben sind die für die gemessenen d_{50}-Werte der verwendeten Al_2O_3- und ZrO_2-Pulver berechneten Feldstärken.

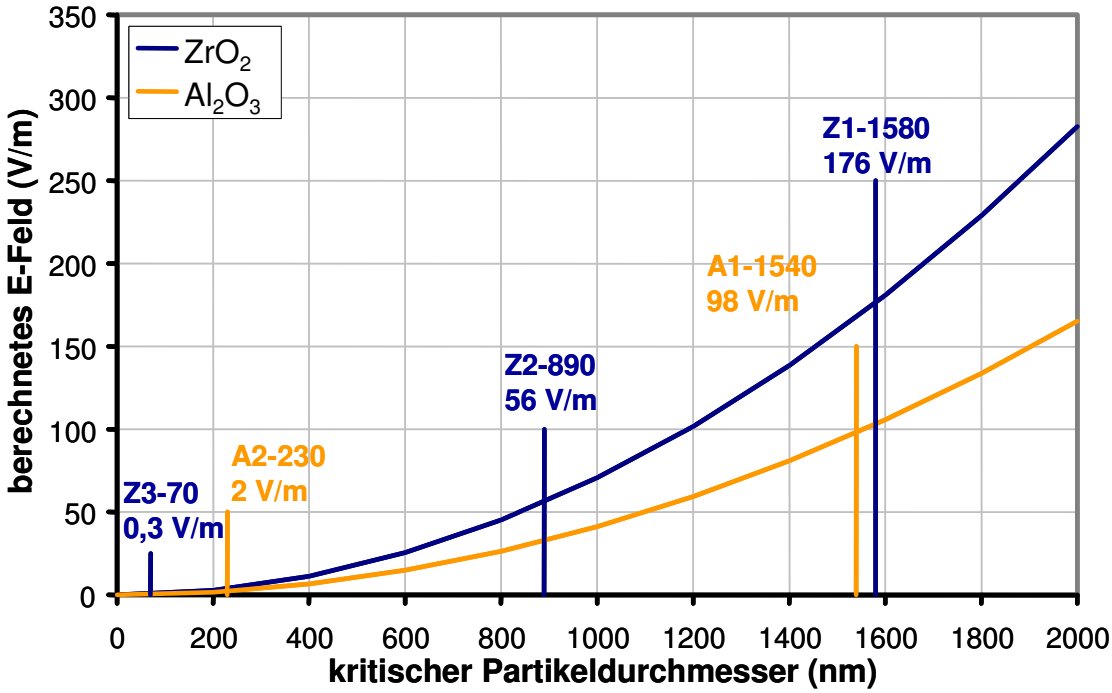


Abb. 5-36: Berechnete E-Felder bei der S-EPD in Abhängigkeit vom kritischen Durchmeser für die verwendeten Al_2O_3 und ZrO_2-Pulver.

Aufgrund der signifikant unterschiedlichen benötigen E-Felder lassen sich durch die Kombination sowohl der Al_2O_3- als auch der ZrO_2-Pulver untereinander Partikel- und Porengrößengradienten über die Schichtdicke erzeugen. Durch optimale Zusammenstellung der Al_2O_3- und der ZrO_2-Pulver sind funktionell gradierte Mischkeramikschichten mit den in dieser Arbeit verwendeten Pulvern aufgrund der deutlich differierenden benötigten E-Felder herstellbar.

Messwerte zu den Abscheidungen im Erdschwerefeld

Die im Erdschwerefeld sedimentationsüberlagerte elektrophoretisch abgeschiedene Masse ist als Funktion der angelegten elektrischen Feldstärke exemplarisch für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 in der folgenden Abb. 5-37 dargestellt. Verwendet wurde eine Suspension mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% und einem Dispergatoranteil von 0,25 Gew.-%, der pH-Wert wurde auf pH 10 eingestellt. Abgeschieden wurde auf einer Messingfolie mit der Abscheidefläche 1 cm², als Gegenelektrode wurde eine Edelstahlfolie verwendet. Die Abscheidedauer betrug jeweils 20 Minuten. Zusätzlich ist die aus der identischen Suspension abgeschiedene Masse mit vertikaler Elektrodenanordnung dargestellt. Die Versuche wurden mehrmals durchgeführt, um Messfehler zu minimieren. Die Messpunkte sind mit der jeweiligen Standardabweichung aus der Versuchsreihe versehen.

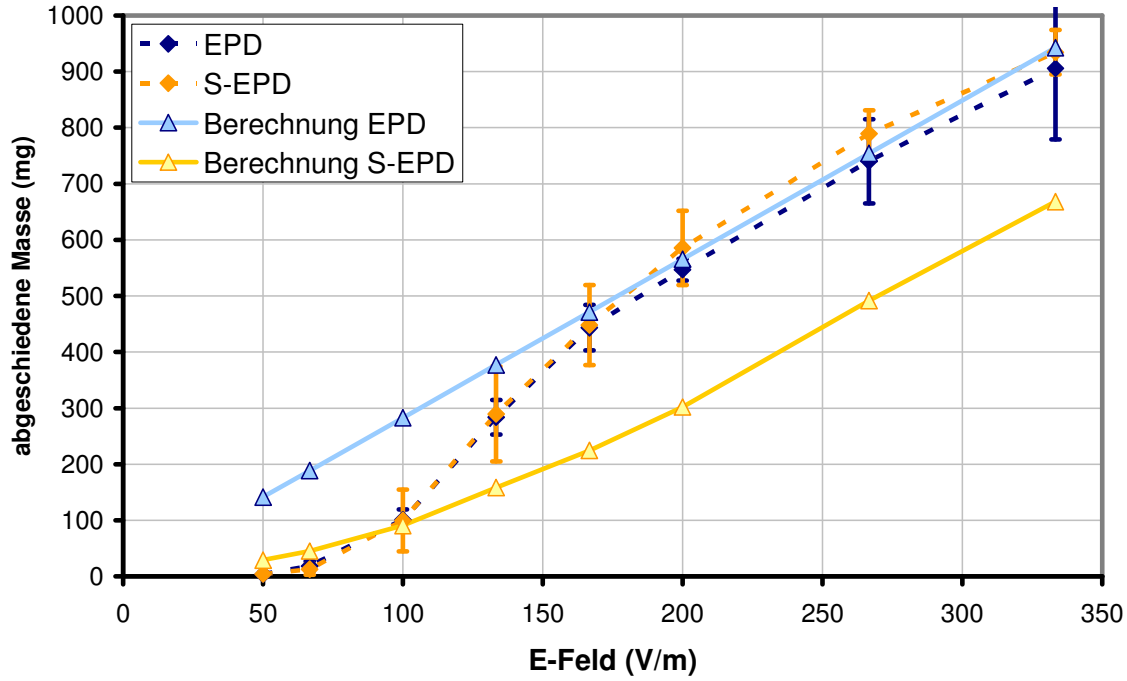


Abb. 5-37: Abgeschiedene Masse als Funktion des angelegten E-Feldes für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei einer Abscheidedauer von 20 min.

Wie in Abb. 5-30 wird auch hier die abgeschiedene Masse als Funktion der angelegten elektrischen Feldstärke nach der linearen Lösung der Hamaker-Gleichung (Gl. 3-11) modelliert. Bei der S-EPD wird der in Gl. 5-4 gezeigte Zusammenhang zur Modellierung verwendet. Mit dem aus dem bekannten E-Feld berechneten kritischen Durchmesser kann aus der Partikelgrößenverteilung in Abb. 5-8 der Volumenanteil abgelesen werden, der bei dem gegebenen E-Feld an der Abscheidung mit teilnimmt. Damit ändert sich entsprechend der Faktor a aus Gl. 3-11. Die berechnete S-EPD-Kurve nähert sich für sehr hohe E-Felder der berechneten EPD-Kurve an. Dies ist aufgrund der gemessenen Punkte und der damit zusammenhängenden übersichtlichen Darstellung nicht im Diagramm aufgeführt. Bei einem E-Feld von 8200 V/m würden sich beide Kurven treffen, da hier alle Partikelgrößen abgeschieden werden.
Bei der EPD mit vertikaler Elektrodenanordnung (EPD) nimmt die abgeschiedene Masse von 3,7 mg bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 50 V/m auf 905,8 mg bei einem E-Feld von 333 V/m zu. Im Falle der EPD mit horizontaler Elektrodenanordnung (S-EPD) nimmt bei den identischen Feldstärken die abgeschiedene Masse von 4,0 mg auf 934,6 mg zu.

Beide Elektrodenanordnungen zeigen den gleichen Verlauf der abgeschiedenen Masse. Bis zu einer elektrischen Feldstärke von 100 V/m verläuft die abgeschiedene Masse analog zu der Modellierung der S-EPD unter Beachtung der in Kapitel 5.3.2 bereits diskutier-

ten minimalen benötigten Feldstärke, um Partikel abzuscheiden. Ab 200 V/m können die abgeschiedenen Massen mit der Modellierung der EPD beschrieben werden, dazwischen existiert ein Übergangsbereich.

Wie bereits bei der Modellierung der abgeschiedenen Masse als Funktion der Abscheidedauer dargestellt wurde (Abb. 5-29), wirkt auch bei der EPD mit vertikaler Elektrodenanordnung bei geringen Füllgraden die Schwerkraft so auf die Partikel, dass diese bei ausreichender Größe aussedimentieren und nicht an der Abscheidung mit teilnehmen. Ist die angelegte Feldstärke groß genug (hier ab 167 V/m), so überwiegt die elektrophoretische Kraft und die Partikel werden komplett abgeschieden. Im Fall der S-EPD scheint dies ebenfalls zu gelten. Da in Kapitel 5.2.1 gezeigt werden konnte, dass bei den in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen freie Sedimentation vorliegt, kann ausgeschlossen werden, dass der hier gezeigte Effekt auf mangelnde Sedimentationsmöglichkeit der Partikel zurückzuführen ist. Chang konnte anhand wässriger Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen zeigen, dass zur Fraktionierung hochdispergierte Suspensionen mit einem Feststoffanteil kleiner 30 Vol.-% benötigt wurden [226].

Da bei der S-EPD jedoch eine Bewegung in Richtung des elektrischen Feldes und gegensätzlich in Richtung der Schwerkraft erfolgt, kann es aufgrund von Turbulenzen und der repulsiven Kräfte aufgrund der Stabilisierung zu einem mitreißen der gröberen Partikel kommen, die eigentlich nicht mit abgeschieden werden sollten. Anhand von Abscheidungen aus Suspensionen mit einem reduzierten Feststoffgehalt bis zu 2 Vol.-% konnte ebenfalls an zwei verschiedenen Feldstärken gezeigt werden, dass bei der EPD und der S-EPD die gleiche Masse bei identischen Versuchsbedingungen abgeschieden wurde. Eine weitere Reduzierung des Feststoffanteils wurde nicht durchgeführt, da der Messfehler bei der Bestimmung der Masse zunahm. Zudem wurde an den für die in Abb. 5-37 dargestellte Versuchsreihe hergestellten Proben weitere Untersuchungen durchgeführt, die eine minimale Schichtdicke benötigten.

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 anhand der Abb. 5-8 und Abb. 5-9 erläutert, zeigen die Partikelgrößenverteilungen der Pulver starke Unterschiede, je nachdem ob die Anzahl- oder die Volumenverteilung betrachtet wird. Beide sollten bei der Betrachtung aller Ergebnisse berücksichtigt werden. Gerade bei bimodalen und auch mehrmodalen Systemen entspricht die gemessene nicht der realen Verteilung, wie anhand von Latexkügelchen nachgewiesen werden konnte [192]. So werden feine Partikel durch grobe verdeckt und nicht gemessen. Sind also deutlich mehr feine Partikel als grobe in der Suspension vorhanden, so lässt sich der Unterschied in der abgeschiedenen Masse bei der S-EPD schwerer bestimmen, da nur sehr wenige grobe Partikel entsprechend zur Masse beitragen. Zudem ist die Partikelgrößenverteilung auch noch von der Messmethode zur Bestimmung derselben abhängig [207], besonders wenn die Partikel nicht ideal kugelförmig sind [206].

Erschwert wird die sedimentationsüberlagerte EPD dadurch, dass aufgrund der Brownschen Molekularbewegung und vor allem der elektrostatischen Abstoßung zwischen den geladenen Partikeln diese in einem reinen Schwere- oder Zentrifugalfeld frei schweben. Biesheuvel konnte zeigen, dass die auf die Partikel wirkende resultierende Kraft im Gleichgewicht Null beträgt [227]. Dieses Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion stellt sich jeweils für bestimmte Partikelgrößen und abhängig von der Höhe im Schwerefeld separat ein.

Aus Abb. 5-37 ist ersichtlich, dass sowohl bei der EPD als auch bei der S-EPD ein gleicher Kurvenverlauf der abgeschiedenen Masse als Funktion des angelegten E-Feldes gegeben ist. Bis zu einer bestimmten Feldstärke dominiert die Schwerkraft, so dass nicht alle Partikel an der Abscheidung teilnehmen. Oberhalb dieser Feldstärke dominiert die elektrische Feldstärke unabhängig von der Anordnung der Elektroden, so dass alle Partikel an der Abscheidung teilnehmen. Damit konnte gezeigt werden, dass entgegen der bis dato in der Literatur vorherrschenden Meinung die Schwerkraft bereits bei der konventionellen EPD einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat. Erst bei genügend hohen Feldstärken dominiert das elektrische Feld und die Schwerkraft verliert an Einfluss.

Berechnungen zur Charakterisierung der EPD mit überlagerter Sedimentation im Erdschwerefeld

Wie in den Kapiteln 3.4 und 3.5 gezeigt, kann die Sedimentationsgeschwindigkeit v_S der Partikel mit Gleichung 3-19 berechnet werden, die elektrophoretische Geschwindigkeit v_{EPD} mit Gleichung 3-10. Durch Addition der gerichteten Geschwindigkeiten kann für jede Partikelgröße die Geschwindigkeit berechnet und wie in Abb. 5-38 gezeigt, dargestellt werden. Als Elektrodenabstand wurde für die Berechung 55 mm gewählt.
Ist die Gesamtgeschwindigkeit positiv, so werden die Partikel entgegen der Schwerkraft nach oben abgeschieden, ist sie negativ, so sedimentieren die Partikel nach unten aus. Der Nulldurchgang jeder Kurve markiert den kritischen Durchmesser bei der entsprechend angelegten Spannung. Mit zunehmender Spannung verschiebt sich der Nulldurchgang nach rechts, d.h. der kritische Durchmesser nimmt zu. Der Kurvenverlauf der reinen Sedimentation zeigt die betragsmäßig größten Sedimentationsgeschwindigkeiten, da die Partikel hier nicht durch das elektrische Feld gebremst werden.

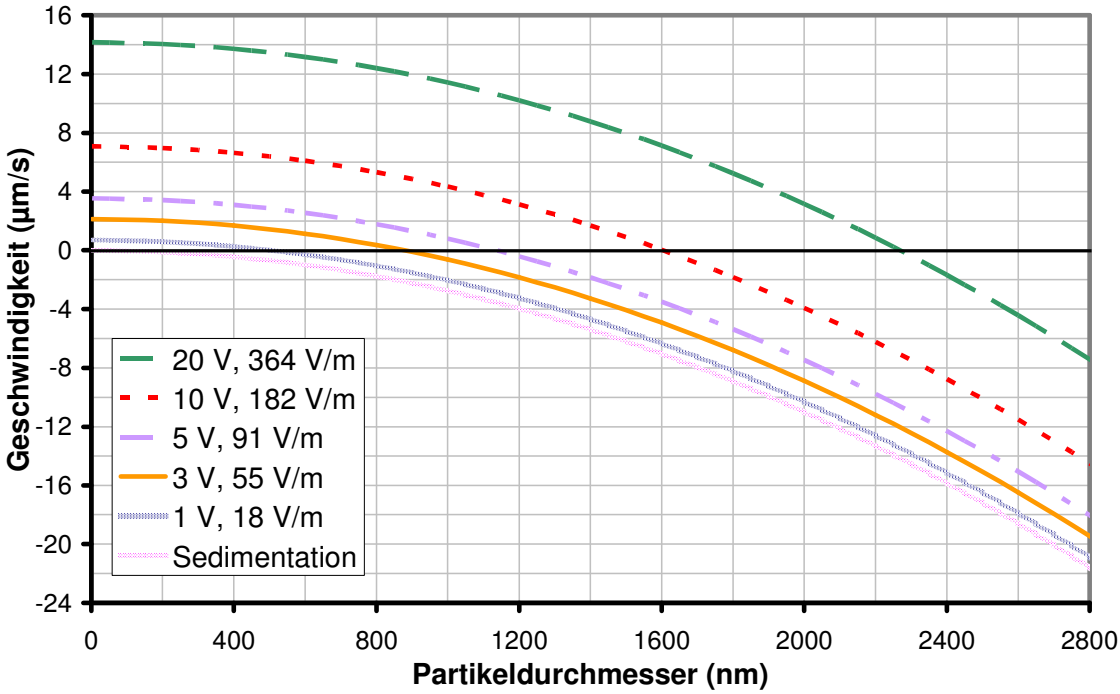


Abb. 5-38: Berechnete Partikelgeschwindigkeit für ZrO_2 bei reiner Sedimentation und Überlagerung von Sedimentation und elektrophoretischer Abscheidung für verschiedene Spannungen.

Um die S-EPD In-situ beobachten zu können, wurde die in Abb. 4-9 gezeigt Messzelle des Granulometers mit einer Höhe von 55 mm verwendet. Aufgrund der Laser-Anordnung wird die Partikelgrößenverteilung in der Mitte der Zelle gemessen. Damit ein Partikel nicht mehr detektiert wird, muss er den Messbereich der Zelle passiert haben. Um die Zeit zu berechnen, bis der Partikel den Messbereich aufgrund Sedimentation oder EPD definitiv verlassen hat, wurde eine Strecke von 30 mm für die Modellierung verwendet. Die berechnete Sedimentationsgeschwindigkeit von ZrO_2-Partikeln ist in Abb. 5-39 dargestellt. Für ausgewählte Partikelgrößen ist die Zeit in das Diagramm eingetragen, die sie zum Zurücklegen der Strecke von 30 mm brauchen.

Die Partikel mit einem Durchmesser von 2,8 µm benötigen zum Zurücklegen der gegebenen Strecke 0,4 Stunden und sind somit nach kurzer Zeit nicht mehr zu detektieren. Je kleiner die Partikel, desto langsamer ist ihre Sedimentationsgeschwindigkeit, die quadratisch mit dem Durchmesser abnimmt. So benötigen Partikel mit einem Durchmesser von 400 nm bereits 18,9 Stunden, um nicht mehr detektiert zu werden.

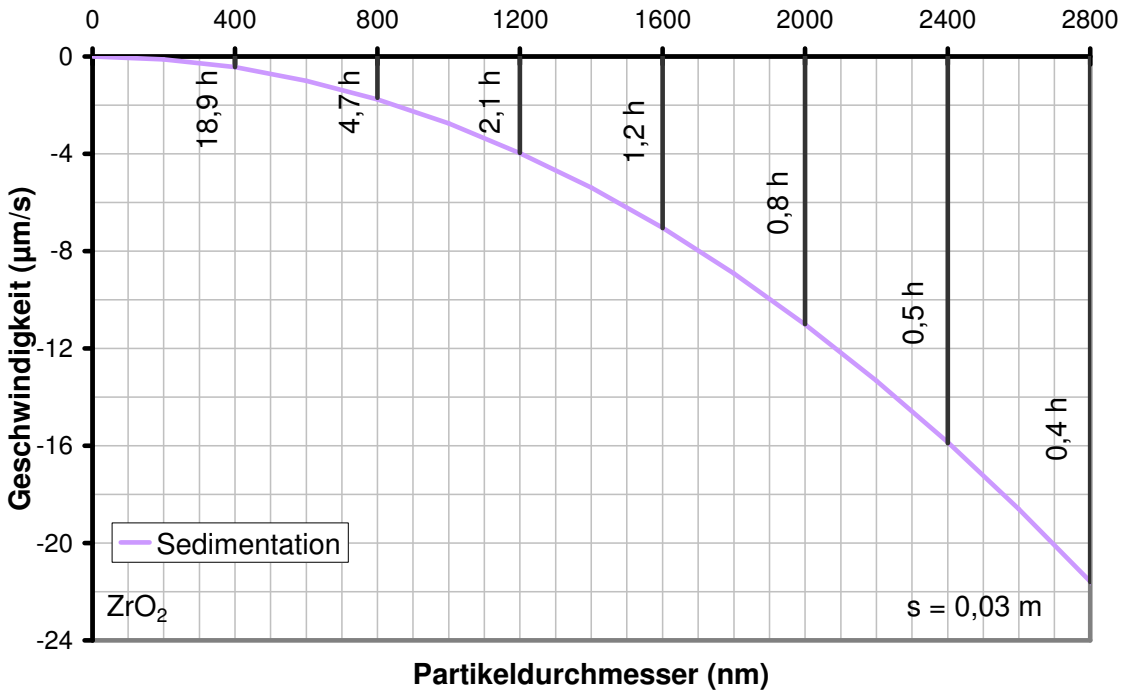


Abb. 5-39: Berechnete Sedimentationsgeschwindigkeit der ZrO_2-Partikel und Sedimentationsdauer bis ausgewählte Partikelgrößen eine Strecke von 30 mm zurückgelegt haben.

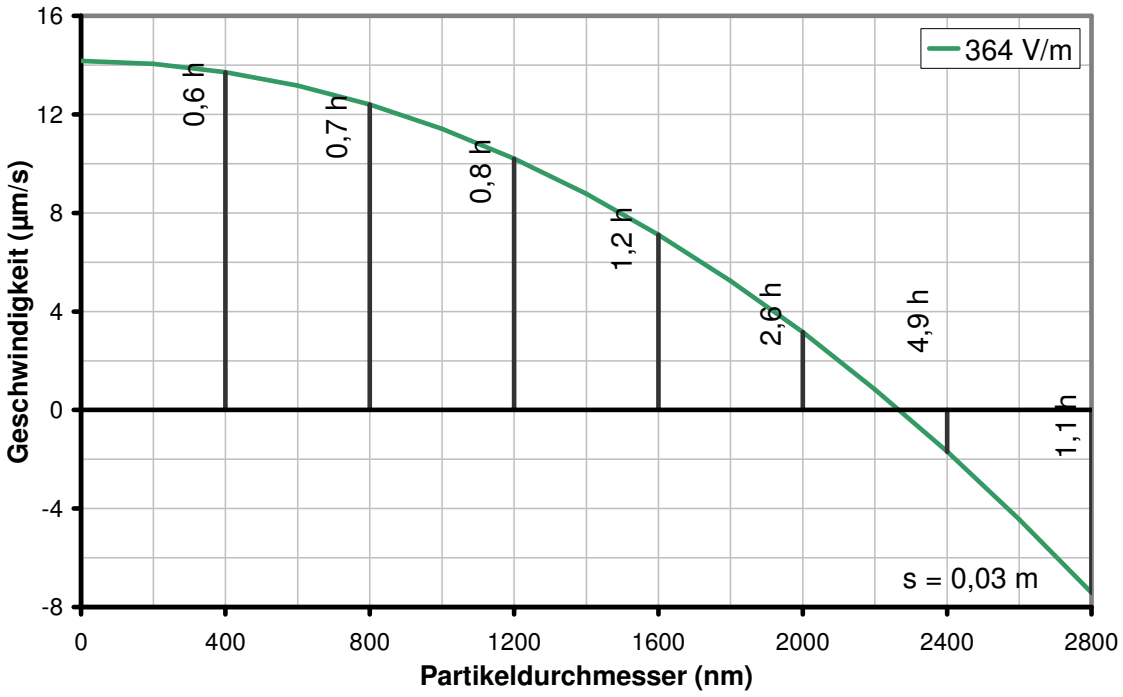


Abb. 5-40: Berechnete Geschwindigkeit der ZrO_2-Partikel und Dauer bis ausgewählte Partikelgrößen eine Strecke von 30 mm bei einem angelegten E-Feld von 364 V/m zurückgelegt haben.

Durch Überlagerung von Sedimentation und EPD ergeben sich für die einzelnen Partikel in Abhängigkeit ihres Durchmessers spezifische Gesamtgeschwindigkeiten als Funktion

der angelegten elektrischen Feldstärke. Für eine angelegte Spannung von 20 V und damit einem elektrischen Feld von 364 V/m ist die Geschwindigkeit als Funktion der Partikelgröße in Abb. 5-40 aufgetragen. Der berechnete kritische Durchmesser beträgt 2164 nm.

Die in Abb. 5-39 und Abb. 5-40 dargestellten Ergebnisse wurden verwendet, um die Messdauern für die im Folgenden beschriebenen Versuche zur In-situ-Charakterisierung der S-EPD festzulegen.

In-situ-Charakterisierung der reinen Sedimentation

Zur in-situ-Charakterisierung der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung wurde in die Messzelle des Granulometers CILAS 930 (Quantachrome) eine hochverdünnte Suspension gegeben. Im Falle der hier vorgestellten Ergebnisse für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 mit 0,25 Gew.-% Dolapix CE64 und pH 10 betrug die Konzentration 2,6 ppm.

Für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 ist die Änderung der kumulativen Partikelgrößenverteilung in Volumenprozent bei reiner Sedimentation in Abb. 5-41 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung verschiebt sich mit zunehmender Sedimentationsdauer hin zu feineren Verteilungen. Allerdings sedimentieren die Partikel langsamer und brauchen damit länger, als die in Abb. 5-39 gezeigte berechnete Dauer.
In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass mit Abnahme der Messkonzentration die Partikelgrößenverteilung sich zu gröberen Werten hin verschob, obwohl die Ausgangsverteilung identisch war. Zudem hängt bei der Partikelgrößenmessung die Verteilung von der Messmethode ab, so dass die Partikel in der Suspension feiner sein können, als gemessen [206]. Da die feinen Partikel langsamer sedimentieren als die eigentlich erwarteten Groben, ergibt sich eine Differenz zwischen berechneter und gemessener Zeit, bis die Partikel aus dem Messbereich des Gerätes sedimentiert sind. Zudem wirkt die Brownsche Molekularkraft umso stärker auf die Partikel, je feiner sie sind. Sind die Partikel sehr fein, so sedimentieren sie gar nicht mehr und bewegen sich auch nicht zielgerichtet. Dadurch ist die gemessene Sedimentationsdauer wiederum langsamer als die berechnete.
Weiterhin können die in Kapitel 5.4.1 erwähnten entropischen Kräfte und die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln die freie Sedimentation nach Stokes stören. Da die Messzelle räumlich begrenzt ist, erhöht sich die Partikeldichte mit zunehmender Sedimentationsdauer. Je näher die Partikel dem Boden kommen, desto höher ist diese Dichte. Dadurch erhöhen sich die entropischen Kräfte und die Abstoßung zwischen den Partikeln nimmt zu. Dies verringert die Geschwindigkeit der Partikel, so dass die gemessene Sedimentationsgeschwindigkeit kleiner ist als die berechnete.

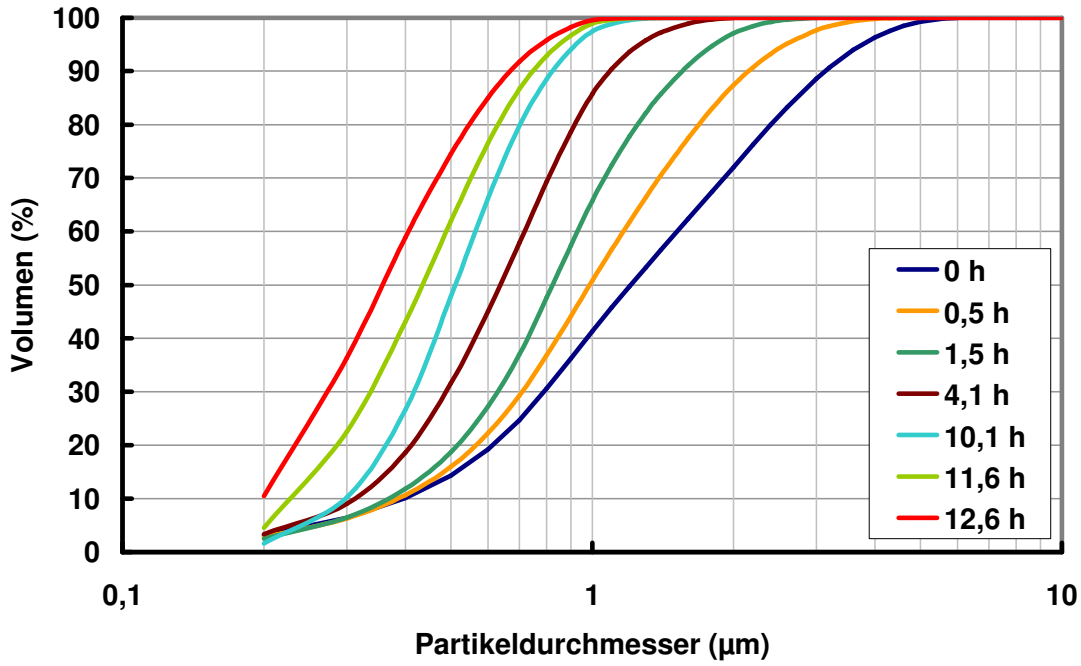


Abb. 5-41: Änderung der Partikelgrößenverteilung bei reiner Sedimentation für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei 0,25 Gew.-% Dolapix CE64 und pH 10.

In-situ-Charakterisierung der S-EPD

An die Messzelle des Granulometers wurden Elektroden, wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben, angebracht. In verschiedenen Versuchen wurde die angelegte Spannung und damit das E-Feld variiert und die Partikelgrößenverteilung in verschiedenen Zeitabständen bestimmt. Die Ergebnisse für eine angelegte Spannung von 20 V bzw. damit eines elektrischen Feldes von 364 V/m sind in Abb. 5-42 gezeigt. Bei dieser Spannung beträgt der berechnete kritische Durchmesser 2164 nm.

Zu erwarten ist, dass die kumulative Partikelgrößenverteilung in Volumenprozent sich gleichmäßig verschmälert und eng verteilt um einen Durchmesser von 2,164 µm konzentriert. Bis zu einer Dauer von 1,5 Stunden verschiebt sich die Verteilung hin zu feineren Werten. Bei 1,8 Stunden sind wieder gröbere Partikel in der Verteilung zu sehen.

Jedoch zeigt die Partikelgrößenverteilung nicht die berechnete schnelle Einschnürung. Die Partikel scheinen sich langsamer zu bewegen, als postuliert. Die Gründe hierfür sind die gleichen, wie gerade bei der Sedimentation aufgeführt. Jedoch ist im Vergleich zwischen Abb. 5-41 und Abb. 5-42 zu sehen, dass bei der S-EPD die Partikelgrößenverteilung nach gleicher Zeit gröber ist, als bei der reinen Sedimentation. Dies kann als Bestätigung dafür angesehen werden, dass durch die S-EPD Partikel in Schwebe bleiben bzw. abgeschieden werden und dadurch länger im Messfokus bleiben bzw. wieder gemessen werden.

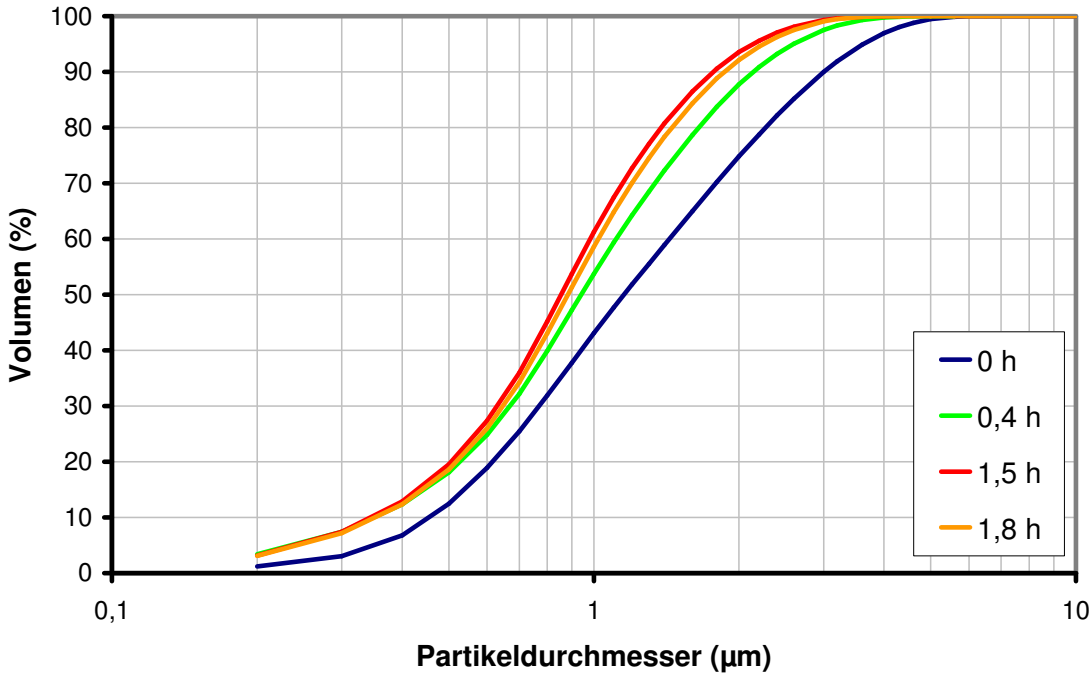


Abb. 5-42: Änderung der Partikelgrößenverteilung bei S-EPD für das ZrO_2-Pulver Z1-1580 bei 0,25 Gew.-% Dolapix CE64 und pH 10 für ein angelegtes E-Feld von 364 V/m.

5.4.2 Abscheidungen im Zentrifugalfeld

Aufgrund der natürlichen Schwerkraft und der durch Messtechnik und Aufbaubedingt limitierten elektrischen Feldstärken ist auch der kritische Partikeldurchmesser bei der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung beschränkt. Um bei einem gegebenen System den kritischen Radius bzw. den Durchmesser kleiner wählen zu können, muss demzufolge die Beschleunigung erhöht werden. Um diese zu steigern wird eine Zentrifuge verwendet.

Für die Versuche wurde der in den Abb. 4-11 und Abb. 4-12 dargestellte Aufbau verwendet. Der Radius der Zentrifuge beträgt 10,7 cm gemessen von der Drehachse der Zentrifuge bis zum Mittelpunkt der Elektrophoresezelle. Damit liegen die Elektroden in einem Abstand von 9,7 cm bzw. 11,7 cm von der Drehachse der Zentrifuge entfernt. Soweit nicht anders angegeben, wurde mit dem Radius der Zentrifuge gerechnet, um die Berechnungen anschaulich zu halten.

Für Umdrehungen der Zentrifuge von 300 U/min und 400 U/min ist das berechnete elektrische Feld in Abhängigkeit vom kritischen Partikeldurchmesser in Abb. 5-43 dargestellt. Grundlage für die Berechnung bildet Gl. 3-23. Die in der Zentrifuge wirkende Beschleunigung wurde mit Gl. 3-21 berechnet.

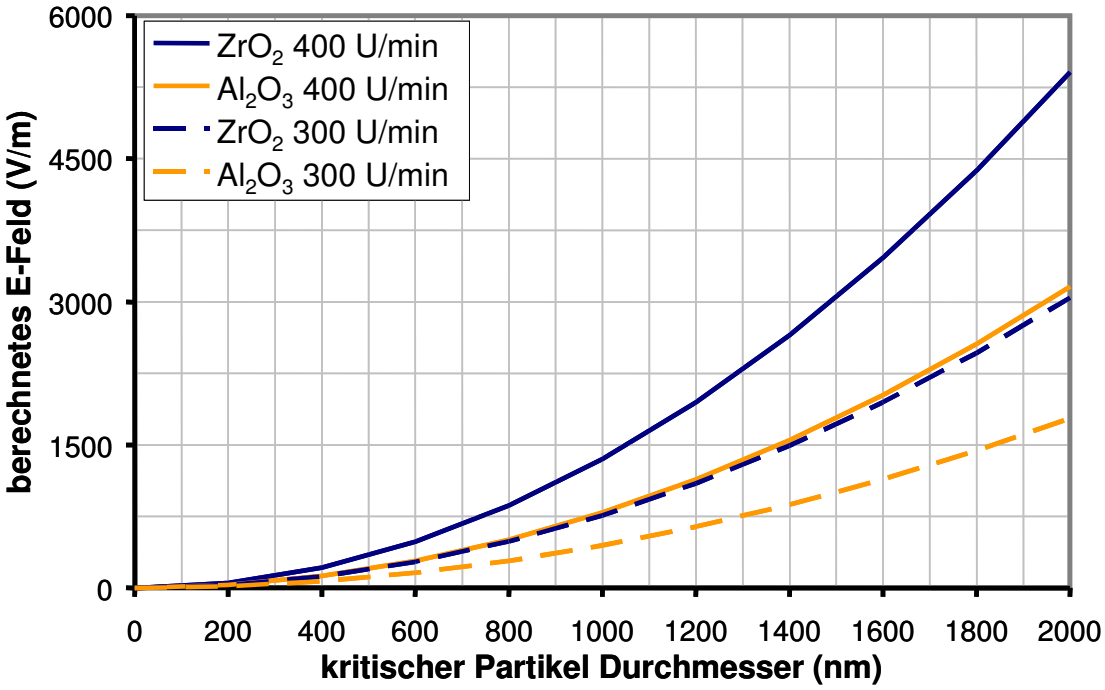


Abb. 5-43: Berechnetes elektrisches Feld bei der zentrifugalunterstützten S-EPD in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei 300 U/min und 400 U/min für Al_2O_3 und ZrO_2-Pulver.

Für ausgewählte elektrische Felder sind in der folgenden Tabelle die zugehörigen kritischen Durchmesser exemplarisch für ZrO_2 bei 300 U/min und 400 U/min dargestellt:

Tab. 5-6: Ausgewählte E-Felder und zugehörige kritische Durchmesser für ZrO_2.

Elektrisches Feld (V/m)	d_{crit} (nm) bei 300 U/min	d_{crit} (nm) bei 400 U/min
50	257	192
100	362	272
200	513	385
300	628	471
400	725	544
500	811	608

Die gerätetechnisch bedingte minimale Drehzahl der Zentrifuge beträgt 300 U/min.
Bei dem hier verwendeten Aufbau liegt bei einem E-Feld von 100 V/m eine Spannung von 2 V an. Bei größeren E-Feldern platzen aufgrund der Elektrolyse und der damit verbundenen Gasblasenentwicklung an der Abscheideelektrode bereits abgeschiedene Schichten wieder ab. Aufgrund dessen kann nur das ZrO_2-Pulver Z3-70 verwendet werden, um bei den ZrO_2-Pulvern mindestens den d_{50} in der Mitte der Elektrophoresezelle in Schwebe zu

halten. Höhere Umdrehungen als 400 U/min limitieren den einsetzbaren Partikelgrößenbereich weiter und schränken die Pulverauswahl zusätzlich ein. Bei den Al_2O_3-Pulvern können zwar aufgrund der geringeren Dichte bei gleichem E-Feld gröbere Partikel abgeschieden werden, jedoch kann aus genannten Gründen auch hier nur das feine Pulver A2-230 verwendet werden. Bei einem E-Feld von 100 V/m beträgt hier bei 300 U/min der kritische Durchmesser 475 nm, bei 400 U/min 356 nm.

Der Aufbau der zentrifugalunterstützten elektrophoretischen Abscheidung (C-EPD) konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Die elektrophoretische Abscheidung der Schichten erfolgte bei E-Feldern zwischen 50 V/m und 500 V/m bzw. 1 V und 10 V Spannung, die Abscheidedauer wurde konstant bei 20 Minuten belassen. Abgeschieden wurde entgegen der Zentrifugalkraft auf die dem Drehzentrum der Zentrifuge näheren Elektrode.
In der folgenden Abb. 5-44 ist exemplarisch für das ZrO_2-Pulver Z3-70 die abgeschiedene Masse als Funktion des angelegten E-Feldes dargestellt. Für die Versuche wurden mit 0,3 Gew.-% Dispergator Dolapix CE 64 und bei pH 10 stabilisierte Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% verwendet. Für jede Abscheidung wurden frische Suspensionen verwendet. Die Abscheidungen erfolgten auf Messing-Substraten, als Gegenelektrode wurde eine Stahlfolie verwendet.
Die abgeschiedene Masse steigt bei 300 U/min der Zentrifuge bei angelegten 50 V/m von 11,8 mg auf 634,6 mg bei einem E-Feld von 500 V/m kontinuierlich an.

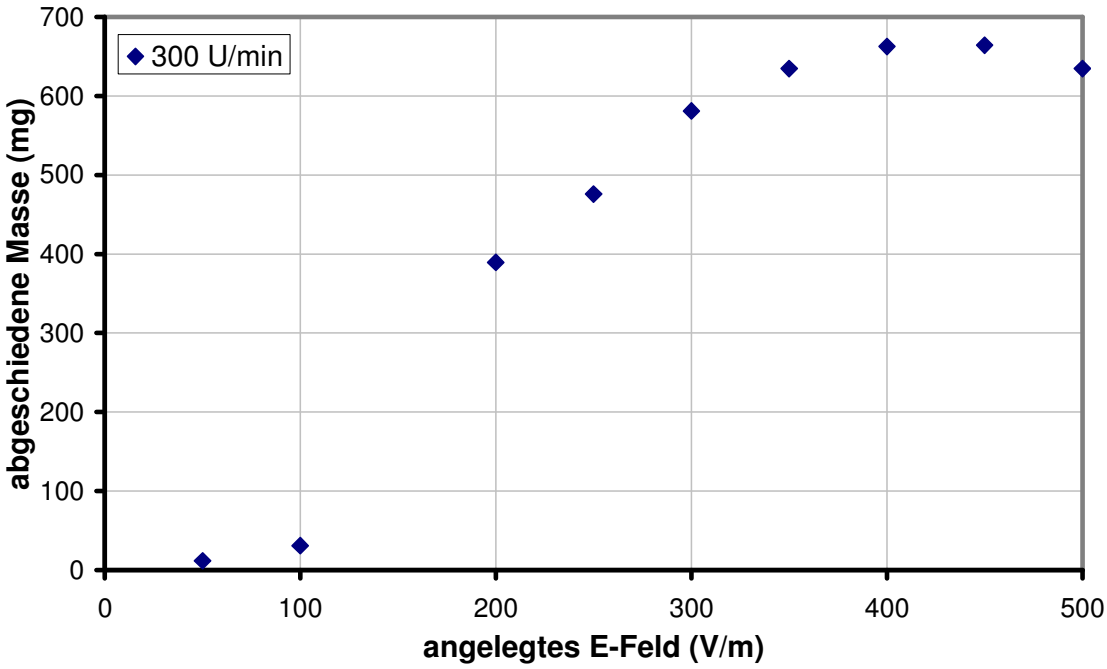


Abb. 5-44: Abgeschiedene Masse als Funktion des angelegten elektrischen Feldes für das ZrO_2-Pulver Z3-70 bei 300 U/min; C-EPD.

Bereits ab angelegten E-Feldern von 100 V/m findet wie erwartet Elektrolyse statt. Allerdings macht sich das bei den hier abgeschiedenen Schichten meist nur durch eine poröse Schicht bemerkbar, erst ab 350 V/m platzen immer größere Teile der Schicht ab. Dadurch beschreibt in Abb. 5-44 die abgeschieden Masse eine Kurve, es wird nicht mehr so viel abgeschieden, wie von einem linearen Verlauf zu erwarten gewesen wäre.
In der Abbildung nicht dargestellt sind die Massen der bei 350 U/min und 400 U/min mittels C-EPD abgeschiedenen Schichten. Hier zeigt sich ebenfalls eine Zunahme der Masse mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke. Jedoch nimmt im Vergleich die abgeschiedene Masse auch mit zunehmender Umdrehungszahl der Zentrifuge zu, was den Erwartungen und der Theorie widerspricht. Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind auf zwei gerätetechnisch bedingte Ursachen zurückzuführen: Das Hochlaufen und das Abbremsen der Zentrifuge. Da die Zentrifuge mit konstanter Beschleunigung auf die vorgegebene Umdrehungszahl hochfährt bzw. am Ende des Versuches wieder abbremst, ergeben sich für die Beschleunigungs- bzw. Abbremsdauer längere Phasen, je höher die eingestellte Umdrehungszahl ist. Der Hochlauf der Zentrifuge wurde dadurch kompensiert, dass über einen Zeitschalter erst bei Erreichen der gewählten Umdrehungszahl die Abscheidung begonnnen wurde. Dadurch ergibt sich aber aufgrund einer Vorsedimentation durch den Hochlauf eine Messverfälschung. Da in einer Versuchsreihe bei gleicher Umdrehungszahl diese Zeit und damit die Vorsedimentation gleich sind, sind die Ergebnisse in einer Reihe konsistent und vergleichbar. Die Abbremsung konnte nicht kompensiert werden, da ein vorzeitiges Abschalten des E-Feldes zu einer gesamten Ablösung der Schicht aufgrund der Zentrifugalkraft geführt hätte. Da aber auch hier die Zeiten gleich lang sind, sind die Ergebnisse wiederum in sich konsistent und vergleichbar. Jedoch ist wie bereits erläutert, die Abbremszeit bei höheren Umdrehungszahlen länger, so dass insgesamt länger abgeschieden wird. Dies führt zu den Diskrepanzen zwischen den Versuchsreihen bei verschiedenen Umdrehungszahlen.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erläutert, ist die Beschleunigung abhängig vom Radius. Damit wirkt auf ein identisches Partikel abhängig von der Entfernung von der Drehachse der Zentrifuge eine andere Beschleunigung, diese ist ortsabhängig. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrode nimmt damit der kritische Durchmesser ab. Da bei der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung die Geschwindigkeit der Partikel direkt mit dem Durchmesser verknüpft ist, nimmt auch diese ab. Die Abhängigkeit des kritischen Durchmessers vom Abstand von der Elektrode ist für drei ausgewählte E-Felder in Abb. 5-45 dargestellt, um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen.
Bewegt sich nun ein Partikel in Richtung des elektrischen Feldes und damit in Richtung abnehmender Zentrifugalkraft, so wirkt mit abnehmendem Abstand eine zunehmende

beschleunigende Gesamtkraft. Dadurch ist es möglich, dass Partikel größer als der kritische Durchmesser am Ende der Zelle mit zunehmender Geschwindigkeit zum Substrat transportiert und dort abgeschieden werden. Es entsteht eine Verarmungsbereich, dessen Leitfähigkeit deutlich abnimmt, was zu einer Selbstlimitierung des Prozesses führt. Wie bereits in Kapitel 5.4.1 erläutert, wirken zusätzlich zur Gravitationskraft auch entropische Kräfte und die elektrostatische Abstoßung. Dies erschwert zusätzlich die C-EPD.

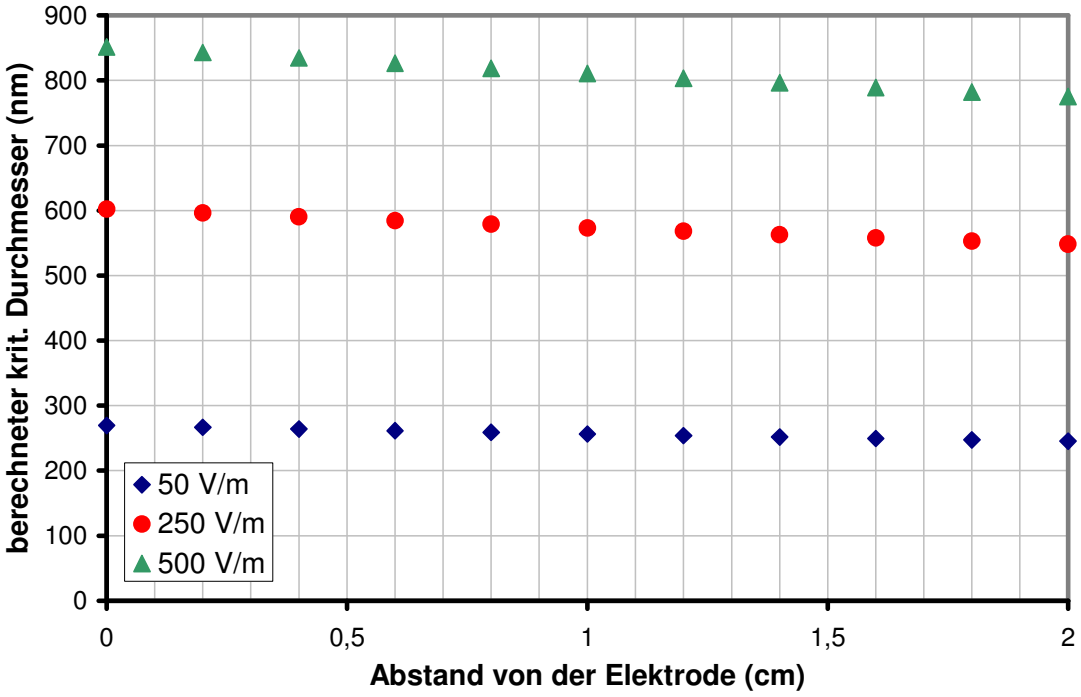


Abb. 5-45: Abhängigkeit des kritischen Durchmessers vom Abstand von der Elektrode und dem angelegten E-Feld bei 300 U/min für ZrO_2.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal die EPD In-Situ beobachtet werden. Die zentrifugalunterstützte EPD zur Verstärkung der natürlichen Schwerkraft wurde erfolgreich aufgebaut und in Betrieb genommen. Es wurde gezeigt, dass vielfältige Ursachen dazu führen, dass die S-EPD nicht so einfach funktioniert, wie es die aufgestellte Theorie vermuten lässt. Der Effekt der Sedimentation auf die elektrophoretische Abscheidung konnte gezeigt werden.

5.5 Herstellung von Partikel- und Porengrößengradienten

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 anhand der abgeschiedenen Masse als Funktion der angelegten elektrischen Feldstärke (Abb. 5-37) gezeigt wurde, wirkt auch bei der EPD mit vertikaler Elektrodenanordnung entgegen den Postulaten der Literatur die Schwerkraft auf die

Partikel, so dass dies zu einer Fraktionierung führt. Einzig Dushkin [24] vermutete, dass auch bei vertikaler Elektrodenanordnung die Schwerkraft einen Einfluss auf die Partikel und damit die Abscheidung hat.

EPD

Um dies zu untersuchen, wurden bei vertikaler Elektrodenanordnung und zwei verschiedenen E-Feldern aus wässrigen Suspensionen abgeschiedene ZrO_2-Proben keramographisch präpariert und anhand der Schliffe REM-Aufnahmen angefertigt. In Abb. 5-46 ist links die bei einem E-Feld von 37 V/m abgeschiedene Probe zu sehen, rechts die bei 133 V/m abgeschiedene Schicht.
Die Proben zeigen eine deutliche Fraktionierung, die abgeschiedene Partikelgrößenverteilung ist bei 67 V/m deutlich feiner als bei 133 V/m. Somit kann eindeutig der Einfluss der Sedimentation auf die EPD auch bei vertikaler Elektrodenanordnung gezeigt werden.

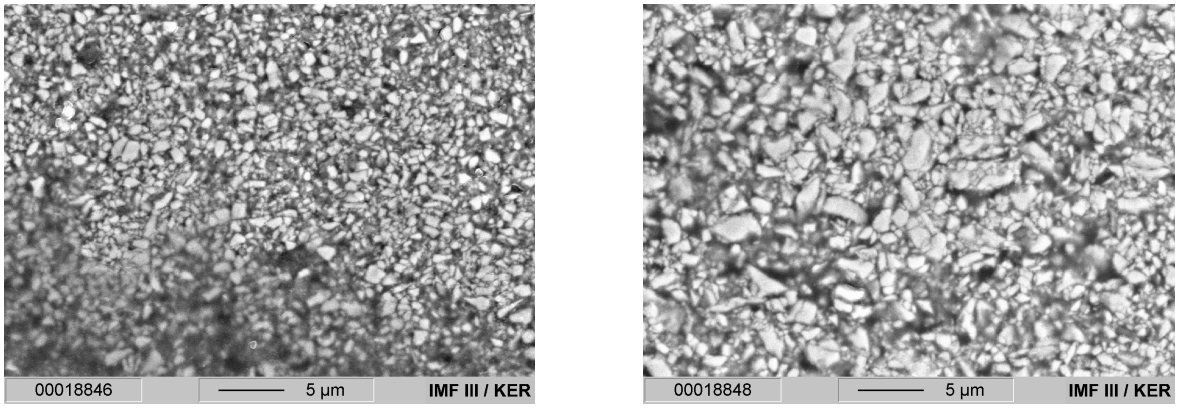


Abb. 5-46: REM-Aufnahmen der mittels EPD aus einer Suspension des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 abgeschiedenen Proben. Links bei 67 V/m, rechts bei 133 V/m, jeweils 20 min abgeschieden.

Die sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung und als Weiterentwicklung die zentrifugalunterstützte EPD bieten die Möglichkeit, zielgerichtet Schwerkraft und elektrophoretische Kraft zu überlagern, um bezüglich der Partikel- und Porengrößenverteilung gradierte Schichten herzustellen. Wirken beide Kräfte genau entgegengesetzt, lässt sich die sedimentationsüberlagerte EPD einfacher modellieren, so dass in dieser Arbeit der Einfluss der Sedimentation hauptsächlich bei horizontaler Elektrodenanordnung untersucht wurde. Die hierzu durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

S-EPD

Aus einer wässrigen Suspension des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% sind sedimentationsüberlagert bei angelegten elektrischen Feldern von 67 V/m und 200 V/m Schichten abgeschieden worden. Der Dispergatoranteil betrug 0,25 Gew.-%

Dolapix CE64, der pH wurde auf einen Wert von 10 eingestellt.
Nach der keramographischen Präparation wurden die Schichten im REM auf Partikel- und Porengrößenverteilung untersucht. Links in Abb. 5-47 ist ein Ausschnitt der bei 100 V/m hergestellten Schicht zu sehen, rechts ein Ausschnitt der bei 200 V/m hergestellten Schicht. Deutlich zu sehen ist eine Vergröberung der abgeschiedenen Partikelgrößenverteilung mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke.

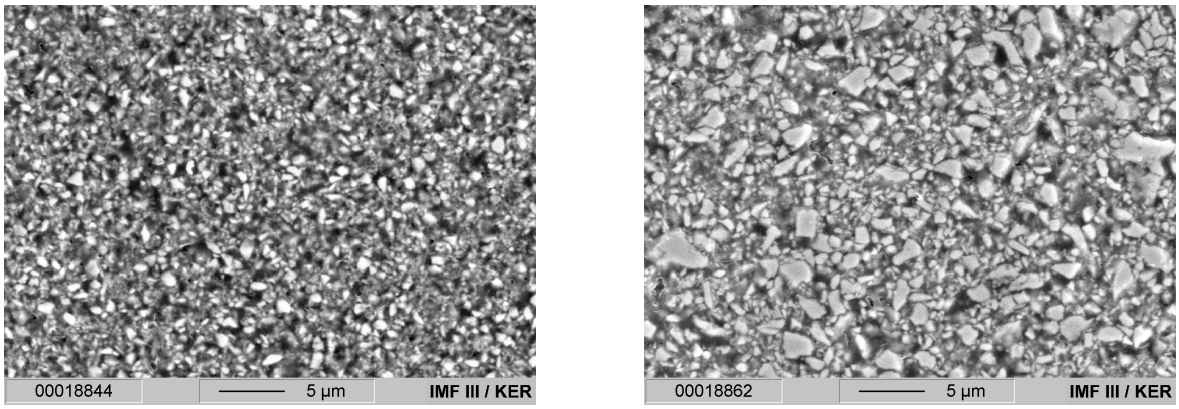


Abb. 5-47: REM-Aufnahmen von mittels S-EPD abgeschiedenen Schichten des ZrO_2-Pulvers Z1-1580. Die Schichten wurden bei einem elektrischen Feld von 100 V/m (links) bzw. 200 V/m (rechts) jeweils 20 min abgeschieden.

Sowohl in Abb. 5-46 und Abb. 5-47 ist zu sehen, dass bei beiden Methoden jeweils mit höherem angelegten E-Feld die Partikelgrößenverteilung gröber ist als mit dem kleineren E-Feld. Dennoch zeigt die mittels EPD bei 67 V/m abgeschiedene Probe gröbere Partikel als die mittels S-EPD bei 100 V/m abgeschiedene Probe, obwohl hier ein höheres E-Feld für die Abscheidung angelegte wurde. Damit zeigt sich, dass bei der S-EPD aufgrund der direkt entgegengesetzt gerichteten Kräfte die Sedimentation stärker wirkt als bei der EPD. Selbiges gilt für den Vergleich der beiden höheren Feldstärken zwischen EPD und S-EPD. Somit kann für eine Fraktionierung und damit einer Herstellung von Partikelgradienten die S-EPD besser eingesetzt werden, da hier die Abscheidung feinerer Partikel selbst bei höheren Feldstärken im Vergleich mit der EPD möglich ist.

Aufgrund der Probleme mit der Elektrolyse bei wässrigen Suspensionen und die damit verbundene Limitierung der elektrischen Feldstärke wird in der Literatur meist ein nichtwässriges Medium verwendet.
Um zu überprüfen, ob durch die sedimentationsüberlagerte EPD auch bei ethanolischen Suspensionen ein Gradient hergestellt werden kann, wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Im Folgenden sind die Ergebnisse für eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 Vol.-% des ZrO_2-Pulvers Z2-890 mit einem Dispergatorgehalt von 2 Gew.-% TODS dargestellt. Abgeschieden wurde 20 Minuten lang auf die platinierten Si-Wafer-Stücke bei E-Feldern zwischen 100 V/m und 1500 V/m. In Abb. 5-48 sind links die abge-

schiedene Partikelgrößenverteilung bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 100 V/m, rechts für 1500 V/m dargestellt.

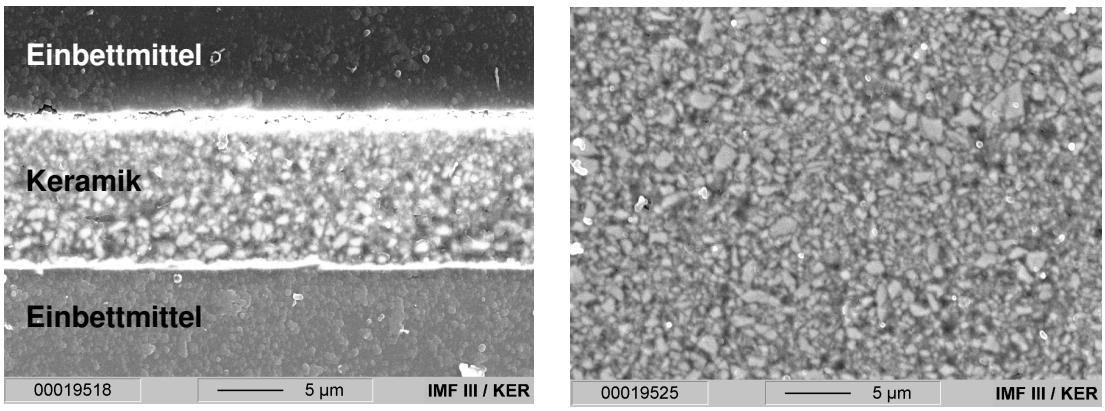


Abb. 5-48: REM-Aufnahmen von mittels S-EPD abgeschiedenen Schichten des ZrO_2-Pulvers Z2-890. Die Schichten wurden bei einem elektrischen Feld von 100 V/m (links) bzw. 1500 V/m (rechts) abgeschieden.

In der bei 1500 V/m abgeschiedenen Schicht sind deutlich grobe Partikel zu sehen, die in der bei 100 V/m abgeschiedenen Schicht nicht vorhanden sind. Damit nimmt also mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke auch bei ethanolischen Suspensionen der maximal abgeschiedene Partikeldurchmesser zu. Allerdings kann aufgrund der nicht messbaren Oberflächenladung der Partikel keine Aussage getroffen werden, ob die maximal abgeschiedene Partikelgröße mit einer theoretisch berechenbaren übereinstimmt.

M-S-EPD

Um den Unterschied der kritischen Durchmesser in wässrigen Systemen zu erhöhen, wurde die Membran-Methode verwendet, bei der aufgrund ihres Aufbaus höhere Spannungen und damit Feldstärken einstellbar sind. In Abb. 5-49 sind mittels M-S-EPD abgeschiedene Schichten einer ZrO_2-Suspension des Pulvers Z1-1580 dargestellt. Die in den REM-Aufnahmen gröbsten zu sehenden Partikel wurden vermessen und mittels der Vergrößerung die reale Abmessung berechnet. So wurde ermittelt, dass der maximal abgeschiedene Durchmesser für die im linken Bild dargestellte Schicht (E = 67 V/m) etwa 920 nm beträgt, der berechnete kritische Durchmesser ist 930 nm. Für die im rechten Bild gezeigte Schicht (E = 667 V/m) beträgt der gemessene Durchmesser 2310 nm, der berechnete kritische Durchmesser 2930 nm. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 erläutert, ist das elektrische Feld bei der Membranmethode örtlich und zeitlich invariant, umso stärker, je höher die an die Elektroden angelegte elektrische Feldstärke ist. Aus diesem Grund differieren bei dem niedrigen E-Feld aus der REM-Aufnahme geschätzter maximaler und berechneter Durchmesser kaum, bei der hohen Feldstärke fällt der Unterschied deutlich hö-

her aus. Trotzdem konnte der Effekt der S-EPD auf die maximal abscheidbare Partikelgröße mittels Variation der angelegten elektrischen Feldstärke demonstriert werden.

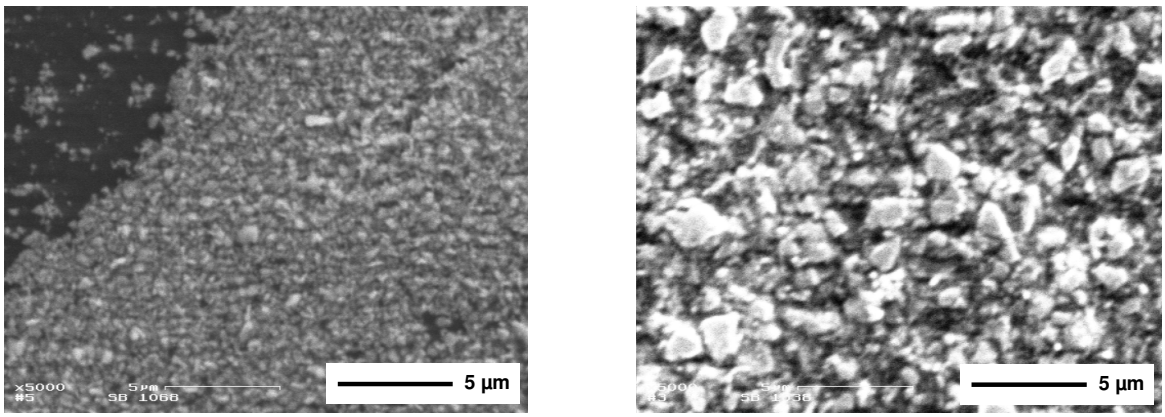


Abb. 5-49: REM-Aufnahmen von mittels M-S-EPD bei E-Feldern von 67 V/m (links) bzw. 667 V/m (rechts)abgeschiedenen Schichten des ZrO_2-Pulvers Z1-1580.

Die bis dato hergestellten Schichten wurden jeweils bei einer konstanten elektrischen Feldstärke abgeschieden. Durch Variation des angelegten E-Feldes während der Abscheidung kann ein Partikelgrößengradient innerhalb der Schicht erzeugt werden.

Herstellung gradierter Schichten

Eine wässrige Suspension des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 wurde mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% und einem Dispergatorgehalt von 0,2 Gew.-% Dolapix CE 64 angesetzt und mit TMAH bei pH 10 stabilisiert. Aus dieser Suspension wurde eine Schicht elektrophoretisch abgeschieden. Hierzu wurde die elektrische Feldstärke auf 18 V/m eingestellt und nach zehn Minuten Abscheidedauer auf 36 V/m erhöht. Nach weiteren fünf Minuten wurde auf 55 V/m erhöht und ebenfalls 5 Minuten beibehalten.
In Abb. 5-50 ist der Querschliff der so erzeugten Schicht als REM-Aufnahme dargestellt. Oben im Bild ist ein Scan über die Schicht dargestellt. Hierbei wurde zuerst die elektrodennahe und damit zuerst abgeschiedene Schicht aufgenommen, die links im Bild zu sehen ist. Rechts sind die suspensionsnahe und die damit zuletzt abgeschiedene Schicht zu sehen.
Zuerst wird eine Schicht feiner Partikel abgeschieden. Mit Erhöhung des angelegten elektrischen Feldes werden immer gröbere Partikel abgeschieden, wie in den unteren Bildern der Abb. 5-50 zu erkennen. Hier sind die zuerst (linkes Bild) und zuletzt (rechtes Bild) abgeschiedenen Schichten noch einmal vergrößert aufgetragen.

Damit kann gezeigt werden, dass durch Variation des angelegten elektrischen Feldes und die damit verbundene gezielte Wahl des maximal abgeschiedenen Partikeldurchmessers eine Fraktionierung erreicht werden kann. Da der Anteil der feinen Partikel bedeutend größer ist als der der Groben, ist das Erreichen eines deutlichen Unterschieds in der ab-

geschiedenen Schicht erschwert. Dies liegt darin begründet, dass von den wenigen in der Suspension vorhandenen groben Partikeln in der vorgegebenen Abscheidedauer noch weniger abgeschieden und damit in der Schicht sichtbar sind. Da nur Querschliffe und nur ein geringer Ausschnitt der in der Schicht vorhandenen Partikel betrachtet wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit, die groben Partikel zu sehen.

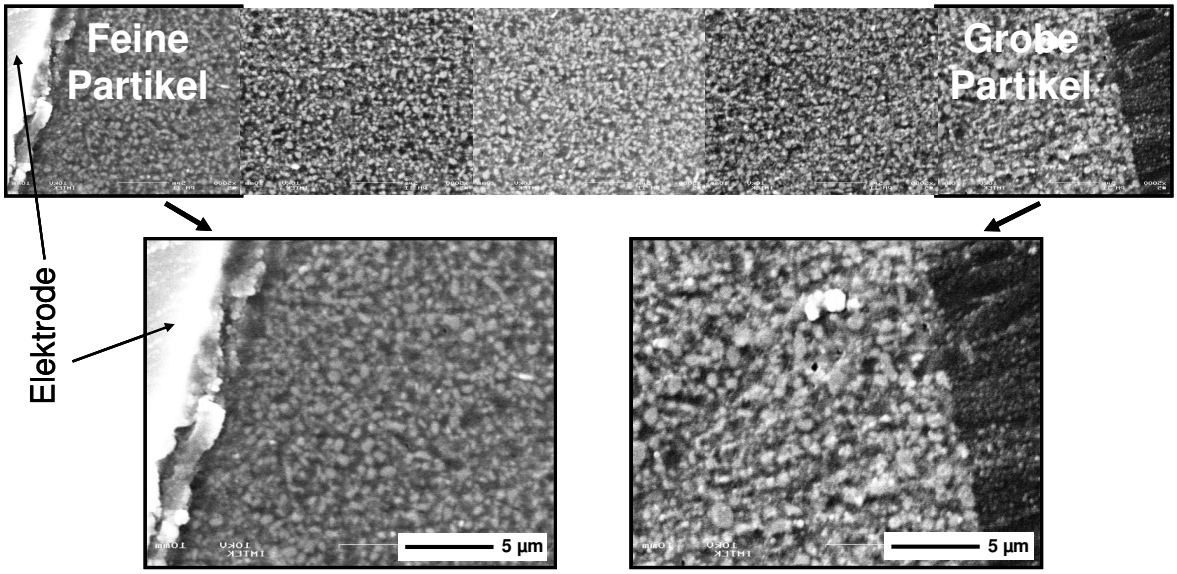


Abb. 5-50: REM-Aufnahmen von mittels S-EPD abgeschiedener Schicht des Al_2O_3-Pulvers A1-1540. Oben Scan der Schicht von der Elektrode (links) zur Suspensionsseite (rechts). Unten explizit die zuerst abgeschiedenen (links) und die zuletzt abgeschiedenen Partikel (rechts).

Wie in den Abb. 5-1 bis Abb. 5-3 (Kapitel 5.1.2) dargestellt, sind die Partikel nicht ideal rund, sondern vielkantiger Natur. Da keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie sich die Partikel im elektrischen Feld ausrichten, kann auch nicht angegeben werden, von welcher Seite das Partikel im Querschliff betrachtet wird und bildhaft gesprochen, welcher Durchmesser damit zu sehen ist. Bei der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung wird ein über alle möglichen Positionen des Partikels gemittelter Durchmesser gemessen [228]. Richtet sich ein Partikel nun so aus, das er den kleinsten Strömungswiderstand erfährt, kann er im Querschliff betrachtet einen kleineren Durchmesser zeigen, als gemessen wurde. Damit erscheinen die abgeschiedenen Partikel kleiner als durch die Theorie (mit dem gemessenen Durchmesser) berechneten Werte ergeben. Allerdings kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Abscheidung an der Elektrode die Partikel sich so anlagern, dass sich eine möglichst optimale Partikelpackung ergibt und damit quasi die Seite des größten Durchmessers im Querschliff zu sehen ist. Zusätzlich besteht durch das Schleifen der Schicht das so genannte „Tomatensalat-Problem“ [229, 230]. Beim Schleifvorgang werden auch die Partikel angeschliffen. Allerdings kann über die Schliffebene und damit den sichtbaren Durchmesser des Partikels keine Aussage getroffen werden. Um die wahren abgeschiedenen Partikeldurchmesser

zu bestimmen, müsste eine statistische Auswertung aller Partikel im Querschliff und im Idealfall mehrerer Schichten durchgeführt werden. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

Aus den hier genannten Gründen sollte das ideale Pulver eine sehr breite Verteilung von nanoskaligen Partikeln hin zu Partikeln mit Durchmessern von mehreren 10 µm aufweisen, deren Anzahl in etwa gleich hoch ist, um klare Aussagen bezüglich der Fraktionierung der Pulver mittels sedimentationsüberlagerter elektrophoretischer Abscheidung zu erhalten. Um gezielt ein grobes Pulver zu erhalten, das die identischen Eigenschaften der bisher verwendeten Pulver aufweist, wurde das Al_2O_3-Pulver A1-1540 durch Kalzinieren vergröbert. Dies soll im Folgenden näher beschrieben werden.

Kalzinieren des Al_2O_3-Pulver A1-1540

Hierzu wurde Pulver in einen Alsint-Glühkasten gestreut und mit 10 K/min auf 1500 °C und in einem weiteren Versuch auf 1550 °C in einem Kammerofen (RHF 17/3E, Carbolite GmbH) geheizt. Diese Temperatur wurde für 10 Stunden gehalten und anschließend mit 10 K/min auf 30 °C abgekühlt. Der Luftdurchfluss beträgt während des gesamten Prozesses 5 l/min. Aus den kalzinierten Pulvern wurden Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% und einem Dispergatorgehalt von 0,2 Gew.-% Dolapix CE 64 hergestellt und mit TMAH bei pH 10 Stabilisiert. Die Partikelgrößenverteilungen der kalzinierten Pulver und einer identischen Suspension des Ausgangspulvers ist in Abb. 5-51 dargestellt.

Die Kalzinierung des Pulvers bei 1500 °C führt zu einer deutlichen Erhöhung des Partikeldurchmessers in der Suspension auf maximal 33 µm Durchmesser im Vergleich zu maximalen 4 µm des Ausgangspulvers. Eine Steigerung der Kalzinierungstemperatur auf 1550 °C führt nur zu einer geringen Erhöhung des maximalen Partikeldurchmessers auf 36 µm. Allerdings nimmt der Anteil der groben Partikel zu.

Da aufgrund der später einsetzenden Elektrolyse in ethanolischen Suspensionen höhere Spannungen und damit auch größere elektrische Felder angelegt werden können als bei wässrigen Suspensionen, wurden erstgenannte bei den Versuchen mit dem kalzinierten Pulver verwendet.
Aus dem bei 1550 °C kalzinierten Pulver wurde eine ethanolische Suspension mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.-% und einem Dispergatorgehalt von 2 Gew.-% TODS hergestellt und vier Stunden in der Planetenkugelmühle bei 200 U/min und wechselseitiger Rotation gemahlen. Mit einem Rotationsverdampfer (Laborota 4003 – digital, Heidolph) wurde bei 200 mbar und einer Temperatur von 55 °C das Lösungsmittel abgedampft. Anschließend wurde das so erhaltene Pulver erneut bei den oben genannten Bedingungen kalziniert.

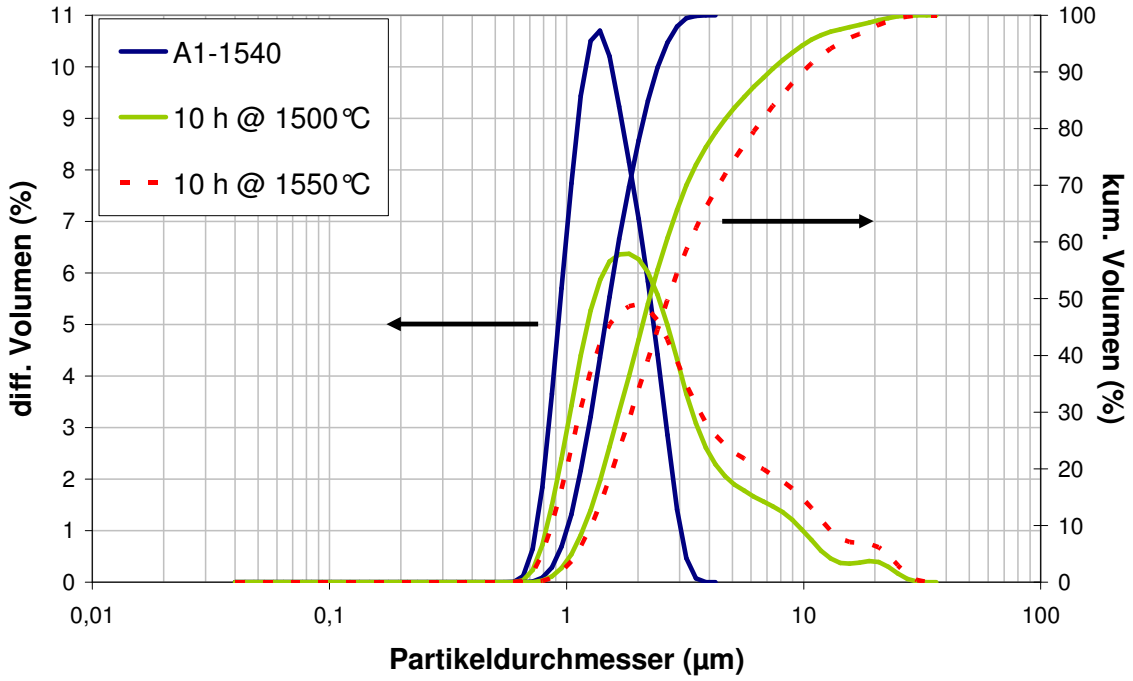


Abb. 5-51: Partikelgrößenverteilung stabilisierter wässriger Suspensionen des Ausgangspulvers und der bei 1500 °C und 1550 °C für 10 Stunden kalzinierten Pulver.

Mit dem zwei Mal kalzinierten Pulver wurde ebenfalls eine ethanolische Suspension, allerdings nur mit 20 Vol.-% Feststoffanteil hergestellt. Diese wurde ebenfalls in der Planeten-Kugelmühle, diesmal 22 Stunden lang gemahlen. Ein Großteil des Pulvers konnte, da es zu grob war, nicht dispergiert werden und verblieb nach dem Mahlen im Becher. Durch Wiegen des Pulver-Überschusses konnte eine Feststoffkonzentration der Suspension von 6 Vol.-% berechnet werden.

Aus dieser Suspension wurden bei unterschiedlichen angelegten elektrischen Feldstärken jeweils 10 Minuten lang sedimentationsüberlagert elektrophoretisch Schichten abgeschieden. Als Elektrode sowie Gegenelektrode wurden mit Platin beschichtete Siliziumplättchen mit einer für die Abscheidung relevanten Fläche von vier cm² verwendet. Die so erhaltenen Schichten wurden eingebettet und anschließend metallographisch präpariert. Die Charakterisierung der Schichten bezüglich Partikelgrößenverteilung erfolgte im REM. In Abb. 5-52 sind für angelegte Felder von 333 V/m (linkes Bild), 1000 V/m (mittleres Bild) und 2000 V/m (rechtes Bild) REM-Bilder der Querschliffe zu sehen. Deutlich sichtbar ist eine Vergröberung der abgeschiedenen Partikel mit zunehmender Feldstärke von links nach rechts. Damit lässt sich eindeutig die Funktionalität der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung zeigen, da wie nach Gl. 3-23 postuliert, mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke der maximale Partikelradius bzw. Durchmesser sich zu größeren Werten verschiebt.

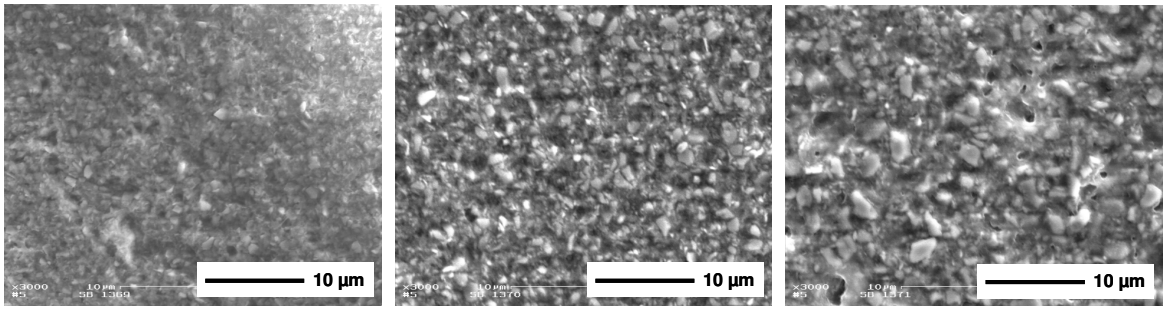


Abb. 5-52: 333 V/m (links), 1000 V/m (Mitte) und 2000 V/m (rechts).

Mittels der S-EPD kann eine Mikrostruktur zuerst mit der Nanofraktion der Pulververteilung befüllt werden und anschließend durch sukzessives Erhöhen des E-Feldes gröbere Partikel als stabiler Träger zur Hinterfütterung abgeschieden werden. Dies soll anhand des kalzinierten Pulvers an einem Demonstrator gezeigt werden.

Mit dem kalzinierten Pulver wurde eine Suspension mit einem Dispergatoranteil von 0,2 Gew.-% Dolapix CE64 bei pH 10 hergestellt. Durch Wiegen des Pulver-Überschusses nach dem Mahlen konnte eine Feststoffkonzentration der Suspension von 7,6 Vol.-% berechnet werden. Mittels der M-S-EPD wurde auf einer strukturierten Gipsmembran abgeschieden. Als Struktur wurde ein Tripelspiegel verwendet. Dieser besteht aus drei zueinander senkrechten, ebenen Spiegelflächen und wird hauptsächlich als Katzenauge verwendet.
Für 5 Minuten wurde ein elektrisches Feld von 333 V/m angelegt und alle 30 s um 267 V/m schrittweise auf 2467 V/m erhöht. Diese Feldstärke sollte für weitere 5 Minuten gehalten werden, um einen stabilen Formkörper zu erzeugen. Da die verwendete Spannungsquelle in ihrer Leistung limitiert ist, sank das E-Feld während der weiteren Abscheidung auf 1467 V/m ab, der Strom blieb bei 105 mA stabil. Im so erzeugten Tripelspiegel wurden die Spitzen zuerst abgeschieden. Anschließend erfolgte durch das weitere Abscheiden eine Verbindung der Spitzen, die in einer nahezu glatten Schicht parallel zur Elektrode resultiert. Der Grünkörper wurde keramographisch präpariert. Abb. 5-53 zeigt REM-Aufnahmen der zuerst und zuletzt abgeschiedenen Schicht. Deutlich ist trotz des Spannungsabfalls eine Vergröberung der abgeschiedenen Partikelgrößenverteilung mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke zu sehen.

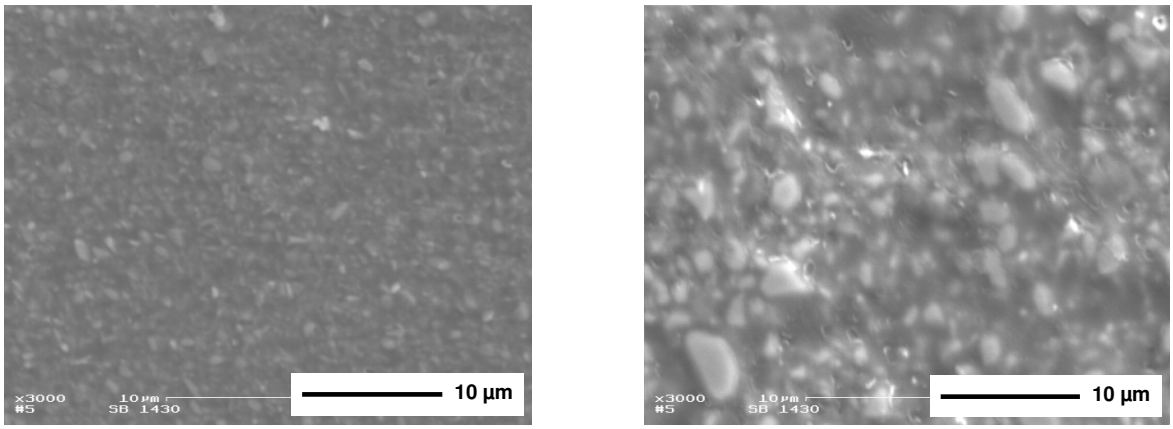


Abb. 5-53: Zuerst abgeschiedene Spitze (links) und zuletzt abgeschiedene Schicht (rechts) eines Tripelspiegels.

Die Herstellung von Partikelgrößengradienten konnte mittels der sedimentationsüberlagerten EPD gezeigt werden. Um die natürliche Gravitation zu verstärken und damit explizit noch feinere Partikel abzuscheiden, wurden Versuche mit der C-EPD durchgeführt.

C-EPD

Anhand der beiden feinen Pulver A2-230 und Z3-70 wurden bei verschiedenen Umdrehungen der Zentrifuge das angelegte elektrische Feld zwischen 50 V/m und 500 V/m variiert.

In den folgenden Abb. 5-54 und Abb. 5-55 sind REM-Aufnahmen keramographisch präparierter Schliffe der aus einer Suspension des Al_2O_3-Pulvers A2-230 abgeschiedenen Schichten zu sehen. In Abb. 5-54 sind die bei einer Umdrehung von 300 U/min hergestellten Schichten zu sehen, links die bei 100 V/m abgeschiedene Schicht, rechts bei 500 V/m. In Abb. 5-55 ist die ebenfalls bei einem E-Feld von 100 V/m abgeschiedene Schicht dargestellt, hier betrug die Umdrehung der Zentrifuge 400 U/min.

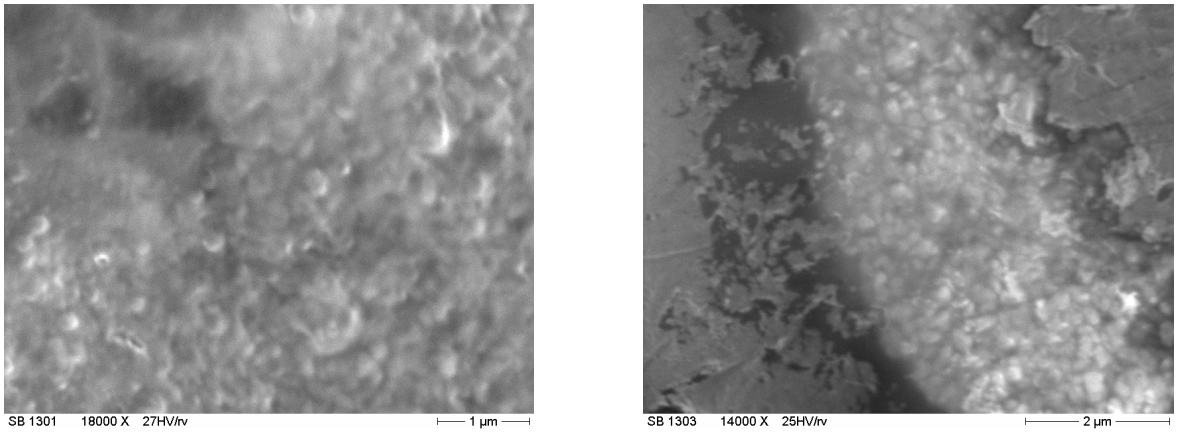


Abb. 5-54: REM-Aufnahmen von mittels C-EPD bei E-Feldern von 100 V/m (links) bzw. 500 V/m (rechts) abgeschiedenen Schichten des Al_2O_3-Pulvers A2-230 bei 300 U/min.

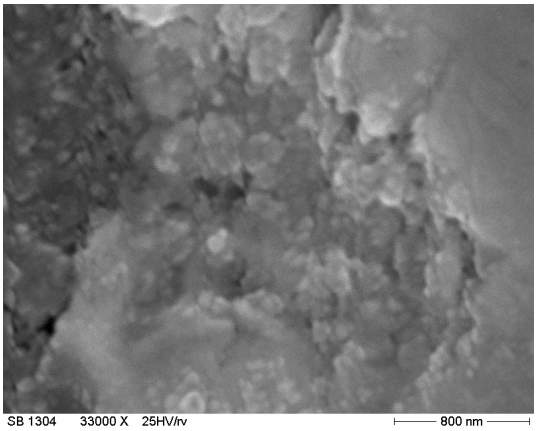


Abb. 5-55: REM-Aufnahme von mittels C-EPD bei einem E-Feld von 100 V/m abgeschiedenen Schicht des Al_2O_3-Pulvers A2-230 bei 400 U/min.

Aufgrund der keramographischen Präparation erfolgt ein Verschmieren des Einbettmittels, dass bei den hier gezeigten hohen Vergrößerungen zu einem Verwischen der Schicht führt. Da aufgrund der Feinheit der Partikel das REM an die Auflösungsgrenze gelangte, sind die drei Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen worden. In allen Abbildungen sind die Partikel mit etwa der gleichen Größe zu sehen. Es ist zu beachten, dass die Bilder mit unterschiedlicher Vergrößerung aufgenommen wurden. Daher scheinen die Partikel alle ähnlich groß. Bei genauerer Auswertung zeigt sich aber, dass die bei 500 V/m und 300 U/min hergestellten Schichten die gröbsten Partikel aufweisen. Mit abnehmender angelegter elektrischer Feldstärke und zunehmender Umdrehung der Zentrifuge nimmt wie erwartet die abgeschiedene Partikelgrößenverteilung ab.

Zusammenfassung

Mit den optimierten Al_2O_3- und ZrO_2-Suspensionen konnten mittels S-EPD und C-EPD bezüglich der Partikel- und damit auch Porengrößenverteilung gradierte Schichten hergestellt werden. Die Herstellung der Schichten erfolgte aus einer Suspension und wurde rein über die Variation der angelegten elektrischen Feldstärke erzielt. Mit diesem Verfahren lassen sich kostengünstig zum Beispiel Filter (in einem Bauteil) für die chemische Industrie realisieren.

5.6 Herstellung gradierter Mischkeramik-Schichten im System Al_2O_3-ZrO_2

Wie in Kapitel 3.4.2 bereits vorgestellt, werden kontinuierlich gradierte Schichten durch kontinuierliche Zugabe einer zweiten Suspension in eine Ausgangssuspension hergestellt. Mittels der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung kann nun aus

einer einzigen Suspension durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der Suspension und des angelegten elektrischen Feldes die Zusammensetzung bestimmt werden.

Berechnung des ZrO_2-Gradienten für Mischkeramiken

Aus einer gegebenen Suspension kann mit Hilfe von Gl. 3-23 und der Partikelgrößenverteilung das Verhältnis von ZrO_2 und Al_2O_3 in der mittels S-EPD abgeschiedenen Schicht vorhergesagt werden und in Abhängigkeit des E-Feldes wie in Abb. 5-56 und Abb. 5-57 für beispielhafte Suspensionen mit dem Verhältnis von 60 Gew.-% Al_2O_3 und 40 Gew.-% ZrO_2 und einem Zeta-Potential von 55 mV gezeigt, dargestellt werden. Für die Berechnungen wird wie folgt vorgegangen:

Für jede Spannung kann der entsprechende kritische Durchmesser berechnet werden. Aus der gemessenen Partikelgrößenverteilung, in Abb. 5-8 dargestellt, kann nun der Volumenanteil der Partikel, die einen Durchmesser kleiner als den kritischen aufweisen, abgelesen werden. Daraus lässt sich dann das Verhältnis von ZrO_2 und Al_2O_3 in Volumenprozent berechnen und in Gewichtsprozent umrechnen. Abb. 5-56 zeigt die berechneten Anteile über das elektrische Feld aufgetragen für das feine Al_2O_3-Pulver A2-230 und das grobe ZrO_2-Pulver Z1-1580. Zu erkennen ist, dass sich der Gradient zwischen den in den Versuchen verwendeten Feldstärken von 67 V/m bis 200 V/m nur mäßig zwischen 15 Gew.-% und 26 Gew.-% ZrO_2 ändert. Bei Feldern kleiner 67 V/m waren keine definierten Schichten zu erhalten.

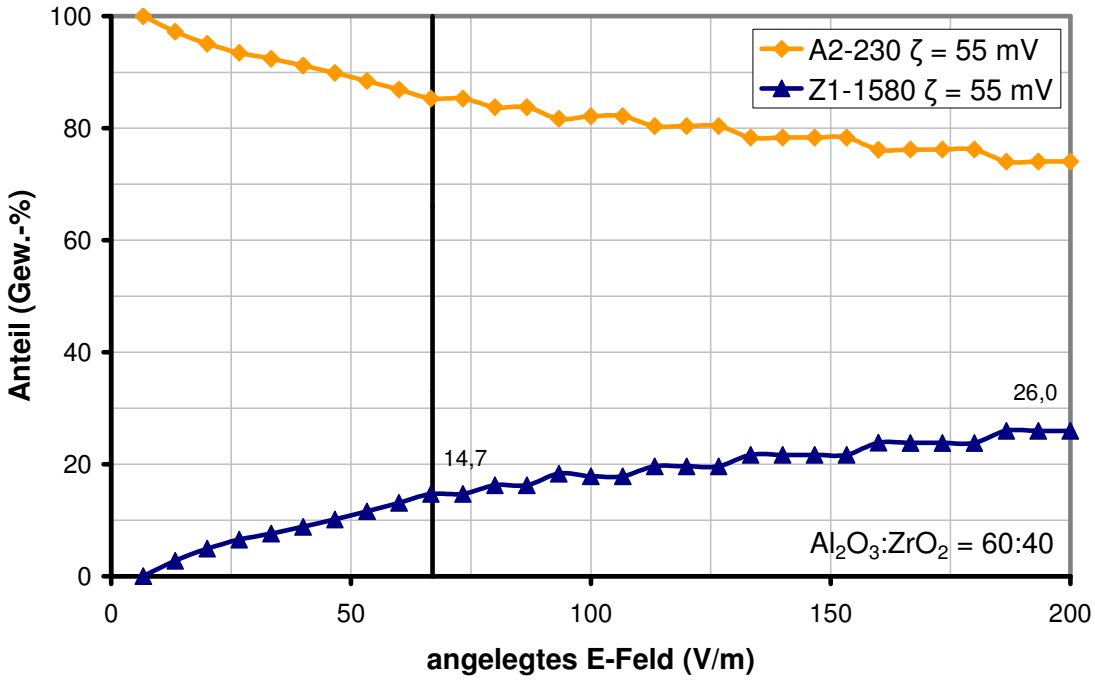


Abb. 5-56: Berechneter Anteil vom Al_2O_3–Pulver A2-230 und ZrO_2-Pulver Z1-1580 in der mittels S-EPD abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit des angelegten E-Feldes.

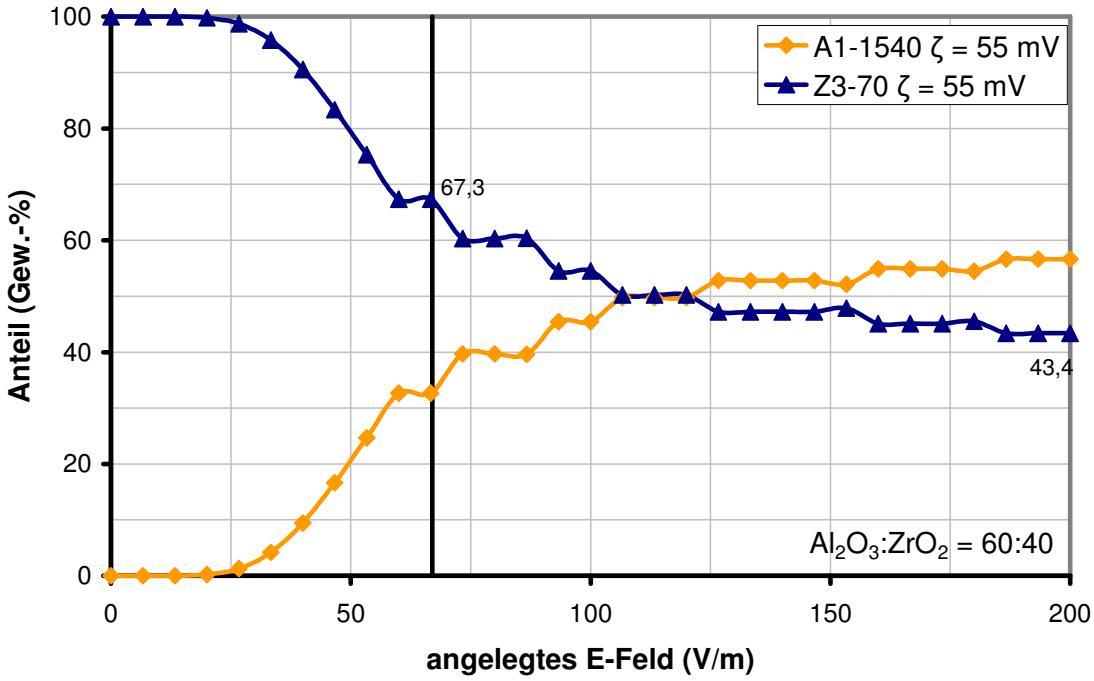


Abb. 5-57: Berechneter Anteil vom Al_2O_3–Pulver A1-1540 und ZrO_2-Pulver Z3-70 in der mittels S-EPD abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit des angelegten E-Feldes.

Abb. 5-57 zeigt analog zu Abb. 5-56 den über das angelegte elektrische Feld aufgetragenen Verlauf der Änderung des Al_2O_3- und ZrO_2-Anteils in der abgeschiedenen Schicht für das grobe Al_2O_3-Pulver A1-1540 und das feine ZrO_2-Pulver Z3-70. Zu sehen ist, dass sich der Gradient zwischen den in den Versuchen verwendeten Feldern von 67 V/m bis 200 V/m zwischen 67 Gew.-% und 43 Gew.-% ZrO_2 ändert. Im Vergleich zu der in Abb. 5-56 gezeigten Pulver-Kombination ist ein deutlich stärkerer Gradient zu erwarten.

Sowohl in Abb. 5-56 als auch in Abb. 5-57 ist zu sehen, dass das Al_2O_3-ZrO_2-Verhältnis in der abgeschiedenen Schicht sich asymptotisch der Zusammensetzung der Ausgangssuspension annähert. Dadurch kann mittels einer entsprechenden Pulver-Zusammensetzung in der Suspension der Gradient in der elektrophoretisch abgeschiedenen Schicht voreingestellt werden. Dazu muss ebenfalls die Zusammensetzung der Pulver hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung berücksichtigt werden.

Mittels sedimentationsüberlagerter elektrophoretischer Abscheidung wurde aus einer Suspension mit 60 Gew.-% des groben Al_2O_3-Pulvers A1-1540 und 40 Gew.-% des feinen ZrO_2-Pulvers Z3-70 mit 0,3 Gew.-% Dolapix CE64 und pH 10 eine gradierte Schicht abgeschieden. Bei einem angelegten elektrischen Feld von 67 V/m wurde 10 Minuten abgeschieden, anschließend wurde innerhalb von weiteren 10 Minuten alle 30 s das elektrische Feld stufenweise um 6,7 V/m auf 200 V/m erhöht. Diese Schicht wurde keramographisch präpariert und mittels EDX der Al- und Zr-Anteil analysiert. Die erste Be-

stimmung des Al- und Zr-Anteiles in den elektrophoretisch abgeschiedenen Proben erfolgte dicht am Messing-Substrat, die zweite an der zuletzt abgeschiedenen Schicht und damit so weit vom Messing entfernt wie möglich. Aus den gemessenen Al- und Zr- Anteilen kann auf die Al_2O_3- und ZrO_2-Zusammensetzung rückgerechnet werden.

In Abb. 5-57 wurde gezeigt, dass der erwartete Anteil ZrO_2 in der Schicht von 67 Gew.-% auf 43 Gew.-% abnimmt. Gemessen wurde an einer Stelle nahe der ersten abgeschiedenen Schicht ein Verhältnis von Al zu Zr von 0,70 ± 0,02, an einer zweiten Stelle nahe der letzten abgeschiedenen Schicht ein Verhältnis von Al zu Zr von 0,83 ± 0,02. Umgerechnet ergibt sich für Stelle eins ein ZrO_2-Anteil von 50,4 Gew.-%, für Stelle zwei ein ZrO_2-Anteil von 46,3 Gew.-%. Der ZrO_2-Anteil über die Dicke der abgeschiedenen Schicht nimmt wie erwartet ab, entspricht aber nicht den berechneten Anteilen.

In Abb. 5-58 sind die Partikelgrößenverteilungen der beiden verwendeten Pulver dargestellt. Hervorgehoben sind die berechneten kritischen Durchmesser bei elektrischen Feldern von 67 V/m und 200 V/m. Für jedes angelegte E-Feld nimmt nur die Verteilung links der d_{crit}-Linie teil.

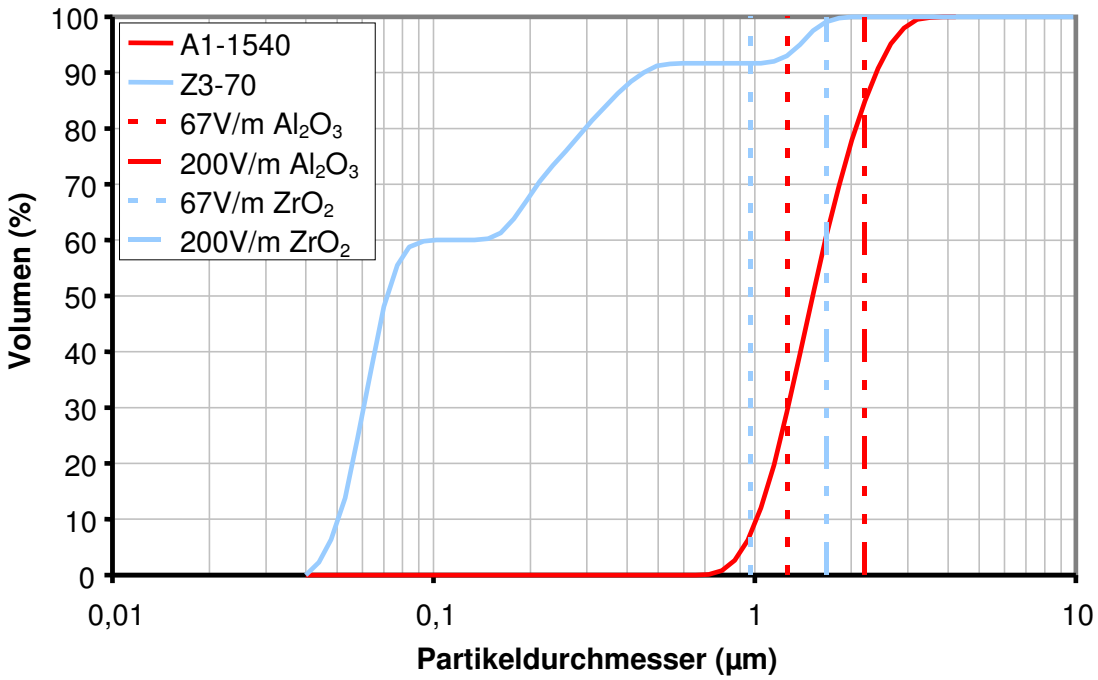


Abb. 5-58: Partikelgrößenverteilungen der Pulver A1-1540 und Z3-70 mit kritischen Durchmessern bei 67 V/m und 200 V/m.

So kann bei 67 V/m nur 30 % des Al_2O_3-Volumens an der Abscheidung mit teilnehmen, während bei 200 V/m 85 % der Partikel abgeschieden werden. Für das ZrO_2-Pulver nimmt das teilnehmende Volumen der Partikel bei diesen Feldstärken von 92 % auf 99 % zu. Für

die verwendete Suspension wurden für verschiedene elektrische Felder die kritischen Partikeldurchmesser und die Zusammensetzung der Al_2O_3-ZrO_2-Schicht berechnet, die Werte sind in Tab. 5-7 dargestellt.

Tab. 5-7: Berechneter d_{crit} und Zusammensetzung der Mischkeramik als Funktion des E-Feldes.

E-Feld (V/m)	**d_{crit} Al_2O_3 (µm)**	**d_{crit} ZrO_2 (µm)**	**Al_2O_3 Anteil (Gew.-%)**	**ZrO_2 Anteil (Gew.-%)**
67	1,27	0,97	33	67
83	1,42	1,09	41	59
100	1,56	1,19	46	54
117	1,68	1,29	50	50
133	1,80	1,37	52	48
150	1,91	1,46	53	47
167	2,01	1,54	54	46
183	2,11	1,61	55	45
200	2,20	1,68	56	44

Wie Tab. 5-7 zeigt, kann bei einem geringen E-Feld aus einer Suspension mit 60 Gew.-% Al_2O_3 und 40 Gew.-% ZrO_2 eine zirkonreiche Schicht elektrophoretisch abgeschieden werden, während durch das Erhöhen des E-Feldes der ZrO_2-Anteil in der abgeschiedenen Schicht abnimmt und sich dem Anteil der Suspension annähert. Mittels Gl. 3-23 kann der kritische Radius und damit der kritische Durchmesser für beide Pulver bei verschiedenen elektrischen Feldern berechnet werden. Für jedes angelegte E-Feld kann aus Abb. 5-58 der Volumenanteil für Al_2O_3 und ZrO_2 abgelesen werden, der an der Abscheidung teilnimmt. Mittels Gl. 3-13 und der Annahme, dass die Gründichte 50 % beträgt, kann die resultierende Schichtdicke für jedes angelegte elektrische Feld berechnet werden. Diese diskreten Schichtdicken werden zu einer kumulierten Schichtdicke addiert. In Abb. 5-59 ist die berechnete kumulierte Schichtdicke der diskreten Al_2O_3-ZrO_2-Schicht die in jeweils 30 s bei verschiedenen E-Feldern abgeschieden wurden und der zugehörige ZrO_2-Anteil gezeigt. Die in der Abbildung dargestellten horizontalen Linien stellen die gemessenen ZrO_2-Anteile dar. Die Messpunkte wurden so gewählt, dass sie so dicht am Messing-Substrat bzw. so weit entfernt wie möglich liegen. Es konnte nicht bestimmt werden wie dick die Schicht am Messpunkt ist, so dass hier eine willkürlich lange Linie gezeichnet wurde.

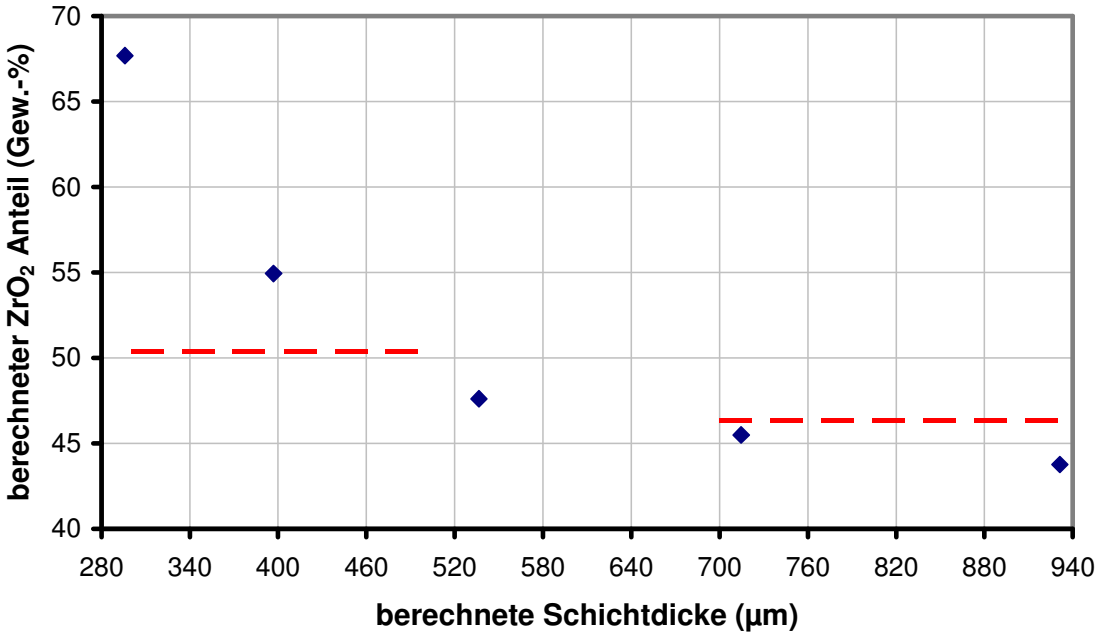


Abb. 5-59: Abgeschiedene Schichtdicke und zugehöriger berechneter ZrO_2-Anteil.

Aufgrund der Erhöhung der angelegten elektrischen Feldstärke nimmt die Einzelschichtdicke zu, was auf zwei Ursachen zurückzuführen ist. Zum einen ist die Masse der abgeschiedenen Schicht und damit die Dicke nach der Gleichung nach Hamaker (Gl. 3-11) bei vorgegebener Abscheidedauer direkt proportional dem E-Feld. Zum anderen ist, wie in Abb. 5-58 dargestellt, bei der S-EPD der teilnehmende Pulveranteil nicht konstant, sondern nimmt mit steigendem E-Feld zu. So nehmen mit zunehmendem E-Feld die Volumenanteile beider Pulver zu.

Sowohl die Berechnung als auch die Messergebnisse zeigen, dass der ZrO_2-Anteil mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, was bedeutet, dass ein Materialgradient erreicht wird. Die Diskrepanzen zwischen den berechneten und den Messergebnissen müssen weiter untersucht werden. Zum Beispiel ist allgemein bekannt, dass feinere Pulver geringere Gründichten erreichen als grobe Pulver. In dieser Arbeit wurde jedoch von einer konstanten Gründichte von 50 % ausgegangen, da der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die Gründichte von gradierten Partikelgrößenverteilungen, die durch S-EPD erzeugt wurden, nicht bekannt ist.

Berücksichtigt werden muss, dass aufgrund der Messtechnik die beiden Messpunkte nicht exakt die zuerst und die zuletzt abgeschiedene Schicht charakterisieren, sondern etwas weiter innen liegen und sich dadurch Differenzen zwischen erwarteten und gemessenen Werten ergeben. Zudem erlaubt EDX nur eine halbquantitative Analyse, die erschwert wird, je ähnlicher sich die Materialien sind, wie hier im Falle von Al und Zr gegeben.

Da bei der S-EPD mit einem angelegten E-Feld und damit einer konstanten Spannung gearbeitet wird, sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:
Wie bereits aus eigenen Arbeiten bekannt, nimmt bei konstanter angelegter Spannung der Strom während der Abscheidung ab. Hierfür wurden in [5] drei Gründe genannt: a) die Polarisation an der Elektrode ändert sich, b) die abgeschiedene Schicht weist einen höheren spezifischen Widerstand als die Suspension auf und c) die Leitfähigkeit der Suspension ändert sich. Aufgrund des Spannungsabfalls über der Schicht nimmt die Partikelgeschwindigkeit ab [12, 162, 231]. Ist der Gradient des E-Feldes zu schwach, findet keine Partikelabscheidung statt [12]. Zudem wurde bei hohen angelegten Feldstärken aufgrund von Agglomeration der Partikel im E-Feld eine Abnahme der mittleren Abscheiderate beobachtet [130].
Aus den genannten Gründen kann somit die zuerst abgeschiedene Schicht deutlich dünner sein als erwartet und damit die Messung bereits in dem Bereich stattgefunden haben, in dem das E-Feld und damit der Al_2O_3-Anteil erhöht ist. Aufgrund der Agglomeration der Partikel, die wenn sie größer als der kritische Durchmesser sind, nicht an der Abscheidung teilnehmen können, kann es in der zuletzt abgeschiedenen Schicht zu einem Überschuss an ZrO_2-Partikeln kommen. Dies entspricht den gemessenen Werten.

Zusammenfassung

Mittels der sedimentationsüberlagerten Abscheidung konnte auf einfache Art und Weise aus einer Suspension eine über die Schichtdicke gradierte Mischkeramik hergestellt werden. Der Gradient wird durch Variation des angelegten elektrischen Feldes eingestellt. Zusätzlich kann durch geeignetes Einstellen des E-Feldes der ZrO_2-Anteil in der Schicht gegenüber dem Anteil in der Suspension erhöht werden.

5.7 Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen

In diesem Kapitel soll die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile untersucht werden. Hierfür wurden mikrostrukturierte Membranen bzw. Elektroden genutzt. Es wurde eine einfache Methode entwickelt, um die Ur-Mikrostruktur zu erhalten und Abformungen davon als Substrate zu nutzen.

5.7.1 Herstellung mikrostrukturierter Substrate

Gips-Substrate

In Abb. 5-60 ist die Herstellung von mikrostrukturierten Substraten für die S-EPD nach der Membran-Methode (M-S-EPD) dargestellt.

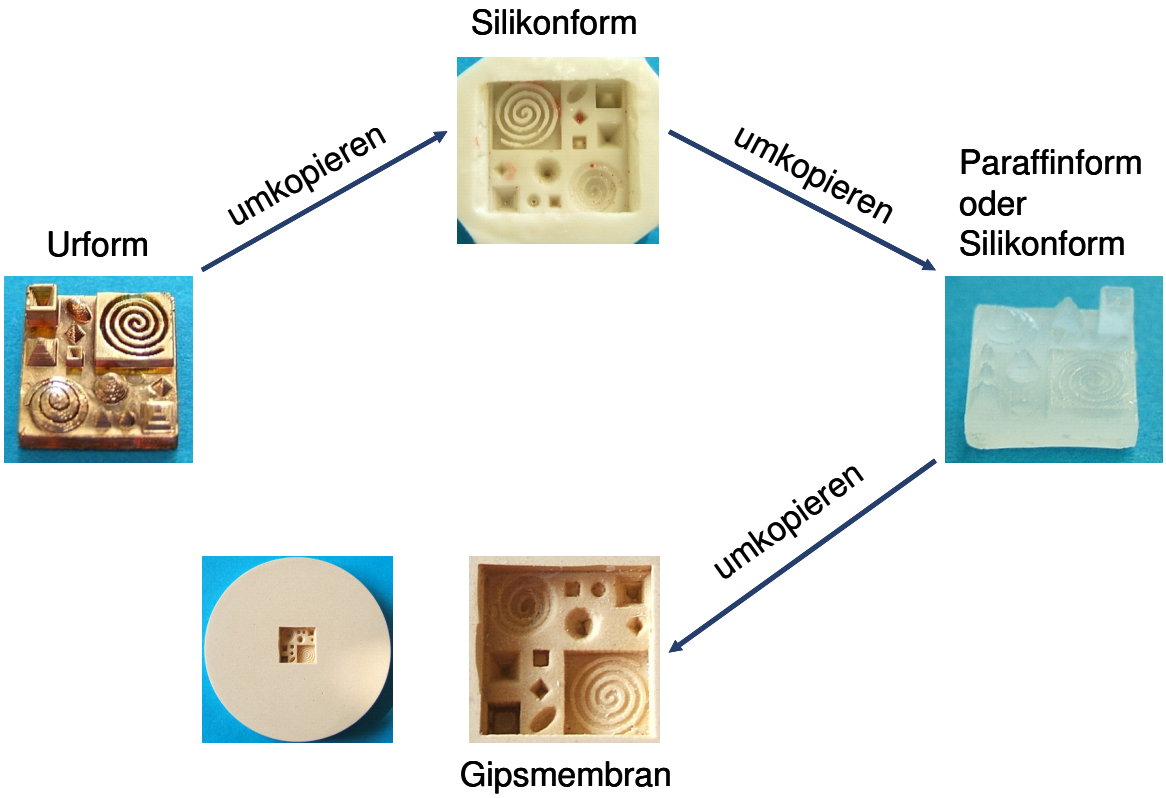


Abb. 5-60: Herstellung der strukturierten Substrate für die M-S-EPD.

Eine so genannte Urform aus PMMA oder Wachs wird in Silikon (Elastosil M 4670, Wacker) umkopiert. Hierzu wird das Silikon im Exsikkator evakuiert, um Lufteinschlüsse zu vermeiden und eine detailgetreue Abformung zu erhalten. Aus dem so erhaltenen Negativ werden Positive aus Paraffin (Rotiplast, Carl Roth GmbH + Co) gefertigt. Hierfür wird das Paraffin auf 80 °C erwärmt, in die ebenfalls auf diese Temperatur erwärmte Silikonform gegossen und anschließend evakuiert. Da das Paraffin trotz des warmen Silikons sehr schnell fest wird, wird es in der Form erneut aufgeschmolzen und erneut evakuiert, um eine möglichste genaue Abformung zu erhalten. Die Paraffin-Positive werden mit Gips umgossen. Um beim Gießvorgang alle Strukturen auszufüllen, wird auf einem Rütteltisch (AS 200 digit, Retsch GmbH) gearbeitet. Das Paraffin wird grob mit einem Skalpell entfernt, anschließend wird das Substrat einen Tag lang in n-Heptan (Merck) gelegt, um das restliche Paraffin chemisch aus dem Gips zu lösen.

Erste Versuche der M-S-EPD mit diesen Gipssubstraten ergaben keine Abscheidungen. Da die Strukturen nicht mit der Suspension benetzt wurden, ist anzunehmen, dass das Paraffin nicht restlos aus dem Gips gelöst wurde.

Aus diesem Grund wurden die Gipssubstrate nach einem modifizierten Verfahren hergestellt. Statt dem Umkopieren in Paraffin fand wie in Abb. 5-60 gezeigt, ein weiteres Umkopieren in Silikon statt. Hierzu wurde die Silikon-Negativform mit Graphit als Trennschicht bedampft (carbon coater 108 carbon / A, Cressington) und mit einem zweiten Silikon

(Elastosil M 4370, Wacker) ausgegossen. Um eine möglichst genaue Abformung zu erhalten, wurde auch hier in einem Exsikkator evakuiert. Dieses Silikonpositiv wurde anschließend, wie vorher die Paraffin-Positive, auf einem Rütteltisch mit Gips umgossen.
Da der Aufbau der M-S-EPD nur eine Substratdicke von maximal zwei Millimeter erlaubt, müssen die Gips-Negative auf diese Dicke abgeschliffen werden.

Untersucht wurden drei Gips-Wassermischungen hinsichtlich der Eignung für die EPD. Der Wasseranteil in der Gipsmischung beeinflusst die Porosität, mehr Wasser bedeutet zwangsläufig eine größere Porosität im trockenen Gipssubstrat.
In Vorversuchen wurden drei Mischungen angesetzt und untersucht. Das Verhältnis Gips zu Wasser betrug 12:3, 10:3 und 5:3. Unter identischen Bedingungen wurden mit diesen Substraten elektrophoretisch abgeschieden. Da die Gips-Substrate mit der Mischung 10:3 die besten Ergebnisse hinsichtlich der Abformgenauigkeit der keramischen Strukturen ergab, wurden die im folgenden Kapitel 5.7.2 beschriebenen Versuche mit diesem Gemisch durchgeführt.

In Abb. 5-61 sind als Beispiele für die strukturierten Membranen eine Heizerstruktur (links) und die Rückseite einer alten französischen 10 Centimes Münze (rechts) dargestellt.

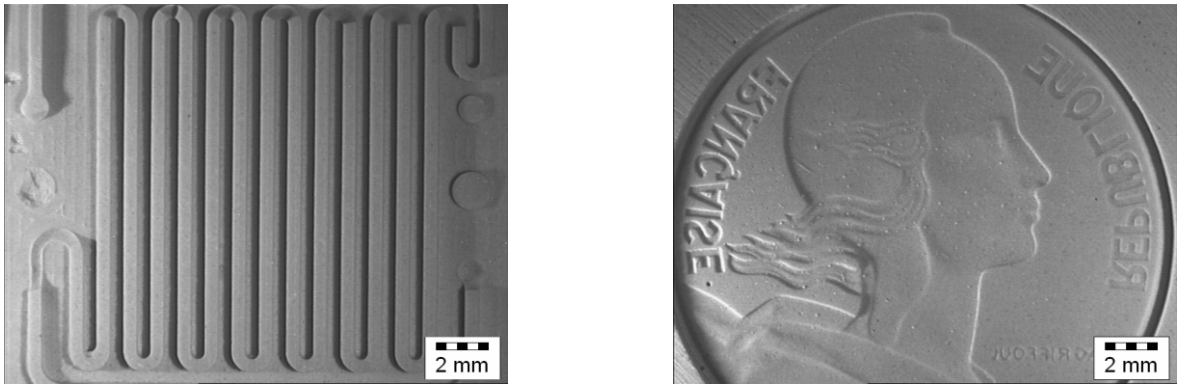


Abb. 5-61: Strukturierte Gips-Substrate: Heizerstruktur (links) und Rückseite einer 10 Centimes Münze (rechts).

Münzen und Silikon-Substrate

Münzen stellen Strukturen mit geringen Aspektverhältnissen dar, sind entsprechend einfach abzuformen und der abgeschiedene Grünkörper ist leicht zu entformen. Zudem sind sie elektrisch leitfähig und wurden darum als einfache Demonstratoren ausgewählt. Um die Münze komplett abzuformen, wurde sie mit leitfähigen Haftklebern auf Stahlsubstrate geklebt. Auf die Münzen wurde Graphit (Graphit 33, CRC Industries Deutschland GmbH) gesprüht. Durch das Graphit lässt sich der keramische Grünkörper nach der Abscheidung sehr leicht vom Substrat lösen, wie Vorversuche gezeigt haben. Damit dient es nicht der Erhöhung der Leitfähigkeit, sondern als Trennmittel.

Um die Abformbarkeit von Aspektverhältnissen größer eins mittels der elektrophoretischen Abscheidung zu demonstrieren, wurde eine am Lehrstuhl entwickelte gefräste Mikrostruktur mit Pyramiden und Balken unterschiedlichster Aspektverhältnisse als weiteres Substrat verwendet. Für die EPD wurde aus der Urform eine positive Silikon-Struktur gefertigt. In diesem Fall dient das Graphit nicht nur als Trennmittel, sondern auch als leitfähige Schicht, auf die elektrophoretisch abgeschieden werden kann.
Das Plateau der dreistufigen Pyramiden weist eine Fläche von 2 x 2 mm² auf, die mittlere Stufe hat eine Fläche von 2,5 x 2,5 mm², die untere Stufe 3 x 3 mm². Die Stufenhöhe beträgt 0,5 mm, die letzte Stufe hat eine Höhe von 0,1 mm. Der Steigungswinkel der Stufen beträgt 15°. Die Balken weisen eine Höhe von 1 mm auf. Die Balkenbreite beträgt im Uhrzeigersinn 1 mm, 0,8 mm, 0,6 mm, 0,4 mm und 0,2 mm (im Falle der fünf Balken nebeneinander). Im Falle der vier Balken beträgt der Steigungswinkel 15°, in den anderen Fällen im Uhrzeigersinn der Strukturen 10°, 5° und 2,5°. Alle Balken und Stufen sind unten verrundet, der Radius beträgt, bedingt durch die Verwendung eines Fräswerkzeugs mit rundem Kopf (ball-nose milling tool), 300 µm.

In Abb. 5-62 sind als Beispiel für die verwendeten Substrate eine spanische 5-Cent-Münze (links) und das mit Pyramiden und verschiedenen Balken strukturierte Silikon-Substrat gezeigt (rechts).

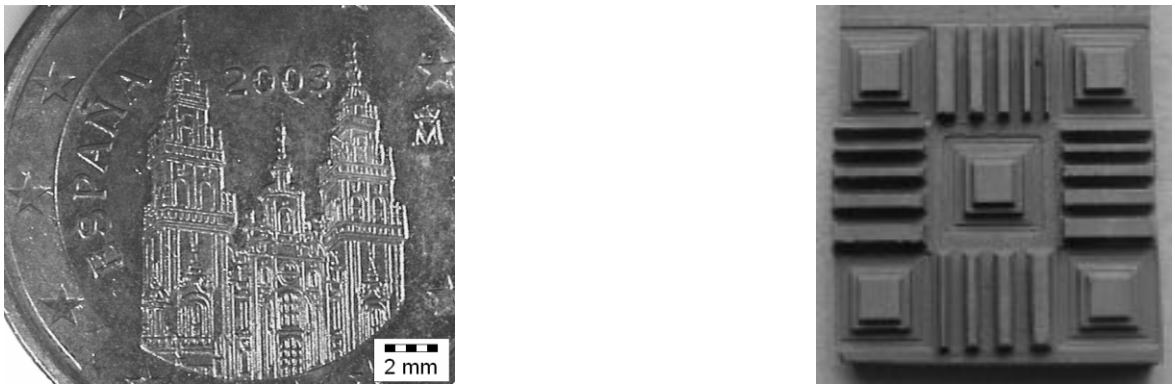


Abb. 5-62: Spanische 5-Cent-Münze (links) und strukturiertes Silikon-Substrat mit Pyramiden und verschiedenen Balken (rechts).

5.7.2 Elektrophoretische Abscheidung der keramischen Mikrostrukturen

Nach dem in Kapitel 5.7.1 genannten Verfahren wurden verschiedene mikrostrukturierte Gips-Substrate gefertigt. Mittels der sedimentationsüberlagerten elektrophoretischen Abscheidung nach der Membran-Methode (M-S-EPD) wurden die Gips-Negative als Keramik-Positive abgeformt.
Für diese Abscheidungen wurden wässrige Suspensionen der ZrO_2-Pulver Z1-1580 und Z3-70 verwendet. Der Dispergatoranteil betrug 0,25 Gew.-% Dolapix CE64 für das gröbe-

re und 0,3 Gew.-% für das feinere Pulver. Der pH wurde mittels TMAH auf einen Wert von 10 eingestellt. Das Leitfähigkeitsverhältnis von Suspension zu Ausgleichsflüssigkeit betrug eins zu zehn. Die Leitfähigkeit der Ausgleichsflüssigkeit wurde durch Zugabe von TMAH in DI-Wasser eingestellt. Die Gipssubstrate werden in der Ausgleichsflüssigkeit für mehrere Stunden getränkt, um zu Beginn der Abscheidung für ein homogenes elektrisches Feld zu sorgen. Ohne Tränkung würde die in den Gipsporen enthaltene Luft als Isolator fungieren, damit könnte keine Abscheidung durchgeführt werden. Um die Tränkung zu beschleunigen und damit kürzere Prozesszeiten zu erzielen, werden die Substrate in der Ausgleichsflüssigkeit evakuiert.

Um die Machbarkeit der Herstellung von Mikrostrukturen zu zeigen, wurde anhand einer wässrigen Suspension des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.-% bei einem angelegten elektrischen Feld von 1300 V/m drei Minuten lang elektrophoretisch abgeschieden. Als Mikrostruktur wurde die oben gezeigte französische 10 Centimes Münze in Gips abgeformt und dieses als Substrat verwendet. Die Probe wurde noch feucht entformt, getrocknet und anschließend gesintert. Hierbei wurde der Kammerofen mit einer Rate von 1 K/min auf 200°C geheizt, die Temperatur wurde 1 Stunde gehalten. In einem zweiten Schritt wurde ebenfalls mit 1 K/min auf 500°C geheizt, die Haltezeit hier betrug 1 Stunde. Anschließend wurde mit einer Heizrate von 2 K/min auf 1600°C geheizt und die Temperatur für 3 Stunden gehalten. Mit 5 K/min wurde der Ofen auf 30°C abgekühlt.

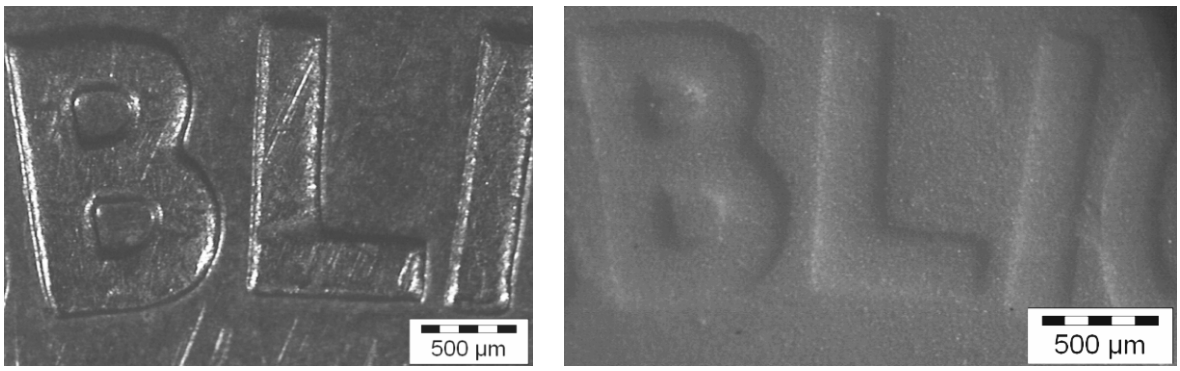


Abb. 5-63: Schriftzug am Rande der Münze (links) und der abgeformten Struktur (rechts).

Um die Abformgenauigkeit vergleichen zu können, sind Teile des Schriftzuges am Rande der Münze in Abb. 5-63 dargestellt, die Aufnahmen erfolgten mit einem Stereomikroskop (SZ 61, Olympus). Links im Bild ist das Original zu sehen, rechts die gesinterte abgeformte Struktur.

Mit dem feinen Pulver Z3-70 wurde bei einem angelegten elektrischen Feld von 650 V/m bei einer Abscheidedauer von 10 Minuten eine Heizerstruktur abgeformt. Die gesinterte Probe ist in Abb. 5-64 dargestellt, die Aufnahme erfolgte ebenfalls mit einem Stereomikroskop. Der Feststoffanteil der Suspensionen betrug 10 Vol.-%.

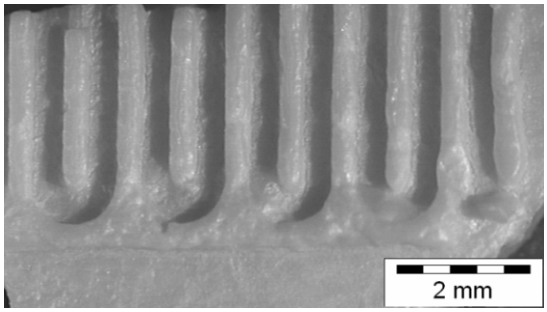


Abb. 5-64: Gesinterte Heizerstruktur aus dem Pulver Z3-70.

Problematisch bei Abscheidung auf mikrostrukturierten Gips-Substraten ist die Entformung des keramischen Grünkörpers. Durch den Aufbau der Abscheidevorrichtung wird mechanische Spannung auf die Gips-Substrate aufgebracht, die oft dazu führt, dass der Gips beim Ausbau zerbricht, womit auch die Mikrostruktur in Bruchteile zerfällt.
Wird der Grünkörper direkt nach der Abscheidung entformt, so zeigt sich hier das strukturviskose rheologische Verhalten der Suspensionen wieder, der Grünkörper fängt an zu fließen und die Strukturen verwischen. Eine zu lange Trocknungszeit führt allerdings zu Rissen und im schlechtesten Fall beim Entformen zu einem Zerreisen des Grünkörpers und damit der Strukturen, da der Grünkörper beim Trocknen schrumpft. Bei der Entformung muss sehr vorsichtig gearbeitet werden. Da keine Entformschrägen bestehen, neigen die Strukturen dazu, bei der Entformung abzubrechen.

Da mit ethanolischen Suspensionen Grünkörper bei deutlich höheren Feldstärken und damit schneller und ohne Elektrolyse elektrophoretisch abgeschieden werden können, wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Hierfür wurde eine Suspension des ZrO_2-Pulvers Z2-890 hergestellt. Der Feststoffanteil betrug 25 Vol.-%, der Dispergatoranteil 2 Gew.-% TODS. Abgeschieden wurde direkt auf den in Kapitel 5.7.1 beschriebenen leitfähigen Elektroden. Die Strukturen konnten rissfrei gesintert werden.

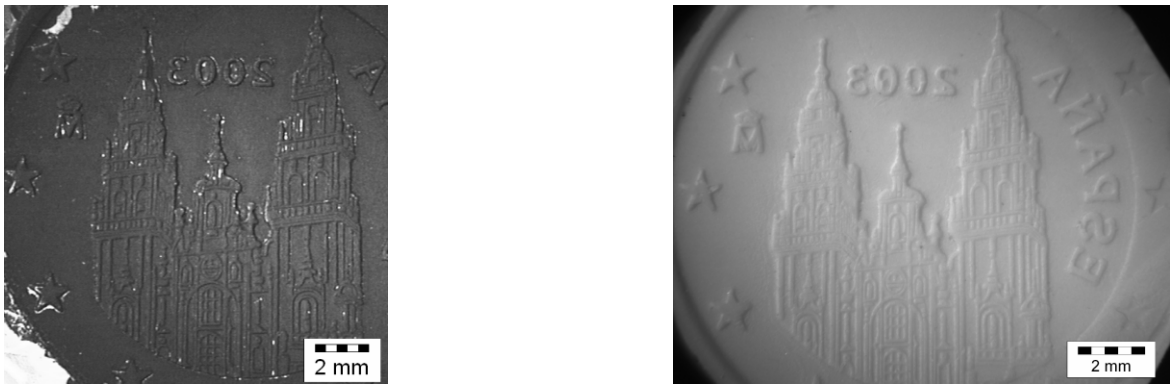


Abb. 5-65: Inverse spanische 5-Cent-Münze; Grünkörper (links) und gesinterter Formkörper (rechts).

Abb. 5-65 zeigt eine für 2 Minuten und 30 Sekunden bei 2 mA abgeschiedene spiegelverkehrte spanische 5-Cent-Münze im Grünzustand (linkes Bild) und gesintert (rechtes Bild). Da das Graphit besser an der Keramik als am Metall haftet, sind die Grünkörper fast durchgehend davon bedeckt und entsprechend schwarz.

Auch kleine Strukturen können detailgetreu abgeformt werden, wie Abb. 5-66 anhand von Strukturen auf einer alten französischen 20 Centimes Münze zeigt. Die oberen Bilder zeigen jeweils die mit dem Stereomikroskop aufgenommenen Ausschnitte auf der originalen Münze. Die unteren Aufnahmen zeigen die entsprechenden Ausschnitte auf der gesinterten Probe, diese Bilder wurden mit dem REM bei einer Vergrößerung von 100 aufgenommen, die Länge des Balkens entspricht 200 µm.

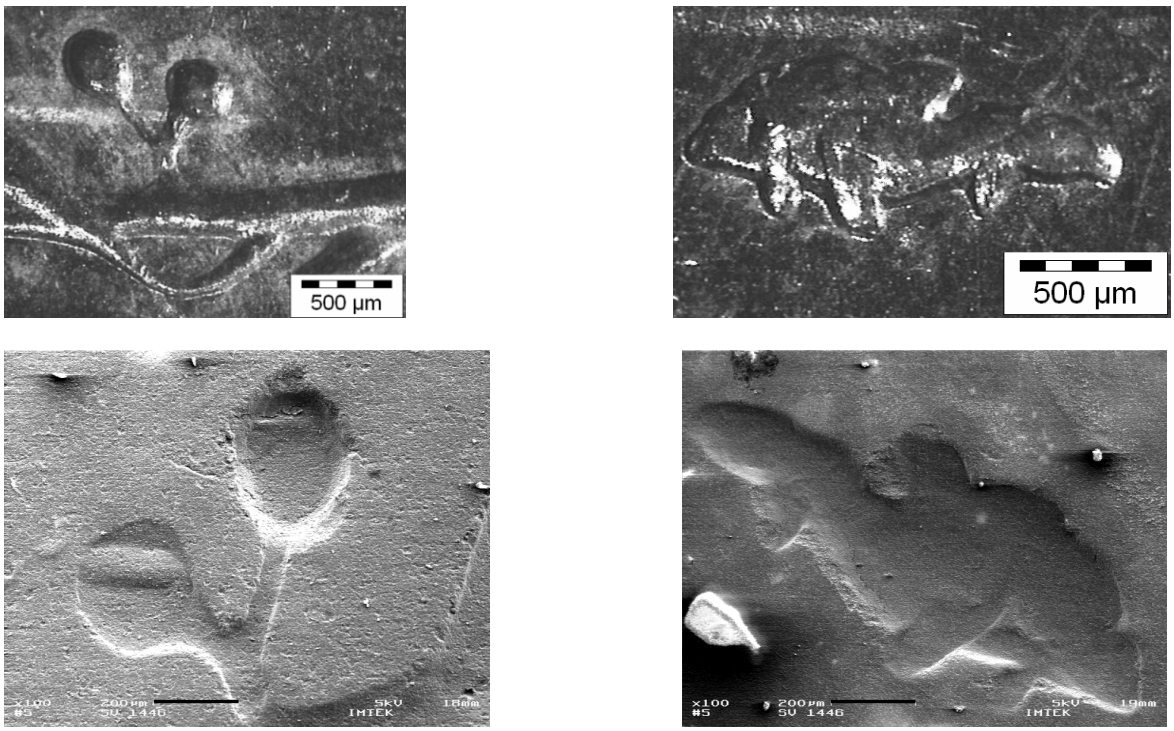


Abb. 5-66: Strukturen auf einer französischen 20-Centimes-Münze.

Weitere elektrophoretische Abscheidungen wurden mit der in Kapitel 5.7.1 vorgestellten Mikrostruktur durchgeführt. Aufgrund der hohen Aspektverhältnisse wurde mit einem Strom von 3 mA abgeschieden, um kurze Abscheidedauern erreichen zu können. Da es sich bei den Stegen um Strukturen mit sehr geringen Abformschrägen handelt, gestaltet sich die Entformung deutlich schwieriger als bei den Münzen. Ab einem Aspektverhältnis der Stege von 2,5 neigen diese dazu, beim Entformen abzubrechen. Die Aufnahme einer Gruppe gesinterte Stege mit dem Stereomikroskop ist links in Abb. 5-67 gezeigt. Rechts dargestellt ist das mit dem REM aufgenommene Bild eines einzelnen Steges. Die Abformgenauigkeit des Steges ist deutlich zu erkennen.

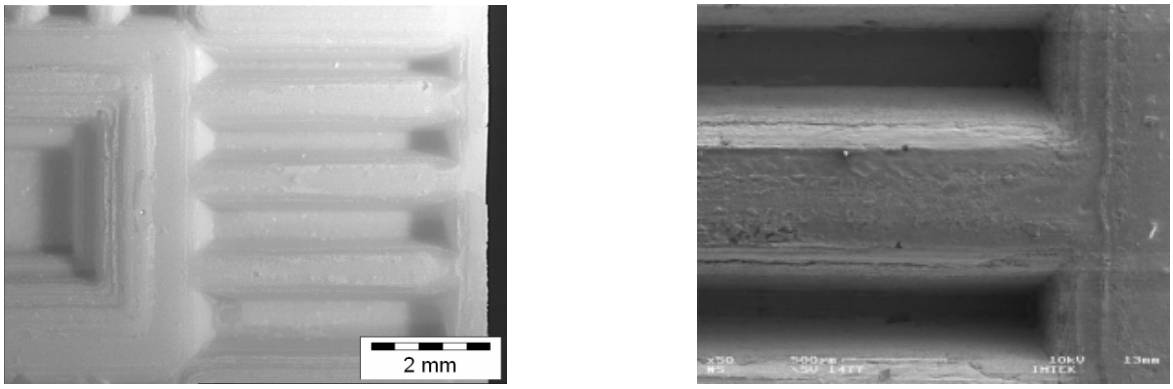


Abb. 5-67: Gesinterte Stege einer Mikrostruktur.

Abb. 5-68 zeigt die Aufnahme einer Stufenpyramide mit dem Stereomikroskop. Hier ist ebenfalls die Abformtreue der Struktur zu erkennen.

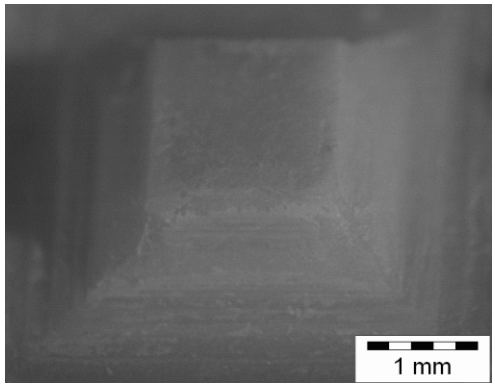


Abb. 5-68: Stufenpyramide einer Mikrostruktur im gesinterten Zustand.

Zusammenfassung

Bei der Abformung von mikrostrukturierten Substraten mit der elektrophoretischen Abscheidung hat sich gezeigt, dass, sofern keine Hinterschneidungen auftreten, es möglich ist eine Vielfalt an Formen verschiedenster Aspektverhältnisse abzuformen. Allen mikrostrukturierten Substraten ist allerdings gemein, dass das Fehlen von Entformschrägen gerade bei der Entformung von Proben größerer Aspektverhältnisse als auf den Münzen ein Problem darstellt.

Die Verwendung wässriger Suspensionen erfordert entweder geringe Spannungen aufgrund der Elektrolyse und damit lange Abscheidedauern oder den Einsatz der Membran-Methode. Hier ist die Strukturierung einer ionendurchlässigen Membran erforderlich. In dieser Arbeit wurde hierfür Gips verwendet. Jedoch gestaltet sich die Entformung des Grünkörpers von der Membran als schwierig und bedarf einer Optimierung.
Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung ethanolischer Suspensionen eine schnellere und abbildungsgetreuere Abformung ermöglicht, auch aufgrund der einfacheren Entformung der Grünkörper. Zudem kann direkt auf eine mikrostrukturierte Elektrode

abgeschieden werden. So war es möglich, einfache Formen wie Münzen abzuformen, aber auch kompliziertere wie Schraubgewinde, Stege und verschiedenste Arten von Pyramiden. Beispiele für Strukturen mit niedrigem Aspektverhältnis sind in Abb. 5-69 gezeigt, Beispiele für Strukturen mit hohem Aspektverhältnis sind in Abb. 5-70 gezeigt.

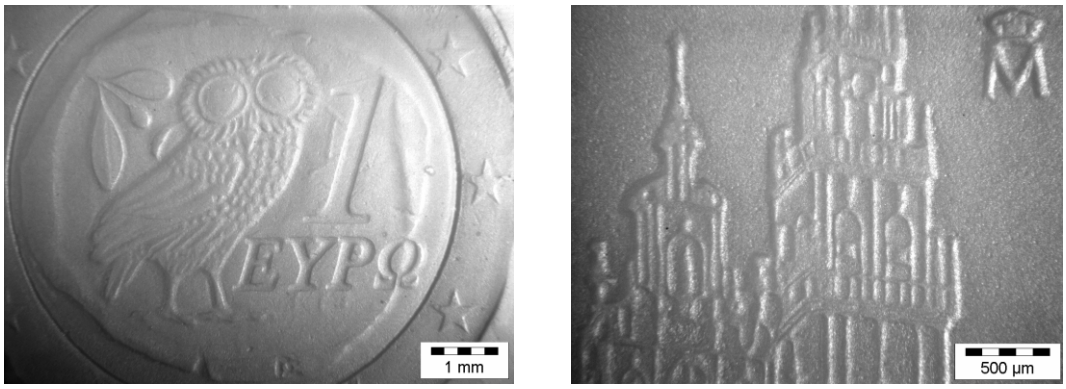


Abb. 5-69: Ausschnitte aus einer griechischen 1-Euro-Münze (links) und einer spanischen 2-Cent-Münze (rechts).

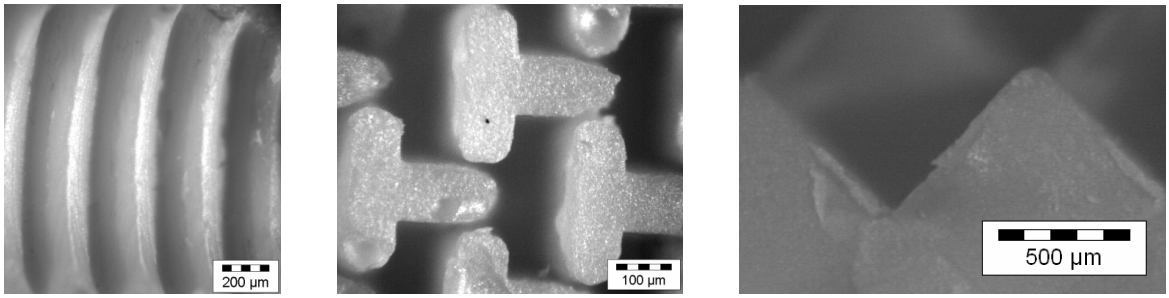


Abb. 5-70: Ausschnitte aus einem Schraubgewinde (links), Spinndüsen (Mitte) und einem Tripelspiegel (rechts).

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Prozessentwicklung der elektrophoretischen Abscheidung zur Herstellung keramischer Schichten und mikrostrukturierter Bauteile. Der Prozess der EPD konnte erfolgreich entwickelt werden. Verwendet wurden hierzu zwei Al_2O_3- und drei ZrO_2-Pulver unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen.
Diese Pulver wurden bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche und der Partikelmorphologie charakterisiert. Mit diesen Pulvern wurden wässrige und ethanolische Suspensionen hergestellt und bezüglich Stabilität und Partikelgrößenverteilung optimiert. Anhand dieser Suspensionen wurde das Sedimentationsverhalten untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei einem Feststoffgehalt von 10 Vol.-% freie Sedimentation vorliegt. Bei kleineren Feststoffanteilen liegt damit ebenfalls freie Sedimentation vor, was Voraussetzung für die sedimentationsüberlagerte EPD ist.
Die wässrigen Suspensionen wurden bezüglich des Zeta-Potentials untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass beim gleichen Material das Zeta-Potential unabhängig vom Radius der Partikel ist. Damit ist der kritische Durchmesser bei der S-EPD nur von der variablen angelegten elektrischen Feldstärke abhängig. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass sowohl die Al_2O_3- als auch die ZrO_2-Suspensionen bei pH 10 und optimiertem Dispergatorgehalt das gleiche Zeta-Potential aufweisen. Hinsichtlich der S-EPD zur Herstellung gradierter Mischkeramik-Schichten bietet sich damit der Vorteil, dass der Gradient ebenfalls nur über das angelegte E-Feld eingestellt werden kann.

In dieser Arbeit wurde die Abscheidekinetik der elektrophoretischen Abscheidung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Kinetik nach der von Ferrari modifizierten Gleichung von Hamaker zur Beschreibung der abgeschiedenen Masse als Funktion der Abscheidedauer modelliert werden kann.

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal die sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung genutzt werden, um Schichten mit Partikelgrößen- und Materialgradienten herzustellen. Bislang wurde die Methode aufgrund ihres Aufbaus nur vereinzelt genutzt, um die Abscheidung der Partikel einzeln unter dem Mikroskop zu beobachten. Die in der Literatur noch nicht beschriebenen Aufbauten zur S-EPD nach der Membran-Methode sowie der EPD im Zentrifugalfeld konnten erfolgreich aufgebaut und betrieben werden.
Bezüglich der Partikelgrößenverteilung wurden kontinuierlich gradierte Schichten durch

einfache Variation der angelegten elektrischen Feldstärke hergestellt. Hiermit konnte auch eine gradierte Mikrostruktur abgeschieden werden. Der mit der S-EPD hergestellte Tripelspiegel wies in den Pyramidenspitzen nur feine Partikel auf, durch Erhöhen des E-Feldes konnte mit einer stabilen Trägerschicht der kompletten Partikelgrößenverteilung hinterfüttert werden. Die gradierten Mischkeramikschichten konnten ebenfalls erfolgreich hergestellt werden. Anhand des ZrO_2-Gradienten konnte eine Abnahme des ZrO_2 über die abgeschiedene Schichtdicke durch Variation des E-Feldes nachgewiesen werden. Zudem kann mit der S-EPD in der Schicht anteilsmäßig mehr ZrO_2 abgeschieden werden, als in der Suspension vorhanden.

Gelungen ist der Nachweis, dass eine Verarmung der Partikel aufgrund der elektrophoretischen Abscheidung messbar die Suspensionsparameter beeinflusst. Jedoch hat der abnehmende Feststoffgehalt in der Suspension über einen weiten Bereich keinen Einfluss auf die Gründichte der abgeschiedenen Schicht. Dies zeigt den großen Vorteil der EPD gegenüber anderen Verfahren, wie zum Beispiel dem Spritzguss, wo Feststoffanteil und Gründichte direkt miteinander korreliert sind.

Bislang wurde die EPD kaum genutzt, um strukturierte Substrate abzuformen. In dieser Arbeit ist die Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Formkörpern auf Gipsmembranen gelungen. Hierbei sind die Substrate verloren, da sie nur einmal verwendet werden können. Erstmals konnte auch auf mikrostrukturierte Substrate mit geringem Aspektverhältnis abgeschieden werden, die mehrmals zum Einsatz kommen konnten. Es konnte ein einfaches Abformverfahren entwickelt werden, indem auf flexible Substrate aus Silikon abgeschieden wurde. Diese können zum einen mehrmals verwendet werden, zum anderen lassen sich damit auf einfache Art und Weise Mikrostrukturen mit einem Aspektverhältnisse größer 1 abscheiden und rissfrei entformen und sintern. So gelang es erfolgreich, Strukturen mit unterschiedlichen Formen und Aspektverhältnissen herzustellen.

7 Literaturverzeichnis

1. BOCCACCINI, A.R. and ZHITOMIRSKY, I.: *Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing.* Current Opinion in Solid State & Materials Science **6**, (2002), S. 251-260.
2. HARBACH, F. and NIENBURG, H.: *Homogeneous Functional Ceramic Components through Electrophoretic Deposition from Stable Colloidal Suspensions - I. Basic Concepts and Applications to Zirconia.* Journal of the European Ceramic Society **18** (6), (1998), S. 675-683.
3. REUSS, F.F.: *Notice sur un nouvel effet de l'électricité galvanique.* Mémoires de la Societé Impériale des Naturalistes de Moscou, (1808), S. 327-337.
4. HAMAKER, H.C.: *Formation of deposit by electrophoresis.* Trans. Faraday Soc. **36**, (1940), S. 279-287.
5. BIEST, O.O. VAN DER and VANDEPERRE, L.J.: *Electrophoretic Deposition of Materials.* Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, (1999), S. 327-352.
6. TABELLION, J. and CLASEN, R.: *Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses - applications.* J. Mater. Sci. **39**, (2004), S. 803-811.
7. SARKAR, P.; DATTA, S., and NICHOLSON, P. S.: *Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition.* Composites Part B-Engineering **28** (1-2), (1997), S. 49-56.
8. NAGARAJAN, N. and NICHOLSON, P. S.: *Nickel-Alumina Functionally Graded Materials by Electrophoretic Deposition.* Journal of the American Ceramic Society **87** (11), (2004), S. 2053-2057.
9. OETZEL, C.; CLASEN, R., and TABELLION, J.: *Electric Field Assisted Processing of Ceramics.* cfi-Ceram. Forum Int. **81**, (2004), S. 35-41.
10. CORNI, I.; RYAN, M. P., and BOCCACCINI, A. R.: *Electrophoretic Deposition: From traditional ceramics to nanotechnology.* Journal Of The European Ceramic Society **doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011**, (2008).
11. BIESHEUVEL, P. M. and VERWEIJ, H.: *Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition.* Journal of the American Ceramic Society **82** (6), (1999), S. 1451-1455.

12. SARKAR, P. and NICHOLSON, P. S.: *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics and Application to Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society **79**, (1996), S. 1987-2002.
13. SIMOVIC, K.; et al.: *Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspensions.* Colloid. Surface. A **209**, (2002), S. 47-55.
14. SARKAR, P.; HUANG, X., and NICHOLSON, P. S.: *Zirconia/Alumina Functionally Gradiented Composites by Electrophoretic Deposition Techniques.* Journal of the American Ceramic Society **76**, (1993), S. 1055-56.
15. MOTT, M. and EVANS, J.R.G.: *Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing.* Mater. Sci. Eng. A **271**, (1999), S. 344-352.
16. PUT, S.; et al.: *Functionally graded ceramic and ceramic-metal composites shaped by electrophoretic deposition.* Colloid. Surface. A **222**, (2003), S. 223-232.
17. RUYS, A.J.; et al.: *Functionally graded electrical/thermal ceramic systems.* J. Eur. Ceram. Soc. **21**, (2001), S. 2025-2029.
18. WEI, M.; et al.: *Solution ripening of hydroxyapatite nanoparticles: Effects on electrophoretic deposition.* J. Biomed. Mater. Res. **45** (1), (1999), S. 11-19.
19. KAYA, C.: *Al_2O_3-Y-TZP/Al_2O_3 functionally graded composites of tubular shape from nano-sols using double-step electrophoretic deposition.* Journal of the European Ceramic Society **23** (10), (2003), S. 1655-1660.
20. FERRARI, B.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J., and MORENO, R.: *Electrophoretic Forming of Al_2O_3/Y-TZP Layered Ceramics from Aqeous Suspensions.* Materials Research Bulletin **33** (3), (1998), S. 487-499.
21. HADRABA, H.; MACA, K., and CIHLAR, J.: *Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - II. Two-component systems.* Ceramics International **30** (6), (2004), S. 853-863.
22. PUT, S.; et al.: *Advanced symmetrically graded ceramic and ceramic-metal composites.* Journal of Materials Science **39** (3), (2004), S. 881-888.
23. BATCHELOR, G. K.: *Sedimentation in a dilute dispersion of spheres.* Journal of Fluid Mechanics **52**, (1972), S. 245-268.
24. DUSHKIN, C.; MIWA, T., and NAGAYAMA, K.: *Gravity effect on the field deposition of two-dimensional particle arrays.* Chem. Phys. Lett. **285** (3-4), (1998), S. 259-265.
25. LEWIS, J. A.: *Colloidal Processing of Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society **83**, (2000), S. 2341-2359.
26. REH, H.; et al.: *Aktuelle Einteilung der Keramik-Werkstoffe.* CFI - Ceram. Forum Int. **6-7**, (2005), S. 27-31.
27. HESSELBARTH, D.: *Quellfähige Polymerbinder in Aluminiumoxid-Suspensionen*. Dissertation, ETH Zürich (1999), 191 Seiten.

28. *Technische Keramik: Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung*. H.-D. Tietz ed, Düsseldorf: VDI-Verlag, (1994), 3-18-401204-2 3-18-401204-2, 364 Seiten.
29. *Brevier Technische Keramik*, ed. V.d.K.I. e.V., Lauf: Fahner Verlag, (1999) 197 Seiten.
30. PICONI, C. and MACCAURO, G.: *Zirconia as a ceramic biomaterial.* Biomaterials **20**, (1999), S. 1-25.
31. ANNÉ, G.; et al.: *Electrophoretic Deposition as a Novel Near Net Shaping Technique for Functionally Graded Biomaterials.* Mater. Sci. Forum **492-493**, (2005), S. 213-218.
32. REED, J.S.: *Principles of Ceramic Processing*, ed. W.-. Interscience, New York: Wiley, (1995), 0-471-59721-X 0-471-59721-X, 658 Seiten.
33. VON BOTH, H.; DAUSCHER, M., and HAUßELT, J.: *Elektrophoretische Herstellung keramischer Mikrostrukturen.* Keramische Zeitschrift **05**, (2004), S. 298-303.
34. HACKLEY, V.A. and FERRARIS, C.F.: *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology*, Special Publication, Vol. 960-3, Washington: National Institute of Standards and Technology, (2001) 72 Seiten.
35. LÖWEN, H.: *Kolloide - auch für Physiker interessant?* Physikalische Blätter **51**, (1995), S. 165-168.
36. HOGG, R.: *Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersion.* Advances in Ceramics **21**, (1987), S. 15.
37. MÜLLER, R.H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Paperback APV, ed. G. Dertinger and H. Rupprecht, Vol. 37, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, (1996), 3-8047-1465-X 3-8047-1465-X, 254 Seiten.
38. FUERSTENAU, D. W.; URBINA, R. HERRERA -, and HANSON, J. S.: *Adsorption of Processing Additives and the Dispersion of Ceramic Powders.* Ceramic Transactions, (1988), S. 333-351.
39. BRISCOE, B. J.; KHAN, A. U., and LUCKHAM, P. F.: *Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants.* Journal of the European Ceramic Society **18** (14), (1998), S. 2141-2147.
40. POPA, A.M.; et al.: *Suspension Development for Colloidal Shaping of Al_2O_3-ZrO_2 FGM's.* Mater. Sci. Forum **492-493**, (2005), S. 777-782.
41. FERRARI, B. and MORENO, R.: *Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slips.* Journal of the European Ceramic Society **17** (4), (1997), S. 549-556.
42. HORN, R.G.: *Surface Forces and Their Actions in Ceramic Materials.* Journal of the American Ceramic Society **73**, (1990), S. 1117-1135.

43. WIDEGREN, J. and BERGSTRÖM, L.: *The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol.* Journal of the European Ceramic Society **20** (6), (2000), S. 659-665.
44. SHOJAI, F.; et al.: *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO2 powder.* Journal of the European Ceramic Society **20** (3), (2000), S. 277-283.
45. NAPPER, D. H.: *Colloid stability.* Ind. Eng. Chem: Prod. Res. Develop. **9** (4), (1970), S. 467-477.
46. BOUYER, F. and FOISSY, A.: *Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide.* Journal of the American Ceramic Society **82**, (1999), S. 2001-2010.
47. STAHL, W. and WEBER, K.: *Verbundvorhaben: Verbesserung von Fest/Flüssig-Trennverfahren unter Zusatz elektrischer und akustischer Felder. Teilvorhaben: Elektrofiltration.* Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe, B.F. 0327201A, (1999).
48. HELMHOLTZ, H.: *Studien über elektrische Grenzschichten.* Ann. Phys. Chem. **7**, (1879), S. 337-382.
49. GOUY, M.: *Sur la Constitution de la Charge Électrique a la Surface d'un Électrolyte.* Journal de Physique IV **9**, (1910), S. 457-467.
50. CHAPMAN, D.L.: *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity.* Philos. Mag. **25**, (1913), S. 475-481.
51. LAGALY, G.; SCHULZ, O., and ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Darmstadt: D. Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG Darmstadt, (1997), 3-7985-1087-3 3-7985-1087-3, 560 Seiten.
52. DEBYE, P. and HÜCKEL, E.: *Zur Theorie der Elektrolyte. II.* Physik. Zeitschrift **24** (15), (1923), S. 305-325.
53. STERN, O.: *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht.* Zeitschrift für Elektrochemie **30** (21-22), (1924), S. 508-516.
54. STAHL, W. and WEBER, K.: *Verbundvorhaben: Verbesserung der Filtrationskinetik von Filterpressen mit Hilfe elektrischer Felder.* Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe, B.F. 0327201C, (2003).
55. NAPPER, D. H.: *Steric Stabilization.* J. Colloid Interface Sci. **58** (2), (1977), S. 390-407.
56. EVANS, D. F. and WENNERSTRÖM, H.: *The colloidal domain - where physics, chemistry, biology, and technology meet.* In *Advances in interfacial engineering series*, D.F. Evans and H. Wennerström, Editors, D. F. Evans, H. Wennerström: New York, (1999), S. 401-441.

57. OTTEWILL, R. H.: *Stability and instability of disperse systems.* J. Colloid Interface Sci. **58** (2), (1977), S. 357-373.
58. VERWEY, E.J.W. and OVERBEEK, J.T.G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, New York: Elsevier Publishing Company, (1948), 0486409295 0486409295, 205 Seiten.
59. ELSENHEIMER, H.C.: *In-situ Messung von Strom, Spannung und lokalem elektrischen Feld während der elektrophoretischen Abscheidung an einer Membran*. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2006), 95 Seiten.
60. BAO, Y.; SENOS, A. M. R., and ALMEIDA, M.: *Rheological behavior of aqueous suspensions of hydroxyapatite.* Journal of Materials Science - Materials in Medicine **13**, (2002), S. 639-643.
61. SMOLUCHOWSKI, M. VON: *Elektrische Endosmose und Strömungsströme.* In *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, L. Graetz, Editor: Leipzig, (1921), S. 366-387.
62. FOWKES, F.M.: *Dispersions of Ceramic Powders in Organic Media.* In *Advances in Ceramics*, G.L. Messing, Editor, The american ceramic society, Inc.: Westerville, OH, (1987), S. 411-421.
63. WANG, G.; SARKAR, P., and NICHOLSON, P. S.: *Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol.* Journal of the American Ceramic Society **80**, (1997), S. 965-972.
64. WANG, G. and NICHOLSON, P. S.: *Heterocoagulation in Ionically Stabilized Mixed-Oxide Colloidal Dispersions in Ethanol.* Journal of the American Ceramic Society **84**, (2001), S. 1250-1256.
65. WANG, G. and NICHOLSON, P. S.: *Influence of Acidity on the Stability and Rheological Properties of Ionically Stabilized Alumina Suspensions in Ethanol.* Journal of the American Ceramic Society **84**, (2001), S. 1977-1980.
66. WANG, G.; SARKAR, P., and NICHOLSON, P.S.: *Surface Chemistry and Rheology of Electrostatically (Ionically) Stabilized Alumina Suspensions in Polar Organic Media.* Journal of the American Ceramic Society **82**, (1999), S. 849-56.
67. FUKADA, Y.; et al.: *Electrophoretic deposition - mechanism, myths and materials.* J. Mater. Sci. **39** (3), (2004), S. 787-801.
68. HAMAKER, H.C.: *The influence of particle size on the physical behaviour of colloid systems.* Trans. Faraday Soc. **36**, (1940), S. 186-192.
69. ABRAMSON, H.A.: *The Influence of Size, Shape, and Conductivity on Cataphoretic Mobility, and its Biological Significance.* J. Phys. Chem. **35** (1), (1931), S. 289-308.
70. HÜCKEL, E.: *Die Kataphorese der Kugel.* Physik. Zeitschrift **XXV**, (1924), S. 204-210.

71. HENRY, D.C.: *The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis.* Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A **133** (821), (1931), S. 106-129.
72. SUMNER, C.G. and HENRY, D.C.: *Cataphoresis. Part II. A New Experimental Method, and a Confirmation of Smoluchowski's Equation.* Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A **133** (821), (1931), S. 130-140.
73. HENRY, D. C.: *The Electrophoresis of Suspended Particles .4. The Surface Conductivity Effect.* Transactions of the Faraday Society **44** (12), (1948), S. 1021-1026.
74. O'BRIEN, R. W. and WHITE, L. R.: *Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions **74**, (1978), S. 1607-1626.
75. TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*. Promotion, Universität des Saarlandes (2004), 213 Seiten.
76. HAMAKER, H.C. and VERWEY, E.J.W.: *The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena.* Trans. Faraday Soc. **36**, (1940), S. 180-185.
77. GIERSIG, M. and MULVANEY, P.: *Preparation of Ordered Colloid Monolayers by Electrophoretic Deposition.* Langmuir **9** (12), (1993), S. 3408-3413.
78. ZHAO, S. Y.; et al.: *Composite Au/TiO_2 nanoparticles: Synthesis, characterization, and assembly by using potentiostatic technique.* Journal of Colloid and Interface Science **221** (2), (2000), S. 161-165.
79. LIU, D.-M.: *Adsorption, rheology, packing, and sintering of nanosize ceramic powders.* Ceram. Int. **25**, (1999), S. 107-113.
80. KOELMANS, H. and OVERBEEK, J.T.G.: *Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media.* Discuss. Faraday Soc. **18**, (1954), S. 52-63.
81. BROWN, D.R. and SALT, F.W.: *The mechanism of electrophoretic deposition.* J. appl. Chem **15**, (1965), S. 40-48.
82. BESRA, L. and LIU, M.: *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD).* Progress in Materials Science **52** (1), (2007), S. 1-61.
83. MIZUGUCHI, J.; SUMI, K., and MUCHI, T.: *A Highly Stable Non-Aqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances.* Journal of the Electrochemical Society **130** (9), (1983), S. 1819-1825.
84. SOLOMENTSEV, Y.; BÖHMER, M., and ANDERSON, J.L.: *Particle Clustering and Pattern Formation during Electrophoretic Deposition: A Hydrodynamic Model.* Langmuir **13**, (1997), S. 6058-6068.
85. LEI, S.; et al.: *Effect of square wave pulse on the deposition structure of gold nanoparticles.* J. Serb. Chem. Soc. **64** (4), (1999), S. 259-263.

86. BOCCACCINI, A. R.; et al.: *The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials.* J. Ceram. Soc. Jpn. **114** (1325), (2006), S. 1-14.
87. THOMAS, B. J. C. and BOCCACCINI, A. R.: *Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD).* Journal of the American Ceramic Society **88** (4), (2005), S. 980-982.
88. WILSON, H. J.; PIETRASZEWSKI, L. A., and DAVIS, R. H.: *Aggregation of charged particles under electrophoresis or gravity at arbitrary Peclet numbers.* Journal of Colloid and Interface Science **221** (1), (2000), S. 87-103.
89. WANG, H.; et al.: *Particle aggregation due to combined gravitational and electrophoretic motion.* Journal of Colloid and Interface Science **187** (1), (1997), S. 213-220.
90. TRAU, M.; SAVILLE, D.A., and AKSAY, I.A.: *Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces.* Langmuir **13** (24), (1997), S. 6375-6381.
91. NADAL, F.; et al.: *Electrically induced interactions between colloidal particles in the vicinity of a conducting plane.* Physical Review E **65** (6), (2002), S. 061409 1-8.
92. PEREZ, A.T.; SAVILLE, D., and SORIA, C.: *Modelling the electrophoretic deposition of colloidal particles.* Europhys. Lett. **55**, (2001), S. 425-431.
93. CORDELAIR, J. and GREIL, P.: *Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition.* J. Mater. Sci. **39**, (2004), S. 1017-1021.
94. GREIL, P.; CORDELAIR, J., and BEZOLD, A.: *Discrete element simulation of ceramic powder processing.* Zeitschrift Fur Metallkunde **92** (7), (2001), S. 682-689.
95. HONG, C.-W.: *New Concept for Simulating Particle Packing in Colloidal Forming Process.* Journal of the American Ceramic Society **80**, (1997), S. 2517-2524.
96. ANNÉ, G.; et al.: *A Mathematical Description of the Kinetics of the Electrophoretic Deposition Process for AL_2O_3-Based Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society **88** (8), (2005), S. 2036-2039.
97. ANDREWS, J. M.; et al.: *The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition.* Proc. Brit. Ceram. Soc. **12**, (1969), S. 211-229.
98. BIESHEUVEL, P. M.: *Porous ceramic membranes - suspension processing, mechanical and transport properties, and application in the osmotic tensiometer*. Promotion, University of Twente (2000), 200 Seiten.
99. MALOV, V. A.: *Influence of diffusion of electrophoretic deposition in a uniform electric field.* Coll. J. USSR (Engl.Transl.) **44**, (1982), S. 941-944.
100. MALOV, V. A.; et al.: *Effect of Electric-Field Nonuniformity on the Laws of Electrophoretic Deposition.* Coll. J. USSR (Engl.Transl.) (Kolloidnyi Zhurnal - Russisch) **36**, (1974), S. 348-351.

101. AVGUSTINIK, A. I.; VIGDERGAUZ, V. S., and ZHURAVLEV, G. I.: *Electrophoretic Deposition of Ceramic Masses from Suspensions and Calculation of Deposit Yields.* Zh. Prikl. Khim. **35** (10), (1962), S. 2090-2093.
102. AVGUSTINIK, A. I.; ZHURAVLEV, G. I., and VIGDERGAUZ, V. S.: *Calculation of the yield of deposit in electrophoretic deposition.* J. Appl. Chem. USSR **35** (10), (1966), S. 379-383.
103. ZHANG, Z. T.; HUANG, Y., and JIANG, Z. Z.: *Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media.* Journal of the American Ceramic Society **77** (7), (1994), S. 1946-1949.
104. MA, J. and CHENG, W.: *Electrophoretic Deposition of Lead Zirconate Titanate Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society **85** (7), (2002), S. 1735-37.
105. FERRARI, B.; MORENO, R., and CUESTA, J.: *A resistivity model for electrophoretic deposition.* Key Eng. Mat. **314**, (2006), S. 175-180.
106. NICHOLSON, P.S.; SARKAR, P., and HUANG, X.: *Electrophoretic deposition and its use to synthesize ZrO_2/Al_2O_3 micro-laminate ceramic/ceramic composites.* J. Mater. Sci. **28**, (1993), S. 6274-6278.
107. WILL, J.; et al.: *Electrophoretic Deposition of Ziorconia on Porous Anodic Substrates.* Journal of the American Ceramic Society **84**, (2001), S. 328-332.
108. SARKAR, P.; et al.: *Mimicking Nanometer Atomic Processes on a Micrometer Scale via Electrophoretic Depostion.* Journal of the American Ceramic Society **83**, (2000), S. 1399-1401.
109. ZHITOMIRSKY, I. and PETRIC, A.: *Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications.* Journal of the European Ceramic Society **20** (12), (2000), S. 2055-2061.
110. HATTON, B. and NICHOLSON, P. S.: *Design and Fracture of layered Al_2O_3/TZ3Y Composites Produced by Electrophoretic Deposition.* Journal of the American Ceramic Society **84**, (2001), S. 571-576.
111. WANG, Z. H.; SHEMILT, J., and XIAO, P.: *Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic depostion, reaction bonding and low temperature sintering.* Journal of the European Ceramic Society **22** (2), (2002), S. 183-189.
112. NG, S.Y. and BOCCACCINI, A.R.: *Lead zirconate titanate films on metallic substrates by electrophoretic deposition.* Mat. Sci. Eng. B-Solid **116**, (2005), S. 208-214.
113. KOURA, N.; et al.: *Preparation of Various Oxide Films by an Electrophoretic Deposition Method: A Study of the Mechanism.* Jpn. J. Appl. Phys. **34** (3), (1995), S. 1643-1647.
114. GUITIERREZ, C.P.; MOSLEY, J.R., and WALLACE, T.C.: *Electrophoretic Deposition: A Versatile Coating Method.* J. Electrochem. Soc. **109**, (1962), S. 923-927.

115. HARBACH, F. and NIENBURG, H.: *Homogeneous Functional Ceramic Components throgh Electrophoretic Depostion from Stable Colloidal Suspensions - II. Beta-Alumina and Concepts for Industrial Production.* Journal of the European Ceramic Society **18** (6), (1998), S. 685-692.
116. BEER, E. DE; DUVAL, J., and MEULENKAMP, E.A.: *Electrophoretic Deposition: A Quantitive Model for Particle Deposition and Binder from Alcohol-Based Suspensions.* J. Colloid. Interf. Sci **222**, (2000), S. 117-124.
117. MACA, K.; HADRABA, H., and CIHLAR, J.: *Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems.* Ceramics International **30** (6), (2004), S. 843-852.
118. ANNÉ, G.; et al.: *Influence of the suspension composition on the electric field and deposition rate during electrophoretic deposition.* Colloid. Surface. A **245**, (2004), S. 35-39.
119. YAMASHITA, K.; NAGAI, M., and UMEGAKI, T.: *Fabrication of green films of single- and multi-component ceramic composites by electrophoretic deposition technique.* J. Mater. Sci. **32** (24), (1997), S. 6661-6664.
120. LEBRETTE, S.: *Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux - Elaboration de couches céramiques par électrophorèse*. Dissertation, Université de Limoges (2002), 174 Seiten.
121. MORENO, R. and FERRARI, B.: *Effect of the Slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition.* Mater. Res. Bull. **35**, (2000), S. 887-897.
122. FERRARI, B.; SANCHEZ-HERENCIA, A.J., and MORENO, R.: *Aqueous electrophoretic deposition of Al_2O_3/ZrO_2 layered ceramics.* Mater. Lett. **35**, (1998), S. 370-374.
123. TANG, F. Q.; et al.: *Electrophoretic deposition of aqueous nano-gamma-Al2O3 suspensions.* Materials Research Bulletin **37** (4), (2002), S. 653-660.
124. HEAVENS, S.N.: *Electrophoretic Deposition as a Processing Route for Ceramics.* In *Advanced Ceramic Processing and Technology*, J.G.P. Binner, Editor, Noyes Publication: Park Ridge, New Jersey, (1990), S. 255-283.
125. United States Patent HARSÁNYI, E.: *Method of coating radiant bodies*. (1933).
126. ENTELIS, F. S. and SHEININA, M. E.: *Electrophoretic Forming of Porcelain Articles.* Glass and Ceramics **36** (11-1), (1979), S. 634-637.
127. BERGER, U.: *Elektrophoretische Klarlackierung - Anwendungsmöglichkeiten für die dekorative Galvanotechnik.* mo **52** (9), (1998), S. 682-684.
128. AG, TISEL LACKIERTECHNIK: *persönliche Mitteilung.* (30.07.2007).
129. FISCH, H.A.: *Electrophoretic Depostion of Aluminide Coatings from Aqueous Suspensions.* Journal of the Electrochemical Society **119** (1), (1972), S. 57-64.

130. OCHSENKUHN-PETROPOULOU, M. T.; et al.: *Superconducting coatings of MgB_2 prepared by electrophoretic deposition.* Analytical and Bioanalytical Chemistry **379** (5-6), (2004), S. 792-795.
131. DUSOULIER, L.; et al.: *Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thick films by the electrophoretic deposition method.* Journal of Materials Science **41** (24), (2006), S. 8109-8114.
132. PANITZ, J. K. G.; et al.: *Electrophoretic Deposition of Pure Mos2 Dry Film Lubricant Coatings.* Journal of Vacuum Science & Technology a - Vacuum Surfaces and Films **11** (4), (1993), S. 1441-1446.
133. PUT, S.; et al.: *Processing of hardmetal coatings on steel substrates.* Scripta Materialia **48** (9), (2003), S. 1361-1366.
134. WILDHACK, S.: *Herstellung flüssigphasengesinterter Schichtkomposite aus SiC und AlN*. Promotion, Universität Stuttgart (2003), 127 Seiten.
135. VANDEPERRE, L.; et al.: *Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics.* Journal of the European Ceramic Society **17** (2-3), (1997), S. 373-376.
136. NOBRE, M. A. L.; CASTRO, R. H. R., and GOUVEA, D.: *Engineering surface and electrophoretic deposition of SiC powder.* Materials Letters **50** (2-3), (2001), S. 115-119.
137. TABELLION, J. and CLASEN, R.: *Electrophoretic deposition of SiC from aqueous suspensions.* Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications **2002-21**, (2002), S. 102-109.
138. MORITZ, K. and MULLER, E.: *Investigation of the electrophoretic deposition behaviour of non-aqueous ceramic suspensions.* Journal of Materials Science **41** (24), (2006), S. 8047-8058.
139. POWERS, R. W.: *The Electophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic.* J. Electrochem. Soc. **122**, (1975), S. 490-500.
140. POWERS, R. W.: *Ceramic Aspects of Forming Beta Alumina by Electrophoretic Deposition.* Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, (1986), S. 1270-1277.
141. WANG, R. and HU, Y. X.: *Patterning hydroxyapatite biocoating by electrophoretic deposition.* Journal of Biomedical Materials Research Part A **67A** (1), (2003), S. 270-275.
142. WANG, R.: *Pearl powder bio-coating and patterning by electrophoretic deposition.* J. Mater. Sci. **39**, (2004), S. 4961-4964.
143. WEI, M.; et al.: *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates: A nanoparticulate dual-coating approach.* Journal of Sol-Gel Science and Technology **21** (1-2), (2001), S. 39-48.

144. POORTINGA, A. T.; BOS, R., and BUSSCHER, H. J.: *Controlled electrophoretic deposition of bacteria to surfaces for the design of biofilms.* Biotechnology and Bioengineering **67** (1), (2000), S. 117-120.
145. BRISSON, V. and TILTON, R. D.: *Self-Assembly and Two-Dimensional Patterning of Cell Arrays by Electrophoretic Deposition.* Biotechnology and Bioengineering **77** (3), (2002), S. 290-295.
146. US Patent 6059949, GAL-OR, L.; et al.: *Method of electrophoretic deposition of ceramic bodies for use in manufacturing dental appliances*. (2000).
147. RITZHAUPT - KLEISSL, H. J.; et al.: *Development of Ceramic Microstructures.* Microsystem Technologies **2**, (1996), S. 130-134.
148. LAUBERSHEIMER, J.; et al.: *Electrophoretic Deposition of Sol-Gel Ceramic Microcomponents using UV-curable Alkoxide Precursors.* Journal of the European Ceramic Society **18** (3), (1998), S. 255-260.
149. YOO, J. H. and GAO, W.: *Electrical properties of PZT micro tubes fabricated by electrophoretic deposition.* Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications **2002-21**, (2002), S. 146-150.
150. GLAZOUNOV, A. E.; ZHANG, Q. M., and KIM, C.: *Piezoelectric actuator generating torsional displacement from piezoelectric d(15) shear response.* Applied Physics Letters **72** (20), (1998), S. 2526-2528.
151. CHEN, Y. H.; LI, T., and MA, J.: *Investigation on the electrophoretic deposition of a FGM piezoelectric monomorph actuator.* Journal of Materials Science **38** (13), (2003), S. 2803-2807.
152. ZHANG, J. P. and LEE, B. I.: *Electrophoretic deposition and characterization of micrometer-scale BaTiO3 based X7R dielectric thick films.* Journal of the American Ceramic Society **83** (10), (2000), S. 2417-2422.
153. SHIMBO, M.; et al.: *Electrophoretic Deposition of Glass Powder for Passivation of High-Voltage Transistors.* Journal of the Electrochemical Society **132** (2), (1985), S. 393-398.
154. NARISAWA, T.; et al.: *Formation of Alumina Insulation Films for a CRT Heater by Constant-Current Electrophoretic Deposition Method.* Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan **103** (1), (1995), S. 54-58.
155. VERHOECKX, G. J. and LETH, N. J. M. VAN: *Hamaker's law and throwpower in deposition of nano-sized alumina particles.* Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications **2002-21**, (2002), S. 118-127.

156. KREIDLER, E. R. and BHALLAMUDI, V. P.: *Application of ceramic insulation on high temperature instrumentation wire for turbin engines.* Journal of Ceramic Processing Research **2** (3), (2001), S. 93-103.

157. SUGIYAMA, S.; TAKAGI, A., and TSUZUKI, K.: *(Pb, La)(Zr, Ti)O_3 Films by Multiple Electrophoretic Deposition Sintering Processing.* Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **30** (9B), (1991), S. 2170-2173.

158. LEE, D. G. and SINGH, R. K.: *Synthesis of (111) oriented diamond thin films by electrophoretic deposition process.* Applied Physics Letters **70** (12), (1997), S. 1542-1544.

159. BARAZZOUK, S.; HOTCHANDANI, S., and KAMAT, P. V.: *Nanostructured fullerene films.* Advanced Materials **13** (21), (2001), S. 1614-1617.

160. MATTHEWS, D.; KAY, A., and GRATZEL, M.: *Electrophoretically Deposited Titanium-Dioxide Thin-Films for Photovoltaic Cells.* Australian Journal of Chemistry **47** (10), (1994), S. 1869-1877.

161. TALBOT, J. B.; SLUZKY, E., and KURINEC, S. K.: *Electrophoretic deposition of monochrome and color phosphor screens for information displays.* Journal of Materials Science **39** (3), (2004), S. 771-778.

162. NEGISHI, H.; YANAGISHITA, H., and YOKOKAWA, H.: *Electrophoretic Deposition of Solid Oxide Fuel Cell Material Powders.* Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications **PV 2002-21**, (2002), S. 214-221.

163. BASU, R.N.; C.A.RANDALL, and MAYO, M.J.: *Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubula Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition.* Journal of the American Ceramic Society **84**, (2001), S. 33-40.

164. ARGIRUSIS, C.; DAMJANOVIĆ, T., and BORCHARDT, G.: *Electrophoretic Deposition of Thin SOFC-Electrolyte Films on Porous $La_{0,75}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ Cathodes.* Mater. Sci. Forum **453-454**, (2004), S. 335-342.

165. CHEN, F. L. and LIU, M. L.: *Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process.* Journal of the European Ceramic Society **21** (2), (2001), S. 127-134.

166. FERRARI, B.; et al.: *EPD of thick films for their application in lithium batteries.* Journal of the European Ceramic Society **27** (13-15), (2007), S. 3823-3827.

167. KERTSCHER, W.; BAHN, R., and SCHOTT, R.: *Transparente Al_2O_3-Keramik - Stand der Fertigung unter Beachtung des Rohstoffeinsatzes.* Silikattechnik **34** (12), (1983), S. 373-375.

168. BRAUN, A.: *Transparent Polycristalline Alumina ceramic by means of Electrophoretic Deposition for Optical Applications*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2005), 169 Seiten.
169. WOLFF, M.: *Untersuchungen zur Herstellung von transparentem Zirkonoxid*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2005), 164 Seiten.
170. SEIKE, T.; MATSUDA, M., and MIYAKE, M.: *Preparation of FAU type zeolite membranes by electrophoretic deposition and their separation properties.* Journal of Materials Chemistry **12** (2), (2002), S. 366-368.
171. CHEN, C. Y.; CHEN, S. Y., and LIU, D. M.: *Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes.* Acta Materialia **47** (9), (1999), S. 2717-2726.
172. MORITZ, K.; et al.: *Elektrophoretische Abscheidung keramischer Feinst- und Nanopulver - Anwendungen als Formgebungsverfahren und Infiltrationsmethode.* Fortschrittsber. Dtsch. Keram. Ges. **17** (1), (2002), S. 48-55.
173. LI, T.; CHEN, Y. H., and MA, J.: *Characterization of FGM monomorph actuators fabricated using EPD.* Journal of Materials Science **40** (14), (2005), S. 3601-3605.
174. POPA, M.; et al.: *Residual Stress Profile Determinded by Piezo-Sprectroscopy in Alumina/Alumina-Zirconia Layers Separated by a Compositionally Graded Intermediate Layer.* Fractography of Advanced Ceramics Ii **290**, (2005), S. 328-331.
175. KYNCH, G.J.: *A Theory of Sedimentation.* Transactions of the Faraday Society **48** (2), (1952), S. 166-176.
176. BÜRGER, R. and WENDLAND, W.L.: *Sedimentation and suspension flows: Historical perspective and some recent developments.* J. Eng. Math. **41**, (2001), S. 101-116.
177. STÖCKER, H.: *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*, Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, (1998), 3-8171-1556-3 3-8171-1556-3, 1087 Seiten.
178. NITZSCHE, R. and SIMON, F.: *Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität.* tm-Technisches Messen **64**, (1997), S. 106-113.
179. *Viskosität*, DIN 1342, 1986.
180. PAHL, M.; GLEIßLE, W., and LAUN, H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, (1995), 3-18-234192-8 3-18-234192-8, 448 Seiten.
181. *Messung der dynamischen Viskosität newtonscher Flüssigkeiten mit Rotationsviskosimetern*, DIN 53 018, 1976.
182. ALM, B.: *Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2004), 174 Seiten.

183. EINSTEIN, A.: *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.* Ann. Phys. Berlin **19** (4), (1906), S. 289-306.
184. EINSTEIN, A.: *Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.* Ann. Phys. Berlin **34**, (1911), S. 591-592.
185. KRIEGER, I. M. and DOUGHERTY, T. J.: *A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres.* Transactions of the Society of Rheology **3**, (1959), S. 137-152.
186. QUEMADA, D.: *Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum Energy-Dissipation Principle .1. Viscosity-Concentration Relationship.* Rheologica Acta **16** (1), (1977), S. 82-94.
187. DAUSCHER, M.: *Herstellung von keramischen Mikrostrukturen mit Hilfe der elektrophoretischen Formgebung.* Forschungszentrum Karlsruhe, Jahresbericht, (2002).
188. DAUSCHER, M.: *Herstellung von keramischen Mikrostrukturen mit Hilfe der elektrophoretischen Formgebung.* Forschungszentrum Karlsruhe, Jahresbericht, (2003).
189. BONNAS, S.: *Elektrophoretische Abscheidung von ethanolischen Zirkonoxid-Suspensionen*. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2003), 77 Seiten.
190. WASCHEK, A.: *Gasadsorption und Oberflächenmesstechnik.* Laborpraxis **10**, (1992), Sonderdruck, Vogel Verlag und Druck KG.
191. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller.* DIN 66131, 1993.
192. MÜLLER, R.H. and SCHUHMANN, R.: *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, Paperback APV, ed. G. Dertinger and H. Rupprecht, Vol. 38, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, (1996), 3-8047-1490-0 3-8047-1490-0, 191 Seiten.
193. SCHUHMANN, R. and MÜLLER, R.H.: *Analytik disperser Systeme mit Streulichtverfahren.* Pharm. Ind. **57** (7), (1995), S. 1-7.
194. ZIMMERMANN, I.: *Möglichkeiten und Grenzen von Streulichtmeßverfahren.* Chem.-Ing.-Tech. **68** (4), (1996), S. 422-425.
195. HOFF, E.V.: *PIDS-Technik für die Submikron-Partikelanalyse.* Verfahrenstechnik **3**, (1992), S. 12-14.
196. BECKMAN-COULTER, *Bedienungsanleitung COULTER LS-Serie Teil III Referenzhandbuch,* 1993, 138 Seiten.
197. INSTRUMENTS, MALVERN, *Principles of Operation,* 1996, 17 Seiten.

198. DUKHIN, A. S. and GOETZ, P. J.: *Ultrasound for Characterizing Colloids*, Studies in Interface Science, ed. D. Möbius and R. Miller, Vol. 15, Amsterdam [u.a.]: Elsevier, (2002), 0 444 51164 4 0 444 51164 4, 372 Seiten.
199. DUKHIN, A.S. and GOETZ, P.J.: *Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions.* Adv Colloid Interfac. **92**, (2001), S. 73-132.
200. SCHAUMBURG, H.: *Sensoren*, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Vol. 3, Stuttgart: B.G. Teubner Stuttgart, (1992), 3-519-06125-2 3-519-06125-2, Seiten.
201. CO., KNICK ELEKTRONISCHE MESSGERÄTE GMBH &, *Bedienungsanleitung Labor-Konduktometer 703*, 54 Seiten.
202. GMBH, BOHLIN INSTRUMENTS, *Benutzerhandbuch für Bohlin Rheometer,* 2001, 261 Seiten.
203. SCHMIDT, P.F.: *Praxis der Rasterlektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Kontakt & Studium, ed. W.J. Bartz, Vol. 444, Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, (1994), 3-8169-1038-6 3-8169-1038-6, 810 Seiten.
204. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren*, DIN EN ISO 4287, 1998.
205. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren*, DIN EN ISO 4288, 1998.
206. BARREIROS, F. M.;FERREIRA, P. J., and FIGUEIREDO, M. M.: *Calculating shape factors from particle sizing data.* Particle & Particle Systems Characterization **13** (6), (1996), S. 368-373.
207. LEHMANN, M.; et al.: *Particle Size and Shape Characterization of Kaolins - Comparison of Settling Methods and Laser Diffraction.* Key Eng. Mat. **264-268**, (2004), S. 1387-1390.
208. ZLATEV, M.: *Beitrag zur quantitativen Kornformcharakterisierung unter besonderer Berücksichtigung der digitalen Bildaufnahmetechnik*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2005), 229 Seiten.
209. WADELL, H.: *Volume, Shape and Shape Position of Rock Fragments in Openwork Gravel.* Geografiska Annaler **18**, (1936), S. 74-92.
210. BEIRNE, T. and HUTCHEON, J. M.: *The shape of ground petroleum coke particles.* Brit. J. Appl. Phys. **3**, (1954), S. 76-81.
211. YANG, M.; NEUBAUER, C. M., and JENNINGS, H. M.: *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions - Review and results from paste.* Advanced Cement Based Materials **5** (1), (1997), S. 1-7.
212. TARI, G.; FERREIRA, J. M. F., and LYCKFELDT, O.: *Influence of magnesia on colloidal processing of alumina.* Journal of the European Ceramic Society **17** (11), (1997), S. 1341-1350.

213. ZHANG, J.; et al.: *Aqueous processing of fine ZrO_2 particles.* Colloid. Surface. A **254**, (2005), S. 199-205.

214. FERRARI, B. and MORENO, R.: *The conductivity of aqueous Al_2O_3 slips for electrophoretic deposition.* Materials Letters **28** (4-6), (1996), S. 353-355.

215. TSENG, W. J. and WU, C. H.: *Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al2O3 nanoparticle suspensions.* Acta Materialia **50** (15), (2002), S. 3757-3766.

216. SANTOS, I.M.G. DOS; et al.: *Sintering of zirconia composites obtained by slip casting.* Ceram. Int. **27**, (2001), S. 283-289.

217. ZAMAN, A. A. and DUTCHER, C. S.: *Viscosity of electrostatically stabilized dispersions of monodispersed, bimodal, and trimodal silica particles.* Journal of the American Ceramic Society **89** (2), (2006), S. 422-430.

218. GREENWOOD, R.; LUCKHAM, P.F., and GREGORY, T.: *Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions.* Colloid. Surface. A **144**, (1998), S. 139-147.

219. CUMBERLAND, D. J. and CRAWFORD, R. J.: *The Packing of Particles*, Handbook of Powder Technology, ed. J.C. Williams and T. Allen, Vol. 6, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo: Elsevier Science Publishers B. V., (1987) 150 Seiten.

220. GREENWOOD, R.; LUCKHAM, P.F., and GREGORY, T.: *The Effect of Diameter Ratio and Volume Ratio on the Viscosity of Bimodal Suspensions of Polymer Latices.* J. Colloid. Interf. Sci **191**, (1997), S. 11-21.

221. POPA, A. M.; et al.: *Influence of surfactant addition sequence on the suspension properties and electrophoretic deposition behaviour of alumina and zirconia.* Journal of the European Ceramic Society **26** (6), (2006), S. 933-939.

222. KAMADA, K.; MUKAI, M., and MATSUMOTO, Y.: *Electrophoretic deposition assisted by soluble anode.* Materials Letters **57** (16-17), (2003), S. 2348-2351.

223. ZHANG, Z. T.; HUANG, Y., and JIANG, Z. Z.: *Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media - Reply.* Journal of the American Ceramic Society **78** (11), (1995), S. 3167-3168.

224. BÖRNER, A.; et al.: *Forming of a Gradient Ceramic Material by Electrophoretic Deposition.* Mater. Sci. Forum **308-311**, (1999), S. 89-94.

225. TARI, G.; FERREIRA, J. M. F., and LYCKFELDT, O.: *Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina.* Journal of the European Ceramic Society **18** (5), (1998), S. 479-486.

226. CHANG, J. C.; et al.: *Centrifugal Consolidation of Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 Composites Slurries vs. Interparticle Potentials: Particle Packing and Mass Segregation.* Journal of the American Ceramic Society **74**, (1991), S. 2201-2204.

227. BIESHEUVEL, P.M. and LYKLEMA, J.: *Sedimentation-diffusion equlibrium of binary mixtures of charged colloids including volume effects.* J. Phys. - Condens. Mat. **17**, (2005), S. 6637-6352.
228. PABST, W.; et al.: *Extraction of shape information from particle size measurements.* British Ceramic Transactions **100** (3), (2001), S. 106-109.
229. GOLDSMITH, P.L.: *Calculation of True Particle Size Distributions from Sizes Observed in a Thin Slice.* British Journal of Applied Physics **18** (6), (1967), S. 813-830.
230. BÉLANGER, M. and SEUFERT, W. D.: *Theoretical and Experimental Derivation of Function Relating Size Distribution of Spherical-Particles in a Volume Element to That Obtained from Images of Sections Taken through It.* Biophysik **9** (1), (1972), S. 39-63.
231. SUSSMAN, A. and WARD, T. J.: *Electrophoretic Deposition of Coatings from Glass-Isopropanol Slurries.* RCA Review **42**, (1981), S. 178-197.

8 Liste der verwendeten Akronyme und Abkürzungen

Akronyme und Abkürzungen

Akronym / Abkürzung	Bedeutung
Al_2O_3	Aluminiumoxid
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Materialien
C-EPD	elektrophoretische Abscheidung mit überlagerter Sedimentation im Zentrifugalfeld
DI	deionisiertes Wasser
EPD	elektrophoretische Abscheidung (**e**lectro**p**horetic **d**eposition)
EPROM	Löschbarer programmierbarer Nur-Lese-Speicher
EtOH	Ethanol
Gew.-%	Gewichtsprozent
HCl	Salzsäure
H_2O	Wasser
IEP	Isoelektrischer Punkt
M-EPD	elektrophoretische Abscheidung nach der Membran-Methode
M-S-EPD	elektrophoretische Abscheidung mit überlagerter Sedimentation im Erdschwerefeld nach der Membran-Methode
PIDS	Polarisation Intensity Differential Scattering
PMMA	Poly(methyl)methacrylat
PP	Polypropylen

PZC	Point of zero charge
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
S-EPD	elektrophoretische Abscheidung mit überlagerter Sedimentation im Erdschwerefeld
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, Hochtemperatur-Brennstoffzelle
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TODS	Trioxadecansäure
U/min	Umdrehungen pro Minute
Vol.-%	Volumenprozent
ZrO_2	Zirkonoxid
ZTA	zirconia toughened alumina = mit ZrO_2 verstärktes Al_2O_3

Lateinische Buchstaben und Sonderzeichen

Variable	Bedeutung
a	repräsentiert den Anteil der Partikel nahe der Elektrode, die zur Abscheidung beitragen
A	Elektrodenfläche
A_H	Hamaker-Konstante
c	Partikelkonzentration
d	Durchmesser
d_{50}	der Schnittpunkt des 50 %-Ordinatenwertes mit der Summenkurve der Volumen-Partikelgrößenverteilung liefert auf der Abszissenachse den d_{50}-Wert
dv	Geschwindigkeitsänderung
dy	Wegelement
E	elektrisches Feld
$f(\kappa \cdot r)$	Henryfaktor
F	Kraft
F_F	Faraday-Konstante

F_A	Auftriebskraft
F_{EPD}	Coulomb-Kraft
F_G	Gewichtskraft
F_R	Reibungskraft
f_Z	Frequenz
g	Erdbeschleunigung
H	Abstand zwischen zwei Partikeln
k	kinetischer Parameter
k_E	Einstein-Konstante
m	Masse
m_0	Masse zum Zeitpunkt Null
n	Nummer
Q	Ladung
r	Radius
R·T	thermische Energie
R_Z	gemittelte Rautiefe
R_{DZ}	Abstand von der Drehachse in der Zentrifuge
S_w	spezifische Oberfläche
t	Zeit
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
v_{EPD}	Partikelgeschwindigkeit
v_S	Sedimentationsgeschwindigkeit
W_a	Van-der-Waals-Anziehung
W_g	Gesamtwechselwirkungsenergie
W_r	elektrostatische Abstoßung
Z_P	Profilspitze
Z_V	Profiltal

Griechische Buchstaben

Variable	Bedeutung
$\alpha_{O,V}$	Formfaktor
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$	Permittivität
ζ	Zeta-Potential
η	Viskosität
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
η_0	Viskosität des Mediums
η_{rel}	relative Viskosität
κ	Debye-Hückel-Parameter
λ	Leitfähigkeit
μ	elektrophoretische Mobilität
ν	Wertigkeit der Kationen bzw. Anionen
ρ	theoretische Dichte
τ	Schubspannung
Φ	Volumenkonzentration
Φ_{crit}	kritischer Füllgrad
ψ_0	Oberflächenpotential
ψ_w	Sphärizität
ω	Winkelgeschwindigkeit

Indizes

Index	Bedeutung
C	Grünkörper
F	Fluid
i	Größenklasse
O	Oberfläche
P	Pulver
S	Suspension
V	Volumen

9 Anhang

9.1 Zusätzliche Messkurven und Daten zur Charakterisierung der Suspensionen

Dispergiermethoden

Anhand des ZrO_2-Pulvers TZ-3YS-E wurden Suspensionen der gleichen Zusammensetzung mittels Planeten-Kugelmühle bzw. Ultraschall-Desintegrator dispergiert.
Die Leistung des Ultraschall-Desintegrators wurde zwischen 10 % und 100 %variiert. Die Beschallungsdauer wurde zwischen 2:30 Minuten und 10 Minuten reiner Beschallungsdauer gewählt. Um ein Erwärmen und damit eine Veränderung der Suspension aufgrund des Verdampfens von Ethanol zu verhindern, wurde die Leistung mit einem Puls von 0,5 Sekunden aufgebracht und die Suspension zusätzlich in einem Eiswasserbad gekühlt. Für die Planeten-Kugelmühle wurden die am Lehrstuhl etablierten Parameter wie folgt gewählt: 200 U/min und eine Stunde Laufzeit bei wechselseitigem Betrieb.

In Abb. 9-1 ist die Änderung der Partikelgrößenverteilung des Pulvers TZ-3YS-E bei Variation der Amplitude gezeigt. Die Beschalldauer wurde konstant bei 7:30 Minuten gehalten. Abb. 9-2 zeigt die Änderung der Partikelgrößenverteilung bei Variation der Beschalldauer die Amplitude wurde bei 70 % eingestellt.
Es zeigt sich, dass sowohl Amplitude als auch Beschalldauer an die verwendete Suspension angepasst werden müssen. Beiden Parametern ist gemein, dass eine Erhöhung zu einer Verfeinerung der Partikelgrößenverteilung aufgrund des verbesserten Aufbrechens der Agglomerate führt. Allerdings führen zu lange Beschalldauern bzw. zu große Amplituden wieder zu einer Agglomeration der Partikel und damit einer Vergröberung der Partikelgrößenverteilung aufgrund der zu hohen eingebrachten Energie.

Abb. 9-3 vergleicht die untersuchten Dispergiermethoden Ultraschall-Desintegrator und Planeten-Kugelmühle bei jeweils optimierten Bedingungen. Es zeigt sich, dass zwar der Grobanteil bei Verwendung der Planeten-Kugelmühle geringfügig höher ausfällt als beim Ultraschall-Desintegrator, allerdings der Feinanteil deutlich höher ist. Beide Dispergiermethoden zeigen jedoch den gleichen d_{50} in der Verteilung.

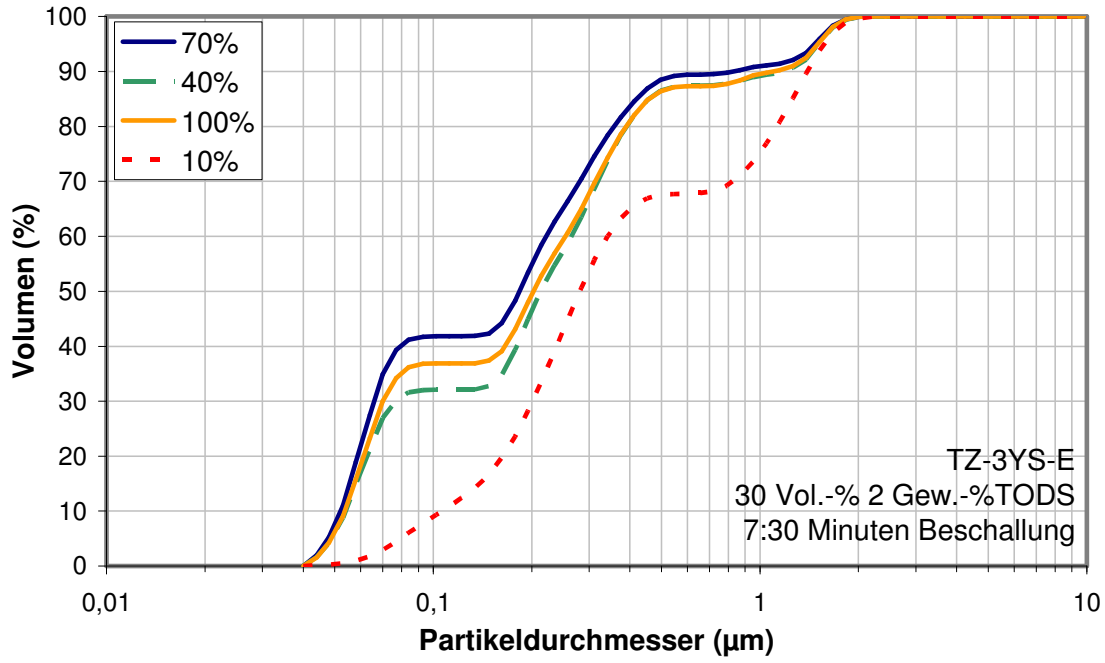


Abb. 9-1: Änderung der Partikelgrößenverteilung infolge der Variation der Amplitude bei konstanter Beschallungsdauer von 7:30 Minuten und einem Puls von 0,5 s.

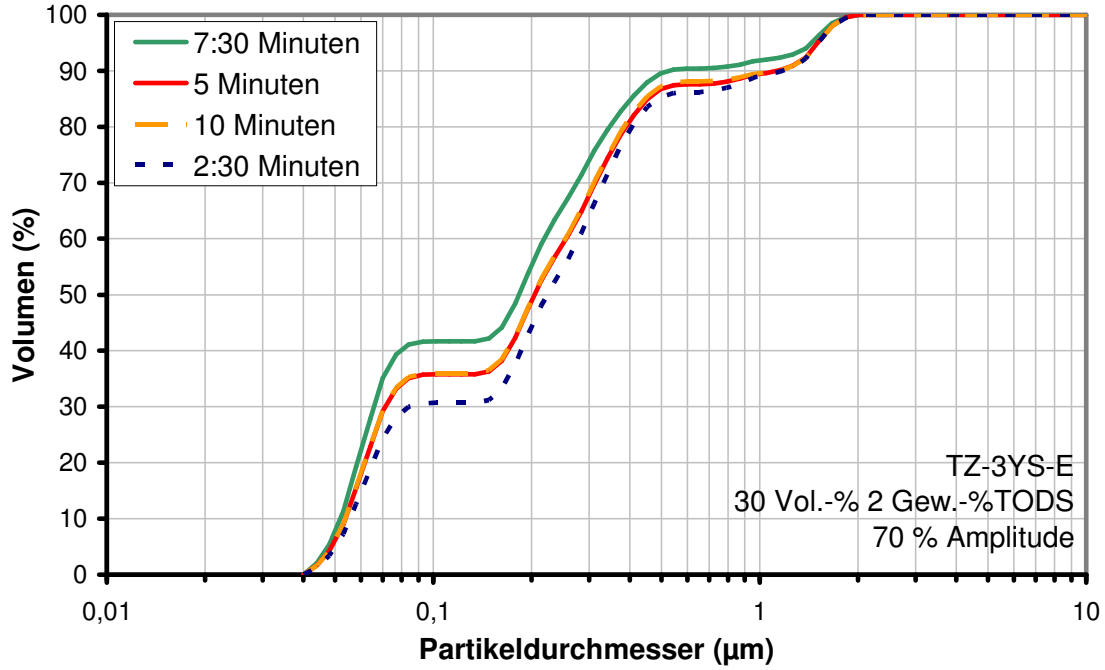


Abb. 9-2: Änderung der Partikelgrößenverteilung infolge der Variation der Beschallungsdauer bei konstanter Amplitude von 70 % und einem Puls von 0,5 s.

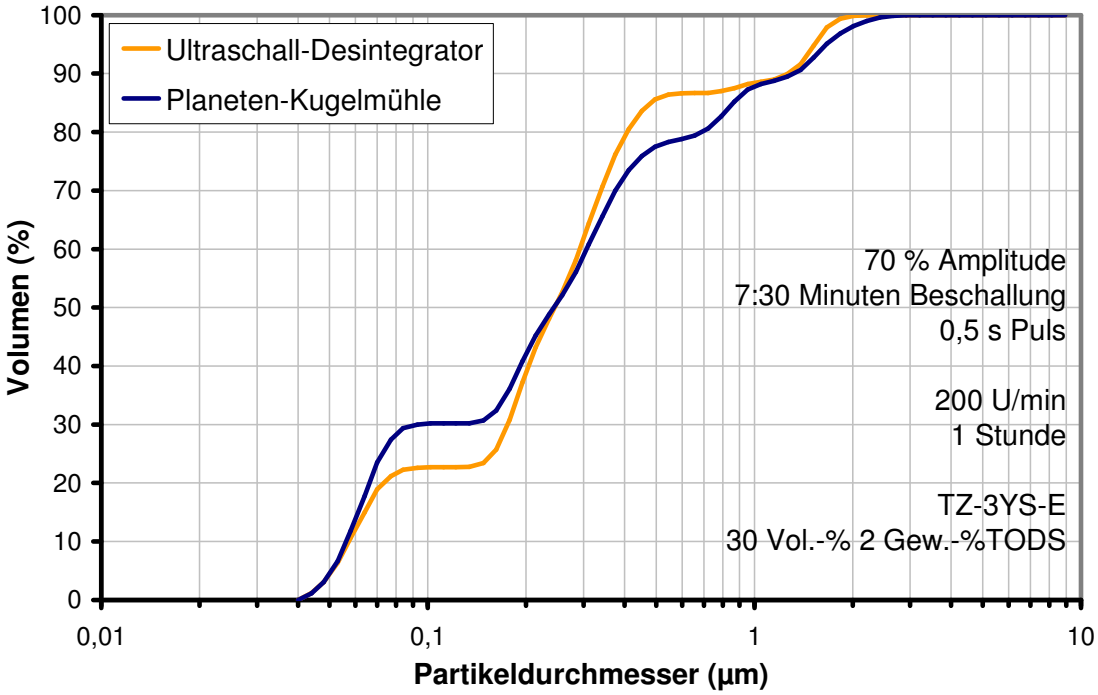


Abb. 9-3: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen bei Dispergierung mittels Ultraschall-Desintegrator und Planeten-Kugelmühle bei jeweils optimierten Bedingungen.

Dispergatoren für die wässrigen Suspensionen

Anhand wässriger Suspensionen des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 und des ZrO_2-Pulvers Z1-1580 wurden zehn verschiedene Dispergatoren auf ihren Einfluss bezüglich Rheologie, Partikelgrößenverteilung und abgeschiedene Masse bei der EPD untersucht. Hierfür wurde jeweils eine Suspension ohne Dispergator angesetzt und in der Kugelmühle bei 200 U/min wechselseitig für eine Stunde gemahlen. Anschließend wurde die Suspension in 10 kleine Suspensionen aufgeteilt und jeweils die gleiche Menge Dispergator zugegeben. Die Suspensionen wurden bezüglich Partikelgrößenverteilung, Rheologie, Leitfähigkeit und Abscheiderate charakterisiert und miteinander verglichen.
In Abb. 9-4 ist stellvertretend die Partikelgrößenverteilung als Funktion des Dispergators für die Suspensionen des Al_2O_3-Pulvers A1-1540 aufgetragen. Hierbei zeigt der in dieser Arbeit verwendete Dispergator Dolapix CE64 die feinste Verteilung.

In den Abb. 9-5 und Abb. 9-6 sind für beide Suspensionen die abgeschiedene Masse als Funktion des Dispergators dargestellt. Als Elektroden wurden 100 µm dicke Edelstahlfolie verwendet, abgeschieden wurde 10 Minuten bei einem angelegten E-Feld von 154 V/m. Da mit den verwendeten Pulvern Mischkeramiken abgeschieden werden sollten, war es notwendig, den gleichen Dispergator zu verwenden. Da der Dolapix CE64 jeweils die zweithöchsten abgeschiedenen Massen zeigte, wurde er in dieser Arbeit für alle nachfolgenden Versuche verwendet.

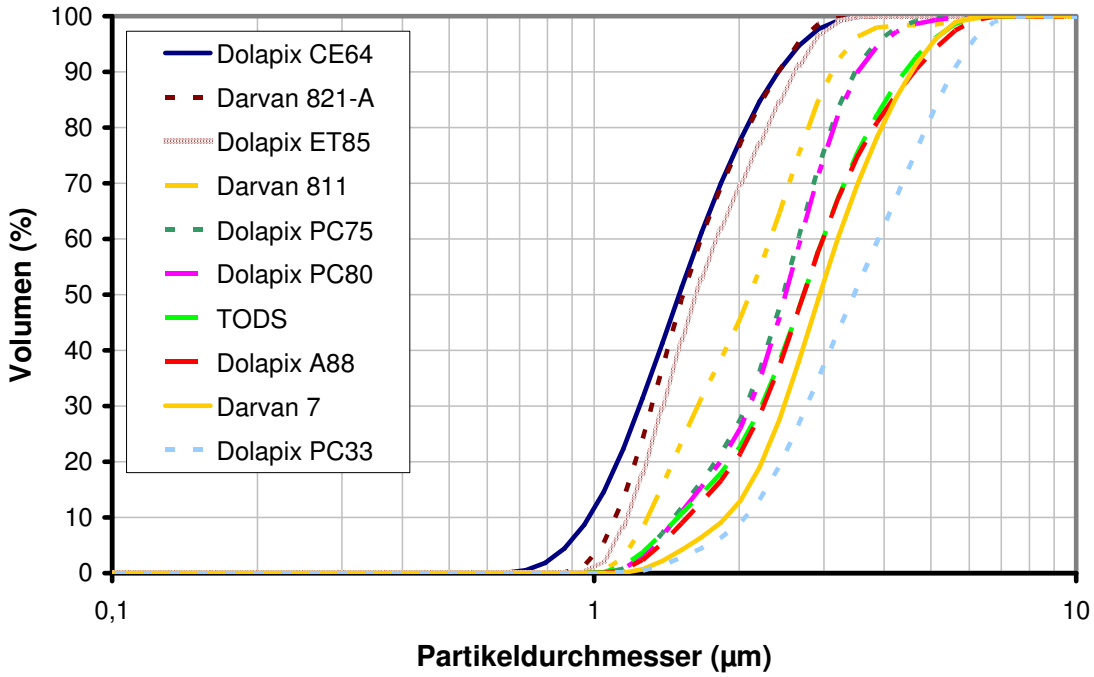


Abb. 9-4: Partikelgrößenverteilung als Funktion des Dispergators beim Al_2O_3-Pulver A1-1540.

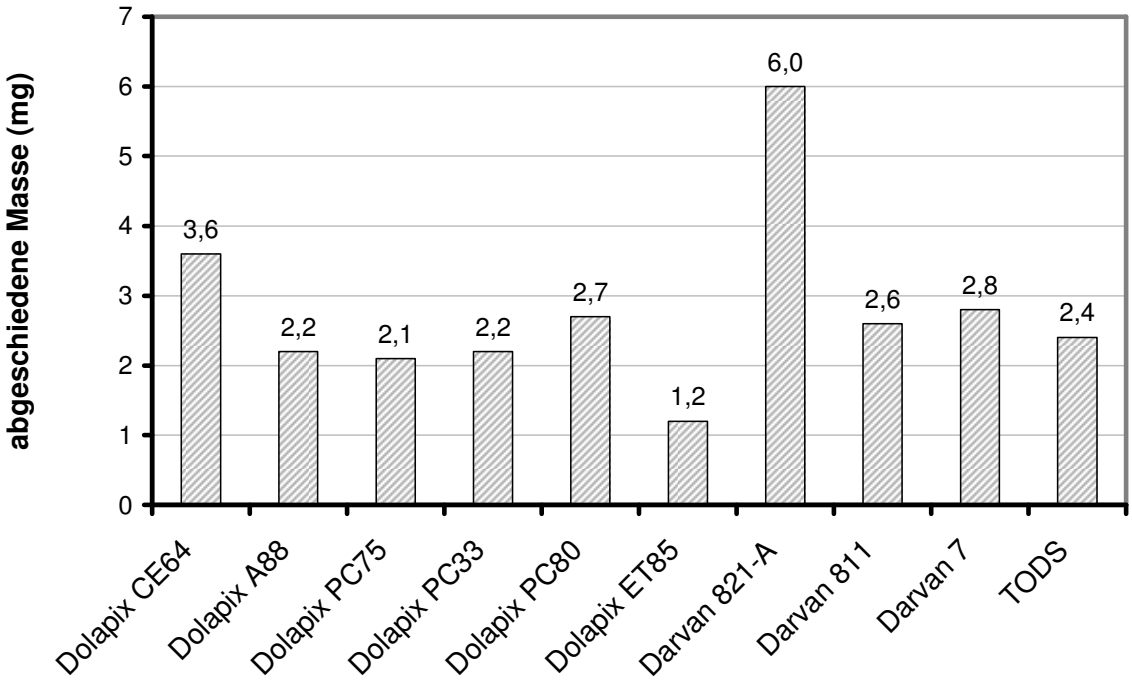


Abb. 9-5: Abgeschiedene Masse als Funktion des Dispergators beim Al_2O_3-Pulver A1-1540.

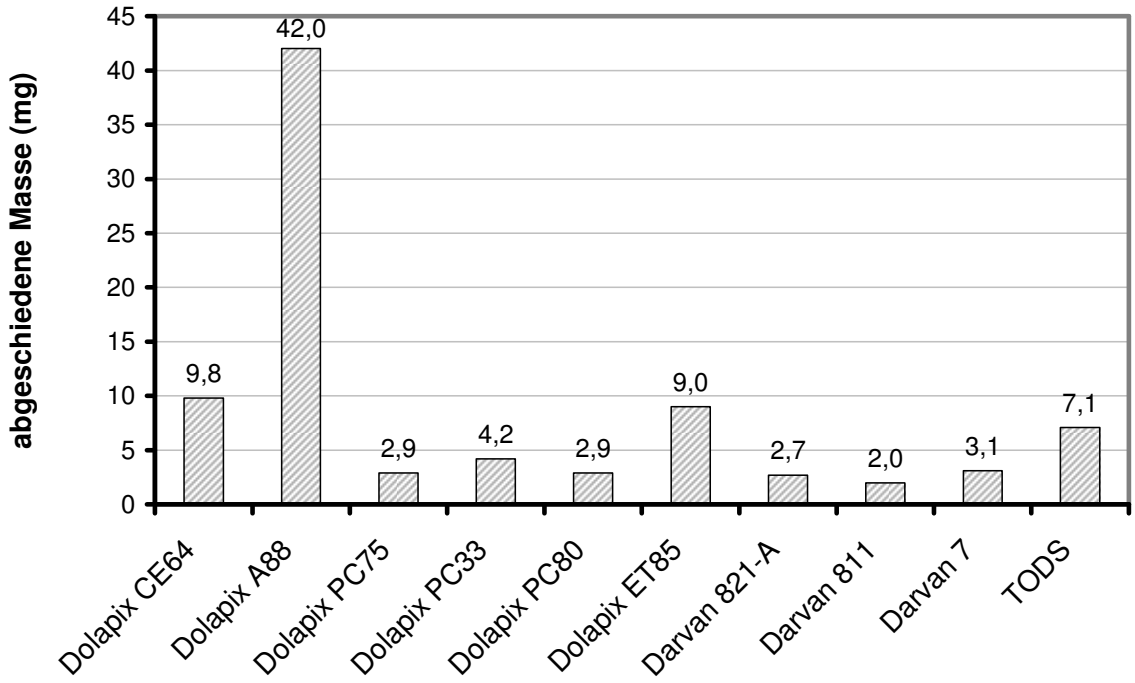


Abb. 9-6: Abgeschiedene Masse als Funktion des Dispergators beim ZrO_2-Pulver Z1-1580.

Rheologie

Aufgrund der geringen Viskositäten der wässrigen Suspensionen bei den verwendeten Feststoffgehalten kann die Viskosität nicht als Kriterium zur Optimierung der Stabilität der Suspensionen herangezogen werden.

Die Werte der relativen Viskosität sind als Funktion des Dispergatoranteils in der Suspension in Abb. 9-7 dargestellt. Bei Suspensionen mit einem eingestellten pH von 10 unterschieden sich die relativen Viskositäten nur geringfügig, die Werte schwanken zwischen 1,02 und 0,94. Für einen eingestellten pH von 8 ist für das grobe Pulver nur eine geringfügige Abnahme von 1,43 ohne Dispergator auf 0,97 bei 0,3 Gew.-% Dispergatoranteil zu sehen. Hingegen ist bei den Suspensionen des feinen Pulvers Z30-70 eine signifikante Abnahme der Viskosität von 8,52 ohne Dispergator auf 1,03 bei 0,3 Gew.-% Dispergatoranteil zu erkennen. Jedoch ist ab 0,2 Gew.-% Dispergatoranteil keine wesentliche Änderung der Viskosität mehr feststellbar.

In der Literatur konnte gezeigt werden, dass die Carboxylgruppen des Dispergators in zunehmender Menge auf der Oberfläche von Oxidkeramiken adsorbiert wurden, je weiter weg der Suspensions-pH vom IEP lag. Das dissoziierte Polymer adsorbiert auf der Oberfläche, verändert die Oberflächenladung und erzeugt oberhalb einer kritischen Oberflächenbedeckung eine stabile Suspension [44].
So zeigen die bei pH 8 aufgrund der schlechteren Oberflächenbedeckung weniger stabi-

len Suspensionen eine deutlich höhere relative Viskosität bei Dispergatoranteilen kleiner 0,2 Gew.-%.

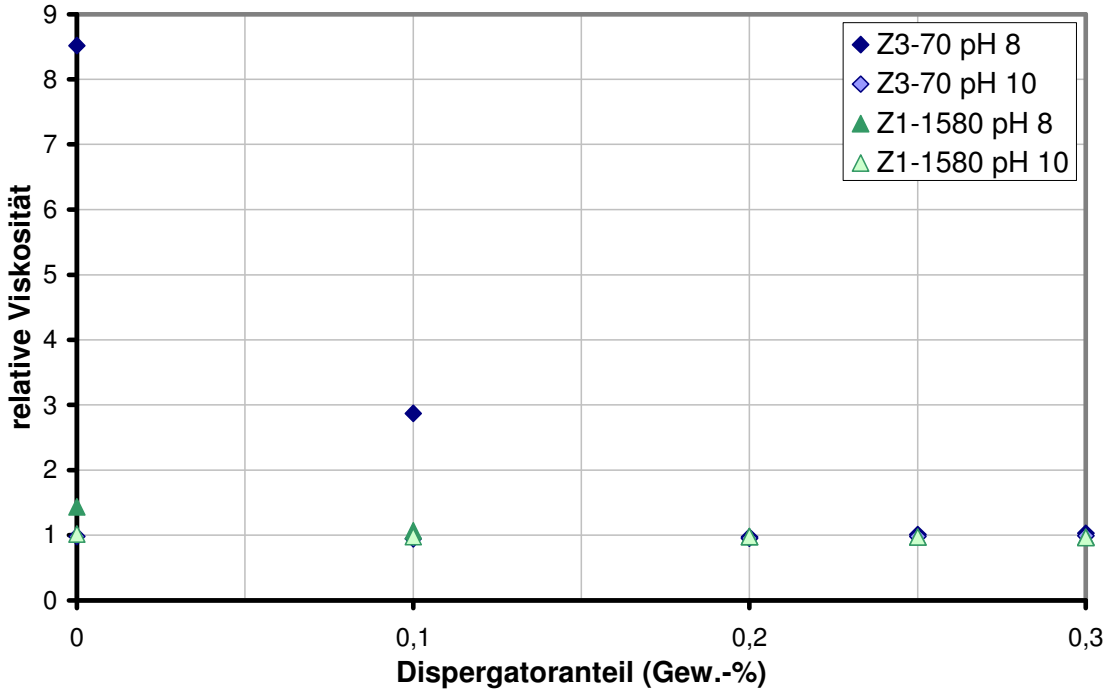


Abb. 9-7: Relative Viskositäten bei einer Scherrate von 100 1/s für Suspensionen der ZrO_2-Pulver Z1-1580 und Z3-70 bei pH 8 und pH 10.

9.2 Zusätzliche Messkurven und Daten zur elektrophoretischen Abscheidung mit horizontaler Elektroden-Anordnung

Partikelgrößenverteilung von Schicht und Sediment nach der S-EPD

Um zu zeigen, dass eine Fraktionierung der Partikel möglich ist, wurden die Partikelgrößenverteilungen einer mittels S-EPD abgeschiedenen Schicht und des Sediments in der Elektrophoresezelle untersucht. Hierzu wurde eine wässrige Suspension des Pulvers A1-1540 mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% und einem Dispergatoranteil von 0,2 Gew.-% verwendet. Für die Abscheidung wurde der in Abb. 4-5 gezeigte Aufbau verwendet. Anhand der Suspension wurde die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Anschließend wurde bei einem angelegten E-Feld von 133 V/m etwa 70 Stunden abgeschieden. Die Schicht wurde redispergiert und deren Partikelgrößenverteilung gemessen. Ebenso wurde die Verteilung des Sediments in der Elektrophoresezelle bestimmt.

Wie Abb. 9-8 zeigt, werden aufgrund der S-EPD an der Elektrode deutlich feinere Partikel

abgeschieden, als in der Ausgangssuspension vorhanden. Die gröberen Partikel sind dagegen erwartungsgemäß im Sediment zu finden, da sie aussedimentiert sind.

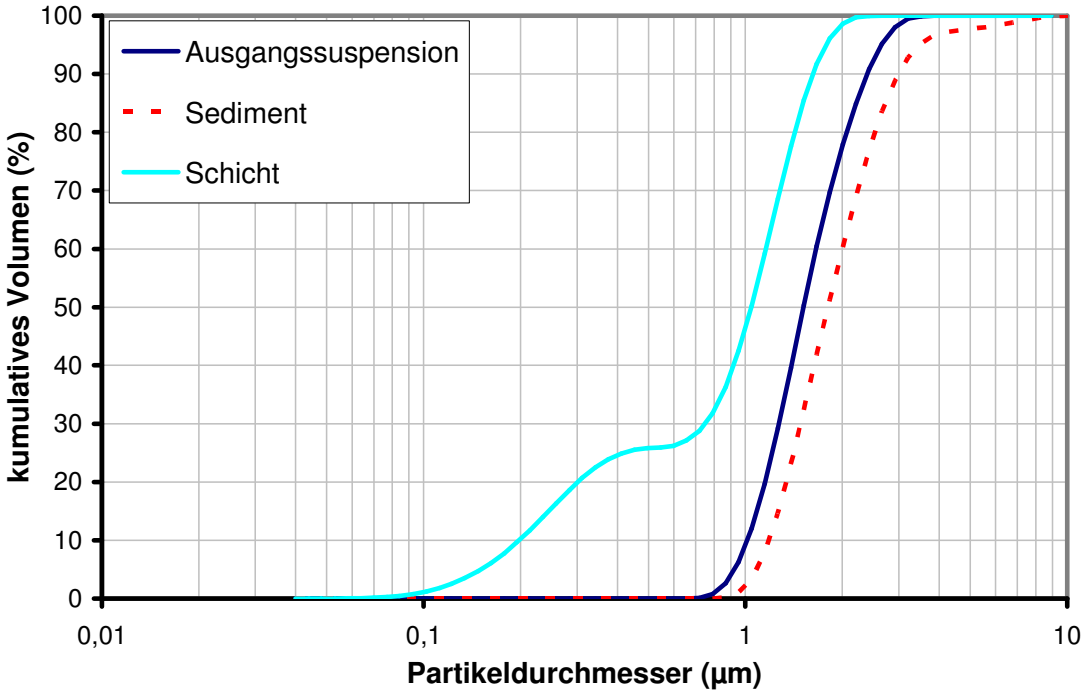


Abb. 9-8: Partikelgrößenverteilung der Ausgangssuspension A1-1540, der abgeschiedenen Schicht und des Sediments.

Elektrophoretische Abscheidung ohne Vorsedimentation der Suspensionen

In dieser Arbeit wurden Melaminharz-Forschungspartikel (microParticles GmbH) verwendet, diese werden als aufgrund ihrer monomodalen Partikelgrößenverteilung als Standard zur Partikelgrößenmessung eingesetzt. Die Partikel liegen in einer 1 Gew.-%-igen wässrigen Suspension vor, ihre Dichte beträgt 1,51 g/cm³. Der Hersteller gibt den Medianwert der Melaminharz-Partikel MF-F-S664 mit 545 nm an, den der Partikel MF-RhB-0160 mit 1850 nm. Die Partikel MF-RhB-0160 sind mit dem fluoreszierenden Farbstoff Rhodamin B markiert. Er emittiert, wenn er mit einer Wellenlänge von 560 nm angeregt wird, bei 584 nm. Dies kann mit Hilfe eines Fluoreszenz-Mikroskops detektiert werden.

Mit diesen Melaminharz-Partikeln wurden mittels S-EPD bei verschiedenen Spannungen aus einer Verdünnung von 1:100 einer Mischung aus 50 Vol.-% markierten und 50 Vol.-% unmarkierten Melaminharz-Suspension Partikel auf als Elektroden verwendeten Stecknadeln abgeschieden. In Abb. 9-9 sind mittels eines Fluoreszens-Mikroskopes aufgenommene Bilder der Melaminharz-Partikel zu sehen. Da die mit Rhodamin B markierten Partikel unter der verwendeten Wellenlänge leuchten, sind sie auf den Bildern als helle Flecken zu erkennen. Deutlich zu erkennen ist, dass sich mit zunehmendem angelegten elektrischen Feld die Dichte der fluoreszierenden Partikel erhöht hat, was auf eine höhere

Geschwindigkeit der Partikel verursacht durch die größeren Felder zurückzuführen ist. Da die Geschwindigkeit zunimmt, können mehr Partikel innerhalb der konstant gehaltenen Abscheidedauer von 20 Minuten zur Elektrode transportiert werden.

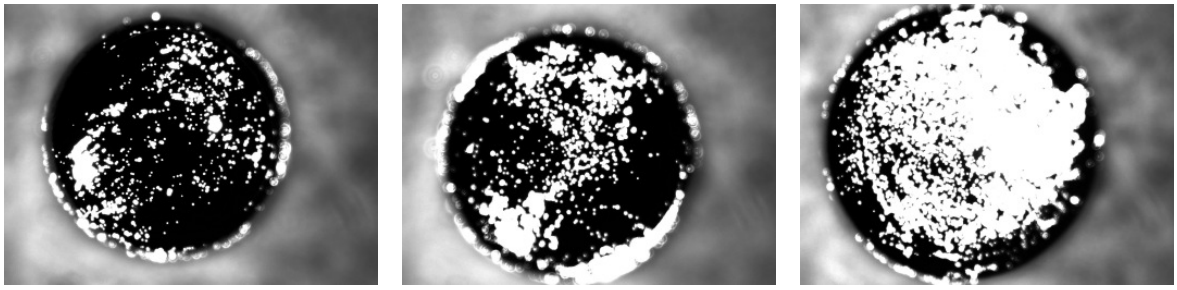


Abb. 9-9: Mittels S-EPD auf Stecknadeln bei elektrischen Feldern von 12,5 V/m (links), 50 V/m (Mitte) und 300 V/m (rechts) abgeschiedene Melaminharz-Partikel.

Elektrophoretische Abscheidung bei Vorsedimentation der Suspensionen

In den folgenden Abbildungen sind mit dem Weißlichtinterferometer aufgenommene Profile ausgewählter Proben dargestellt. Die Schichten wurden mittels S-EPD aus einer ethanolischen Suspension des Pulvers A1-1540 hergestellt, die Abscheidedauer wurde immer so variiert, dass etwa gleiche Schichtdicken erhalten wurden. Der Feststoffanteil betrug 10 Vol.-%, der Dispergatoranteil 2 Gew.-% TODS. Für jede Abscheidung wurde eine frische Suspension hergestellt und für eine Dauer von 23 Stunden vorsedimentiert, um gezielt nur feine Partikel für die Abscheidung zur Verfügung zu haben. Damit soll ausgeschlossen werden, dass vereinzelte grobe Partikel die Messung stören.

Abb. 9-10 zeigt das Rauheitsprofil von bei 1000 V/m (links) und bei 1500 V/m abgeschiedenen Proben.

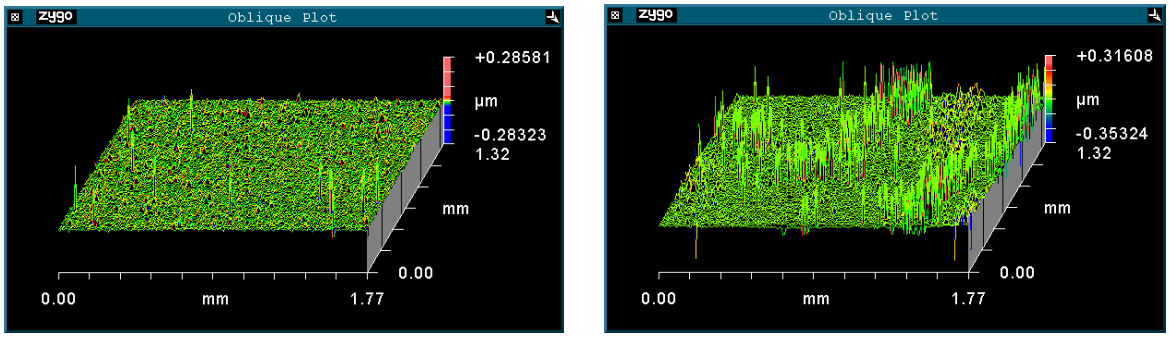


Abb. 9-10: Profile der mit 1000 V/m (links) bzw. 1500 V/m (rechts) abgeschiedenen Proben bei einer Vorsedimentation von 23 Stunden.

Die Erhöhung der angelegten elektrischen Feldstärke führt einer erkennbaren Zunahme der Rauheit, dargestellt durch eine andere Farbwahl und erkennbar an der zunehmenden Anzahl der Spitzen.

Anhand einer Suspension des Pulvers A1-1540 mit einem Feststoffanteil von 5 Vol.-% und einem Dispergatoranteil von 2 Gew.-% TODS wurden bei verschiedenen angelegten elektrischen Feldstärken mittels S-EPD abgeschieden. Die Oberflächen wurden bezüglich ihrer Rauheit mit dem FRT Microglider charakterisiert.

In Abb. 9-11 sind die Rauheiten von bei 250 V/m (links) und 2500 V/m (rechts) abgeschiedenen Schichten dargestellt. Der Rauheitswert R_a wurde links als 74 nm bestimmt, rechts als 106 nm. Mit zunehmendem E-Feld nimmt die Rauheit der Oberfläche zu, wie bereits oben beschrieben.

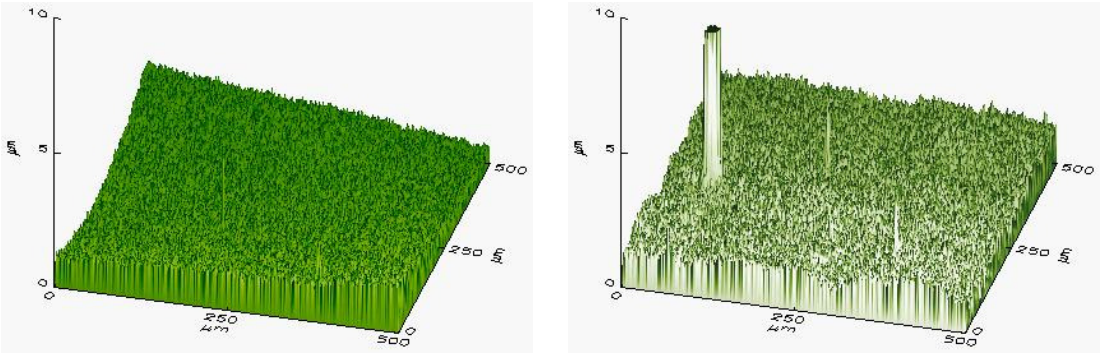


Abb. 9-11: Rauheit der mit 250 V/m (links) und 2500 V/m abgeschiedenen Schichten.

So kann bestätigt werden, dass die elektrophoretische Abscheidung unter Verwendung kleiner angelegter Spannungen zu glätteren Oberflächen führt, eine Erhöhung der Spannung führt zu zunehmender Rauheit der Schichten [162].

10 Eigene Veröffentlichungen

Fachzeitschriften

1. BONNAS, S.;TABELLION, J., and HAUßELT, J.: *Effect of particle size distribution and sedimentation behaviour on electrophoretic deposition of ceramic suspensions.* Key Engineering Materials **314**, (2006), S. 69-74.
2. BONNAS, S.;RITZHAUPT - KLEISSL, H. J., and HAUßELT, J.: *Fabrication of Particle and Composition Gradients by Systematic Interaction of Sedimentation and Electrical Field in Electrophoretic Deposition.* Journal of the European Ceramic Society **10.1016** / **j.jeurceramsoc.2009.08.007** (2009).
3. BONNAS, S.;RITZHAUPT - KLEISSL, H. J., and HAUßELT, J.: *Electrophoretic deposition for fabrication of ceramic micro parts.* Journal of the European Ceramic Society **JECS-D-09-00183R1**, (2009).

Konferenzbeiträge

4. BONNAS, S.; et al.: *Systematic Interaction of sedimentation and electrical field in electrophoretic deposition*. *Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture*, Grenoble, France, (2006), Editors : W. Menz, S. Dimov, and B. Fillon, Elsevier.
5. BONNAS, S.; et al.: *Sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung nanoskaliger Keramiken*. Deutsche Keramische Gesellschaft – Jahrestagung, Karlsruhe, Germany, (2004)

Buchbeiträge

6. BONNAS, S. and ELSENHEIMER, H.C.: *Fabrication of ceramic microcomponents by electrophoretic deposition.* In *Ceramics Processing in Microtechnology*, Editors: Dr. H.J. Ritzhaupt - Kleissl and Assoc. Professor P. Johander, Whittles Publishing: Dunbeath, Scotland, (2009), ISBN: 978-1-904445-84-5, 332 Seiten.

Diplomarbeit

7. BONNAS, S.: *Elektrophoretische Abscheidung von ethanolischen Zirkonoxid-Suspensionen*. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2003), 77 Seiten.

Jahresberichte

8. BONNAS, S.: *Einfluss von Partikelgrößenverteilung und Sedimentationsverhalten auf die elektrophoretische Abscheidung feinskaliger keramischer Suspensionen.* Forschungszentrum Karlsruhe, (2004).
9. BONNAS, S.: *Einfluss von Partikelgrößenverteilung und Sedimentationsverhalten auf die elektrophoretische Abscheidung feinskaliger keramischer Suspensionen.* Forschungszentrum Karlsruhe, (2005).

Sonstiges

10. BONNAS, S.;RITZHAUPT - KLEISSL, H. J., and HAUßELT, J.: *Systematische Überlagerung von Sedimentation und elektrischem Feld bei der elektrophoretischen Abscheidung*. *IMTEK Poster Session*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, (2007).
11. BONNAS, S.;RITZHAUPT - KLEISSL, H. J., and HAUßELT, J.: *Herstellung von Gradienten mit der elektrophoretischen Abscheidung (EPD)*. *IMTEK Poster Session*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, (2008).
12. BONNAS, S.: *Einfluss der Sedimentation auf die elektrophoretische Abscheidung*. *Doktorandenseminar Freiburg-Karlsruhe-Saarbrücken-Stuttgart*, Universität des Saarlandes, (2006).
13. BONNAS, S.: *Einfluss der Sedimentation auf die elektrophoretische Abscheidung*. *Doktorandenseminar Freiburg-Karlsruhe-Saarbrücken-Stuttgart*, Forschungszentrum Karlsruhe, (2007).
14. BONNAS, S.: *Prozessentwicklung zur elektrophoretischen Abscheidung keramischer Suspensionen*. *Doktorandenseminar Freiburg-Karlsruhe-Saarbrücken-Stuttgart*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, (2007).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Haußelt meinen Dank für die Ermöglichung dieser interessanten Arbeit und für zahlreiche Fachdiskussionen aussprechen. Er hat trotz vieler Hindernisse nie das Vertrauen in mich und meine Arbeit verloren.

Frau Prof. Dr. Ulrike Wallrabe danke ich für die Übernahme des Korreferats und den Mut, in ein fachlich neues Gebiet einzutauchen.

Herrn Dr. Hans-Joachim Ritzhaupt-Kleissl möchte ich meinen Dank für die Betreuung meiner Arbeit und die fachlichen Gespräche aussprechen. Ebenso gilt in dieser Hinsicht Herrn Dr. Jan Tabellion (Schunk Dienstleistungsgesellschaft mbH) mein Dank, der während seiner Zeit am Lehrstuhl aufgrund seiner hohen fachlichen Kompetenz auf dem Gebiet der elektrophoretischen Abscheidung dazu beigetragen hat, dass diese Arbeit thematisch so realisiert werden konnte, wie sie heute vorliegt.

Herrn Hendrik Elsenheimer gilt mein besonderer Dank für angeregte Diskussionen und persönliche Unterstützung. Weiterhin möchte ich ebenfalls Herrn Dr. Florian Paul, Herrn Dr. Michael Schulz und insbesondere Herrn PD Dr. Thomas Hanemann für offene Ohren und angeregte Diskussionen herzlich danken. Ein Dankeschön auch an Frau Sabine Bennemann, die immer mit Rat und Tat in den nicht-wissenschaftlichen Bereichen zur Seite stand.

Weiterer Dank gilt meinen studentischen Hilfskräften Mark Keller, Matthias Klauser und Stanislaw Munt, die diese Arbeit durch ihre Unterstützung im Labor weitergebracht haben.

Herrn Otto Jacobi möchte ich für die Einweisung in den FRT Microglider und die Hilfestellung bei Problemen danken. Frau Margret Offermann sei für die BET-Messungen und die Hilfestellung bei der Durchführung der Zeta-Potential-Messungen bei KER am IMF III gedankt. Frau Bianca Wagner (KER, IMF III), Herrn Roland Vouriot (PVT, IMF III) und Herrn Christoph Rivinius (Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Universität des Saarlandes) gilt mein Dank für die Durchführung von REM-Aufnahmen. Herrn Uwe Stöhr ein herzliches Dankeschön dass er immer zur Stelle war, wenn das REM am IMTEK Probleme bereitet hat.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Werkstoffprozesstechnik und den Abteilungen KER und PVT am IMF III möchte ich meinen Dank für die kollegiale Zusammenarbeit sowohl in wissenschaftlicher als auch in persönlicher Hinsicht aussprechen.