

**Elektrophoretische Abscheidung
kolloidaler Keramik-Partikel**

Inaugural-Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Geowissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Joanna Bogumiła Floegel geb. Micior
aus
Kattowitz, Polen

Wien
2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2009 bis Juni 2014 an der Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Bredol in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. S. Klemme von der Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Fachbereich Geowissenschaften im Rahmen des TraSch (Transparente keramische Lasermedien und adaptive Scheibenlaser-Resonatoren) BMBF-Projektes angefertigt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Inhalte anderer wissenschaftlicher Arbeiten sind stets als Referenz gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- oder Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Des Weiteren wurden keine früheren Promotionsversuche unternommen.

Dekan:	Prof. Dr. Hans Kerp
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Stephan Klemme
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Michael Bredol
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Mai 2016
Tag der Promotion:

Danksagung

In dem Zeitraum der Promotion wurde ich von vielen Menschen in verschiedenen Bereichen begleitet und unterstützt, dafür möchte mich herzlich bedanken.

Vor allem bei Herrn Prof. Dr. Michael Bredol für die interessanten Aufgabenstellungen, sowie für seine Begleitung und Förderung während meines Studiums. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Es war eine große Freude, mit Ihnen zusammen zu arbeiten.

Herrn Prof. Dr. Stephan Klemme danke ich sehr, dass er es mir ermöglichte, meine Promotion an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in Kooperation mit der Fachhochschule Münster durchzuführen.

Allen Professoren und Mitarbeitern des Fachbereichs Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster danke ich für ihre Unterstützung durch vielfältige Diskussionen und wertvolle Hinweise. Ich habe mich in Steinfurt immer gut aufgehoben gefühlt.

Mein Dank geht ferner an Michael Bentlage, Tom Felbeck, Dr. Benjamin Herden, Dr. Arturas Katelnikovas, Heike Kätker, Dr. Marina Lezhnina, Dr. Julian Plewa, Ralf Schneider und Tran Huu Thanh für die Unterstützung bei allen auftretenden technischen und bürokratischen Problemen.

Für die gute Zusammenarbeit, die gegenseitige Motivation und die unvergessenen Lerneinheiten möchte ich mich bei Dr. Katarzyna Matras-Postolek, Dr. Danuta Dutczak, Dr. Joanna Ogiegło und Krzysztof Guguła bedanken. Die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und nahezu uneingeschränkte Hilfsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die Durchführung der analytischen Scheibenzentrifugation möchte ich mich bei Herrn Prof. Barcikowski und Jurij Jakobi von der Universität Duisburg-Essen bedanken.

Dr. Lydia Lammers und Holger Uphoff vom Fachbereich Physikalische Technik danke ich für TEM-, SEM- und EDX-Untersuchungen.

Bei Herrn Dr. Henning Westphely bedanke ich mich für die Vorkorrektur.

Mein Dank gilt meiner Familie, meiner „steinfurter Familie“ und meinen Freunden.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern mit gleichzeitiger Trauer darüber, dass Sie den Weg meiner Doktorarbeit nicht bis zum Ende mit mir gehen konnten.

Besonders möchte ich mich bei meinem Mann für seine Liebe, seine Unterstützung und sein offenes Ohr, sowie meiner Tochter für die Motivation bedanken.

Diese Arbeit widme ich meinem Mann

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Grundlagen und Stand der Technik	6
3.1	Materialien.....	6
3.1.1	Aluminiumoxid	7
3.1.2	Seltene-Erden Sesquioxide	8
3.1.3	Granate.....	9
3.2	Kolloidale Prozesse in keramischen Suspensionen	13
3.2.1	Elektrische Doppelschicht und elektrophoretische Mobilität	15
3.2.2	DLVO-Theorie.....	19
3.2.3	Stabilisierungsmechanismen	21
3.2.4	Elektrokinetische Effekte	25
3.3	Elektrophoretische Abscheidung	27
3.3.1	Anwendungen.....	30
3.3.2	Koagulation- und Abscheidemechanismen bei der EPD	33
3.3.3	Elektrophoretische Abscheidung aus wässrigen Suspensionen	36
3.3.4	Elektrophoretische Abscheidung von Optokeramiken	44
3.4	Rheologie	46
3.5	Sedimentation	47
3.6	Trocknung	49
3.7	Sinterung.....	50
3.7.1	Transparente Keramiken	53
3.8	Erkenntnisse aus der Literaturrecherche.....	55

4	Experimentelle Durchführung.....	57
4.1	Pulverherstellung und –charakterisierung	57
4.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	58
4.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	60
4.1.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	60
4.1.4	Analytische Scheibenzentrifugation	61
4.1.5	Kohlenstoffbestimmung	63
4.2	Suspensionsherstellung und –charakterisierung.....	63
4.2.1	Dispergierung	64
4.2.2	Bestimmung des Zeta-Potentials	64
4.2.3	Viskosität	66
4.2.4	Sedimentation.....	66
4.3	Elektrophoretische Abscheidung	67
4.3.1	Anlegen von Gleichspannung.....	69
4.3.2	Anlegen gepulster Gleichspannung.....	69
4.3.3	Anlegen ansteigender, gepulster Gleichspannung	69
4.3.4	Abscheideformen.....	69
4.3.5	Elektroden	70
4.3.6	Bestimmung der Abscheiderate.....	70
4.4	Charakterisierung der abgeschiedenen Grünkörper.....	71
4.4.1	Trocknung.....	71
4.4.2	Dichtebestimmung	71
4.4.3	BET-Messung	72
4.4.4	Strukturanalyse mittels mikroskopischer Techniken	73
4.4.5	Optische Spektroskopie	74
4.5	Sinterung.....	74
4.5.1	Piston-Zylinder-Pressen	75

5	Experimentelle Ergebnisse.....	76
5.1	Pulvercharakterisierung.....	76
5.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	77
5.1.2	Partikelmorphologie	78
5.1.3	Partikelgrößenanalyse	82
5.1.4	Kohlenstoffbestimmung	86
5.2	Suspensionscharakterisierung	86
5.2.1	Dispergierung	87
5.2.2	Bestimmung des Zeta-Potentials	88
5.2.3	Viskosität	100
5.2.4	Sedimentation.....	107
5.3	Elektrophoretische Abscheidung	114
5.3.1	Kontinuierliche Gleichspannung (DC).....	114
5.3.2	Gepulste Gleichspannung (pDC).....	125
5.3.3	Ansteigende, gepulste Gleichspannung (spDC)	138
5.3.4	Horizontale EPD-Zelle	142
5.4	Grünkörpercharakterisierung.....	145
5.4.1	Trocknen.....	145
5.4.2	Bestimmung der Gründichte	149
5.4.3	Porendurchmesseranalyse der Grünkörper	154
5.4.4	Strukturanalyse der Grünkörper.....	156
5.4.5	Optische Spektroskopie der Grünkörper.....	158
5.5	Sinterung.....	160
5.5.1	Bestimmung der Sinterdichte.....	160
5.5.2	Strukturanalyse.....	167
5.5.3	Optische Spektroskopie	169
5.5.4	Heißpressen	170

6	Diskussion und Fazit	172
6.1	Pulvercharakterisierung.....	172
6.2	Suspensionscharakterisierung	175
6.3	Elektrophoretische Abscheidung	180
6.4	Sinterung.....	188
7	Zusammenfassung.....	190
8	Literaturverzeichnis	196
9	Lebenslauf.....	217

1 Einleitung

Eine völlig neue Materialklasse in der Lasertechnik stellen hochtransparente Keramiken mit verbesserten Eigenschaften dar. Diese Keramiken zeichnen sich durch hohe Fluoreszenz, lange Lebensdauer, hohe Wärmeleitfähigkeit oder Bruchspannung aus und stehen hochwertigen Laserkristallen in vielen Qualitätsmerkmalen in nichts nach.

Laserkeramiken finden in verschiedenen Gebieten zahlreiche technische Anwendungen. Durch den Herstellungsprozess und die Wahl der Komponenten können mechanische-, optische- und elektronische Eigenschaften speziell an die gewünschte Anwendung angepasst werden.

Keramische Lasermaterialien besitzen eine bessere Homogenität, eine höhere Wärmeleitfähigkeit, angepasste Brechzahl und können gezielt dotiert werden. Aufgrund der möglichen hohen Dotierungen kann das Lasermedium an sich sehr dünn gehalten werden. Dies ermöglicht eine höhere Ausgangsleistung bei verbesserter Strahlqualität und damit eine erhöhte Produkteffizienz. Daraus resultierende Anwendungen sind beispielweise Laser, die in der Solarindustrie, Automobilbranche oder in fortschrittlichen fotografischen- und anderen Abbildungssystemen eingesetzt werden können. Daneben können transparente Keramiken in undotierter Form als Linsen angewandt werden, die sich durch eine hohe Festigkeit und einen hohen Brechungsindex auszeichnen. Ferner besitzen sie eine um etwa 30 % höhere Bruchspannung, so dass eine 30 % höhere thermische Belastung in Systemen aus Laserkeramiken oder thermisch belasteten optischen Systemen möglich ist, als in Einkristallen.

Die hochschmelzenden und chemisch inerten nanopartikulären Laserkeramiken aus Granaten und Sesquioxiden lassen sich effektiver kühlen und ändern ihre optischen Eigenschaften unter thermischer Belastung weniger, als die bisher verwendeten Laserkristalle. Dazu gehört auch beispielsweise der Einsatz von

optischen, dotierten Keramiken als Szintillatormaterial in Positronen-Emissions-Tomographen (PET). Eine große Präzision optisch transparenter Keramiken erlaubt eine Produktion höchster Qualität in vielen Bereichen. So werden hochgenaue Löcher gebohrt, dicke Bleche geschnitten und unterschiedliche Materialien miteinander verschweißt. In Kombination mit ihrer Ultrapräzision werden Laser als Ermittler von Zeiten und Längen eingesetzt.

Transparente Nanokeramiken ermöglichen eine Miniaturisierung optischer Linsen und anderer optischer Elemente. Aufgrund dieser Vorteile sind unter anderem Einsätze bei optischen Anwendungen und in dem Bereich der Lichttechnik denkbar. Am Ende des zwanzigsten Jahrhunderts wurden die ersten transparenten Laserkeramiken von A. Ikesue et al. produziert [1]. Seit dieser Zeit waren Nd:YAG-Keramiken (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) kommerziell von der japanischer Firma Konoshima Chemical Co., Ltd. erhältlich. Inzwischen haben auch europäische und US-amerikanische Firmen mit der Entwicklung solcher Materialien begonnen [2]. Das vergleichbare Material Nd:LuAG (Neodym-dotierter Lutetium-Aluminium-Granat) und die Herstellung transparenter Keramiken hieraus wurde 2011 von T. Yanagida et al. beschrieben [3]. Die Herstellungsverfahren von Laserkeramiken sind allerdings bisher sehr aufwändig, da sie mit hohen Kosten und Energieeinsatz, wie beispielsweise komplexen Höchstdruck- und Vakuumverfahren in der Produktion verbunden sind. Aus der Anforderung an die maximale Transparenz der Keramiken folgt, dass sie aus optisch isotropen Materialien hergestellt werden müssen, die ein kubisches Kristallsystem haben und keine Poren in Größen von Mikro- bis Nanometer enthalten sollten. Darüber hinaus sollte die Größe der keramischen Körner außerhalb der in der Anwendung benutzten Wellenlängen liegen.

Der traditionelle Ansatz für die Entwicklung von optischen Keramiken basiert auf der Verwendung von heißisostatischem Pressen oder Vakuumsintern des Nanopulvers. Das Sintern wird bei höheren Temperaturen durchgeführt, bei denen der sekundäre Rekristallisationsprozess mit dem Ergebnis aktiviert wird, dass die Größe der Keramikkörner zehn Mikrometer erreicht. Eine alternative Methode zur Produktion optischer Keramiken beinhaltet die Herstellung eines polykristallinen Materials, dessen Körner viel feiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind, also nanostrukturierte Keramiken. Mit Nanopulvern können reduzierte

Sintertemperaturen erreicht werden, was ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung der Syntheseverfahren für transparente Keramik ist.

Um mit neuartigen Ansätzen und Verfahren dotierte Laserkeramiken ohne Einsatz von Vakuumverfahren oder extrem hohen Pressdrücken realisieren zu können, müssen die entsprechenden Materialien allerdings schon in den Sintervorstufen so aufbereitet werden, dass kurze Diffusionswege und hohe Verdichtung erreicht werden können. Ein wichtiger Parameter in diesem Zusammenhang ist die Mikrostruktur, respektive das Gefüge des Grünkörpers vor dem Sinterschritt. Einer der möglichen Ansätze in dieser Hinsicht kann die elektrophoretische Abscheidung nanopartikulärer Vorstufen sein. Diese soll die Erzeugung von transparenten Keramiken unter möglichst milden Reaktionsbedingungen durch Herstellung dicht gepackter Grünkörper ermöglichen.

Die elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition – EPD) ist ein Verfahren, welches die Erzeugung von Schichten mit hoher Dichte und geringer Oberflächenrauigkeit auf einer Vielzahl von Substraten gestattet [4]. In der gängigen Literatur wird diese Formgebungsmethode in zwei Prozessschritten beschrieben: Elektrophorese als Transport von Teilchen, gefolgt von der eigentlichen Abscheidung [5-8]. Der erste Schritt ist nämlich stets die Herstellung einer Suspension aus elektrostatisch geladenen Teilchen in einem Lösungsmittel, in der ein Mechanismus zur Verhinderung der Aggregation der Partikel wirkt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes können die geladenen Teilchen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern. Dort sollen die Teilchen dann in der gewünschten Anordnung miteinander in Kontakt kommen und eine kompakte Abscheidung erzeugen. Für die elektrophoretische Abscheidung können verschiedene Feststoffe (Keramiken, Metalle, Polymere, Glas) als feines Pulver ($\leq 30\mu\text{m}$) [4] verwendet werden, aber nur mit hochwertigem Keramikpulver mit nanoskaligen Partikeln können homogene Grünkörper mit hoher Dichte erzeugt werden.

Diese Arbeit behandelt somit sowohl die Herstellung hochqualitativer Granatpulver und Suspensionen aus nanoskaligen Keramiken, als auch die von Grünkörpern hoher Dichte durch elektrophoretische Abscheidung. Die in dieser Untersuchung verwendeten, keramischen Materialien wurden aufgrund ihrer hohen verfügbaren Qualität und ihrer chemisch-mineralogischen Eigenschaften ausgewählt.

2 Aufgabenstellung

Die Motivation zu der vorliegenden Arbeit ist die Prozessentwicklung einfacher, chemischer Verfahren, die zur Herstellung hochdichter Grünkörper verwendet werden können, welche dann in der Folge beispielweise zu transparenten Keramiken für Laserapplikationen weiterverarbeitet werden können.

Die Auswahl keramischer Materialien ist daher strikt an die optischen Eigenschaften von Lasermedien gebunden, die Anwendungsmöglichkeiten für transparente Keramiken versprechen. Dazu gehören Sesquioxide (Yttriumoxid - Y_2O_3) und Granate (Yttrium-Aluminium-Granat, YAG - $Y_3Al_5O_{12}$ und Lutetium-Aluminium-Granat, LuAG - $Lu_3Al_5O_{12}$). Es liegen für diese Materialien bisher noch keine Daten über ihre Verwendbarkeit zur elektrophoretischen Abscheidung vor; ferner existieren nur wenige Erkenntnisse über ihre Eigenschaften in kolloidalen Suspensionen. Die Herstellung von pulverförmigen Ausgangsmaterialien und deren Verarbeitung zu stabilen Suspensionen bilden den ersten Teil der vorliegenden Arbeit.

Für die zweite Phase ist die Bereitstellung von Verfahren zur elektrophoretischen Abscheidung vorgesehen, da aus der Literatur bekannt ist, dass entsprechend abgeschiedene Schichten aus Al_2O_3 (Aluminiumoxid) zu transparenten Keramiken gesintert werden können.

Da die elektrophoretische Abscheidung von Keramiken eine viel versprechende Technik ist, die nicht nur dichte Grünkörper, sondern auch Freiheit in der Formgebung verspricht, sollen die dabei erzielten Ergebnisse auf die Formgebung dreidimensionaler, strukturierter Grünkörper übertragen werden.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst:

- Herstellung und Charakterisierung hochwertiger Keramikpulver mit nanoskaligen Partikeln aus Yttrium-Aluminium-Granat und Lutetium-Aluminium-Granat,
- Herstellung und Charakterisierung stabiler Suspensionen aus Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Yttrium-Aluminium-Granat und Lutetium-Aluminium-Granat,
- Herstellung und Untersuchung von Grünkörpern durch elektroforetische Abscheidung,
- Formgebung von Grünkörpern während der elektroforetischen Abscheidung,
- Exemplarisches Heißpressen an elektroforetisch abgeschiedenen Proben und deren Sinterung,
- Exemplarische Sinterversuche an ausgewählten Proben.

In der Literatur bekannte Verfahren, keramische Pulver aus Yttrium-Aluminium-Granat [9] und Lutetium-Aluminium-Granat zu erhalten, werden optimiert und in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt. Des Weiteren wird die spezifische Kolloidchemie der hier verwendeten keramischen Materialien dargestellt. Die Suspensionen werden in wässrigen Medien mit Hilfe verschiedener Dispergiermittel und kolloidaler Verfahren für ihre elektroforetische Abscheidung vorbereitet. Um der Blasenbildung während der elektroforetischen Abscheidung vorzubeugen, werden Ansätze mit gepulster Spannung verwendet. Parallel zur elektroforetischen Abscheidung findet auch häufig eine Sedimentation der Partikel statt. Um diesen Sedimentationsprozess zu vermeiden, werden spezifische Aufbauten der Zellen für elektroforetische Abscheidung eingesetzt. Spezielle Formen und Matrizen auf den Arbeitselektroden sollen zur Formgebung der Grünkörper erprobt werden. Die elektroforetisch geformten Grünkörper werden entweder direkt zu Keramikkörpern oder, nach zusätzlicher Komprimierung, durch Heißpressen in einer Piston-Zylinder-Pressen verarbeitet. Entsprechend abgeschiedene Schichten und Objekte sollen exemplarisch gesintert werden, um die Eigenschaften der Objekte mit dem Stand der Technik zu vergleichen.

3 Grundlagen und Stand der Technik

Zunächst werden Materialien vorgestellt, die für die vorliegende Arbeit aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Eigenschaften und möglicher Verwendbarkeit für elektrophoretische Abscheidung ausgewählt wurden. Zur Herstellung geeigneter Suspensionen werden Ausgangspulver in Wasser dispergiert, gemischt und homogenisiert. Das Verständnis der an der Pulverteilchenoberfläche ablaufenden Reaktionen ist notwendig und wird für kolloidale Prozesse vorgestellt. Die Prinzipien der elektrophoretischen Abscheidung, sowie verschiedene Anwendungsmöglichkeiten werden beschrieben. Zum Verständnis des Sedimentationsprozesses, der während der elektrophoretischen Abscheidung möglicherweise entsteht, werden in diesem Kapitel verschiedene Modelle der Sedimentationskinetik erläutert. Nachfolgend wird das erwartete rheologische Verhalten und die Trocknung dargestellt. Schließlich werden auftretende Prozesse beim Sintern präsentiert.

3.1 Materialien

Es gibt mehrere Klassifizierungen von Nanoteilchen, welche von verschiedenen Autoren, bezogen auf den Durchmesser eines Teilchens in Nanometern und der Anzahl von Atomen in einem Teilchen [10-12] eingeteilt werden. Die hier verwendeten Nanoteilchen und Nanopulver liegen in einem Bereich von 1 nm bis 10^3 nm.

Da Aluminiumoxid häufig als bekanntes Material in der elektrophoretischen Abscheidung eingesetzt wird und es in Form von Nanopulvern oder stabiler Suspensionen kommerziell erhältlich ist, wurde es in der Anfangsphase dieser Arbeit als Basismaterial für die Erstversuche der elektrophoretischen Abscheidung

verwendet. Aufgrund dieser Versuchsreihen und der daraus gewonnenen Erkenntnisse wurde für die weiteren Versuchsreihen Yttriumoxid, wegen seiner ähnlichen chemisch-mineralogischen Eigenschaften, verwendet. Obwohl beide Materialien strukturell und chemisch ähnlich sind, musste bei der elektrophoretischen Abscheidung unterschiedlich vorgegangen werden. Auf die Vorgehensweise wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen. Nanopulver aus Yttriumoxid ist, wie Aluminiumoxid, ebenfalls kommerziell verfügbar, allerdings nicht als stabile Suspension. Ein großes Augenmerk lag auch auf den Granaten, die aufgrund ihrer mineralogischen Kristallstruktur interessant sind. Yttrium-Aluminium-Granat ist weder als nanoskaliges Pulver, noch als stabile Suspension kommerziell erhältlich. Gleiches gilt für ein chemisch und strukturell ähnliches Material, den Lutetium-Aluminium-Granat.

3.1.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid spielt in seinen verschiedenen Modifikationen eine wichtige Rolle in der modernen Technik und hat durch seine mechanischen und physikalischen Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum. Wegen der starken Bindungskräfte zwischen Al- und O- Ionen hat es eine hohe Schmelztemperatur von $T_S = 2050 \text{ °C}$, eine große Härte von 9 nach der Mohs-Skala und eine hohe Festigkeit gegen Zug-, Druck- und Biegebeanspruchung. Dank seiner niedrigen-, elektrischen Leitfähigkeit kann Aluminiumoxid auch bei hohen Temperaturen als guter elektrischer Isolator eingesetzt werden und besitzt bei niedrigen Temperaturen eine hohe Wärmeleitfähigkeit, da die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur stark abfällt und bei etwa $T = 1100 \text{ °C}$ bis $T = 1300 \text{ °C}$ ein Minimum erreicht [13]. Aluminiumoxid hat einen Brechungsindex von $n = 1,765$ und kann, trotz seiner polykristallinen Struktur, transluzent sein. Die Dispersion von Licht beim Durchgang durch ein transparentes Medium wird durch die Abbe-Zahl beschrieben und beträgt für Aluminiumoxid $v_d = 71 - 75$. Bei hohen Temperaturen ist es aufgrund seiner Struktur sehr beständig gegen den Angriff von Säuren oder Basen und besitzt eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Aluminiumoxid hat eine Vielzahl von Strukturen inne, welche stark von der

Temperatur und dem Herstellungsverfahren abhängig sind. Das bis zum Schmelzpunkt thermodynamisch stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bekannt als das Mineral Korund, Saphir oder Rubin bei Chromdotierung), mit einer Dichte von $\rho = 3,64 \text{ g/cm}^3$ und Bandlücke von 9,5 eV, besitzt eine dichte Packung von Sauerstoffatomen, wobei $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken mit Aluminium-Ionen besetzt sind. Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tonerde), das beim Entwässern von Aluminiumhydroxid entsteht, hat eine Dichte von $\rho = 3,96 \text{ g/cm}^3$ und besitzt eine tetragonale Struktur. Die weiteren δ -, θ -, η - und χ - Al_2O_3 Phasen, die unterhalb $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil sind, wurden in der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase zusammengefasst [14]. Der elektrische Ladungsnulldpunkt (IPE) in wässrigen Suspensionen liegt bei $\text{pH} = 9$ bis $\text{pH} = 9,5$ für die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase und für die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase bei $\text{pH} = 7$ bis $\text{pH} = 9$ [15].

3.1.2 Seltene-Erden Sesquioxide

Nanokristalle von Seltene-Erden-Sesquioxiden (RE_2O_3) erhalten bedeutende Forschungsaufmerksamkeit für ihren möglichen Einsatz in industriellen und kommerziellen Anwendungen in lumineszierenden Materialien, in dielektrischen Medien der nächsten Generation und für die Verwendung als Modellsysteme, um größenabhängige Phänomene in nulldimensionalen Materialien zu untersuchen [16]. Diese Interessen basieren weitgehend auf dem Einsatz von Lanthanid-Bulk-Oxidmaterialien als Leuchtstoffe für sichtbares Licht, etwa in Kathodenstrahlröhrenmonitoren und Feldemissionsdisplays und ihre mögliche Verwendung als High- κ -Dielektrikum-Materialien [17-19]. Innovationen, von biokompatiblen medizinischen Reagenzien zur Bildgebung bis zu energieeffizienten Elektrolumineszenz-Displays, bieten Motivation für die Nanokristall-Forschung [18, 19].

RE_2O_3 Nanomaterialien sind f-Block-Verbindungen, die eine große Bandlücke und stark gebundene 4f-Elektronen besitzen. Diese Eigenschaften machen sie zu hervorragenden dielektrischen und lumineszierenden Materialien. Vorläufige Untersuchungen zeigen, dass die Größe und Oberflächenliganden der RE_2O_3 Nanokristalle ihre Fluoreszenzintensität günstig beeinflussen können [20]. Diese

Eigenschaften von Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) und Europiumoxid (Eu_2O_3) in nanokristallinen Schichten wurden in [21] vorgestellt.

Yttriumoxid

Yttriumoxid wurde in vielen technologischen Bereichen wegen seiner hohen Temperaturbeständigkeit und Festigkeit als Lumineszenz-Material verwendet. Yttriumoxid gehört zu den Sesquioxiden, die als oxidische Verbindungen mit einem Verhältnis der Anzahl von Anionen zu Kationen von 3:2 definiert sind. Yttriumoxid hat eine kubische Kristallstruktur, eine Härte von 6,8 nach der Mohs-Skala, seinen Schmelzpunkt bei $T = 2430\text{ °C}$ und wechselt 10 °C vor Erreichen des Schmelzpunktes in eine hexagonale Hochtemperaturphase. Bei sehr hohem Druck und hoher Temperatur liegt es in einer monoklinen β -Phase vor. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit und die gute mechanische Stabilität eignet es sich hervorragend als Wirtsmaterial für laseraktive Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden. Yttriumoxid ist ein elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von 6,1 eV. Daraus resultiert seine Transparenz in einem Wellenlängenbereich bis ungefähr 200 nm. Seine Dichte ist $\rho = 5,03\text{ g/cm}^3$ und sein Brechungsindex $n = 1,930$. Die Abbe-Zahl beträgt $v_d = 37,5$. Yttriumoxid kommt als natürlicher Bestandteil in Yttriummineralen (Samarskit, Yttröbetafit) vor und wird technisch durch Verglühen, beispielweise von Yttriumoxalat an Luft gewonnen [22]. Für reines Yttriumoxid liegt der elektrische Ladungsnulppunkt (IPE) in wässrigen Suspensionen bei $\text{pH} = 8$ [23].

3.1.3 Granate

Als Granate wird eine ganze Gruppe von Mineralien bezeichnet. Die Granate mit der allgemeinen Formel $C_3A_2D_3O_{12}$ oder der Formel für natürliche Granate $C_3A_2(SiO_4)_3$ kristallisieren mit der Raumgruppe $Ia3d$, wobei C (Dodekaeder), A (Oktaeder) und D (Tetraeder) eine kristallographische Lage mit verschiedenen O^{2-} Umfeldern bedeuten. Die Struktur der Granate wurde im Jahre 1925 von G. Menzer ermittelt [24]. Granate kristallisieren kubisch mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, wie in Abb. 3-1.

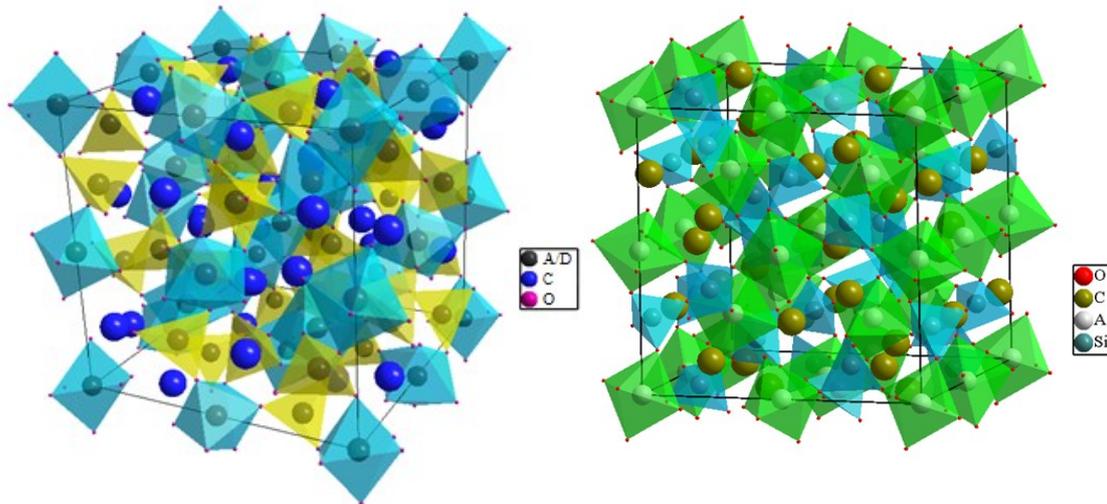


Abb. 3-1 Kristallstruktur für $C_3A_2D_3O_{12}$ (links) und $C_3A_2(SiO_4)_3$ (rechts).

Es gibt eine riesige Vielfalt von Granatstruktur-Verbindungen. Bei natürlich entstehenden Kristallen steht C für ein zweiwertiges Kation, z.B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und A steht für ein dreiwertiges Kation, z.B. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Traditionell werden die Granate in Untergruppen unterteilt, wie die Pyralspit-Gruppe (Aluminiumgranate) mit typischen Vertretern, wie dem schwarzroten Pyrop $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, dem rotbraunen Almandin $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, dem gelblich-orangen Spessartin $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$, der Ugrandit-Gruppe (Calciumgranate) mit grünem Uwarowit $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ und gelbgrünem Grossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Zu weiteren Untergruppen gehören die Oxide mit der Formel $RE_3Al_5O_{12}$, wobei RE Y^{3+} darstellt oder Europium-Lutetium und Oxide mit der Formel $RE_3Ga_5O_{12}$, wobei auch hier RE für Y^{3+} steht, ferner für die Lanthanoide Praseodym-Lutetium, Hydroxide und Fluoride. In Tab. 3-1 werden einige Granate gezeigt.

Name	Formel	Foto
Pyrop	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	
Almandin	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	
Spessartin	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	
Uwarowit	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	
Grossular	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	
Andradit	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	

Tab. 3-1 Typische Vertreter für Granate.

Die relativ hohen Dichten ($\rho = 3,1 \text{ g/cm}^3$ bis $\rho = 4,7 \text{ g/cm}^3$), Härten von 6,5 bis 7,5 nach der Mohs-Skala und Brechungsindizes von $n = 1,72$ bis $n = 1,94$ machen die Granate sowohl als Schmuckstein, als auch für industrielle Anwendungen interessant. Zu den chemischen Eigenschaften gehören unter anderem hohe

Gitterenergie, flexible Wirtsgitter, Beständigkeit in verdünnten und konzentrierten Säuren (mit Ausnahme von H_3PO_4) und der elektrische Ladungsnullpunkt (IPE) in wässrigen Suspensionen im pH-Bereich von 7 bis 9.

Yttrium-Aluminium-Granat

Yttrium-Aluminium-Granat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ist die bekannteste Modifikation von künstlichen Granaten und ist eine der wichtigsten Wirte für seltenerd-dotierte Materialien, wie die Lasermaterialien Nd:YAG (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) oder Yb:YAG (Ytterbium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat). YAG dotiert mit seltenen Erden-Ionen ist in photonischen Anwendungen im Bereich von (Near) IR-Strahlern bis zu Kathodenstrahlröhren, Leuchtstoffen und Szintillatoren weit verbreitet. Neodym-dotiertes YAG wird als Infrarot-Festkörperlaser zur Materialbearbeitung mit einem Emissionsmaximum bei 1064 nm verwendet [25]. Wegen seiner charakteristisch schmalbandigen Emission ist Tb:YAG (Terbium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) ein geeigneter Leuchtstoff in Kathodenstrahlröhren [26]. Ce:YAG (Cer-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) hat ein schnelles Abklingverhalten und dient somit als Szintillatormaterial, während die gelbe Körperfarbe eine Absorption im blauen Spektralbereich zeigt. Deshalb kooperiert es hervorragend mit blau emittierenden InGaN-Chips in LEDs und kann schließlich weißes Licht ergeben [27]. Abgesehen von seinen günstigen spektroskopischen Eigenschaften besitzt es auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit $\kappa = 0,14 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$, hohe mechanische Stabilität und eine hohe optische Schadengrenze. Yttrium-Aluminium-Granat ist ein Isolator mit Bandlücke von 6,5 eV, ist im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent, besitzt eine vergleichsweise geringe Dichte von $\rho = 4,56 \text{ g/cm}^3$ und hat einen Brechungsindex von $n = 1,832$ [24]. Die Abbe-Zahl beträgt $v_d = 52$. Für Ce:YAG liegt der elektrische Ladungsnullpunkt (IPE) in wässrigen Suspensionen bei $\text{pH} \approx 10,2$ [28]. Monokristallines YAG für Laseranwendungen wird überwiegend mit dem Czochralski-Verfahren in der Nähe des Schmelzpunktes von $T = 1970 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt [29]. Die traditionelle Herstellung von YAG-Pulver durch Festkörper-Methoden erfordert Temperaturen oberhalb von $T = 1750 \text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Stunden und liefert Partikelgrößen von $30 \text{ }\mu\text{m}$ [30]. Zahlreiche Techniken zur YAG-Herstellung mit kleineren Partikelgrößen und niedrigeren Temperaturen wurden in

der Vergangenheit entwickelt, darunter die Sprühpyrolyse [31], die Kopräzipitation [32] und "konventionelle" hydrothermale Verfahren [33]. Zu den Methoden, die zu nanokristallinen Materialien führen, gehören so genannte solvothermale Synthesen [34, 35], chemische Gasphasen-Verfahren [36] und die Pechini-Methode [37].

Lutetium-Aluminium-Granat

Lutetium-Aluminium-Granat $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ zeigt annähernd gleiche spektroskopische Eigenschaften wie Yttrium-Aluminium-Granat [24], besitzt aber mit $\rho = 6,71 \text{ g/cm}^3$ eine höhere Dichte als Yttrium-Aluminium-Granat, die unter anderem durch die Ersetzung der Yttrium-Ionen durch die schweren Lutetium-Ionen generiert wird, wodurch bessere Szintillationseigenschaften entstehen [38]. Sein Brechungsindex beträgt $n = 1,84$. Alle Aspekte der Lutetium-Aluminium-Granat-Forschung sind auf frühere Arbeiten über Yttrium-Aluminium-Granat zurückzuführen.

Auch die Synthese von nanoskaligem LuAG wurde auf Basis der YAG-Synthese entwickelt.

3.2 Kolloidale Prozesse in keramischen Suspensionen

Im Allgemeinen umfasst der Nanobereich Partikelgrößen von 1 nm bis 100 nm, während Kolloide typischerweise größer als 10 nm sind. Die wichtigen Unterschiede in Bezug auf Kolloide sind, dass Nanoteilchen sowohl reproduzierbare Synthesen und physikalische Eigenschaften, als auch saubere Oberflächenstrukturen aufweisen, während Kolloidoberflächen meist mit adsorbierten Gruppen, wie $-\text{OH}$, $-\text{X}$, $-\text{OH}_2$ besetzt sind.

Wenn ein Kolloid in ein Dispersionsmedium, wie zum Beispiel eine Flüssigkeit, eingeführt wird, werden die Eigenschaften des Systems als eine Funktion der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gruppen im System betrachtet, einschließlich der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Dispergiermedium der Moleküle. Die Dispersion in einer Flüssigkeit kann die Eigenschaften der

Nanopulver verändern. Das kann unter Berücksichtigung der Gesetze der Kolloidchemie untersucht werden.

Eine grundsätzliche Eigenheit von kolloidalen Systemen ist eine gut definierte Trennfläche zwischen der dispergierten Phase und dem Dispergiermedium. Die Grenzfläche spielt eine wesentliche Rolle, unter anderem bei den Oberflächeneigenschaften, einschließlich der Adsorption, der Oberflächenladung und der elektrischen Doppelschicht.

Da die Qualität der Grünkörper maßgeblich von dem Dispergierzustand bestimmt wird, ist der erste Schritt in der elektrophoretischen Abscheidung die Schaffung einer stabilen, geladenen Suspension aus dem Pulver, welches abgeschieden werden soll.

Eine Suspension ist jede diskrete Phase, wie Feststoff (Partikel), Flüssigkeit (Tröpfchen) oder Gas (Blasen), dispergiert in einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase. Eine Suspension ist ein Komposit, in der mindestens eine Dimension im Nanometer- bis Mikrometerbereich liegt, so dass kolloidale Suspensionen hauptsächlich Systeme mit großen Molekülen und/oder mit kleinen Partikeln sind. Die wichtigsten und bestimmenden Faktoren der Eigenschaften eines kolloidalen Systems sind die Teilchengröße und die Teilchenform, die Oberflächeneigenschaften, die interpartikulären Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmedium. In dieser Arbeit werden nur Suspensionen aus festen Teilchen in einer Flüssigkeit betrachtet.

Brownsche Bewegung und Schwerkraft sind die Kräfte, die auf einzelne Teilchen in einer Suspension wirken. Das Absetzen von Partikeln in einer Flüssigkeit wird durch die Partikelgröße, Dichte und Viskosität des Fluids oder die ausgeübte Kraft auf die Partikel durch Schwerkraft oder Zentrifugalkraft in einer Zentrifuge bestimmt. Die Zufallsbewegung der Partikel ist die Brownsche Bewegung. Die Energie, die ein Teilchen erfährt, ist durch kT beschrieben, wobei k die Boltzmann-Konstante ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K) und T die absolute Temperatur ist. Die Anwesenheit der Brownschen Bewegung bedeutet, dass auch in verdünnten Suspensionen die Teilchen eine endliche Wahrscheinlichkeit haben, miteinander zu kollidieren oder zu interagieren. Wenn die van der Waals Anziehungskraft größer als etwa $10 kT$

ist, werden die Partikel spontan zusammenhalten, d.h. agglomerieren oder flokkulieren.

Kinetische Stabilität im Falle von kolloidalen Suspensionen steht im Gegensatz zur thermodynamischen Stabilität. Für die meisten Suspensionen ist ein thermodynamisch stabiler Zustand erreicht, wenn die Teilchen aneinander gebunden sind und sie sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befinden. Eine Suspension kann für ein paar Minuten oder für viele Jahre metastabil sein, es muss jedoch ein anwendungsrelevanter Zustand der Suspensionsstabilität erreicht werden. Die kolloidale Suspension ist metastabil, wenn die einmal zerschlagenen, deagglomerierten Teilchen nicht nach dem Dispergiervorgang sofort wieder koagulieren.

3.2.1 Elektrische Doppelschicht und elektrophoretische Mobilität

Die meisten Suspensionen erwerben elektrische Oberflächenladung bei dem Kontakt mit einem polaren (z. B. wässrigen) Medium. Es ist allgemein anerkannt, dass die Entwicklung der elektrischen Ladung der Kolloide im Wasser resultiert aus: Ionisierung von Oberflächengruppen (entsprechend dem pH-Wert des Dispersionsmittels), unterschiedliche Löslichkeit der Ionen (z.B. Silberjodid-Kristalle sind in Wasser schwer löslich und Silberionen lösen sich bevorzugt, um eine negativ geladene Oberfläche zu hinterlassen), isomorpher Ersatz/Gitter Substitution (z.B. in Kaolinit, Si^{4+} ist durch Al^{3+} ersetzt, um negative Ladungen zu erzeugen), Veränderung einer geladenen Kristalloberfläche (Kristalle können Oberflächen mit unterschiedlichen Eigenschaften zeigen) und spezifische Adsorption von Ionen (Tensidionen können speziell adsorbieren). Diese Oberflächenladung beeinflusst die Verteilung der Ionen in der Nähe des polaren Mediums. Die Ionen, die die Oberflächenladung etablieren, sind als potenzialbestimmende Ionen (PDI) bekannt. Dazu gehören in der Regel Ionen, aus denen der Feststoff zusammengesetzt ist: Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen, Ionen die Komplexe oder unlösliche Salze mit einer festen Oberfläche bilden. Ionen entgegengesetzter Ladung (Gegenionen) werden in die Richtung der

Oberfläche angezogen und Ionen gleicher Ladung (Co-Ionen) werden von der Oberfläche abgestoßen. Dies führt zu der Bildung einer elektrischen Nettoladung auf einer Seite der Schnittstelle und einer Ladung mit entgegengesetztem Vorzeichen auf der anderen Seite, die sogenannte elektrische Doppelschicht. Die schematische Darstellung der Doppelschicht und des Potentialabfalls über der Doppelschicht ist in Abb. 3-12 gezeigt.

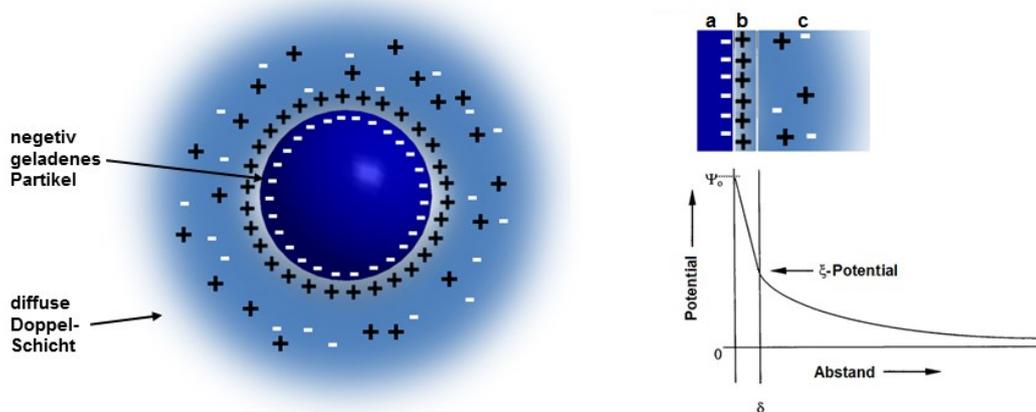


Abb. 3-2 Schematische Darstellung der Doppelschicht und des Potentialabfalls über der Doppelschicht: **a** Oberflächenladung, **b** Stern-Schicht, **c** diffuse Schichten von Gegenionen.

Die theoretischen und praktischen Aspekte der elektrischen Doppelschicht wurden erkannt und verstanden, das geht aus einer großen Menge verfügbarer Literatur hervor. Ein wichtiger Bereich der Untersuchungen in der modernen Kolloid- und Grenzflächenforschung ist die Suche nach einem Mittel, um die genaue Verteilung der elektrischen Ladungen an oder nahe der Festkörper-Flüssigkeitsgrenze zu bestimmen. Ein weithin akzeptiertes Modell für die Doppelschicht wurde von Stern [39] vorgestellt und später von Graham (wie zitiert in [40]) modifiziert, in dem ein Teil der Gegenionenladung in der Nähe der Partikeloberfläche (Stern-Schicht) liegt und der Rest in der diffusen Doppelschicht oder Lyosphäre verteilt ist. Die Stern-Schicht ist eigentlich eine hypothetische Ebene, welche die kürzeste Entfernung der hydratisierten Gegenionen von der Oberfläche repräsentiert.

Die Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen ist überwiegend durch die Überlappung der diffusen Schicht geregelt. Dementsprechend ist das Potential am relevantesten für die Wechselwirkung, welches sich an der Grenze zwischen der

Stern-Ebene und der diffusen Schicht (ψ_δ) entwickelt, eher als das Potential an der Partikeloberfläche (ψ_0). Diese Potentialdifferenz zwischen Stern-Ebene und dem ungestörten Elektrolyt wird als Zeta-Potential (ξ -Potential) bezeichnet [41]. Das Zeta-Potential ist stark vom pH-Wert abhängig und diese Abhängigkeit ist exemplarisch in Abb. 3-3 dargestellt.

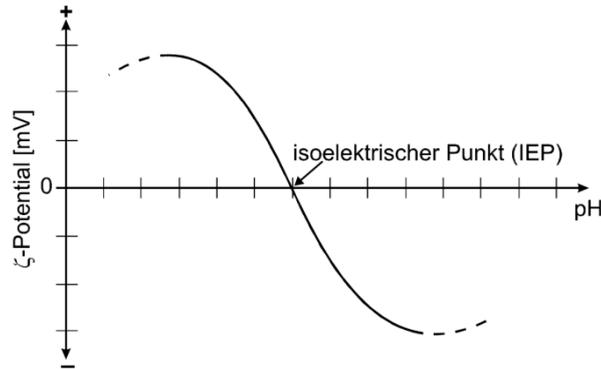


Abb. 3-3 Schematischer Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung.

Der Schnittpunkt der Abszisse mit der Zeta-Potentialkurve wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet. Um eine stabile Suspension herstellen zu können, muss der isoelektrische Punkt weiträumig gemieden werden. Die Zunahme des Zeta-Potentials, sowohl an positiv-, als auch an negativ geladener Teilchenoberfläche, entspricht einer Zunahme der Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht.

Das Potential (ψ) in einem Abstand x von der Stern-Ebene wird vernünftigerweise durch die folgende lineare Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung dargestellt:

$$\psi = \psi_\delta e^{-\kappa x} \quad 1)$$

wobei κ der Debye-Hückel Parameter [39] ist und die Einheit einer $(\text{Länge})^{-1}$ hat, $1/\kappa$ ist der Abstand, bei dem das Potential ψ auf $1/e$ seines Wertes an der Stern-Ebene (ψ_δ) sinkt und als die Doppelschichtdicke oder Debye-Länge bezeichnet wird. Die Doppelschichtdicke ist von großer Bedeutung für die Kolloidstabilität und ebenfalls für die Flokkulation. Sie steuert den Bereich der Doppelschicht-Interaktion. Die Dicke wird durch die Konzentration und Valenz der Ionen in der Lösung kontrolliert. Eine hohe Konzentration von Ionen (hohe Ionenstärke) im Medium führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Doppelschichtdicke und in Konsequenz zur Abnahme des Potentials [42]. Die Dicke wird allgemein in der folgenden Form dargestellt:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{e^2 \sum_i n_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2)$$

wobei e die elektrische Ladung ist, n_i die Konzentration der Ionen mit Ladung z_i , ε ist die dielektrische Konstante der Flüssigkeit und ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Für wässrige Lösungen bei 25 °C ist der Wert von κ (m^{-1}) gegeben nach [39]:

$$\kappa = 2,3 \times 10^9 \left(\sum n_i z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3)$$

Dabei ist n_i die molare Konzentration und z_i die Wertigkeit der Ionen der Sorte i . Das Potential an der Gleitebene, das Zeta-Potential (ξ -Potential), bestimmt die Geschwindigkeit v , durch welche sich die Teilchen unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes E bewegen und die elektrische Mobilität μ , gegeben durch:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad 4)$$

Die Bewegung der Partikel unter der Einwirkung der elektrophoretischen Kräfte wurde zuerst von Smoluchowski behandelt [43] und anschließend durch viele andere [44-48]. Smoluchowski hat vorhergesagt, dass starre, kugelförmige Partikel eine elektrische Doppelschicht besitzen und, eingebettet in einem ungebundenen Strömungsfeld, gezwungen sind, sich zu bewegen, wenn ein elektrisches Potentialgefälle herrscht. Die Mobilität der Teilchen hängt linear von der Dielektrizitätskonstante (oder Permittivität) des Fluids, dem Potentialgradient und dem Zeta-Potential der Teilchen ab, ist umgekehrt proportional zu der Viskosität der Flüssigkeit und wird durch die folgende Henry-Gleichung gegeben:

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \xi}{\eta} f(\kappa r) \quad 5)$$

wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist, ε_r die Dielektrizitätskonstante der Lösung, η die Viskosität der Lösung, $f(\kappa r)$ ist der Henry-Koeffizient, der von der Beziehung zwischen der Dicke der Doppelschicht ($1/\kappa$) und des Kernradius r des Teilchens abhängig ist. Für eine Punktladung ($\kappa r \ll 1$, Hückel-Onsager-Fall) oder eine flache Oberfläche ($\kappa r \gg 1$, Helmholtz-Smoluchowski-Fall) ist dieser Koeffizient jeweils $3/2$ bzw. 1 [49].

3.2.2 DLVO-Theorie

Suspensionen, die elektrophoretisch abgeschieden werden sollen, müssen stabil sein, d.h. die Primärteilchen dürfen in der Suspension nicht koagulieren und sedimentieren. Die DLVO-Theorie (Derjaguin & Landau [50], Verwey & Overbeek [51]) beschreibt die Stabilität von wässrigen Suspension. Die Theorie geht grundsätzlich davon aus, dass interpartikuläre Kräfte existieren, welche aus attraktiven (z.B. van der Waals Kräfte) und repulsiven Kräften (z.B. elektrochemische Doppelschicht) bestehen. Mittels attraktiver Energie $E_A(d_A)$ und repulsiver Energie $E_R(d_A)$ wird die Gesamtenergie $E_t(d_A)$ berechnet:

$$E_t(d_A) = E_A(d_A) + E_R(d_A) \quad 6)$$

Die Wechselwirkung zwischen Teilchen stellt sich nach Hamaker als Summe der Abstoßungs- und Anziehungsenergien dar. Eine ausgedehnte diffuse Schichtdicke hält die Teilchen weit genug voneinander entfernt, so dass es nicht zu einer Koagulation kommen kann. Wenn die Schichtdicke zu gering ist, nähern sich die Teilchen nahe genug einander an und fangen an zu koagulieren. In Abb. 3-4 ist der Verlauf der Energieabstandsfunktion schematisch dargestellt.

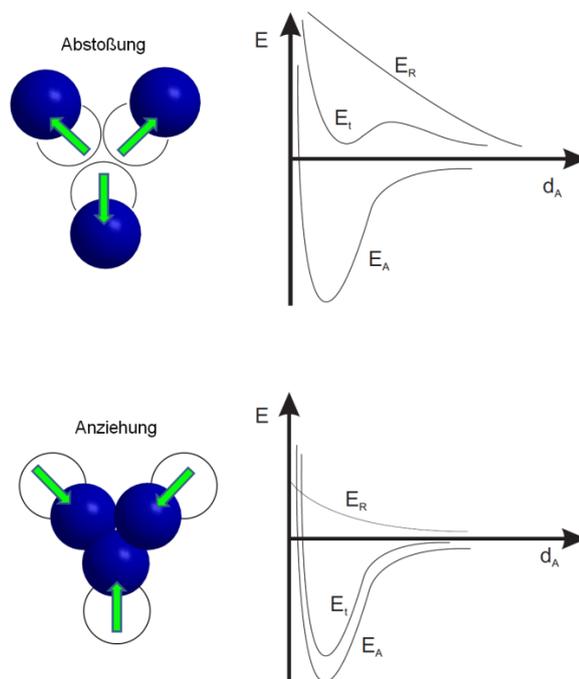


Abb. 3-4 Energieabstandsfunktionen bei stabiler und instabiler Dispersion [52].

Für kleine Abstände der Kugelflächen ($R \gg 2r$) ergibt sich:

$$E_A = - \frac{A_H r}{12(R - 2r)} \quad 7)$$

Im Fall großer Abstände der Kugelflächen ($R \gg 2r$) ergibt sich:

$$E_A = - \frac{2r^2 A_H}{3R^2} \quad 8)$$

A_H ist die Hamaker-Konstante, die die van der Waals Wechselwirkungen beschreibt:

$$A_H = \frac{3}{4} \pi^2 q^2 \alpha^2 h \nu_0 \quad 9)$$

Dabei ist q die Zahl der Atome je cm^3 , α die Polarisierbarkeit, ν_0 die Grenzfrequenz des Materials und h das Plancksche Wirkungsquantum. Jedes Material hat seine eigene Hamaker-Konstante, die das Verhalten in einem Suspensionsmedium bestimmt. Im Fall von Aluminiumoxid ist die Hamaker-Konstante dreimal größer in der Luft ($15,2 \times 10^{-20} \text{ J}$) als im Wasser ($3,67 \times 10^{-20} \text{ J}$) [53].

Die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen zwei Teilchen können nach Overbeek [54], wie im Falle zweier Kondensatorplatten, berechnet werden. Mit steigender Doppelschichtdicke nimmt die abstoßende Kraftkomponente der Teilchen bei gleich bleibendem Abstand zu. Die abstoßende Kraftkomponente nimmt bei steigender Elektrolytwertigkeit und gleich bleibendem Abstand der Teilchen, sowie gleich bleibender Doppelschichtdicke ab. Um die Kugelgeometrie der kolloidalen Partikel an Stelle der beiden Platten zu berücksichtigen, muss noch das Abstoßungspotential der Kugeln angegeben werden. Derjaguin und Landau [50] führten diese gemeinsam ein, indem sie die Oberfläche zweier sich gegenüberstehenden Kugeln in einzelne Ringe aufteilten [55]:

$$E_R = \left(\frac{\varepsilon r \psi_0}{2} \right) \ln(1 + e^{-\kappa H_0}) \quad 10)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8 \pi n z^2 e^2}{\varepsilon k_B T}} \quad 11)$$

wobei ε die Permittivität des Dispergiermittels ist, r der Radius der Kugel, ψ_0 das Doppelschichtpotential, H_0 der Abstand der Kugeloberflächen, n die Gegenionenkonzentration, z die Wertigkeit, e die Elektronenladung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. $1/\kappa$ stellt die Debye-Hückel-

Länge dar und ist als Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht für die Stabilität der Suspension verantwortlich.

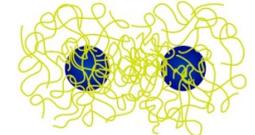
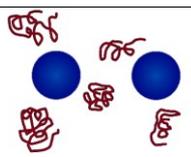
3.2.3 Stabilisierungsmechanismen

In der ursprünglichen DLVO-Theorie wurden nur die van der Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt. Es wurde auch festgestellt, dass zusätzlich zu diesen Kräften eine weitere Kategorie von physikalischen Wechselwirkungen betrachtet werden muss, um eine vollständige Theorie der kolloidalen Stabilität zu erhalten. Stabilisierung der kolloidalen Dispersionen kann nämlich auch durch sterische Stabilisierung und Strukturkräfte beeinflusst werden. Diese Mechanismen werden wichtig, wenn hydrophile Makromoleküle adsorbiert oder an die Partikeloberfläche gebunden werden. Stabilisierung wird durch die Abstoßung zwischen diesen adsorbierenden Makromolekülen verursacht.

Die sterischen Stabilisierungskräfte sind in der Regel Kräfte kurzer Reichweite (<2 nm). Die Anwesenheit dieser Kräfte kann auch die Form des Potentials ändern, welche die Teilchen-Substrat-Interaktion kontrolliert. Vorsicht ist bei der Verwendung sterischer Stabilisierung der Suspension für die elektrothoretische Abscheidung geboten, da die Oberflächeneigenschaften der Teilchen, für die die elektrothoretische Mobilität sehr verschieden von der elektrostatischen Stabilisierung ist, völlig verändert sind. In extremen Fällen, wenn das Vorzeichen der Oberflächenladung durch adsorbiertes Polymer umgekehrt ist, kann die Abscheidung fehlschlagen oder auf der Gegenelektrode auftreten.

Um die Agglomerationstendenz der Partikel durch Anziehungskräfte (van der Waals Kräfte) zu überwinden, ist es notwendig, den abstoßenden Beitrag zum Wechselwirkungspotential zu fördern. Dies kann durch Verwendung von Dispergierhilfsmitteln erreicht werden, auch bekannt als Dispergiermittel oder Verflüssigungsmittel. Die Dispergiermittel können in mehrere Gruppen, abhängig von dem Stabilisierungsmechanismus, den sie fördern, klassifiziert werden. Deren Effizienz ist eine Funktion der Eigenschaften des Dispergiermediums und der Flüssigkeit-Feststoff-Grenzfläche. In einem polaren Medium, wie Wasser, entwickeln amphotere Keramiktteilchen eine elektrische Doppelschicht, deren

Dicke abhängig von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen (pH) ist, die eine elektrostatische Abstoßung ermöglicht. Die Anwesenheit von stützenden Elektrolyten variiert die Oberflächenladung und das Oberflächenpotenzial. Die Stabilität kann auch durch die Adsorption von oberflächenaktiven Verbindungen oder Polymeren entstehen, die eine sterische Hinderung bereitstellen. Sie können elektrische Ladung besitzen, wodurch dann eine elektrosterische Stabilisierung entsteht. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Alkoholaten, die chemisch mit der Partikeloberfläche (Kopplungsmittel) reagieren, aber diese Möglichkeit stellt eher ein Verfahren zur Synthese eines Beschichtungsmaterials dar, als die zur Herstellung eines Dispergiermittels. Nicht-adsorbierende Polymere könnten die Teilchen mittels eines Verarmungsmechanismus voneinander getrennt halten. In Tab. 3-2 sind die drei prinzipiellen Stabilisierungsmechanismen von Suspensionen skizziert und Arten von verwendeten Dispergiermitteln für keramische Anwendungen dargestellt.

Dispergiermittel	Mechanismus	Skizze
potentialbestimmende Ionen (pH)	elektrostatische Abstoßung	
Elektrolyte (anorganische Salze)	elektrostatische Abstoßung	
Kopplungsmittel	Adsorption elektrostatische Abstoßung	
oberflächenaktiver Stoff (amphiphile Ketten)	Adsorption elektrostatische Abstoßung	
adsorbierte Polymere	sterische Hinderung	
adsorbierte geladene Polymere	sterische Hinderung elektrostatische Abstoßung	
nicht-adsorbierende Polymere	Verarmungsmechanismus	

Tab. 3-2 Arten von in keramischer Verarbeitung verwendeten Dispergiermitteln und Skizze der Stabilisierungsmechanismen.

Das Konzept der sterischen Stabilisierung funktioniert wie folgt: Eine physikalische Barriere, gewöhnlich ein adsorbiertes Polymer mit hohem Molekulargewicht, verhindert Flockung. Nur ein Teil des Polymers ist tatsächlich im Kontakt mit der Partikeloberfläche, die übrigen Teile befinden sich in der Lösung in Form von Schlaufen und Schwänzen.

Elektrostatische Stabilisierung ist nur in polaren Flüssigkeiten möglich. Wenn die Metalloxid-Teilchen in einer polaren Flüssigkeit dispergiert sind, entwickelt sich ein Potential an der Festkörper-Flüssigkeit-Grenzfläche aufgrund chemischer Reaktionen an der Partikeloberfläche. Wenn im Wasser dispergiert, reagieren die Oberflächen-Hydroxylgruppen der Oxidoberflächen (z.B. $-AlOH$ auf Aluminiumoxid) mit H^+ und OH^- jeweils bei niedrigem und hohem pH-Wert und verursachen entweder eine positiv ($AlOH_2^+$) oder negativ (AlO^-) geladene Oberfläche.

Für viele Kolloide basierend auf Metalloxiden verschiebt die Änderung des pH-Wertes von niedrigen zu hohen Werten das Zeta-Potential von positiven zu negativen Werten aufgrund von Protonierung und Deprotonierung der OH-Gruppen an der Oberfläche der kolloidalen Partikel [56]. In einigen Fällen ist diese Art der Ladung bereits ausreichend für die Stabilisierung. In manchen Fällen ist der für eine so erreichbare Stabilisierung erforderliche pH-Bereich aus technischen oder chemischen Gründen nicht zugänglich. Spezifische Adsorption anderer Ionen als H^+ oder OH^- könnte in solchen Fällen nützlich sein, sofern sie in der Lage sind, den Bereich der Metastabilität in den erforderlichen pH-Bereich zu verschieben. Aus naheliegenden praktischen Gründen sollte die Metastabilität für einen so breit wie möglichen pH-Bereich gewährleistet sein. Die Metastabilität eines nanokolloidalen Systems bedeutet, dass im Prinzip unvermeidbare Aggregation und Wachstumsprozesse extrem verlangsamt werden. Der Hauptgrund für dieses Verhalten ist, neben einer hohen elektrostatischen Energiebarriere zwischen den Teilchen, die Tatsache, dass in Nanodispersionen die diffuse Schicht um einen Nanopartikel herum größer, als die Partikel selbst sein kann [57]. Um Dispersionen mit niedriger Sedimentationsneigung vorzubereiten, die für Techniken wie Drucken oder elektro-phoretische

Abscheidung geeignet sind, muss die Partikelgröße deutlich unter 100 nm liegen [58].

Um elektrosterische Stabilisierung zu erreichen, wird ein Polyelektrolyt aufgrund seines Dissoziationsverhaltens und der Affinität zur Partikeloberfläche gewählt. Für eine Oberfläche, die die Tendenz hat, eine positive Ladung zu entwickeln, wird ein anionisches Polymer gewählt. Für eine negativ geladene Oberfläche ist ein kationisches Polymer wünschenswert. Ein anionisches Polymer ist ein Polymer, das eine negative Ladung durch die Dissoziation einer kationischen Spezies entwickelt (wie H^+ , Na^+ , usw.).

Die bekannteste anionische Gruppe, die an das Polymerrückgrat gebunden ist, ist die Carbonsäuregruppe $COOH$, die zu COO^- dissoziiert. Carboxylgruppen ($-COOH$) sind dafür bekannt, dass sie sehr stabile Konfigurationen mit den positiven Stellen von Aluminiumoxidoberflächen bilden [59] und maximale Adsorption bei einem pH-Bereich in der Nähe der pK_a -Werte der Moleküle der dissoziierbaren Gruppen erfolgt. Es ist bekannt, dass Na^+ oder NH_4^+ in der Carboxylgruppe H^+ ersetzen können. Die Carboxylgruppen dissoziieren in der gleichen Weise wie die Säuren (in der Tat sind sie schwache Säuren) oder Basen und als Funktion des pH-Wertes. Die bekanntesten anionischen Polyelektrolyte sind Polyacrylsäure, PAA und Polymethacrylsäure, PMAA. Die COO^- Stellen sind verantwortlich für die Löslichkeit des Polymers. Wenn PAA oder PMAA im Wasser gelöst sind, ist dessen Löslichkeit, unabhängig von pH-Wert, nicht hoch. Wenn Aluminiumoxid in Wasser zugegeben wird, neigen PAA oder PMAA dazu, ihre Energie durch Adsorption auf der Partikeloberfläche zu reduzieren. Wenn die Oberfläche der Partikel vollständig bedeckt ist, haben die Aluminiumoxidteilchen ausreichende Ladung (aufgrund der geladenen Polymerschicht), um sich von anderen, ähnlich beschichteten Aluminiumoxidpartikeln abzustößeln. Wenn nur ein Teil der Partikel bedeckt ist, agglomerieren die Partikel aufgrund der van der Waals Anziehungskräfte. Die Konfiguration des Polymers bestimmt, wie viel Polymer notwendig ist, um die Beschichtung der Teilchenoberfläche abzuschließen. Wenn das Polymer eine erweiterte Konfiguration (hohe Flexibilität, hohes Molekulargewicht) hat, ist nur eine kleine Menge erforderlich, wie es der Fall bei hohem pH-Wert ist. Wenn der pH-Wert niedrig ist und das Polymer in der Lösung angereichert wird, ist eine große Menge des Polymers notwendig um die

Partikeloberfläche zu beschichten. Überschüssige Polymermengen induzieren Flockung durch Verarmung oder durch Partikel-Partikel-Brücken.

Effektive Dispersion wird erreicht, wenn die Dicken der sterischen und elektrischen Doppelschichten ausreichend hoch sind, um die Wirkung der anziehenden Van-der-Waals Kräfte zu überwinden. Dennoch, eine übermäßige Zunahme dieser Schichten muss ebenfalls vermieden werden, da sie zum Einschluss einer beträchtlichen Menge von Wasser um die Partikel führen kann. Lange Kettenmoleküle erbringen eine dicke Schicht um Teilchen, in der Regel »1 nm [60].

3.2.4 Elektrokinetische Effekte

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes, was bei elektrophoretischer Abscheidung der Fall ist, überlagern sich verschiedene elektrokinetische Effekte, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Klassischerweise werden vier verschiedene Effekte unterschieden, die physikalische Erscheinungen bei der Relativbewegung zweier Phasen beschreiben, zwischen denen eine elektrische Doppelschicht besteht und welche aufgrund von elektrischen oder mechanischen Kräften auftreten. In Abb. 3-5 sind die vier Effekte: Elektrophorese und Sedimentationspotential bei geladenen Dispersionskolloiden, sowie Elektroosmose und Strömungspotential für geladene Grenzflächen schematisch dargestellt.

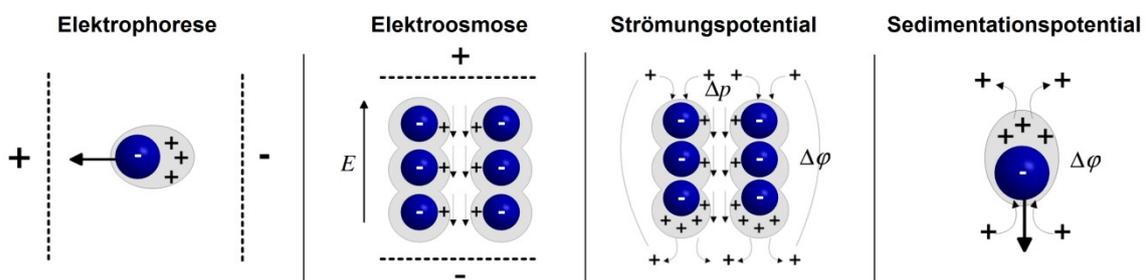


Abb. 3-5 Elektrokinetische Effekte.

Elektrophorese

Bei der Elektrophorese wandern in Wasser suspendierte Teilchen im elektrischen Feld. Die erste Beschreibung der elektrokinetischen Phänomene erfolgte 1879 durch Helmholtz [61], die erste mathematische Beschreibung der Geschwindigkeit für nicht leitende Partikel stellte Smoluchowski im Jahre 1918 auf. In einem homogenen Feld lässt sich die Geschwindigkeit der Wanderung mit Hilfe der folgenden Gleichung abschätzen [62]:

$$v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}{\eta} \xi \quad 12)$$

wobei v die Geschwindigkeit, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante der Lösung, ξ das Zeta-Potential der Teilchen, E die elektrische Feldstärke und η die Viskosität der Suspension sind. Das Modell von Helmholtz und Smoluchowski zur Berechnung der elektroosmotischen Strömungen ist gültig, sobald die Teilchen sphärisch und aus isolierendem Material in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit sind. Man findet eine breite Vielfalt von Modellen für die Beschreibung dieser Phänomene unter spezifischen Bedingungen. 1923 erfolgte durch Hückel eine Berechnung der elektrophoretischen Geschwindigkeit für ausgedehnte Doppelschichten [63]. Eine allgemein gültige Gleichung für kugelförmige Partikel mit derselben Leitfähigkeit wie das umgebende freie Medium wurde 1931 von Henry aufgestellt [64].

Elektroosmose

Bei der Elektroosmose wird ein elektrisches Feld an eine mit einer Elektrolytlösung gefüllte Kapillare oder ein starres Haufwerk von Teilchen angelegt. Es bildet sich eine elektroosmotische Flüssigkeitsströmung in einem Kapillarsystem aus. Der Volumenstrom in einer Kapillare berechnet sich zu:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon A E}{4 \pi \eta_0 l} \xi \quad 13)$$

wobei η_0 die Viskosität der Elektrolytlösung, ε die relative Dielektrizitätskonstante der Lösung, A der Querschnitt der Kapillare, E das angelegte Potential, ξ das Zeta-Potential der Teilchen und l die Länge der Kapillare bedeuten.

Strömungspotential

Das Strömungspotential entsteht, wenn sich eine Elektrolytlösung unter Anwendung eines Druckes durch ein poröses System hindurch bewegt und dabei eine Potenzialdifferenz auf den beiden Seiten des porösen Systems erzeugt. Es besteht eine Korrelation zwischen Strömungspotential und Zeta-Potential. Feststoffe, die einer Zeta-Potential-Messung mittels Elektrophorese nicht oder schlecht zugänglich sind, können somit auch über das Strömungspotential charakterisiert werden.

Sedimentationspotential

Das Sedimentationspotential wird hervorgerufen durch die auf die dispergierten Teilchen wirkende Gravitationskräfte. Diese verursachen eine Teilchenbewegung entlang der Wirkungsrichtung der Gravitationskräfte.

Zusätzlich zu den vier klassischen elektrokinetischen Effekten gibt es weitere Effekte, die auf eine Relativbewegung von geladener Partikeloberfläche und diffuser Doppelschicht zurückzuführen sind nämlich die Diffusiophorese, die Dielektrophorese, elektroakustische Phänomene und elektroviskose Effekte.

3.3 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung ist ein einfaches, kostengünstiges, suspensionsbasiertes und vielversprechend erscheinendes Verfahren zur Keramikherstellung. Hauptsächlich wird Keramik durch Pulververarbeitung hergestellt, die aus fünf grundlegenden Schritten besteht: (1) Pulversynthese und Vorbereitung für eine weitere Verdichtung, (2) Verdichtung des Pulvers in einen freistehenden Formkörper, einem so genannten Grünkörper, (3) Trocknung und Ausbrennen von organischen Stoffen, (4) Sintern bei hoher Temperatur, um die endgültige Mikrostruktur und Eigenschaften zu erreichen und (5) Endbearbeitung und Gestaltung. Maximale Kontrolle in jeder Phase ist notwendig, da Mängel in einem Schritt sehr schwer zu entfernen sind und in den nächsten Schritten bestehen bleiben. Wenn die Keramiken aus Nanoteilchen hergestellt werden,

kann eine niedrigere Sinter Temperatur verwendet werden. Die Grünkörper aus Nanopartikeln zeigen ein stärkeres Schrumpfen, die Gefüge sind feinkörniger und homogener. Für die Verarbeitung von Keramikpulver ist die elektrophoretische Abscheidung ein geeignetes Verfahren, da die Abscheiderate unabhängig von der Partikelgröße ist, allerdings sollten mit nanoskaligen Keramikpartikeln homogene Grünkörper mit hoher Dichte erzielbar sein [65].

Die elektrophoretische Abscheidung ist ein zweistufiger Prozess. Im ersten Schritt wandern geladene Teilchen in einer Suspension unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur entgegengesetzt geladene Elektrode (Elektrophorese). Im zweiten Schritt scheiden sich die Teilchen auf der Elektrode oder einer dazu parallel angeordneten Membran ab [4-8, 58, 66]. Abb. 3-6 zeigt schematisch die Vorgänge während der EPD.

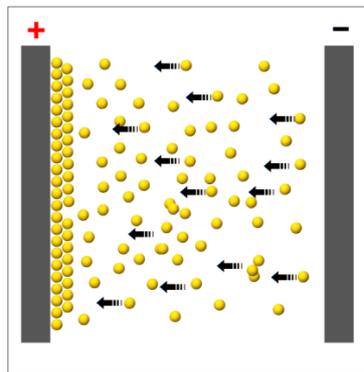


Abb. 3-6 Schematische Darstellung der EPD.

Die Anordnung bei der elektrophoretischen Abscheidung kann entweder null-, ein-, zwei- oder dreidimensional sein. Eine nulldimensionale Ablagerung wäre ein einziges Teilchen, abgeschieden auf einem einzigen Punkt. Die Eindimensionalität wird durch eine abgeschiedene Linie von Teilchen charakterisiert. Zweidimensional kann eine flache, geordnete Anordnung von Teilchen sein oder eine dicht gepackte Schicht von Teilchen auf einer flachen Oberfläche [67, 68]. Dreidimensionale Anordnungen können monolithische Objekte oder Abscheidungen auf einer strukturierten Oberfläche sein [69].

Die elektrophoretische Abscheidung lässt sich hinsichtlich der Partikelladung (positiv oder negativ) und der Abscheideelektrode in zwei Unterarten einteilen. Bei der kathodischen EPD scheiden sich positiv geladene Teilchen auf der Kathode

ab, bei der anodischen EPD wird eine Abscheidung von negativ geladenen Teilchen auf der Anode beobachtet.

Aufgrund der einfachen Art ist diese Technik im Allgemeinen vielseitig und kostengünstig. Dies führt zu einem breiten Anwendungsspektrum, einschließlich der Herstellung von Nanomaterialien, Biomaterialien und keramischen Verbundwerkstoffen [4, 7, 70, 71]. Die ersten EPD-Experimente wurden von Bose im Jahr 1740 durchgeführt [72]. Im Jahr 1807 wurde die Bewegung von Tonteilchen in einer wässrigen Suspension in einem elektrischen Feld von Reuss beschrieben. Es dauerte weitere 170 Jahre bis zur ersten industriellen Anwendung der EPD in der Keramik, z.B. wurden im Elefant Prozess Keramikfliesen durch Abscheidung auf Zink-Trommeln, die die Schicht auf ein Förderband übergeben, produziert [73, 74]. 38 Jahre zuvor führte Hamaker die erste grundlegende Studie über den Abscheidungsprozess durch [75], resultierend in der Hamaker-Gleichung:

$$\frac{dY}{dt} = f \mu C_s E A \quad 14)$$

wobei Y die abgeschiedene Masse [g], t die Abscheidungszeit [s], μ die elektrophoretische Mobilität [$\text{m}^2/(\text{V s})$], C_s die Feststoffkonzentration in der Suspension [g/m^3], E die elektrische Feldstärke [V/m] und A der Fläche der Elektrode [m^2] entsprechen. Der Faktor f ist die Effizienz, mit dem Partikel, die die Elektrode erreichen, abgeschieden werden. Obwohl diese Gleichung die theoretische Grundlage für EPD bildet, begrenzt ihre stark vereinfachende Natur die Verwendung in praktischen Anwendungen der EPD. Es ist daher nicht überraschend, dass zahlreiche Modifikationen der Hamaker Gleichung veröffentlicht wurden. Durch Biesheuvel beispielsweise wurde eine Suspensionskonzentration mit einem Korrekturfaktor auf der Basis der Volumenkonzentration der Partikel in der Suspension φ_s [m^3/m^3] präsentiert und in der Abscheidung φ_c [m^3/m^3] eine Korrelation des Ertrages der Partikelkonzentration in der Abscheidung C_c [g/m^3] aufgezeigt [76].

$$\frac{dY}{dt} = \mu C_c \frac{\varphi_c}{\varphi_c - \varphi_s} E A \quad 15)$$

Die Zusammensetzung der zu jedem Zeitpunkt während der EPD gebildeten Abscheidung ist direkt mit der Zusammensetzung der Suspension vor der Abscheidungselektrode verbunden.

3.3.1 Anwendungen

Die EPD kann zur Herstellung von Beschichtungen, der monolithischen Formgebung von Verbundmaterialien, frei stehenden Objekten, für die Infiltration von porösen Materialien und gewebten Faservorformlingen für Verbundwerkstoffe angewendet werden [5-7]. Beschichtungen für verschiedene Anwendungen wurden entwickelt, einschließlich verschleißfester und oxidationsbeständiger Beschichtungen, bioaktiver Beschichtungen für biomedizinische Implantate und Geräte, sowie funktioneller Beschichtungen für elektronische, magnetische und verwandte Anwendungen [77, 78]. Abgesehen davon wird die EPD auch für die Herstellung der keramischen Funktionsschichten für Fest-Brennstoffzellen herangezogen. Andere herkömmliche keramische Erzeugnisse, wie Fliesen, geschlossene und offene Röhren, Halbkugeln, Rohre mit wechselnden Durchmessern und konische Abschnitte wurden ebenfalls mittels elektrophoretischer Abscheidung hergestellt. Auch Verbundmaterialien mit verschiedenen Zusammensetzungen wurden durch elektrophoretische Abscheidung erzeugt. Zum Beispiel wird, nachdem die gewünschte Dicke der ersten Schicht erreicht ist, die Abscheidungselektrode in eine zweite Suspension mit unterschiedlicher Zusammensetzung umgesetzt. Wiederholung dieser Prozedur erzeugt laminierte Materialien. Die Infiltration von Vorformen mit enger zwei- oder dreidimensionaler Faserarchitektur mit nanometergroßen Keramikpartikeln wird ebenfalls über elektrophoretische Abscheidung durchgeführt. Der wichtigste Vorteil elektrophoretischer Abscheidung in all diesen Fällen ist ihre Anwendbarkeit auf eine Vielzahl an Dimensionen [79] im Vergleich zu anderen Keramikverarbeitungsverfahren. Weitere Vorteile der elektrophoretischen Abscheidung sind geringe Kosten, einfacher Versuchsaufbau, hohe Abscheidungsraten, einfache Dickenkontrolle, die Fähigkeit komplexe Formen und Muster zu bilden und auch Flexibilität bei der mikrostrukturellen Manipulation - die Fähigkeit, zusammengesetzte Mikrostrukturen herzustellen, wie Schicht- oder Faserverbundwerkstoffe und funktional abgestufte Materialien.

Van der Biest und Vandeperre [6] berichten über zahlreiche Anwendungen der elektrophoretischen Abscheidung. Die Herstellung der elektrophoretischen Suspensionen wurde diskutiert und eine Reihe von Mechanismen der Ablagerung entwickelt. Bei der Diskussion der Kinetik des Prozesses wurde das Hauptaugenmerk auf das Verhältnis zwischen der Entwicklung des elektrischen Stroms und der elektrischen Feldstärke gelegt. Es wurde gezeigt, dass technische Keramik, wie Aluminiumoxid, durch elektrophoretische Abscheidung geformt werden kann, und dass Lamine mit Aluminiumoxid hergestellt werden können. Theoretische Arbeiten wurden ebenfalls durch Van der Biest et al. [80-83] durchgeführt. Hierbei wurde ein Modell zur Bestimmung der Ausbeute des elektrophoretischen Abscheidungsprozesses aufgestellt, welches die Veränderungen des elektrischen Feldes in der Suspension, aufgrund des Spannungsabfalls, hervorgerufen durch die wachsende Ablagerung, berücksichtigt. Dieses Modell wurde für Aluminiumoxid-Suspensionen in Ethanol mit verschiedenen Konzentrationen und unter Zusatz von Salpetersäure validiert. Boccaccini et al. [4] präsentiert eine umfassende Zusammenfassung der relevanten neueren Arbeiten zur elektrophoretischen Abscheidung und beschreibt die Anwendung der Technik bei der Verarbeitung von vielen traditionellen und fortschrittlichen Materialien (funktionelle und strukturelle keramische Beschichtungen, Komposite und poröse Werkstoffe, laminierte Keramik, funktional abgestufte Materialien, dünne Schichten und nanostrukturierte Materialien) mit der Absicht aufzuzeigen, dass elektrophoretische Abscheidung eine Technik ist, die nicht nur auf traditionelle Keramik beschränkt ist, sondern sich als ein wichtiges Werkzeug in der Materialbearbeitung und der fortgeschrittenen Nanotechnologie entwickelte. Aluminiumoxid wurde als eines von vielen traditionellen Keramikmaterialien für elektrophoretische Abscheidung vorgestellt. Besra und Liu [7] beschreiben zahlreiche Anwendungen von elektrophoretischer Abscheidung in Beschichtungen, nanoskaligen Strukturen, mikrostrukturierten, dünnen Schichten, near-shape Keramiken und Gläsern, Hochtemperaturbrennstoffzellen, laminierten Materialien, Hybridmaterialien, Infiltration in poröse und gewebte Faservorformen zur Herstellung von faserverstärkten, keramischen Verbundwerkstoffen, bei denen Aluminiumoxid, neben fortschrittlichen Materialien, eine wichtige Rolle spielt. Sarkar und Nicholson [5] haben die Mechanismen der elektrophoretischen

Abscheidung und ihre Mängel diskutiert. Die Kinetik der beteiligten Prozesse wurden für Konstantstrom und Konstanzspannung analysiert. Eine Methode zur Bestimmung der Hamaker-Konstante der suspendierten Teilchen wird aus der Beziehung zwischen der Teilchen-Wechselwirkungsenergie und der Suspensionsstabilität entwickelt. Aluminiumoxid wurde bei der Theorie der Suspensionsstabilität, der Wechselwirkung der Teilchen in Suspensionen, dem Mechanismus und der Kinetik der elektrophoretischen Abscheidung als Modellsubstanz diskutiert.

Clasen [84] berichtet über die Schicht-für-Schicht-Abscheidung von Formteilen. Der Formgebungsprozess von keramischen Pulvern sollte so nah wie möglich an die endgültige Form, unter Berücksichtigung der Schrumpfung heranführen. Der Übergang von flächigen Beschichtungen zu dreidimensionalen Körpern ist ein logischer Schritt nach vorn im Bereich schneller Prototypentwicklung (Rapid Prototyping), die von großer Bedeutung für die individuellen Formteile oder Kleinserien ist.

Die meisten der etablierten Rapid-Prototyping-Verfahren basieren auf schichtweiser Verarbeitung [85-88]. Die Anwendungen decken ein weites Feld in schnell wachsenden Märkten ab. Beispiele hierfür sind Dentalkeramiken [89], Funktional-Gradient Materialien [90] und medizinische Materialien [91]. Auch werden mit EPD erzeugte Schichten bereits für Rapid-Prototyping angewendet [92]. Der Nachteil der schichtweisen Strukturierung ist die begrenzte mechanische Festigkeit, da Delaminierung in den Grenzbereichen zwischen den Schichten ein großes Problem ist. Die EPD kann zumindest eine Seite durch Abscheiden auf einer geformten Elektrode oder Membran strukturieren [87, 93-97]. Anwendungen wurden für keramische Mikrobaueteile aus PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) oder Aluminiumoxid [93, 98], PZT Mikroröhrchen [99], Nanostäbchen [100, 101] und künstliches Wachstum von Opalen demonstriert [102]. Strukturen können auch durch eine gleichzeitige Abscheidung von Fasern [103] oder Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren für Feldemissionsdisplays [104, 105] oder auf Geweben als Gerüst erhalten werden [58, 106].

3.3.2 Koagulation- und Abscheidemechanismen bei der EPD

Der Mechanismus der Abscheidung während der EPD war Gegenstand vieler Untersuchungen. Obwohl Mechanismen vorgeschlagen wurden, die einige experimentelle Ergebnisse erklären, fehlt ein umfassendes Verständnis. Wie Van der Biest und Vandeperre berichten [6], wurde die EPD erfolgreich verwendet, ohne ein klares Bild von dem Mechanismus zu haben. Ein besseres Verständnis ist erforderlich, um die Arbeit zur Ermittlung optimaler Bedingungen zu verringern. Verschiedene elektrochemische Strategien und Abscheidungsmechanismen für die elektrophoretische Abscheidung von keramischen und organokeramischen Schichten wurden von Zhitomirsky [107] diskutiert. Elektrodeposition von keramischen und organokeramischen Materialien ist ein Stofftransport, verbunden mit der Akkumulation von Teilchen in der Nähe der Elektrode und deren Koagulation, die so eine kathodische Ablagerung bilden. Verschiedene Kräfte zwischen den Teilchen, die die kolloidale Stabilität in Gegenwart und Abwesenheit von Verarbeitungshilfsmitteln bestimmen, wurden erörtert. Neuartige, theoretische Beiträge zur Interpretation von Partikelkoagulation in der Nähe der Elektrodenoberfläche wurden bewertet. Die Methoden der Teilchenaufladung, Stabilisierung von Kolloiden in wässrigen und nicht wässrigen Medien, elektrophoretische Mobilität von keramischen Partikeln und Elektrodenreaktionen wurden für verschiedene Materialien, einschließlich Aluminiumoxid, präsentiert. Fukada et al. gibt eine umfassende Beschreibung der Mechanismen der Bildung von Abscheidungen durch EPD. Bouyer und Foissy [95] legen nahe, dass EPD ein Zwei-Schritt-Verfahren ist. Der Migrationsschritt hängt von den Masseeigenschaften der kolloidalen Dispersion (Leitfähigkeit, Viskosität, Partikelkonzentration, Größenverteilung und Oberflächenladungsdichte) und der tatsächlichen Feldstärke ab. Der Abscheidungsschritt vollzieht sich durch eine komplexe Überlagerung von elektrochemischen und Aggregationsphänomenen. Die Herstellung von dichter und kohärenter Ablagerung verlangt, dass die Teilchen ihre Ladung an der Elektrode verlieren. Die hier präsentierten Mechanismen wurden ausführlich in [4] rezensiert.

Flockung durch Teilchenakkumulierung

Hamaker und Verwey beobachteten Gemeinsamkeiten zwischen der Bildung von Abscheidungen durch Elektrophorese und der Gravitation. In beiden Verfahren ermöglicht der von den ankommenden Teilchen ausgeübte Druck, dass die Teilchen in der Nähe der Abscheidung ihre Abstoßung überwinden. Daher ist die primäre Funktion des angelegten elektrischen Feldes in der EPD, die beweglichen Teilchen in der Nähe der Elektrode zu akkumulieren. Dieser Mechanismus kann auch die Abscheidung von Beschichtungen auf Membranen erklären, die nicht als Elektroden dienen. Vandeperre [108] bemerkte, dass wenn der Feststoffgehalt erhöht wird, sich das Zeta-Potential der Teilchen in Richtung des isoelektrischen Punktes ändert. Diese Beobachtung unterstützt diesen Mechanismus.

Elektrische Doppelschicht-Verzerrungs- und -Verdünnungsmechanismus

Sarkar und Nicholson [109] schlugen ein Modell, basierend auf der Verzerrung der Partikeldoppelschicht vor. Sie stellten fest, dass wenn sich ein positiv geladenes Teilchen mit seiner Schale in Richtung der Kathode bewegt, aufgrund der Strömungsdynamik und der Wirkung des angelegten elektrischen Feldes die Doppelschicht verzerrt wird (dünner davor und dicker dahinter, wie in Abb. 3-7 gezeigt). Dadurch können die Gegenionen (negativ) in dem erweiterten Schwanz eine kleinere Coulomb-Anziehung der positiv geladenen Teilchen erfahren.

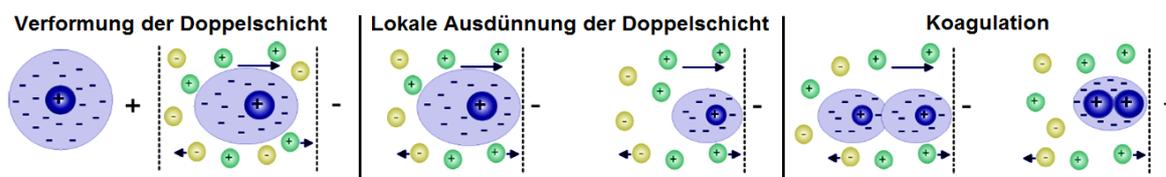


Abb. 3-7 Schematische Darstellung des Abscheidungsmechanismus durch elektrische Doppelschicht-Verzerrung und -Verdünnung.

Dieser Prozess reduziert die Dicke der Doppelschicht und wenn sich ein anderes Teilchen mit einer dünnen Doppelschicht nähert, kommen sich die beiden Teilchen nahe genug, um durch Van der Waals-Anziehungskräfte miteinander zu interagieren und zu koagulieren. Dieser Mechanismus ist plausibel unter Berücksichtigung einer hohen Konzentration der Teilchen in der Nähe der Elektrode (oder hoher Kollisionsfrequenz). Dieser Mechanismus funktioniert auch

bei an der Abscheidefront ankommenden Teilchen mit dünnen Doppelschichtköpfen, die mit bereits abgeschiedenen Partikeln koagulieren.

Anschließend zeigte Nicholson et al. [8], dass das zuvor von Sarkar und Nicholson [109] vorgeschlagene Modell nicht vollständig war und schlug eine neue Theorie, basierend auf einer Abnahme der Konzentration von H^+ an der Kathode, aufgrund Partikelentladung oder anderer chemischen Reaktionen vor. Aus diesem Grund steigen die lokalen pH-Werte in Richtung des isoelektrischen Punktes, während das Zeta-Potential abnimmt und die Partikel koagulieren. Dieser Mechanismus ist gültig für alle Suspensionen, die Wasserstoffionen enthalten.

Elektrochemischer Partikelkoagulationsmechanismus

Dieser Mechanismus impliziert die Reduktion der Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen in der Suspension. Koelmans [110] berechnete den Anstieg der Ionenstärke in der Nähe der Elektrode, wenn eine Potentialdifferenz angelegt wird. Dieses Verhalten entsteht durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration in der Umgebung der polarisierten Elektrode. Koelmans entdeckte, dass der Wert der Ionenstärke groß genug werden kann, um eine Suspension auszuflocken. Daher schlug Koelmans einen Mechanismus vor, basierend auf der Tatsache, dass eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration eine Verringerung der Abstoßung zwischen den Teilchen in der Nähe der Elektrode erzeugt und somit die Teilchen koagulieren. In Anbetracht der Tatsache, dass eine endliche Zeit für die Erhöhung der Elektrolytkonzentration an der Elektrode benötigt wird, kann gefolgert werden, dass eine gewisse Zeit verstreichen muss, um die Abscheidung einzuleiten. Diese Zeit ist umgekehrt proportional zum Quadrat der angelegten Spannung, d.h. je höher das angelegte Potential, desto kürzer ist die erforderliche Zeit für die Abscheidung. Dieser Mechanismus ist plausibel, wenn die Elektrodenreaktion OH^- Ionen generiert, z.B. in Suspensionen mit Wasser. Im Gegensatz dazu ist er ungültig, wenn es keine Erhöhung der Elektrolytkonzentration in der Nähe der Elektrode gibt.

Neutralisierung der Partikelladung

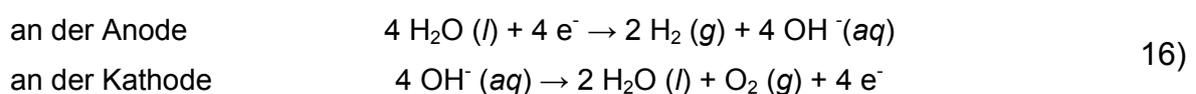
Grillon et al. [111] postulierte, dass die geladenen Partikel neutralisiert werden, wenn sie die Elektrode berühren. Dieser Mechanismus erklärt die Abscheidung

von einzelnen Teilchen und Monoschichten und die Abscheidung von geladenen Pulvern. Allerdings kann dieser Mechanismus Abscheidungen, die über längere Zeiträume durchgeführt werden, nicht erklären. Dieser Mechanismus ist nicht für Prozesse geeignet, bei denen der Partikel-Elektrode-Kontakt nicht erlaubt ist, beispielsweise wenn die Abscheidung auf einer semi-permeablen Membran zwischen den angeordneten Elektroden stattfindet.

Van Tassel et al. [112] trug in einer Liste die möglichen elektrochemischen Veränderungen an einer Elektrode und die entsprechenden Abscheidemechanismen zusammen.

3.3.3 Elektrophoretische Abscheidung aus wässrigen Suspensionen

Elektrophoretische Abscheidung kann in wässrigen und nicht-wässrigen Suspensionen durchgeführt werden, wobei jede Variante Vor- und Nachteile aufweist. Die Verwendung organischer Suspensionen ist jedoch, aufgrund ihrer gesundheits- und umweltschädlichen Wirkung problematisch. Daher wird Wasser als Lösungsmittel für elektrophoretische Abscheidung hauptsächlich aus ökologischen und ökonomischen Gründen verwendet. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist aufgrund der hohen Permittivität von Wasser ($\epsilon_r = 80$) wesentlich höher, als in organischen Medien [113]. Nach Gleichung 12) ist die Dielektrizitätskonstante direkt proportional zur Bewegungsgeschwindigkeit des Teilchens im elektrischen Feld, was in einer höheren Abscheiderate resultiert. Durch die Elektrolyse von Wasser und die damit einhergehende Bildung von Gasblasen an den Elektroden wird die Anwendung wässriger Systeme jedoch beschränkt. Die Blasenbildung hängt von vielen Parametern ab, von denen Stromdichte, Elektrodenüberspannung, Druck und Temperatur die wichtigsten sind. Aufgrund der überlagerten Elektrolyse erfolgen an den Elektroden die Reaktionen:



Die molare Löslichkeit von Wasserstoff bei 25 °C beträgt $1,411 \times 10^{-5}$ und von Sauerstoff $2,293 \times 10^{-5}$ (Stoffmengenanteile) [114]. Das Wasserstoff-Ion ($D_{(H^+)} = 9,31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$) diffundiert in Wasser bei 25 °C schneller als das OH⁻-Ion ($D_{(OH^-)} = 5,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$) aufgrund der geringen Größe [115, 116].

Die Elektrolyse von Wasser erfolgt bei niedrigen Spannungen oberhalb von 2 V und die Gasentwicklung an den Elektroden ist daher bei hohen Feldstärken meist unvermeidlich. Dies verursacht Gasblasen, die innerhalb der Abscheidung eingefangen werden, es sei denn, es werden spezielle Verfahren angewendet, wie die Verwendung von absorbierenden oder porösen Elektrodenmaterialien. Der einfachste Ansatz versucht, den EPD-Prozess bei Spannungen unter den thermodynamischen Werten der Wasserelektrolyse durchzuführen [93]. Dies ermöglichte eine erfolgreiche Herstellung von Aluminiumoxid Mikrostrukturen. Allerdings ergaben die niedrigen angelegten Spannungen nur geringe Abscheidungsraten, welche auf geringe Schichtdicken begrenzt sind.

Bei hohen Spannungen sind die Stromdichten hoch, was zu einer Jouleschen Erwärmung der Suspension und elektrochemischen Prozessen an der Abscheidung führt. Wenn Metallelektroden verwendet werden, wird das Normalpotential der Elektrode meist überstiegen. Dies erleichtert die Oxidation der Elektroden und die Migration der metallischen Verunreinigungen in der entgegengesetzten Richtung zu den wandernden Teilchen. In den meisten Fällen werden diese Verunreinigungen in der Abscheidung als Heterogenitäten oder Restporosität beibehalten, somit werden die erwartete Eigenschaften verschlechtert. Wenn beispielweise Stahl als Elektrodenmaterial verwendet wird, emittiert er Eisen- und Legierungsmetallionen, die sich der Bewegung der Teilchen in der Suspension widersetzen und daher in die Abscheidung eingebettet werden. Für eine kathodische Abscheidung von positiv geladenen Teilchen werden H₂-Absorptionselektroden, wie beispielweise Palladium, verwendet. Hierbei findet die Rekombination des Wasserstoffs zum Teil innerhalb der Elektrode statt. Durch die Einlagerung des Wasserstoffs im Gitter der Elektrode wird die Bildung von Gasblasen im Grünkörper verhindert. Uchikoshi et al. [117] verglich vier Elektroden aus Platin, Palladium, Nickel und rostfreiem Stahl, um Aluminium- und Zirkonoxid aus wässrigen Suspensionen abzuscheiden. Sie fanden keine Makroporen in Ablagerungen, wenn Palladium als Kathode verwendet wurde.

Sakurada et al. [118] erhielten blasenfreie Abscheidungen von Zirkonoxid auf anodischen Substraten aus Palladium oder rostfreiem Stahl durch Zugabe von Hydrochinon zu der alkalischen wässrigen Suspension. Es wurde angenommen, dass der durch die Elektrolyse von Wasser während der elektrophoretischen Abscheidung erzeugte Sauerstoff durch die chemische Oxidation von Hydrochinon verbraucht wurde.

Opferelektrode

Bei der anodischen Abscheidung können Opferelektroden verwendet werden, die die Bildung von gasförmigem Sauerstoff an der Anode verhindern. Im Elephant-Prozess wird das Elektrodenmaterial (z.B. Zink) oxidiert anstelle von OH-Gruppen [73, 74]. Die Ablagerung von Ton-Teilchen erfolgt auf zwei rotierenden Zinkelektroden. Die beiden abgeschiedenen Schichten werden zusammengeführt und bilden ein Keramikband, von welchem Fliesen geschnitten wurden. Ein Problem ist dabei die Verunreinigung des Schlickers mit Zink-Ionen, die die Eigenschaften des Schlickers oder auch des Endprodukts beeinflussen können. Weitere Ansätze mit elektrophoretischer Abscheidung aus Tonschlicker wurden für Sanitärkeramik entwickelt, wobei hohe Abscheidungsrate von bis zu 1 mm/s erreicht werden konnten. Die Verwendung anderer Metalle oder Graphit als Anoden zur EPD aus wässrigen Suspensionen wurde untersucht [119, 120]. Das Ergebnis zeigt, dass außer mit Anoden aus Kupfer stets hoch-poröse Schichten erhalten wurden. Titanoxid-Schichten konnten erfolgreich hergestellt werden, wobei stets eine starke Verunreinigung der Schicht mit Kupfer nachgewiesen wurde [121].

Membranverfahren

Eine räumliche Trennung vom Ort der Abscheidung und dem Ort der Blasenbildung geschieht durch das Membranverfahren. Dazu wird eine ionenpermeable, poröse Membran senkrecht zur elektrophoretisch bedingten Bewegungsrichtung der Teilchen zwischen Kathode und Anode angeordnet. Die Membran besitzt Poren, durch die die Ionen wandern können. Die Teilchen können die Membran nicht passieren, weshalb sie sich während der Elektrophorese an der Membran abscheiden. Die Teilchengröße, die gerade nicht

mehr durchgelassen wird und die Porengröße der Membran hängen jedoch nicht unbedingt eng zusammen. Die Permeabilität der Membran hängt zusätzlich noch von der elektrischen Abstoßung und der Partikeladsorption ab. Dieses Verfahren wurde bisher erfolgreich zur Herstellung von Formkörpern aus nanoskaligen Siliziumoxid- [122] und Zirkonoxid-Pulvern [123, 124] mit verschiedenen Geometrien eingesetzt [5]. Auch Aluminiumoxid-Formkörper konnten mithilfe dieses Verfahrens hergestellt werden [124, 125]. Clasen untersuchte die Verwendung flexibler Membranen zur EPD von Kieselglas-Grünkörpern [126, 127]. Es können verschiedene Materialien für eine EPD-Membran eingesetzt werden, solange sie die Anforderungen wie Porosität, Porendurchmesser und Hydrophilizität erfüllen. So wurden dünne und unstrukturierte Zellulose-Membranen und formstabile PMMA-Membranen eingesetzt [122, 128, 129]. Neben polymeren Filtern können auch Keramik- oder Gips-Formen als Abscheidemembran verwendet werden.

Ein Nachteil dieser Methode ist die Elektroosmose. Elektroosmose findet statt, wenn sich die Ionen der diffusen Doppelschicht ablösen und infolgedessen zu einer Strömung führen, welche als Druckdifferenz sichtbar wird. Dies kann in der Folge zu einer Flüssigkeitsströmung führen. Es kann auch zu Änderungen des pH-Wertes aufgrund verschiedener Überföhrungszahlen kommen. Dies wirkt sich wiederum auf das Zeta-Potential aus [130]. Verantwortlich hierfür sind Entladungsprozesse und ein dadurch auftretender Konzentrationsabfall der Ionen im Bereich der Elektroden. Bei der Membranmethode in einer Vertikalzelle tritt immer das Problem keilförmiger Formkörper auf.

Eine Modifikation des EPD-Verfahrens ist die elektrophoretische Imprägnierung (electrophoretic impregnation – EPI), bei der nanoskalige Teilchen in den Poren oder Hohlräumen des Grünkörpers oder des Fasergewebes abgeschieden werden.

Die Nutzung modulierter elektrischer Felder

Theoretische elektrokinetische Modelle der Elektrophorese zeigen, dass Partikelbewegung in der Nähe von Elektroden unter einer Vielzahl von Bedingungen (Gleichstrom- und Wechselstromfelder mit verschiedenen Frequenzen) erfolgt [131, 132]. In diesem Zusammenhang wurden die jüngsten

Bemühungen zur Minimierung der Auswirkungen von Elektrodenreaktionen an abgeschiedenen Materialien, insbesondere in wässrigen Medien, dem Einsatz von Gleichspannungsimpulsen (direct current - DC) [133] und Wechselfeldern (alternating current - AC) [134] gewidmet. Einige Studien über AC-Elektrophorese wurden durchgeführt, die eine Abnahme des Abscheidungsertrags mit dem Anstieg der Frequenz zeigen [135, 136] und demonstrieren Vorteile, wie beispielweise die auftretende Materialabscheidung an beiden Elektroden [137].

Die Vorteile der gepulsten Gleichspannung (pDC) gegenüber kontinuierlicher Gleichspannung (cDC) für elektrophoretische Abscheidung geladener Teilchen können wie folgt zusammengefasst werden [138]:

- pDC reduziert erheblich die durch Elektrolyse von Wasser induzierte Koaleszenz zwischen Gasblasen. Das führt zur Abscheidung von glatten und gleichmäßigen Beschichtungen,
- pDC reduziert die Aggregation zwischen nanometergroßen Partikeln, was zur Bildung von einheitlichen und homogenen Abscheidungen führt,
- pDC erzeugt niedrige pH-Änderungen in der Nähe der Elektrode. Daher ist er für Abscheidung von biochemischen und biologischen Spezies in ihren hochaktiven Zuständen geeignet.

Besra et al. [133] hat aus wässriger Suspension elektrophoretisch blasenfreie und dichte Grünkörper mittels gepulster Gleichspannung auf großflächigen Elektroden abgeschieden und diese mit Grünkörpern verglichen, die mittels un gepulster Spannung erzeugt wurden. Die Anwendung der gepulsten, anstelle von kontinuierlicher Spannung während der EPD wurde in [139, 140] präsentiert. Es gab keinen Unterschied in der Dichte der Grünkörper. Oft wurden einfache Rechteckpulse mit den gewünschten Arbeitszyklen verwendet. Der Arbeitszyklus (duty cycle – d.c.) des Pulses [z.B. $d.c. = t_{ein}/(t_{ein} + t_{aus})$] wurde variiert, indem die Pulseinschaltdauer (t_{ein}) konstant gehalten und die Pulspausenzeit (t_{aus}) verändert wurden. Unterbrechung des Feldes während der Aus-Zeit für pDC zerstört die meisten der sehr kleinen Blasen. Dies verhindert ihre Koaleszenz in der nächsten Ein-Zeit. Abb. 3-8 zeigt eine Spannungspulswelle von 50 % Einschaltdauer.

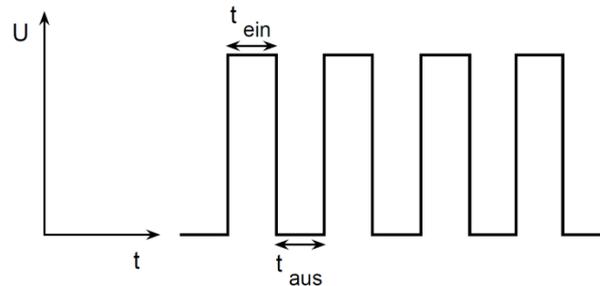


Abb. 3-8 Rechteckpulse mit konstanter Spannung; Verhältnis von Pulsdauer und Pulspause 1:1 [133].

So wurden etwa wässrige Suspensionen von Al_2O_3 -Partikeln mit Zusätzen von pH-Modifikatoren verwendet, um porenfreie Al_2O_3 Abscheidungen auf Substraten aus rostfreiem Stahl zu erhalten. Die Abscheidung wurde durch eine Reihe von Gleichspannungsimpulsen gleicher Amplitude, getrennt von Perioden der Nullspannung in einfachen Rechteckimpulsen erreicht. Der Effekt von Impulsbreite und Arbeitszyklus auf die Blasenbildung wurde bewertet. Bei Experimenten mit kontinuierlichem Konstantfeld verminderte sich die Menge des Blaseneinbaus mit der Abnahme der Elektrolyse des Wassers bei niedrigen Strömen. Jedoch führen sehr kleine Ströme zu sehr kleinem Abscheidungsgewicht. Bei gepulstem Feld war die Wirkung der Pulsbreite so, dass ein höherer Abscheidungsertrag durch die Erhöhung der Impulsbreite und auch durch die Erhöhung der Spannung erhalten wurde. Maximaler Blaseneinbau tritt bei kontinuierlicher Gleichspannung auf. Das Verringern der Impulsbreite verringert die Menge der gebildeten Blasen. Wenn es das Ziel ist, das Ausmaß der Blasenbildung in den Keramikabscheidungen zu verringern, sollten daher die Pulsbreite, der Arbeitszyklus und die Spannung verringert werden, die aber eine niedrige Abscheidungsausbeute zur Folge hätten. Der nächste Vorteil von gepulster- gegenüber kontinuierlicher Gleichspannung ist, dass gepulste Gleichspannung eine Aggregation der Teilchen in der Nähe der Elektrode verhindert. Bei gepulster Gleichspannung kann die Abnahme der Aggregation zwischen den Teilchen einer Verringerung des elektroosmotischen Flusses zugeordnet werden, der in der Nähe der Elektrode induziert wird (Abb. 3-9).

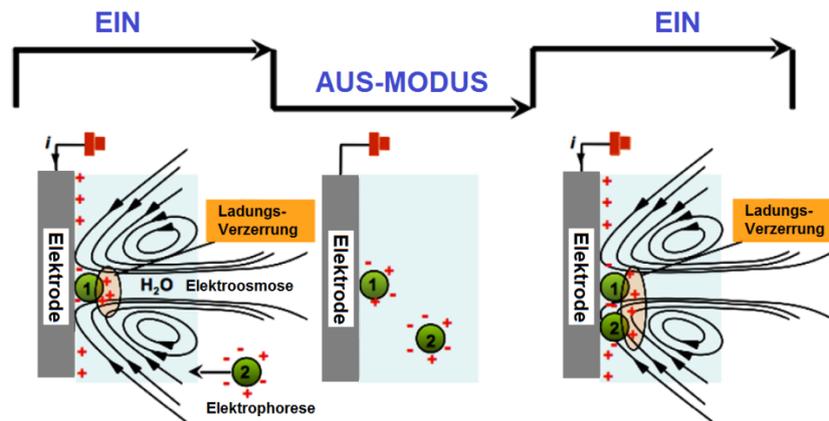


Abb. 3-9 Illustration der Bewegung der Teilchen während der EPD [141].

Der Effekt der elektrokinetischen Phänomene ist die Bewegung der Teilchen zu induzieren, wenn sie sich der Elektrode nähern. Der Aus-Modus Zustand reduziert den Effekt der Elektroosmose bei einem eingehenden Teilchen (Partikel 2). Wenn ein elektrisches Feld zwischen der Anode und der Kathode angelegt wird, bewegen sich die Teilchen in die Richtung der Elektrode mit entgegengesetzter Ladung. Wenn sich Partikel der Elektrode nähern, stören die elektroosmotische Kräfte, welche durch das elektrische Feld induziert sind. Der diffuse Teil der Doppelschicht wird durch Elektroosmose zerstört oder beeinträchtigt. Dies verursacht deren Aggregation in kontinuierlicher Gleichspannung. Unter gepulster Gleichspannung stoppt der elektroosmotische Fluss im Aus-Modus-Zustand und wenn die nächste Ein-Zeit beginnt, werden die Teilchen in die Nähe der Elektrode ohne signifikante Störungen durch Elektroosmose unter Elektrophorese bewegt und damit unabhängig abgeschieden [141]. Unter dem Einfluss gepulster Gleichspannung kann auch die Abnahme der Aggregation zwischen den Teilchen einer Verringerung in der Koaleszenz zwischen gebildeten Gasblasen zugeordnet werden. Bei kontinuierlicher Gleichspannung verursacht die Elektrolyse des Wassers große Gasblasen, welche einen Druck auf die umgebenden Teilchen erzeugen können und diese verdrängen. Als Folge werden die Partikel zwischen den gebildeten Gasblasen zusammengeführt und aggregiert. Da gepulste Gleichspannung die Koaleszenz von Gasblasen verhindert und ihre Größe reduziert, sollte somit auch der Druck durch die Blasen reduziert werden. Dies

ermöglicht die Abscheidung von unabhängigen Teilchen in zwei- oder drei Dimensionen [142].

Wie in Gleichung 4) dargestellt, nimmt die herkömmliche Elektrophorese-Theorie für niedrige, elektrische Feldstärke eine lineare Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Partikelbewegung v und der elektrischen Feldstärke E an. Wenn die Spannung hoch genug ist, wird diese Abhängigkeit nichtlinear und kann durch Zugabe eines zweiten Ausdrucks mit der kubischen Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke beschrieben werden [143]:

$$v = \mu E + \mu_3 E^3 \quad 17)$$

wobei μ die lineare und μ_3 die nichtlineare elektrophoretische Mobilität ist. Das nichtlineare Verhalten bringt Teilchen dazu, eine größere Entfernung während des Hochamplitudensegments des Signals, im Vergleich zu einer Netto-Elektrophorese zurückzulegen. Die Theorie der nichtlinearen und nichtgleichförmigen Elektrophorese wurde im Laufe der letzten Jahre erarbeitet und theoretisch in vielen Arbeiten beschrieben [143-146] und es wurde die elektrische Doppelschicht der suspendierten geladenen Teilchen als wichtig herausgestellt. Stotz [144] postulierte, dass wenn das elektrische Feld stark genug ist, die elektrische Doppelschicht vollständig ausgelöscht wird. So kann die Partikelladung direkt durch die Gleichsetzung der Coulomb- und Stokes-Kräfte beschrieben werden.

Verschiedene Autoren haben die Abnahme der H^+ Konzentration in der Nähe der Kathodenoberfläche als Folge der Reaktion $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ beschrieben. Die Reaktion wird durch die Rate der H^+ Diffusion aus der Suspension zur Abscheidung Kathode-Schnittstelle kontrolliert [107, 130, 147]. Die Abscheidung kann selbst den Transport der Elektrolyte blockieren, indem sie die Anzahl von aktiven Stellen auf der Elektrodenoberfläche reduziert. In diesem Fall wird die gesamte Reaktion durch die Rate der Ladungstransferreaktionen geregelt. Die Auswirkung der Abscheidung als Dielektrikum wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

3.3.4 Elektrophoretische Abscheidung von Optokeramiken

Optokeramiken sind polykristalline Materialien, in welchen die optischen Eigenschaften die Anwendung bestimmen. Im Falle der Transmission sollten die Optokeramiken zumindest transluzent sein, aber für hochwertige Anwendungen ist Transparenz erforderlich. Um die Streuung an den Restporen zu reduzieren müssen Optokeramiken bis zur vollen (theoretischen) Dichte (typischerweise > 99,99 %) gesintert werden. Durch die polykristalline Struktur könnte Streuung auch an den Korngrenzen auftreten. Für nicht-isotrope (nicht-kubische) Strukturen kann dieser Einfluss sehr hoch sein. Dies ist der Grund, warum (nicht-absorbierende) Keramik in der Regel eine weiße Färbung aufweist. Diese Streuung kann nur verringert werden, wenn die Korngröße kleiner als 100 nm ist. Das gilt nur für eingebettete Einzelteilchen: Im Keramikgefüge kann die Partikelgröße durchaus einige Mikrometer betragen, ohne Transparenz einzubüßen, wenn die Grenzflächen gut ausgebildet sind und keine Fremdkörper / Luftblasen eingeschlossen sind. Ein Kornwachstum darf durchaus erfolgen, nur sollte die Gründichte so hoch wie möglich sein, damit die Grenzflächen gut ausgebildet werden.

Transparente Keramiken sind in ihrer monokristallinen Form als natürlich vorkommende Edelsteine bekannt. Die erste polykristalline, transparente Keramik aus Aluminiumoxid für Natriumdampf lampen wurde in den 1960er Jahren entwickelt [148-152]. Zu typischen Optokeramiken gehören transparente, polykristalline Keramiken wie z.B. Aluminiumoxid [153-155], Yttriumoxid [156-158], Aluminiumoxynitrid (AlON) [159], Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) [160], Spinell ($MgAl_2O_4$) [161, 162] oder Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat (PLZT) [163, 164], die als IR-transparente Fenster, große Fenster für keramische Armierung (als Ersatz für teure Saphir-Kristalle), kratzfeste, transparente Beschichtungen, Laserwirts material und optische Elemente angewendet werden können. Alle derzeitigen Verfahren zur Herstellung von transparenten Keramiken erfordern die Nutzung von Vakuumöfen und/oder Heißpressen.

Zu einer Abnahme der Transmission können Defekte wie Poren führen. Aus diesem Grund sollte die Porenzahl minimiert werden. Für die Transmission spielt auch die Kristall- und Gefügestruktur eine wichtige Rolle. Bei anisotropen

Kristallstrukturen sind neben der vollständigen Verdichtung auch kleine Korngrößen eine Bedingung für Transparenz. In [155] wurde ein Vergleich der Dichte der durch verschiedene Formgebungsverfahren hergestellten Grünkörper präsentiert, welcher eindrucksvoll die Vorteile des EPD-Prozesses aufzeigt. Transparentes Aluminiumoxid wurde mit feiner und homogener Mikrostruktur aus extrem reinem Submikron-Pulver durch Sintern bei niedrigen Temperaturen hergestellt. Abb. 3-10 zeigt am Beispiel Al_2O_3 das Potenzial der EPD. Von allen untersuchten Präparationsverfahren wurde durch EPD die höchste Dichte erzielt, wobei die erforderlichen Sintertemperaturen dem entsprechend besonders niedrig waren [154, 155].

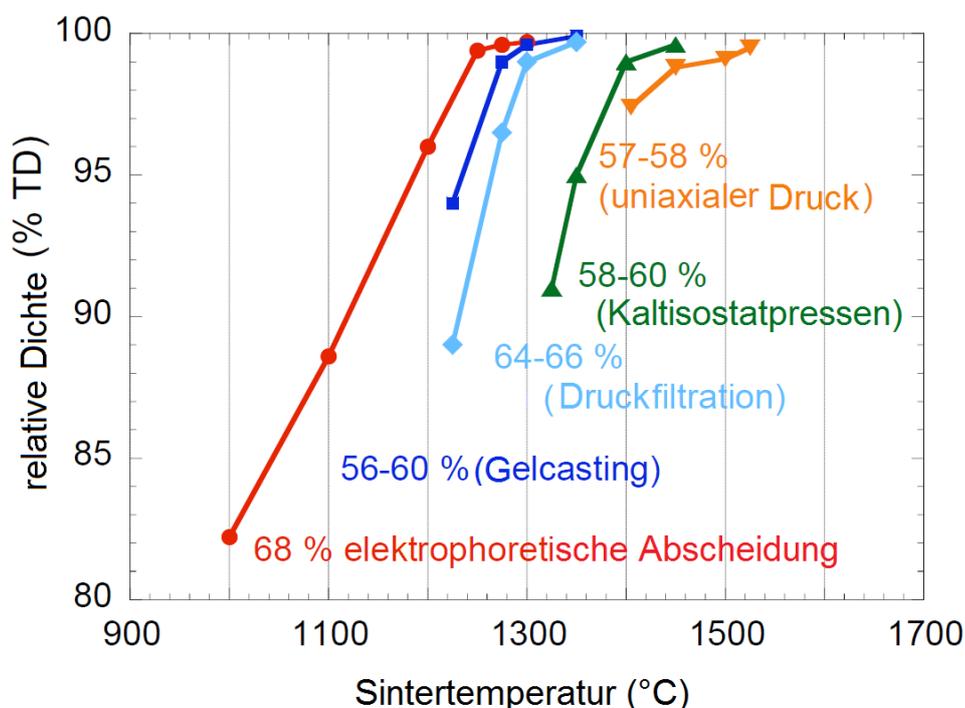


Abb. 3-10 Einfluss der Formgebungsverfahren auf das Sinterverhalten von Al_2O_3 Presslingen. Die Zahlen entsprechen den Grünkörperdichten [155].

Ein positiver Faktor im Sinterverhalten der keramischen Presslinge ist die höchste Grünkörperdichte von 68 % TD (theoretische Dichte) für die EPD-abgeschiedenen Proben. EPD-abgeschiedene Presslinge haben Sinterdichten über 95 % TD bei $T = 1200\text{ °C}$ und zeigen geschlossene Porosität. Die Verdichtung erfolgte im Vergleich zu allen anderen Verfahren bei niedrigeren Temperaturen, so dass eine bessere Steuerung der Korngröße möglich war.

3.4 Rheologie

Das rheologische Verhalten der Suspension spielt eine wichtige Rolle sowohl bei der Herstellung der Suspension, als auch bei der Formgebung der Grünkörper. Befindet sich zwischen zwei planparallelen Platten der gleichen Fläche A , von denen die obere mit einer konstanten Kraft F bewegt wird, eine Flüssigkeit mit der Viskosität η , so kann man sich das Fließen der Substanz vorstellen, als erfolgte es in Schichten. Durch Kohäsionskräfte (innere Reibung) wird ein Teil des Impulses immer an die nächste Flüssigkeitsschicht weitergegeben. Die Geschwindigkeitsänderung dv pro Austauschschicht, bezogen auf den Abstand dy , wird als Scherrate γ bezeichnet. Das bedeutet, der Geschwindigkeitsgradient dv/dy beschreibt die Änderung der Geschwindigkeit mit dem Ort. Die auf die Platte wirkende Kraft, bezogen auf deren Fläche, wird als Scherspannung τ bezeichnet. Die Scherspannung, aufgetragen über der Scherrate, resultiert in einer Fließkurve. Die wichtigsten Typen von Fließkurven werden durch die Ostwald-de-Waele-Gleichung beschrieben:

$$\tau = k \gamma^n \quad 18)$$

$$\eta_a = k \gamma^{(n-1)} \quad 19)$$

wobei η_a die scherratenabhängige Viskosität, k der Konsistenzindex und n der Fließexponent ist.

Nach dem Newtonschen Viskositätsgesetz mit $n = 1$ ist die Scherspannung direkt proportional der Viskosität und der Schergeschwindigkeit:

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dy} \right) = \eta \gamma \quad 20)$$

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

Die Viskosität einer Suspension hängt im Wesentlichen von der Konzentration der Partikel, der Beschaffenheit der Partikel, der Wechselwirkung zwischen den

Partikeln und des Lösungsmittels ab. Für Suspensionen mit einem Feststoffanteil $\Phi > 0,05$ kann die Zunahme der Viskosität η mit der Feststoffkonzentration Φ durch die Dougherty-Krieger-Gleichung beschrieben werden [165]:

$$\frac{\eta_S}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-K_H \phi_{max}} \quad (21)$$

wobei η_S die Viskosität des Schlickers ist, η_L die Viskosität der reinen Flüssigkeit, Φ_{max} der maximale Feststoffanteil und K_H der Geometriefaktor (2,5 für sphärische Partikel).

Der elektrophoretische Abscheidungsprozess hängt auch von der Viskosität ab. Die Menge der dispergierten Teilchen und der pH-Wert beeinflussen ebenfalls die Viskosität der Suspension [166, 167]. Niedrige Viskositäten sind für eine erfolgreiche EPD erforderlich und die optimale Dispersionskonzentration kann experimentell bestimmt werden [167].

3.5 Sedimentation

Die Sedimentation ist definiert als das Niederschlagen von dispergierten Teilchen aufgrund des Einflusses der Gravitation. Die Teilchen sedimentieren in Abhängigkeit von Radius, der Form, der Masse und der Teilchenkonzentration, wenn eine Suspension bewegungsfrei gelagert wird. Auf das Teilchen wirken die Gewichtskraft F_G , die Auftriebskraft F_A und die Reibungskraft F_R . Ein Kräftegleichgewicht liegt dann vor, wenn die Geschwindigkeit des Teilchens konstant ist:

$$F_G - F_A - F_R = 0 \quad (22)$$

Die Gewichtskraft ist eine Funktion der Masse m des Teilchens sowie der Erdbeschleunigung g :

$$F_G = m g \quad (23)$$

Die Auftriebskraft ist abhängig von der Dichte des Dispergiermediums ρ_F , dem durch das Teilchen verdrängten Volumen V und der Erdbeschleunigung g :

$$F_A = \rho_F V g \quad (24)$$

Die Reibungskraft stellt sich als Funktion des Teilchenradius r , der Viskosität des Dispergiermediums η und der Geschwindigkeit des Teilchens v dar:

$$F_R = 6 \pi r \eta v \quad (25)$$

Die Auflösung von Gleichung 22) nach der Geschwindigkeit ergibt die von Stokes formulierte Sedimentationsgeschwindigkeit v_s eines einzelnen kugelförmigen Teilchens:

$$v_s = \frac{2 r^2 g (\rho - \rho_F)}{9 \eta} \quad (26)$$

Bei der klassischen elektrophoretischen Abscheidung sind die Elektroden vertikal angeordnet und die Bewegung der Teilchen verläuft horizontal. Die verwendeten Suspensionen müssen ausreichend stabilisiert werden, ansonsten kann es zur Sedimentation kommen. Wenn sich die Sedimentation mit der elektrophoretischen Abscheidung überlagert, nimmt der Füllgrad der Suspension entlang der Gravitationsrichtung zu und es kommt zur Abscheidung unregelmäßig dicker Grünkörper. Wenn man die Elektroden horizontal anordnet, wird die Abscheidung vertikal erfolgen und die Sedimentation der Teilchen kann gezielt zur Anpassung der Grünkörpereigenschaften genutzt werden. Das angelegte, elektrische Feld kann so eingestellt werden, dass die Teilchen mit einem kritischen Radius r_{crit} in Schwebelage bleiben. Basierend auf der Hamaker-Gleichung 12) wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dm}{dt} = a c \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta f}{\eta} E A \quad (27)$$

wobei a die Anzahl der Teilchen beschreibt, die die Elektrode erreichen, c die Teilchenkonzentration, $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ die Permeabilität, ζ das Zeta-Potential, f den Korrekturfaktor, η die Viskosität, E das angelegte elektrische Feld, A die Abscheidefläche, m die Masse und t die Abscheidedauer. Die Hamaker-Gleichung gilt nur für kurze Abscheidezeiten ohne die Einbeziehung der zeitlichen Abhängigkeit der Konzentration. Ein weiterer Ansatz wurde von Zhang beschrieben [168]:

$$m = m_0 (1 - e^{-kt}) \quad (28)$$

$$k = a \frac{A}{V} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta f}{\eta} E \quad (29)$$

Die abgeschiedene Masse m ist eine Funktion der anfänglichen Masse m_0 in der elektrophoretischen Zelle, der Parameter k und der Abscheidungszeit t .

Durch Gleichsetzen der Beträge der elektrophoretischen Teilchengeschwindigkeit (Gleichung 12)) und Sedimentationsgeschwindigkeit (Gleichung 25)) kann der kritische Radius beschrieben werden:

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta f E}{g (\rho - \rho_F)}} \quad (30)$$

Die sedimentationsüberlagerte elektrophoretische Abscheidung (S-EPD) zur Herstellung von abgestuften Beschichtungen hinsichtlich Korngrößenverteilung und Zusammensetzung aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ wurde in [169, 170] vorgestellt. S-EPD kann zur Herstellung von Beschichtungen oder Mikrostrukturen mit sehr glatten Oberflächen durch Abscheidung von ausschließlich nanoskaligen Fraktionen herkömmlicher Pulver mit breiter oder nicht monomodaler Korngrößenverteilung verwendet werden. Nachdem die mikrostrukturierten Formen mit nanoskaligem Pulver gefüllt waren, wurden die größere Teilchen anschließend durch die Erhöhung der angelegten elektrischen Feldstärke abgeschieden. Das Verfahren kann sowohl zur Formgebung der Komponenten mit kontinuierlichen Gradienten der Dichte der Partikelgröße über die Schichtdicke, als auch für Zusammensetzungsgradienten verwendet werden.

3.6 Trocknung

Bei der Formgebung von Grünkörpern aus Suspensionen kommt der Trocknung dieser Grünkörper eine entscheidende Bedeutung zu. Die Trocknung einer keramischen Masse oder eines Formkörpers findet allgemein in zwei Phasen statt und beschreibt den Prozess der Verdampfung eines Dispergiermediums an der Oberfläche, wobei aus dem Inneren des Grünkörpers durch Kapillarität Wasser nachströmt. Die Oberflächenspannung des Dispergiermediums in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre ist als Triebkraft dabei wirksam. Durch eine Schrumpfung des Grünkörpers wird die Volumenabnahme kompensiert. Diese erste Phase der Trocknung ist durch eine zeitlich konstante Trockenrate gekennzeichnet. Die zweite Phase setzt ein, sobald eine Schrumpfung des Grünkörpers nicht mehr möglich ist, da sich die Teilchen gegenseitig berühren und eine weitere Bewegung blockieren. Die Phase ist durch eine über der

Trockendauer stetig abnehmende Trockenrate gekennzeichnet. Die Prozessführung ist dabei so lange als besonders kritisch zu betrachten, bis sich die Trocknung in allen Bereichen der Probe in der zweiten Phase befindet. Wenn ein Grünkörper lokale Schwankungen der Dichte und Porengröße aufweist, so kann dies dazu führen, dass in Bereichen des Grünkörpers die erste Phase der Trocknung bereits abgeschlossen ist und eine weitere Schrumpfung nicht mehr möglich ist, während in anderen Teilen der Probe noch eine Umlagerung der Teilchen erfolgt. In diesem Fall können sich starke interne Zugspannungen aufbauen, die zu Rissbildung und zur Zerstörung des Grünkörpers führen können [122]. Scherer [171] gibt eine umfassende Abhandlung der beim Trocknen auftretenden Phänomene an. Um die Rissbildung während der Trocknung zu vermeiden, ist die Zugabe eines oberflächenaktiven Tensids denkbar [172]. Dies verändert die Grenzflächenspannung und führt somit zu geringeren Spannungen in der Suspension. Diese Methode verringert die Rissbildung, kann sie jedoch nicht komplett verhindern. Bei der Gefriertrocknung wird die Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig nicht überquert. Dabei wird der nasse Grünkörper sehr schnell eingefroren und anschließend das Dispergiermedium sublimiert. Diese Methode wird häufig in der Lebensmitteltechnologie angewendet und eignet sich aufgrund des einsetzenden Kristallitwachstums jedoch nur bedingt zur Trocknung keramischer Formkörper [171]. Die Mikrowellentrocknung bietet eine weitere Möglichkeit, bei der die Flüssigkeit im Festkörper homogen und schnell erhitzt wird, jedoch wird diese aufgrund des schlechteren Wirkungsgrades wenig genutzt [173].

3.7 Sinterung

Die Sinterung bezeichnet die Verdichtung des Grünkörpers bei thermischer Behandlung und bildet den letzten Schritt in der Prozessroute. Die Kontrolle der einzelnen Parameter wie Heizrate, Temperatur, Druck und Haltezeit ist hierbei von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich werden drucklose und druckunterstützte Sinterverfahren unterschieden. Zu den drucklosen zählen die konventionelle Sinterung wie Erhitzung durch IR-Strahlung im Kammerofen und

die Mikrowellensinterung. Zu den druckunterstützten Methoden gehören Heißpressen, Sinterschmieden, heißisostatisches Pressen und Spark-Plasma-Sinterung. In dieser Arbeit ist die Herstellung von möglichst porenfreien Keramiken ohne Ansätze von druckunterstützten Sintermethoden vorgesehen.

Beim drucklosen Sintern sind die Diffusionsvorgänge die wichtigste Art des Stofftransportes, um die Poren schließen zu können. Beim drucklosen Sintern ist die treibende Kraft die Verringerung der Oberfläche. Die Oberfläche eines porösen Körpers hat eine spezifische Energie, welche zur freien Enthalpie des Sinterkörpers beiträgt. Durch die Verringerung der Oberfläche wird die Enthalpie und somit die freie Energie des Körpers verringert [174, 175]. Die während der Sinterung gebildeten Korngrenzen wirken als Gegenkraft und sie erhöhen ihrerseits wieder die Enthalpie. Um alle Grenzflächen zu minimieren, findet während der Sinterung Kornwachstum durch Diffusionsprozesse statt [176]. Große Anteile an Oberflächendiffusion ergeben sich bei niedrigen Temperaturen und großen spezifischen Oberflächen. Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess, der mit Hilfe des Arrhenius-Gesetzes beschrieben wird:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad 31)$$

wobei D die (temperaturabhängige) Diffusionskonstante ist, während D_0 der Grenzwert der Diffusionskonstanten bei unendlich hoher Temperatur ist, E die Aktivierungsenergie des Prozesses, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Bei den Diffusionsmechanismen wird zwischen Oberflächen- und Volumentransport unterschieden. Die Gitter- und Volumendiffusion überwiegen bei üblichen Sintertemperaturen und mittleren- bis späten Sinterstadien. Der Gradient des chemischen Potentials der Komponenten ist in diesen Fall die treibende Kraft. Die Verdampfung und die Kondensation stellen weitere Mechanismen des Materialtransportes dar und werden durch Dampfdruckunterschiede reguliert. Die Diffusionsmechanismen sind in Abb. 3-11 schematisch dargestellt [177]: 1) Evaporation und Kondensation; 2) Oberflächendiffusion; 3) Volumendiffusion von der Oberfläche aus; 4) Volumendiffusion von den Korngrenzen aus; 5) Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen; 6) Kristallplastisches Fließen.

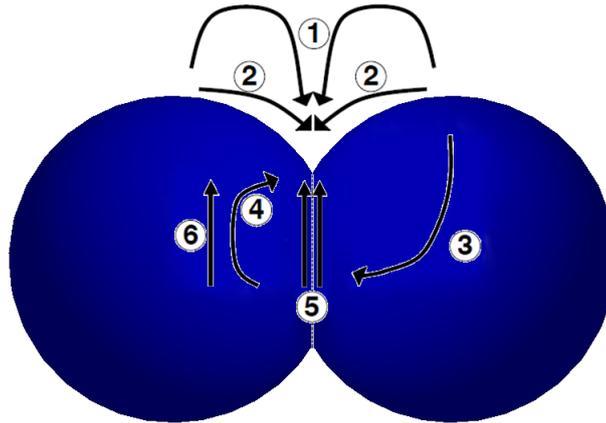


Abb. 3-11 Diffusionswege im Sinterkörper.

Der Prozess der Sinterung wird in drei Teilbereiche unterteilt. Im Anfangsstadium werden Sinterhalse gebildet als Kontakte zwischen den Teilchen [176]. Aufgrund von Diffusionseffekten kommt es zu einer Änderung der Krümmung der Teilchenoberfläche. Wenn alle Teilchen eine gleichmäßige Krümmung erreicht haben und die miteinander verbundenen Poren ein offenes Netzwerk bilden, befinden sie sich im mittleren Sinterstadium. Das Zusammenwachsen dieses offenporigen Netzwerkes führt zur weiteren Verdichtung, bis sich schließlich im letzten Sinterstadium eine geschlossene Porosität einstellt. Die geschlossenen Poren verkleinern sich und es kommt zum Kornwachstum [173, 176].

Die kürzeren Diffusionswege und die höhere Oberflächenenergie nanokristalliner Pulver führen zu einer größeren Sinteraktivität. Das eröffnet die Möglichkeit, Materialien mit völlig neuen Kompositionen und Verbundstoffe bei deutlich niedrigeren Temperaturen verdichten zu können. Sintermodelle gehen üblicherweise von einer reziproken Abhängigkeit zwischen der Verdichtungsrate dr/dt und dem Korndurchmesser d aus:

$$\frac{dr}{dt} = \left(\frac{1}{d}\right)^n \quad 32)$$

wobei der Exponent n je nach Diffusionsart (Gitterdiffusion oder Korngrenzendiffusion) den Wert 3 oder 4 hat [178]. Wenn sich die Anfangskorngröße um den Faktor 2 ändert, so schlägt sich dies in einer um eine Zehnerpotenz beschleunigten Sinterkinetik nieder. Die besondere Herausforderung im Bereich nanokristalliner Feststoffe ist es, Keramiken mit 100 % der theoretischen Dichte herzustellen und gleichzeitig eine mittlere

Korngröße von weniger als 100 nm zu erhalten [38]. Für nanoskalige Grünkörper zeigt sich im Endstadium des Sinterns ein Anstieg der Kornwachstumsrate in Abhängigkeit von der Dichte. In den früheren Stadien des Sinterns behalten die nanokristallinen Gefüge ihre feine Struktur. Im Vergleich zu mikrokristallinen Keramiken wachsen die Körner der nanokristallinen Keramiken wesentlich stärker.

3.7.1 Transparente Keramiken

Für Keramik ist die Transmission nicht nur abhängig von den Kristalleigenschaften der Materialien, sondern auch von der Korngröße und Begrenzungsstruktur, wie in der folgenden Gleichung gezeigt:

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R_S)^2 e^{-\gamma T} \quad 33)$$

wobei I die Intensität des durchgelassenen Lichts ist, I_0 die Intensität des einfallenden Lichts, R_S der Reflexionsverlust an den beiden Probenoberflächen, γ der Absorptionskoeffizient und T die Dicke der Probe ist. Die Transmission steigt exponentiell an, wenn die Dicke der Probe abnimmt. Der effektive Absorptionskoeffizient γ kann angegeben werden als:

$$\gamma = \gamma_{intrinsic} + \gamma_{im} + \gamma_{op} \quad 34)$$

wobei $\gamma_{intrinsic}$ intrinsische Absorption ist, γ_{im} die Streuung aufgrund struktureller Inhomogenitäten (z.B. Poren und Sekundärphasen) und γ_{op} die Streuung durch optische Anisotropie. In einer polykristallinen Probe kann es aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche (Verringerung durch Polieren), Teilchen (Körner, Poren, Ausscheidung, Verunreinigungen) oder Grenzflächen (Korngrenzen, Zweitphasen, Risse) zu Streuung kommen. In Abb. 3-12 werden die wichtigsten Streuungsmechanismen in polykristallinen Keramiken dargestellt (1: an Poren, 2: an Korngrenzen, 3: an Zweitphasen).

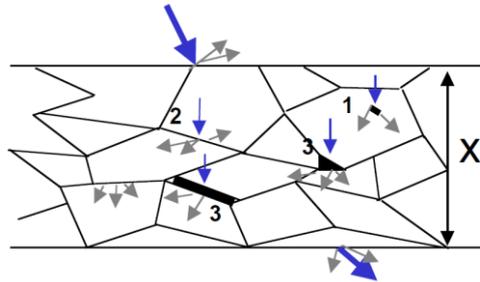


Abb. 3-12 Die wichtigsten Streuungsmechanismen in polykristallinen Keramiken.

Um eine hohe Transparenz zu erreichen, sollten sowohl γ_{im} als auch γ_{op} minimiert werden. Mikrofehlstellen (γ_{im}) können durch Optimierung des Herstellungsprozesses reduziert werden, so dass ein völlig dichtes Produkt ohne zweite Phase erhalten werden kann. Beispielweise wird für Aluminiumoxid, das eine rhomboedrische Kristallstruktur aufweist, das Licht an den Grenzflächen (z.B. Korngrenzen) gestreut, an denen die Brechungsindizes diskontinuierlich sind. In diesem Fall wird durchgelassenes Licht gestreut. γ_{op} kann ignoriert werden, sobald das Material eine isotrope kubische Kristallstruktur besitzt, wie z.B. YAG. Für Laseranwendungen müssen die keramischen Materialien außergewöhnliche Mikrostruktureigenschaften besitzen. Da die Änderungen der Brechungsindizes zu inhomogener Ausbreitung von Licht durch die Kristalle führen, muss der Herstellungsprozess sorgfältig ausgewählt werden, um eine wirklich porenfreie Mikrostruktur mit engen Korngrenzen zu erhalten. Um eine solche Mikrostruktur zu erhalten, müssen Pulver außerordentlich hoher Reinheit verwendet werden, so dass die Verunreinigungssegregation an den Korngrenzen eine vernachlässigbare Rolle spielt. Darüber hinaus muss die Kinetik des Sinterns schnell genug ablaufen, dass alle geschlossenen Poren entfernt werden, so dass die volle Dichte erreicht werden kann. Dies erfordert eine hohe Sintertemperatur und gegebenenfalls auch eine spezielle Sinteratmosphäre, wenn die Grünkörper keine ausreichend hohe Dichte aufweisen.

Transparente Keramiken werden in den meisten Fällen über einen Sinterschritt bis zur geschlossenen Porosität, gefolgt von heißisostatischem Pressen (HIP), hergestellt [179-181]. Zu den weiteren Methoden gehören Mikrowellensintern [182], Sintern unter Vakuum [1] oder Spark-Plasma-Sintern [183]. Diese Verfahren

für die Herstellung von transparenten Keramiken decken sich nicht mit den für diese Studie geplanten Methoden.

3.8 Erkenntnisse aus der Literaturrecherche

Auf der Basis der durchgeführten Literaturrecherche können die gewonnen Erkenntnisse eingeteilt werden in „was wissen wir bereits“ und „was ist noch unbekannt“.

Was wissen wir bereits?

Es ist bekannt, dass verschiedene Materialien optische Eigenschaften besitzen. Hierfür werden in der Literatur mannigfaltige Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Bekannte Anwendungsgebiete für transparente Keramiken sind unter anderem deren Verwendung als Optokeramiken in Lasern. Es existiert ein Al_2O_3 Benchmark hinsichtlich elektro-phoretischer Abscheidung (EPD) und Herstellung von Suspensionen. Ferner sind kolloidale Prozesse bei Keramiken bekannt und in der Literatur hinlänglich beschrieben. Es lässt sich konstatieren, dass die Anwendung der EPD im Bereich Optokeramiken laut der hier durchgeführten Recherche bekannt und dargestellt ist, allerdings wurden Grünkörper hoher Dichte nur bei Zuhilfenahme von Vakuum weiterverarbeitet. Für wässrige Suspensionen wurden bisher die Vermeidung von Gasblasenbildung durch gepulste Gleichspannung bei der Abscheidung von Al_2O_3 Suspensionen erfasst. Es wurde ebenfalls durch die Literaturrecherche herausgefunden, dass hinsichtlich der Rheologie, Daten über die Viskositäten vorliegen. Betreffend der Sedimentation von Suspensionen für die EPD bestehen in der gängigen Literatur Kenntnisse über die vertikal-parallele Anordnung von Elektroden, sowie der damit verbundenen, horizontalen Teilchenbewegung. Die sedimentationsüberlagerte EPD ist ebenfalls Bestandteil der bestehenden Kenntnis. Im Bereich der Grünkörpertrocknung sind in der Literatur verschiedene Methoden, wie Gefriertrocknung oder Mikrowellentrocknung bekannt. Transparente Keramiken werden standardmäßig im Vakuum gesintert.

Was ist noch unbekannt?

Vorangestellt sei, dass die in dieser Dissertation untersuchten und verwendeten Materialien noch in keiner einschlägigen Fachliteratur im Zusammenhang mit EPD und den hier angewendeten Verfahren erwähnt wurden und somit unbekannt hinsichtlich der hier durchgeführten Prozesse sind. Es existieren laut der bekannten Literatur keine Daten über die Verwendbarkeit der untersuchten Materialien hinsichtlich der EPD, sowie sehr wenig Daten über die Eigenschaften in kolloidalen Suspensionen. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien und Stabilisierungsmechanismen wurden in der Vergangenheit noch von keiner Quelle erwähnt, respektive es existieren keine bekannten oder öffentlich zugänglichen Erkenntnisse über deren Verwendbarkeit zur EPD. Auch die Herstellung von Grünkörpern hoher Dichte, aus denen dann transparente Keramiken ohne Zuhilfenahme eines Vakuums hergestellt wurden, wird durch keine bekannte Quelle publiziert. Dies gilt selbstverständlich auch für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Die zur 3D-Formgebung verwendeten Matrizen auf den Elektroden wurden ebenfalls bisher nicht in der Literatur beschrieben und sind bis dato unbekannt. Es gibt für die hier untersuchten Materialien bisher keine Erkenntnisse über die Sedimentationsdauer der Suspensionen. Es liegen keine gesicherten Erkenntnisse über die Anwendung einfachster Trocknungsarten für die hier untersuchten Materialien vor. Abschließend soll noch angeführt werden, dass eine Verfahrensoptimierung in keiner Literatur bekannt ist, um die Dichte der Grünkörper so weit zu steigern, dass die Zuhilfenahme eines Vakuums nicht von Nöten ist.

4 Experimentelle Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dichte Keramiken durch Formgebung von Sesquioxid- und Granat-Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung (EPD) und anschließender Sinterung hergestellt. Im Folgenden werden zunächst die Kenndaten der verwendeten Ausgangsmaterialien zur Pulverherstellung, sowie die Methoden zur Charakterisierung der daraus hergestellten Suspensionen beschrieben. Im Anschluss daran wird der experimentelle Aufbau der Zellen für elektrophoretische Abscheidung erläutert. Zur Herstellung der Grünkörper mittels EPD wurden speziell angefertigte Formen und Matrizen auf den Arbeitselektroden verwendet. Schließlich werden die zur Charakterisierung der Eigenschaften der Pulver, der Grünkörper und gesinterten Keramiken verwendeten Messtechniken dargestellt.

4.1 Pulverherstellung und –charakterisierung

Hauptziel der Pulversynthese ist es, das entsprechende Zielpulver (Yttrium-Aluminium-Granat und Lutetium-Aluminium-Granat) einphasig mit einer Korngrößenverteilung im Nanobereich herzustellen. Für die Herstellung der YAG und LuAG Nanopartikel wurde grundsätzlich die Glycothermalsynthese verwendet, sowie die folgenden Chemikalien:

- 1,4-Butandiol der Firma Merck,
- Aluminiumtriisopropoxid der Firma Merck,
- Lutetiumoxid der Firma Treibacher,
- Yttriumoxid der Firma Treibacher,
- Ethanol der Firma Merck.

Yttriumacetat und Lutetiumacetat wurden aus den entsprechenden Oxiden hergestellt. Die Reinheit wurde im Labor titrimetrisch bestimmt und bestätigt.

Aluminiumtriisopropoxid $[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]$ (5 mmol) wurde in einem Glasreaktionsgefäß mit stöchiometrischen Mengen von Präkursoren aus Yttriumacetat $[\text{Y}(\text{OOCHCH}_3)_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}]$ (3 mmol), bzw. Lutetiumacetat $[\text{Lu}(\text{OOCHCH}_3)_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}]$ (3 mmol) gemischt. Bei dieser Zusammensetzung wurden undotiertes YAG mit der Summenformel $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ und LuAG mit der Summenformel $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ erhalten. Die Ausgangsstoffe wurden zusammen mit 40 ml 1,4-Butandiol in einen Autoklaven (Parr Instruments, $V = 500 \text{ ml}$) gefüllt. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurde der verschlossene Autoklav mit einer Heizrate von $2,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 120 min gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 23 h erfolgte die Entfernung von überschüssigem 1,4-Butandiol durch dreimaliges Waschen mit Ethanol und Zentrifugation (Heraeus Multifuge 3S-R+, Thermo Scientific). Das Trocknen der Probe wurde für 120 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank durchgeführt. Die Probe wurde gemörsert und für weitere Analysen abgefüllt.

Kommerziell erhältliche Nanopulver von Aluminiumoxid (Sigma-Aldrich) und Yttriumoxid (Alfa Aesar) mit sehr hoher Reinheit wurden ohne weitere Modifikation eingesetzt.

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einer Rigaku Miniflex II gemessen. Das Gerät verwendet die Bragg-Brentano-Geometrie, bei der die Probe um den Winkel θ und der Detektor um 2θ gedreht werden. Die Probe wird mit $\text{Cu-K}_{\alpha(1+2)}$ ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$) bestrahlt, ein Zählrohr dient dabei als Detektor. Für die Standardmessung wurden 2θ in einem Bereich von 10° bis 80° bei einer Messgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$ und einer Schrittweite von $0,02^\circ$ vermessen. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung wird das resultierende Diffraktogramm mit Reflexmustern aus der Datenbank Inorganic Crystal Structures Database (ICSD), www-Version der MINCRYST Datenbank der Russischen Akademie der Wissenschaften oder Power Diffraction Files (PDF) verglichen.

Die Röntgendiffraktometrie wird verwendet, um Informationen über die Kristallstruktur eines Materials zu erhalten. Die Bragg-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel θ und Netzebenenabstand d eines Röntgenreflexes für ganze Zahlen n und mit der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (35)$$

Aus den Diffraktogrammen können bei nanokristallinen Proben Informationen über die Kristallitgröße gewonnen werden, da nur wenige Netzebenen pro Kristallit zum Reflex beitragen und es zur Verbreiterung der Reflexe kommt. Mittels der Debye-Scherrer-Formel wird aus der Halbwertsbreite $\beta_{\text{Kristallit}}$ (gemessen im Bogenmaß) eines bestimmten Reflexes beim Beugungswinkel θ die Kristallitgröße $D_{\text{Kristallit}}$ berechnet.

$$D_{\text{Kristallit}} = \frac{K\lambda}{\beta_{\text{Kristallit}} \cos \theta} \quad (36)$$

Der Formfaktor K hat einen Wert zwischen 0,87 und 1,39 und beträgt bei kugelförmigen Kristalliten 0,9.

Außer der Kristallitgröße können auch Spannungen im Kristall zu einer Reflexverbreiterung führen. Während β_{Spannung} die Reflexverbreiterung ist, die durch Spannungen verursacht wird, ist ε die Spannung im Kristallit und θ der Beugungswinkel des ausgewählten Reflexes.

$$\beta_{\text{Spannung}} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (37)$$

Die gerätebedingte Verbreiterung, wie Auflösung oder Spalt Collimator-Einstellung, kann durch die Messung einer Referenzprobe ermittelt und berücksichtigt werden. Nach der Korrektur der vom Gerät verursachten Verbreiterung bleiben die Verbreiterungen durch den Kristall und die Spannungen übrig.

$$\beta_{\text{korr}} = \beta_{\text{Kristallit}} + \beta_{\text{Spannung}} \quad (38)$$

Durch Auftragung von $\beta_{\text{korr}} \cos \theta$ gegen $\sin^2 \theta / (\beta_{\text{korr}} \cos \theta)$ können die Kristallitgröße $D_{\text{Kristallit}}$ aus dem y-Achsenabschnitt (Williamson-Hall-Plot) und die Spannung ε aus der Steigung der Funktion ermittelt werden.

$$\beta_{\text{korr}} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{\text{Kristallit}}} + 16\varepsilon \frac{\sin^2 \theta}{\beta_{\text{korr}} \cos \theta} \quad (39)$$

4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pulver wurden an einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop CM12 der Firma Philips (FEI) mit LaB6-Kathode und „KeenView-Kamera“ der Firma Olympus-SIS durchgeführt. Aus einer ethanolischen Dispersion wurden Proben auf den Probenhalter aufgetragen, mit einer Goldschicht bedampft und anschließend analysiert.

4.1.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung wurde ein Malvern Zetasizer Nano ZS (Software Version 6.01 2009, Malvern Instruments) verwendet. Die dynamische Lichtstreuung beruht auf der Streuung von monochromatischem Licht durch Partikel im Größenbereich von 0,6 nm – 6 µm, welche sich auf Grund Brownscher Bewegung zufällig in einem flüssigen Medium bekannter Viskosität bewegen. Das Instrument funktioniert nach dem Autokorrelationsprinzip. Ein roter Laserstrahl (He-Ne, $\lambda = 633 \text{ nm}$, $P = 4 \text{ mW}$) bestrahlt die Probe in einer temperierbaren Küvette. Gestreute Intensitäten werden in einem bestimmten Rückstreuwinkel von 173° mit einem Detektor zeitabhängig aufgezeichnet. Durch Non-Invasive Backscatter Detektion (NIBS) wird der Einfluss von Mehrfachstreuungen vermieden und es ist, zusammen mit einer einstellbaren Fokusslage möglich, auch stark absorbierende Proben über einen großen Konzentrationsbereich zu vermessen. Für die Messung wurden folgende Brechungsindices zugrunde gelegt: Al_2O_3 $n = 1,765$; Y_2O_3 $n = 1,930$; $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $n = 1,840$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $n = 1,840$.

Durch die Bewegung der Partikel kommt es zu Fluktuationen der detektierten Streulichtintensität. Die Geschwindigkeit der Fluktuationen ist abhängig von dem Diffusionskoeffizienten D . Dieser entspricht den Abmessungen des streuenden Partikels inklusive dessen Ligandenhülle und lässt sich nach der Stokes-Einstein-Gleichung in einen Durchmesser d umrechnen, wenn die Viskosität des Lösungsmittels η und die Temperatur T bekannt und konstant sind.

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad 40)$$

Bei Betrachtung der Lichtstreuung an den Partikeln müssen Theorien, wie die Rayleigh-Streuung für kleine Partikel ($d < \lambda/10$) und die Mie-Theorie für größere Partikel ($d \sim \lambda$) berücksichtigt werden. Bei der Rayleigh-Streuung ist die Intensität der Streuung eines Teilchens proportional zur sechsten Potenz seines Durchmessers, so dass 50 nm große Partikel 10^6 -fach stärker streuen, als etwa kleine mit einem Durchmesser von 5 nm. Das bedeutet, dass es schwierig ist, polydisperse Proben mit Teilchendurchmessern zwischen 10 und 1000 nm zu messen, da kleine Teilchen überstrahlt werden und deren Streuungen nicht mehr detektierbar sind. Bei Partikeln mit einer Größe im Bereich der Lichtwellenlänge entsteht eine komplexe Funktion von Maxima und Minima der Streuintensität, die von der Partikelgröße, der Wellenlänge und dem Messwinkel abhängig ist. Die Mie-Theorie erklärt das komplexe Verhalten und ist in der Gerätesoftware implementiert. Obwohl die Grundgrößenverteilung durch DLS eine Intensitätsverteilung erzeugt, kann diese unter Verwendung der Mie-Theorie in eine Volumenverteilung umgewandelt werden. Diese Volumenverteilung kann ferner in eine Zahlenverteilung umgewandelt werden. Allerdings sind die Zahlenverteilungen von begrenztem Nutzen, da kleine Fehler in der Datensammlung für die Korrelationsfunktion zu großen Fehlern bei der Verteilung nach Anzahl führen.

4.1.4 Analytische Scheibenzentrifugation

Die analytische Scheibenzentrifugation dient zur Teilchengrößenbestimmung in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln. Es können Dispersionen von Teilchen im Größenbereich von ca. 5 nm bis 50 μm untersucht werden. Im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung wird bei der analytischen Scheibenzentrifugation zur Bestimmung der Teilchengröße nicht die Brownsche Molekularbewegung verwendet, sondern die Sedimentationsgeschwindigkeit. Die Scheibenzentrifuge (CPS Instruments, Modell: DC 24000) betrachtet die Sedimentation der Teilchen nach Stokes. Die Zeit, die die Teilchen benötigen, um sich über eine bekannte Strecke hinweg in einem flüssigen Medium abzusetzen

wird bei Sedimentationsmethoden gemessen. Die unterschiedlich großen Teilchen sind auch bei geringen Größenunterschieden deutlich voneinander unterscheidbar, da die Sedimentationsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Partikelgröße wächst. Bei einfacher Erdbeschleunigung konkurriert die Sedimentation der Teilchen mit der Brownschen Bewegung, wodurch die Sedimentation sehr langsam erfolgt, bzw. bei hinreichend kleinen Teilchen gänzlich ausbleibt. Dies ist insbesondere bei Nanoteilchen der Fall, die oftmals kolloidal stabilisiert sind. In der Scheibenzentrifuge wird die Erdbeschleunigung durch die Zentrifugalkraft ersetzt, indem die zu analysierende Teilchendispersion in eine hohle, rotierende Scheibe gespritzt wird, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist [184]. Die Abb. 4-1 zeigt den schematischen Aufbau dieser Scheibe [185].

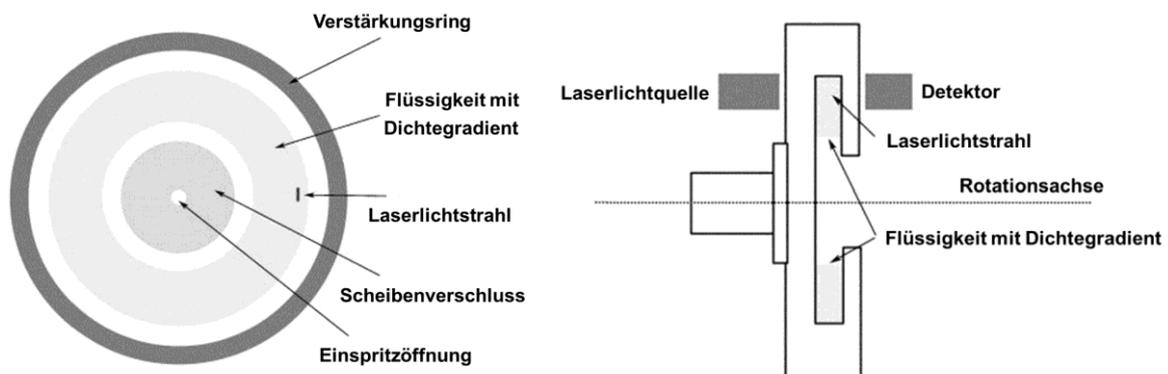


Abb. 4-1 Schematischer Aufbau einer Scheibenzentrifuge. Links: Frontalansicht (die rotierende Scheibe), rechts: Seitenansicht.

Für die Untersuchung einer Nanoteilchendispersion wird eine verdünnte Probe in die Mitte der rotierenden Scheibe eingespritzt. Die Nanoteilchen sedimentieren aufgrund der Zentrifugalkraft entsprechend ihrer Größe unterschiedlich stark. Eine Saccharoselösung wird in die Scheibe eingebracht, um einen Dichtegradienten einzustellen, der eine vollständige, gleichzeitige Sedimentation der Nanoteilchen verhindert und so eine Auftrennung der Probe ermöglicht, die über unterschiedlich große Nanoteilchen verfügt. Die Detektion der Nanoteilchen erfolgt mittels Trübungsmessung, d.h. es wird gemessen, wieviel Licht beim Durchgang durch Streuung verloren geht. Für die Bestimmung der Größe der Nanoteilchen wird ein bekannter Standard verwendet. Die Teilchengröße ergibt sich aus der Sedimentationszeit für den Standard und für das zu untersuchende Teilchensystem [186].

Den Teilchendurchmesser erhält man nach Gl. 41,

$$d = \sqrt{\frac{18\eta \cdot \ln \frac{r}{r_0}}{(\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t}} \quad 41)$$

wobei d der Partikeldurchmesser ist, η die Viskosität der Flüssigkeit, r_0 der Radius der Scheibe zu Beginn der Sedimentationsstrecke (Probeninjektion), r der Radius der Scheibe am Ende der Sedimentationsstrecke (Detektionspunkt), ρ_P die Dichte der Partikel, ρ_F die Dichte des Lösungsmittels, ω die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe und t die Sedimentationszeit der Partikel auf dem Weg von r_0 bis r .

In der Praxis werden diese Größen zu einer Konstanten K zusammengefasst, da bis auf die Sedimentationszeit t alle Parameter bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit und Temperatur der laufenden Scheibe konstant und bekannt sind, daher wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$d = K \cdot \sqrt{\frac{1}{t}} \quad 42)$$

4.1.5 Kohlenstoffbestimmung

Die Kohlenstoffbestimmung wurde mittels eines Eltra-Infrarotanalysators CS-800 durchgeführt. Es wurden 70-100 mg der Probe zusammen mit 1,5 g Wolfram und 0,5 g Eisen in einem Keramiktiegel eingewogen, dem Analysator zugeführt und im Ofen verglüht. Das Messprinzip beruht auf der Analyse der bei der Probenverbrennung entstehenden CO_2 -Gase mittels Infrarotabsorption.

4.2 Suspensionsherstellung und –charakterisierung

Für die Herstellung der Suspensionen wurden folgende Pulver verwendet:

- Al_2O_3 der Firma Sigma Aldrich,
- Y_2O_3 der Firma Alfa Aesar,
- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ hergestellt im Autoklav,
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ hergestellt im Autoklav.

Die Glycothermalsynthese im Autoklav von YAG und LuAG wurde bereits im Kapitel 4.1 beschrieben.

Die dem deionisierten Wasser zugegebene Partikelmenge variierte in einem Partikelkonzentrationsbereich von 10 Gew %. Die Suspensionen wurden im ersten Schritt mit einem Magnetrührer eingerührt und die groben Agglomerate durch Ultraschall (Bandelin, Sonorex RK 102 H) gebrochen. Jede frisch hergestellte Suspension wurde nur einmal verwendet.

4.2.1 Dispergierung

Die Dispergierung der Pulver wurde mit einer Planeten-Kugelmühle (Pulverisette 7 premium line, Fritsch) durchgeführt. In einem 80 ml Zirkonoxidmahlbecher (Fritsch) wurden ZrO_2 -Kugeln mit Durchmessern von 500 μm verwendet, die während der Dispergierung 30 % des Suspensionsvolumens einnahmen. Die Kugeln wurden nach dem Mahlen durch ein 300 μm -Sieb abfiltriert. Um eine Erwärmung der Suspensionen und eine damit verbundene Änderung der Viskosität zu verhindern, wurden Pausen von 30 Minuten zwischen den Zyklen eingelegt. Die Anzahl der Zyklen und die Dispergierdauer wurden mit 6 Zyklen zu jeweils 5 Min. festgelegt. Die Dispergiergeschwindigkeit wurde individuell für jedes Material optimiert. Nach der Dispergierung wurde jede hergestellte Suspension durch Spülen mit Stickstoff vor der Verwendung entgast, um die gebildeten Luftblasen zu entfernen.

Zur Suspensionsstabilisierung wurde eine 25 %-ige Lösung von Ammonium Polymethacrylat mit einem Molekulargewicht von 10000 bis 16000 namens Darvan C-N (R.T. Vanderbilt Co. Norwalk, CT, USA) als Dispergierhilfsmittel verwendet.

4.2.2 Bestimmung des Zeta-Potentials

Das Zeta-Potential der Dispersionen wurde mit einem Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) bei 25 °C gemessen. Die Dispersionen wurden in speziellen Küvetten (DTS 1070 – Disposable Zeta Cell, Malvern Instr.) vermessen. Die Messungen

erfolgten für pH-Werte zwischen 2 und 10. Aus wiederholten Messungen an Kalibrierungsproben wurde die Unsicherheit einer einzelnen pH-Wert-Messung auf ca. $\pm 0,1$ geschätzt. Um mit der verfügbaren Literatur den Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes zu vergleichen, wurden Suspensionen vorbereitet, die mit 0,1-molarer HCl (Merck) und 0,1-molarer NaOH (Sigma-Aldrich) titriert wurden.

Um den Effekt von verschiedenen Liganden auf den Verlauf des Zeta-Potentials zu bestimmen, wurden 0,1-molare Carbonsäuren (Sigma-Aldrich) oder Polyacrylsäure (Alfa Aesar) und 0,1-molare Carbonsäuresalze (Sigma-Aldrich) oder Polyacrylsäure(Salz) (Alfa Aesar) als Titrationsmedien verwendet und über einen Autotitrator zudosiert (MPT-2, Malvern Instruments). Der Zeta-Potentialverlauf als Funktion des pH-Wertes wurde aufgezeichnet, indem zuerst die freie Carbonsäure zu der Dispersion addiert wurde, um den pH-Wert in den sauren Bereich abzusenken und dann durch Titration mit der konjugierten Natriumsalzlösung den pH-Wert in den alkalischen Bereich zu erhöhen. Aus wiederholten Messungen an Kalibrierungsproben wurde die Unsicherheit einer einzelnen Zeta-Potential-Messung auf ca. ± 3 mV geschätzt.

Die Stabilität einer Suspension wird durch das Zeta-Potential charakterisiert und als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Dispergatoranteile bestimmt. Das Prinzip eines klassischen Mikro-Elektrophorese-Systems ist eine Kapillarzelle mit Elektroden an jedem Ende, an welche eine Spannung angelegt wird. Teilchen bewegen sich in die Richtung der anders geladenen Elektrode, ihre Geschwindigkeit wird gemessen und in der Einheit der Feldstärke als ihre Mobilität ausgedrückt. Der Zetasizer Nano ZS verwendet eine Kombination von Laser-Doppler-Anemometrie und Phasenanalyse Lichtstreuung (PALS) in einer patentierten Technik namens M3-PALS zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität der Partikel. Die Umsetzung der M3-PALS erfasst die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld indirekt über die Frequenzverschiebung der Partikel an gestreutem Laserlicht (Doppler-Effekt). Die Geschwindigkeit der Partikel kann direkt aus der Verschiebung berechnet werden, da die Größe der Frequenzverschiebung direkt proportional zur Partikelgeschwindigkeit ist. Die Partikelgeschwindigkeit in Richtung Anode oder Kathode zeigt eine identische Dopplerfrequenz, deshalb werden, um die

Vorzeichen zu bestimmen, zwei Laserstrahlen verwendet, deren Frequenz um 250 Hz zueinander versetzt ist, sodass im Schnittpunkt ein durchlaufendes Interferenzstreifenmuster entsteht. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Interferenzstreifenmusters addiert oder subtrahiert sich zu der Partikelgeschwindigkeit, abhängig von der Bewegungsrichtung der Partikel. Die Partikel sind positiv geladen, wenn die gemessene resultierende Frequenzverschiebung kleiner als 250 Hz ist. Die Partikel sind bei größeren Werten negativ geladen [187].

4.2.3 Viskosität

Die Messungen der Viskosität erfolgten unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters (Thermo Scientific HAAKE Viscotester 550) mit einem Doppelspalt-Sensorkopf (NV) für niedrige Viskosität bei Raumtemperatur (geregelt mit einem Temperatur-Kontroller). Suspensionen wurden direkt nach der Herstellung, ohne Wartezeiten, gemessen, um mögliche Probleme durch Sedimentation zu vermeiden. Ein voller Zyklus der Scherrate von 0 bis 1000 s^{-1} , um die Fließkurve aufzuzeichnen, beanspruchte 240 s.

4.2.4 Sedimentation

Um das Sedimentationsverhalten der wässrigen Suspensionen zu untersuchen, wurden jeweils 10 ml Suspension in Gläser gefüllt. Anschließend wurden diese mit Deckeln verschlossen, um Verdunstung und damit ein Messverfälschen auszuschließen. Zudem wurden die Gläser erschütterungsfrei gelagert. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel wurde durch Ablesen der Absinkfront, anhand einer von außen an die Gläser angelegten Millimeterskala bestimmt und protokolliert. Die Böden der Glasgefäße hatten eine Dickenabweichung von 0,05 mm. Die Absinkfront markiert den Übergang zwischen der reinen Flüssigkeit und der restlichen Aufschlammung.

4.3 Elektrophoretische Abscheidung

Für den Einsatz der elektrophoretischen Abscheidung wurden quadratische Abscheidézellen aus Glas mit zwei vertikal oder horizontal angeordneten Elektroden von 35,0 x 35,0 x 1,0 mm Dimension verwendet. Das Volumen der Suspension in der elektrophoretischen Zelle betrug 50 ml. Der Abstand zwischen der Kathode und der Anode wurde auf 40,0 mm festgelegt.

Ein Leistungsverstärker (Kepco, BOP 200-1M), gesteuert mit computergestütztem Wellenformgenerator (Tabor WW5061, ArbConnection Software Version 1.7) wurde für die EPD-Experimente verwendet. Das elektrische Signal auf den Elektroden wurde mit einem portablen Oszilloskop (Agilent Technologies DSO5012A) und einem digitalen Multimeter (Mastech MS8229) gemessen. In Abb. 4-2 wird die Apparatur für elektrophoretische Abscheidung dargestellt.

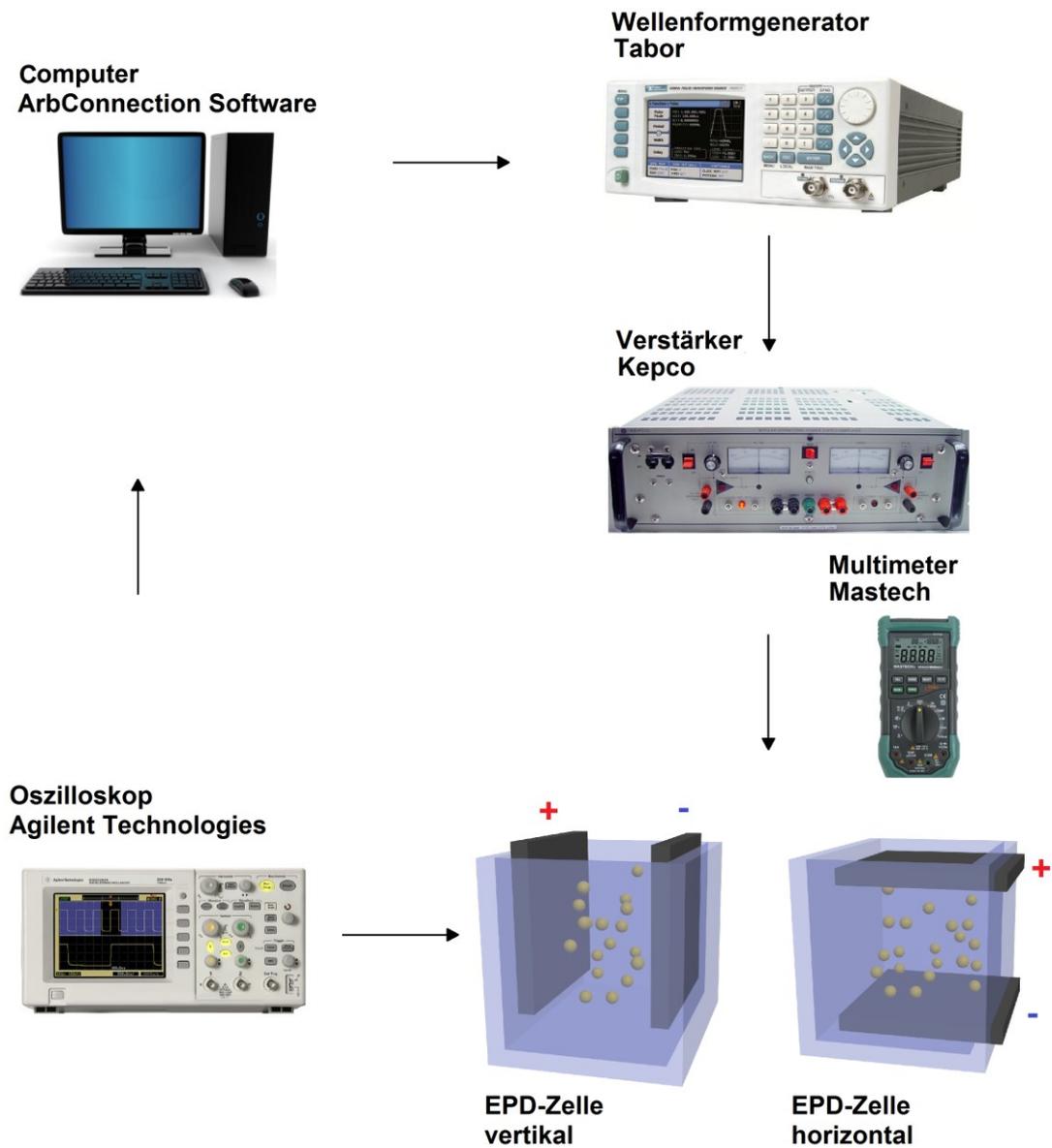


Abb. 4-2 Aufbau der EPD-Apparatur.

Die elektrischen Parameter, wie Amplitude (V) und Offset, wurden für jedes abzuscheidende Material separat optimiert. Die angelegten Spannungen zwischen den beiden Elektroden variierten von 0,2 bis 151 V. Die Abscheidezeiten wurden in Abhängigkeit von Material und Stabilisatoren von 3 bis 15 min variiert.

4.3.1 Anlegen von Gleichspannung

Für die Versuche mit Gleichspannung wurde das Output Panel (ArbConnection Software Version 1.7) verwendet. Die Bestimmung der für Blasenbildung kritischen Abscheideparameter wurde individuell für jedes Material durchgeführt.

4.3.2 Anlegen gepulster Gleichspannung

Mit Hilfe eines Computerprogramms mit dem Namen Pulse Composer (ArbConnection Software Version 1.7) wurden Pulse realisiert. Pulse wurden auf dem Bildschirm in einem speziellen Dialogfeld erstellt, durch Eingabe von Breite und Höhe auf die linearen Segmente mit der genauen Amplitude und Zeitdauer. Der Pulse Composer kann Pulssektionen multiplizieren, um Pulsduplizierung auf langen Zeitintervallen zu ermöglichen. Auf diese Weise wurden Pulse mit dem Verhältnis von t_{ein} zu t_{aus} gleich 1 und der Frequenz von 5 Hz, 10 Hz, 50 Hz und 100 Hz realisiert.

4.3.3 Anlegen ansteigender, gepulster Gleichspannung

Die Abscheidungen mit ansteigender, gepulster Gleichspannung unterschieden sich nur unwesentlich von solchen mit gepulster Spannung. Der Unterschied bestand lediglich in der Erhöhung jeder der vorhergehenden Pulse durch einen konstanten Faktor in Höhe und Breite. Die Pausen (t_{aus}) zwischen den Pulsen blieben konstant.

4.3.4 Abscheideformen

Um vorgeformte Abscheidungen zu erhalten, wurden Abscheideformen aus Plexiglas® an der Arbeitselektrode befestigt. Eine Skizze ist in Abb. 4-3 dargestellt.

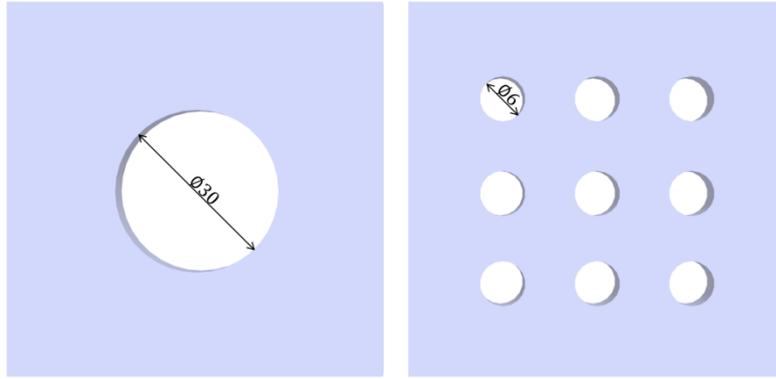


Abb. 4-3 Skizze der EPD-Abscheideformen aus 4 mm Plexiglas® für Scheiben (links) und Zylinder (rechts).

4.3.5 Elektroden

Grundsätzlich wurde eine plattenförmige Elektrodenart aus Edelstahl (316 L) verwendet. Die Elektroden wurden mittels Ultraschall im destillierten Wasser gereinigt und mit Druckluft getrocknet. Es wurde darauf geachtet, die Elektrodenoberfläche glatt und intakt zu halten. Die Elektroden wurden vor und nach der elektrophoretischen Abscheidung gewogen, um die abgeschiedene Masse zu bestimmen. Die Elektrodendicke wurde vor der elektrophoretischen Abscheidung mittels Messschraube oder Messschieber gemessen, wobei immer aus jeweils drei Messwerten der Mittelwert gebildet wurde. Nach der Abscheidung wurden die Elektroden mit dem abgeschiedenen Grünkörper gemessen, um die abgeschiedene Schichtdicke zu bestimmen.

4.3.6 Bestimmung der Abscheiderate

Die Bestimmung der abgeschiedenen Masse und damit auch der mittleren Abscheiderate aller abgeschiedenen Schichten erfolgte durch Wiegen unter Verwendung einer Präzisionsanalysewaage (Explorer Pro EP 413). Die auf den Elektroden abgeschiedenen Schichten wurden aufgrund der geringen Dicken zusammen mit den Elektroden gewogen. Das Gewicht der Proben wurde in bestimmten Zeitabständen protokolliert. Das Wiegen erfolgte direkt nach der Abscheidung, sowie nach dem Trocknen, um die Differenz zwischen den nassen

und trockenen Proben zu überprüfen. Die Proben, die in den Abscheideformen abgeschieden wurden, wurden mit Form und mit Elektroden gewogen. Die Elektroden und Formen wurden zudem separat gewogen.

4.4 Charakterisierung der abgeschiedenen Grünkörper

In den folgenden Abschnitten werden die Methoden zur Charakterisierung der abgeschiedenen Grünkörper beschrieben.

4.4.1 Trocknung

Die abgeschiedenen Grünkörper wurden mit der Abscheidungselektrode aus der EPD-Zelle entfernt und getrocknet. Bei den schichtförmigen Grünkörpern erfolgte die Trocknung direkt auf der Elektrode, die zylindrischen Grünkörper wurden in der Plexiglas®-Matrix getrocknet. Der Trocknungsprozess wurde vorsichtig für mehrere Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt, um Risse zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde ein Exsikkator mit einer kleinen Menge Wassers benutzt, um den Trocknungsprozess zu verlangsamen.

4.4.2 Dichtebestimmung

Die Gründichte der hergestellten Proben wurde mit Hilfe eines Pyknometers im destillierten Wasser bei 21 °C mit einer Genauigkeit von ± 1 % bestimmt. Dazu wird ein getrocknetes Bruchstück (von schicht- oder scheibenförmigen Grünkörper aus Aluminiumoxid) eines Körpers oder ein ganzer Zylinder (im Fall von Yttriumoxid und YAG) mit einer Analysewaage gewogen. Die Messung wird in der Regel für 3 separate Bruchstücke des selben Formkörpers, sowie für 3 Formkörper der selben Suspension (gesamt also 9 Bruchstücke) durchgeführt. Die Dichte ρ des Materials wurde durch den Auftrieb nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt. Wenn das Gewicht der getrockneten Probe (m_{trocken}) sowohl nach dem Eintauchen in Wasser an Luft ($m_{\text{nass, Luft}}$), als auch unter Wasser

($m_{\text{nass, Wasser}}$) bestimmt wird, wird sich aus dem Verhältnis der Gewichte zueinander und der temperaturabhängigen Dichte des Wassers $\rho_{\text{Wasser}}(T)$ die Dichte der Probe ρ_{Probe} ergeben:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass,Luft}} - m_{\text{nass,Wasser}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}}(T) \quad 43)$$

Die relative Dichte ρ_{rel} ergibt sich aus dem Quotienten der Dichte und der theoretische Dichte ρ_{th} (TD) des Pulvers (Angabe in Prozent der theoretischen Dichte).

$$\rho_{\text{rel}}[\%] = \frac{\rho_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{th}}} \quad 44)$$

Auf diese Weise kann man die relative Dichte der Proben mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmen.

4.4.3 BET-Messung

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Ausgangspulver sowie die Porosität der Grünkörper wurden durch Stickstoffadsorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [188] mit dem Bel Max-Gerät von Bel Japan untersucht. Das Messprinzip des Gerätes beruht auf der Adsorptionsisotherme einer Polyschichtadsorption von flüssigem Stickstoff an der Kornoberfläche. Dabei wurden die Proben vor der Messung bei 300 °C für 3 h unter Vakuum vorbehandelt, um an der Oberfläche haftende Moleküle zu entfernen. Weiterhin erfolgte eine Abkühlung mit flüssigem Stickstoff auf 77 K , wobei das von der porösen Probe adsorbierte und desorbierte Gasvolumen als Funktion des relativen Gasdrucks p/p_0 gemessen wurde. Die Menge des adsorbierten Gases n_a ergibt sich aus der Differenz der zugegebenen Stickstoffmenge und dem Totvolumen, das mit Helium bestimmt wurde. Zur Auswertung wird $(p/p_0)/n_a[1-p/p_0]$ gegen den jeweiligen Relativdruck p/p_0 aufgetragen. Im Bereich der Relativdrücke zwischen 0,05 und 0,3 sollte eine Gerade gemäß $y=a+bx$ entstehen. Daraus lassen sich die Monoschichtkapazität n_m und der BET-Kennwert C berechnen.

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad 45)$$

$$C = \frac{b}{a} + 1 \quad 46)$$

Die spezifische Oberfläche a_s der Probe lässt sich aus dem Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls $a_m=0,162 \text{ nm}^2$ und der Avogadro-Konstante N_a berechnen.

$$a_s = n_m a_m N_a \quad 47)$$

Aus der Kenntnis der spezifischen Oberfläche lässt sich für Pulverproben die Partikelgröße d berechnen, wobei allerdings angenommen wird, dass es sich um sphärische Partikel handelt. Dabei ist ρ_{theo} die theoretische Dichte der Partikel.

$$a_s = \frac{6}{d \rho_{\text{theo}}} \quad 48)$$

Die Methode der Stickstoffadsorption darf allerdings nur für die Bestimmung von Mesoporen angewendet werden. Mesoporen sind Poren mit einem Durchmesser zwischen 1 und 25 nm.

4.4.4 Strukturanalyse mittels mikroskopischer Techniken

Der wesentliche Vorteil dieser Methoden ist die Bildgebung, da man direkte Aussagen über die Morphologie der Teilchen treffen kann. Bei einer ausreichend großen Anzahl an beobachteten Teilchen ist auch eine zuverlässige Aussage über die Größe und Größenverteilung möglich.

Lichtmikroskopie

Die Proben wurden anhand ihres makroskopischen Erscheinungsbildes bewertet. Zur Überprüfung auf mögliche Risse wurden die Proben in einem Lichtmikroskop (OLYMPUS BX50 mit 500-facher Vergrößerung) untersucht. Offensichtlich rissige Proben wurden so von vornherein von der weiteren Charakterisierung ausgeschlossen.

Rasterelektronenmikroskopie

Die zu untersuchende Probe wurde auf Tesafilm® aufgetragen und getrocknet. Die getrocknete Probe wurde dann auf einen stempelartigen Probenträger aufgebracht (ohne Tesafilm®). Die Probe wurde dann mit einer Goldschicht überzogen. Die so vorbereitete Probe konnte dann rasterelektronenmikroskopisch (Zeiss LEO 982 „Gemini“) mit Feldemissionskathode (FE-REM) und EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) untersucht werden. REM-Aufnahmen

wurden nach elektrophoretischer Abscheidung und Sintern angefertigt. Die Auswertung der entstandenen Bilder erfolgte qualitativ durch Vergleich der Aufnahmen verschiedener Proben. Mittels der EDX-Analyse konnten die Elemente der einzelnen Proben quantifiziert und mit der Ausgangszusammensetzung verglichen werden.

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Abtastung der Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl. Die Elektronen werden mittels einer Feldemissionskathode erzeugt, in einem elektrischen Feld beschleunigt und anhand von Magnetspulen auf einen Punkt der zu untersuchenden Schicht fokussiert. Der Elektronenstrahl wird zum nächsten Punkt bewegt und die Messung wiederholt. Die Analyse der Oberfläche erfolgt zeilenweise [189].

4.4.5 Optische Spektroskopie

Optische Transmissionsmessungen wurden mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrometers HR 4000 (Ocean Optics) mit Avalight-DHS Lampe (Deuterium-Halogen-Quelle, Avantes) gewonnen. Die Transmission wurde für Grünkörper sowie für Sinterproben gemessen.

4.5 Sinterung

Nach vollständiger Trocknung wurden die Proben zunächst bei 400 °C 2 h in einem Rohröfen (Gero GmbH RES-C 230/3, Neuhausen) aufgeheizt, um alle organischen Additive zu entfernen. Anschließend wurden die Proben unter Luftatmosphäre in einem Hochtemperatur-Kammerofen (Nabertherm LHT 04/18, Lilienthal) gesintert. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt 1800 °C. Es wurden verschiedene Temperaturen zwischen 1000 bis 1700 °C eingestellt, die im Ergebnisteil näher erläutert werden. Die Auswahl des Sinterverfahrens beruht auf 1200 °C für Aluminiumoxid [153, 190-192] und 1700 °C für Yttriumoxid [158, 193], Yttrium-Aluminium-Granat [194-196] und Lutetium-Aluminium-Granat [197-200]. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde auf 5 °C/min eingestellt. Die Proben wurden 4

Stunden gesintert. Nach dieser Haltezeit wurde der Ofen ausgeschaltet. Von den gesinterten Proben wurde jeweils die Dichte aufgenommen und daraus die Sinterkurve erstellt. Zur Charakterisierung der Sinterkörper wurde auf die bereits beschriebenen Verfahren der Archimedes-Messung und REM-Analyse zurückgegriffen.

4.5.1 Piston-Zylinder-Pressen

Für Experimente mit axialem Druck wurde eine Piston-Zylinder-Pressen (Boyd und England Typ, $P_{\max} = 4 \text{ GPa}$, $T_{\max} = 1800 \text{ °C}$) verwendet. Zwischen zwei Stempel aus Hartmetall (Wolframcarbid), die über ein hydraulisches System (Öl) gegeneinander gedrückt werden, befindet sich die Probe. Die Probe wurde in einer Platinkapsel eingeschlossen. Die Druckzelle besteht aus einem 1/2 Zoll Talk-Pyrex-Rohr und einem Graphitheizer mit 6 mm Durchmesser. Die Hohlräume wurden mit crushierbarer Aluminiumoxid-Keramik gefüllt. Die Temperatur wurde durch Thermolemente kontrolliert. Proben, die für eine Piston-Zylinder-Pressen geeignet sind, besitzen eine Höhe von maximal 4,0 mm und einen Durchmesser von maximal 6,0 mm [201, 202]. Die Heißpressen-Experimente wurden für 9 h bei einem Druck von 12 kbar und einer Temperatur von 450 °C für pDC-EPD- Al_2O_3 und 900 °C für spDC-EPD-YAG durchgeführt.

5 Experimentelle Ergebnisse

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Herstellung und der Analyse von dichten Grünkörpern.

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse für die wässrigen Suspensionen dargestellt. Zuerst erfolgte die Materialcharakterisierung hinsichtlich Röntgenpulverdiffraktometrie, Partikelmorphologie, Partikelgrößenanalyse und Kohlenstoffbestimmung, sowohl für die kommerziell erhältlichen, als auch synthetisierten Pulver. Anschließend wurden mit diesen Pulvern Suspensionen hergestellt und charakterisiert. Diese wurden hauptsächlich bezüglich ihrer Dispergierungsmethoden optimiert und zur elektrophoretischen Abscheidung verwendet. Die Elektroden wurden vertikal oder horizontal angeordnet und zur Verwendung kamen die in Kap. 4.3 vorgestellten Matrizen. Die Abscheidung erfolgte durch den Einsatz von Gleichspannung, gepulster Gleichspannung oder ansteigender, gepulster Gleichspannung. Anschließend wurde ein Formgebungsverfahren entwickelt, mit dem erfolgreich strukturierte, dreidimensionale Keramiken hergestellt wurden.

5.1 Pulvercharakterisierung

Zur Herstellung der dichten Grünkörper wurden insgesamt vier verschiedene Pulver verwendet. Um die Pulver optimal einsetzen zu können und somit die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen, ist eine genaue Kenntnis der Pulvereigenschaften unerlässlich. Die diesbezüglichen Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

5.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Granatpulver wurden durch XRD auf Phasenreinheit und Zusammensetzung überprüft. Die mittels Autoklavensynthese hergestellten YAG und LuAG weisen im Röntgenpulverdiffraktogramm keinerlei Anzeichen von Nebenphasen auf. Abb. 5-1 zeigt die Muster der hergestellten Granatpulver, im Vergleich zu Datenbankeinträgen für Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) [203] und Lutetium-Aluminium-Granat (LuAG) [204] (aus der www-Version der MINCRYST Datenbank der Russischen Akademie der Wissenschaften [205]).

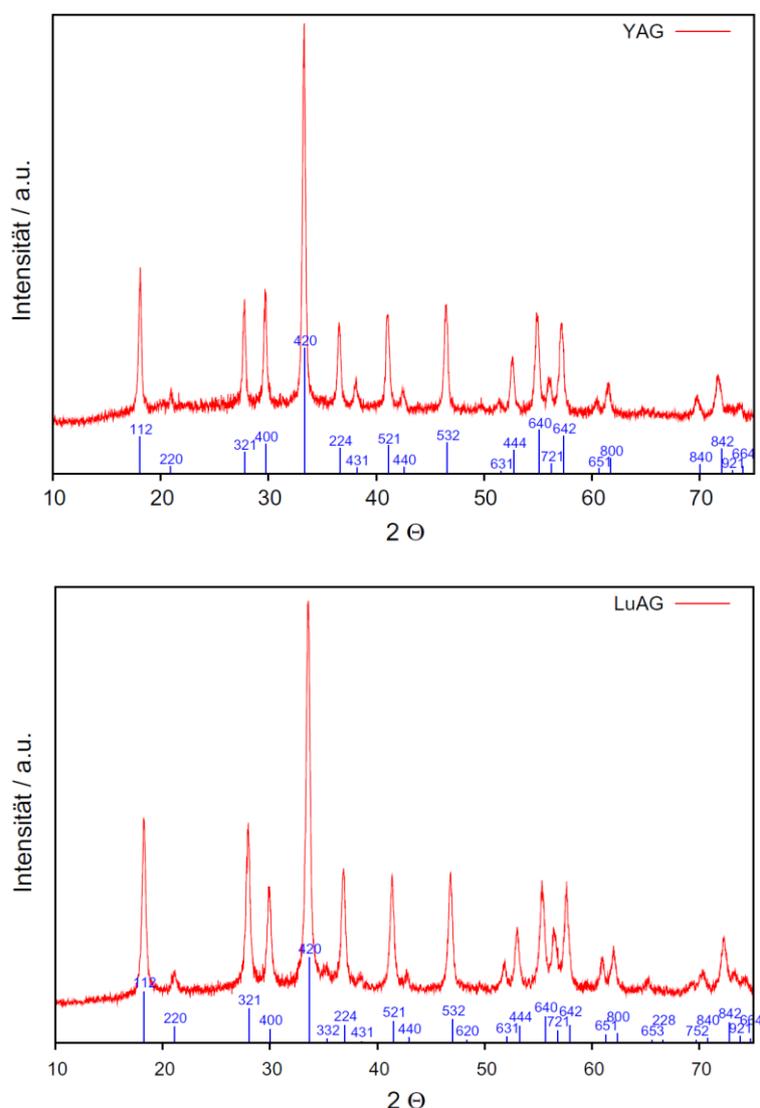


Abb. 5-1 Röntgenpulverdiffraktogramm von im Autoklaven hergestellten YAG (oben) und LuAG (unten) im Vergleich zur Datenbank.

Obwohl Y^{3+} und Lu^{3+} deutlich unterschiedliche Ionenradien besitzen (sogenannte Lanthanidenkontraktion), sind die Gitterkonstanten von YAG (1,192 nm) und LuAG (1,201 nm) sehr ähnlich [206]. Die Peak-Positionen in den XRD-Mustern können daher kaum unterschieden werden. Allerdings erscheinen beide Materialien phasenrein, wie aus XRD Peak-Positionen und -Intensitäten hervor geht. Mit der Debye-Scherrer-Formel aus Gl. 36 lässt sich eine Kristallitgröße von ca. 6 nm für YAG und ca. 5 nm für LuAG berechnen.

5.1.2 Partikelmorphologie

Zur Überprüfung der Partikelgrößenverteilung wurden alle Pulver im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Abb. 5-2 zeigt die Aufnahmen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pulver.

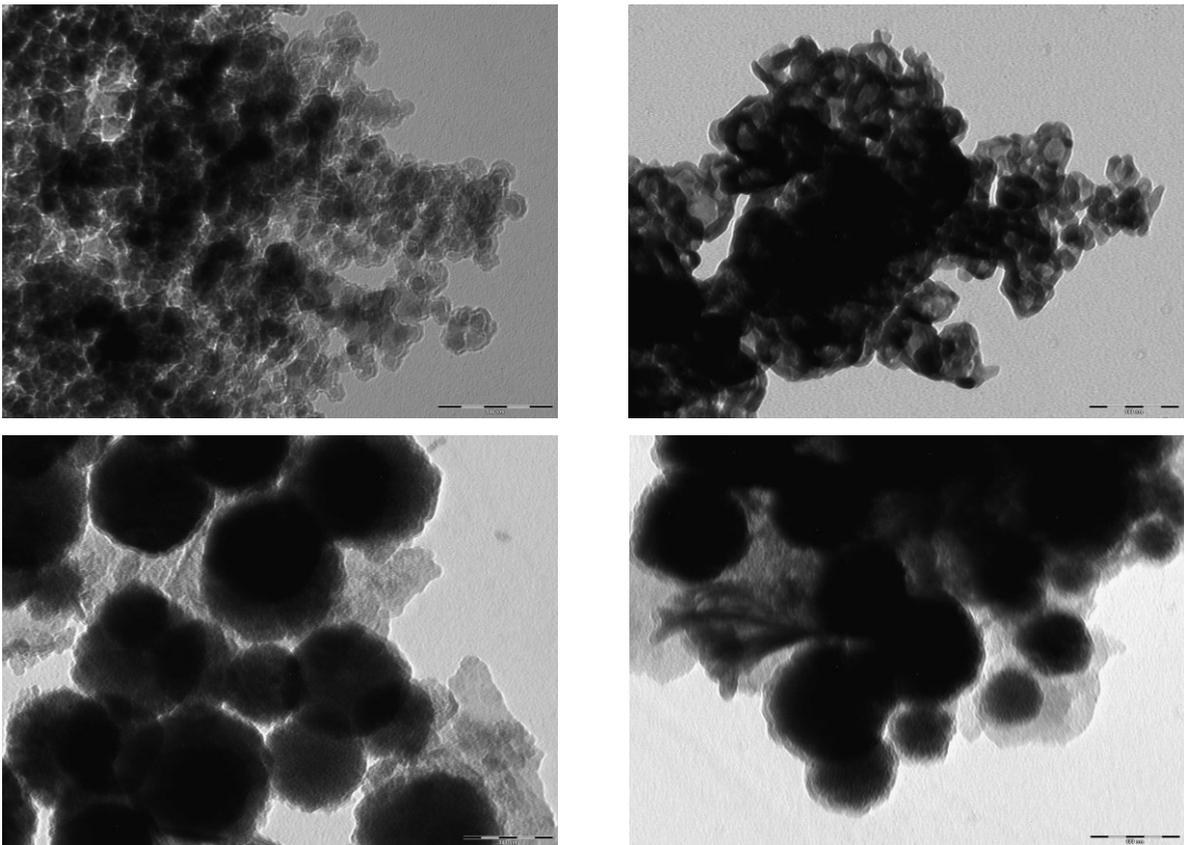


Abb. 5-2 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der verwendeten nanoskaligen Pulver. Oben links: Al_2O_3 , oben rechts: Y_2O_3 , unten links: YAG, unten rechts: LuAG.

Zur Beurteilung der erzielten Ergebnisse sind Kenntnisse der Partikelform unerlässlich. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen kann die Partikelform der verwendeten Pulver auf einfache Art und Weise bestimmt werden. In Abb. 5-3 sind Übersichtsaufnahmen der beiden nanoskaligen Pulver Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Yttriumoxid (Y_2O_3) dargestellt. Beide Pulver besitzen eine sphärische Partikelform und eignen sich somit hervorragend zur Herstellung von dichten Grünkörpern. Die mittlere Partikelgröße, entsprechend dem in der Rasterelektronenmikroskopie abgebildeten kristallinen Kern ohne Ligandenhülle, beträgt annähernd 50 nm für Aluminiumoxid und 70 nm für Yttriumoxid. Die Partikelgröße wurde aus einer typischen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Nanopartikel, bei geeigneter Vergrößerung, durch manuelles Ausmessen der sichtbaren Partikel ermittelt.

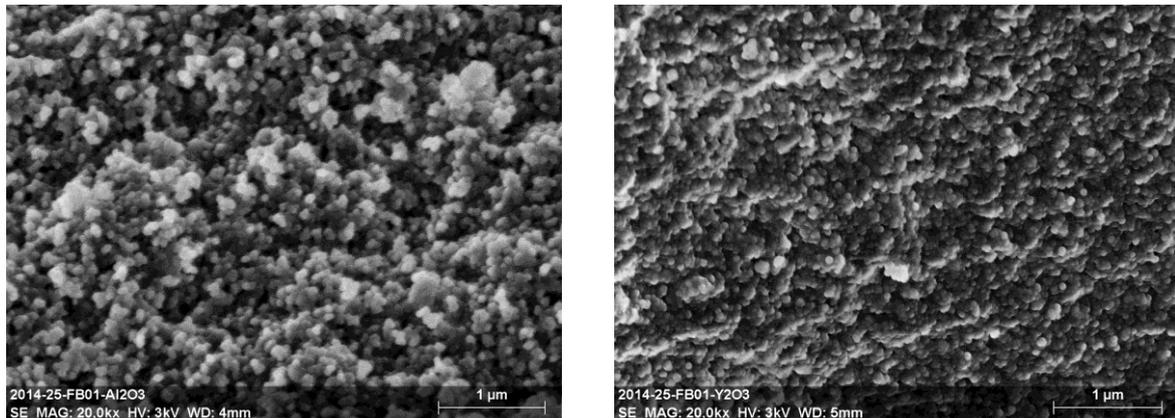


Abb. 5-3 Rasterelektromikroskopische Aufnahme der verwendeten nanoskaligen Pulver. Links: Al_2O_3 , rechts: Y_2O_3 .

In Abb. 5-4 sind die Aufnahmen von YAG und LuAG mit geringerer Vergrößerung dargestellt, so dass ein besserer Eindruck über die Verteilung der Partikelgröße und –form gewonnen werden kann. Die Partikel sind stark agglomeriert und müssen durch Mahlen auf die primäre Teilchengröße gebracht werden. Nach dem Mahlen zeigten die erhaltenen Dispersionen bemerkenswerte Stabilität gegenüber Agglomeration. Die mittlere Partikelgröße, erhalten durch manuelles Ausmessen der sichtbaren Partikel, beträgt in etwa 110 nm für YAG und 100 nm für LuAG.

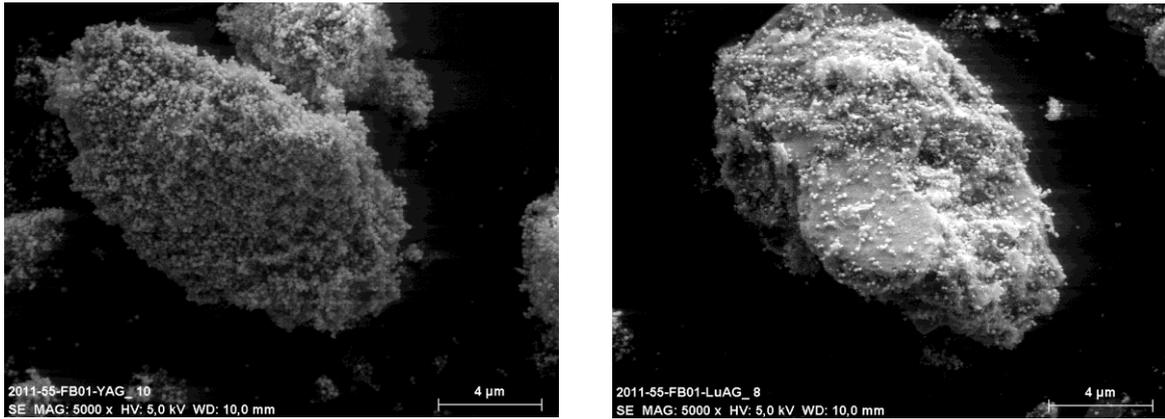


Abb. 5-4 Rasterelektromikroskopische Aufnahme der im Autoklav hergestellten Pulver. Links: YAG, rechts: LuAG.

Bei der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Partikel wurden auch EDX-Spektren für YAG und LuAG angefertigt (Abb. 5-5).

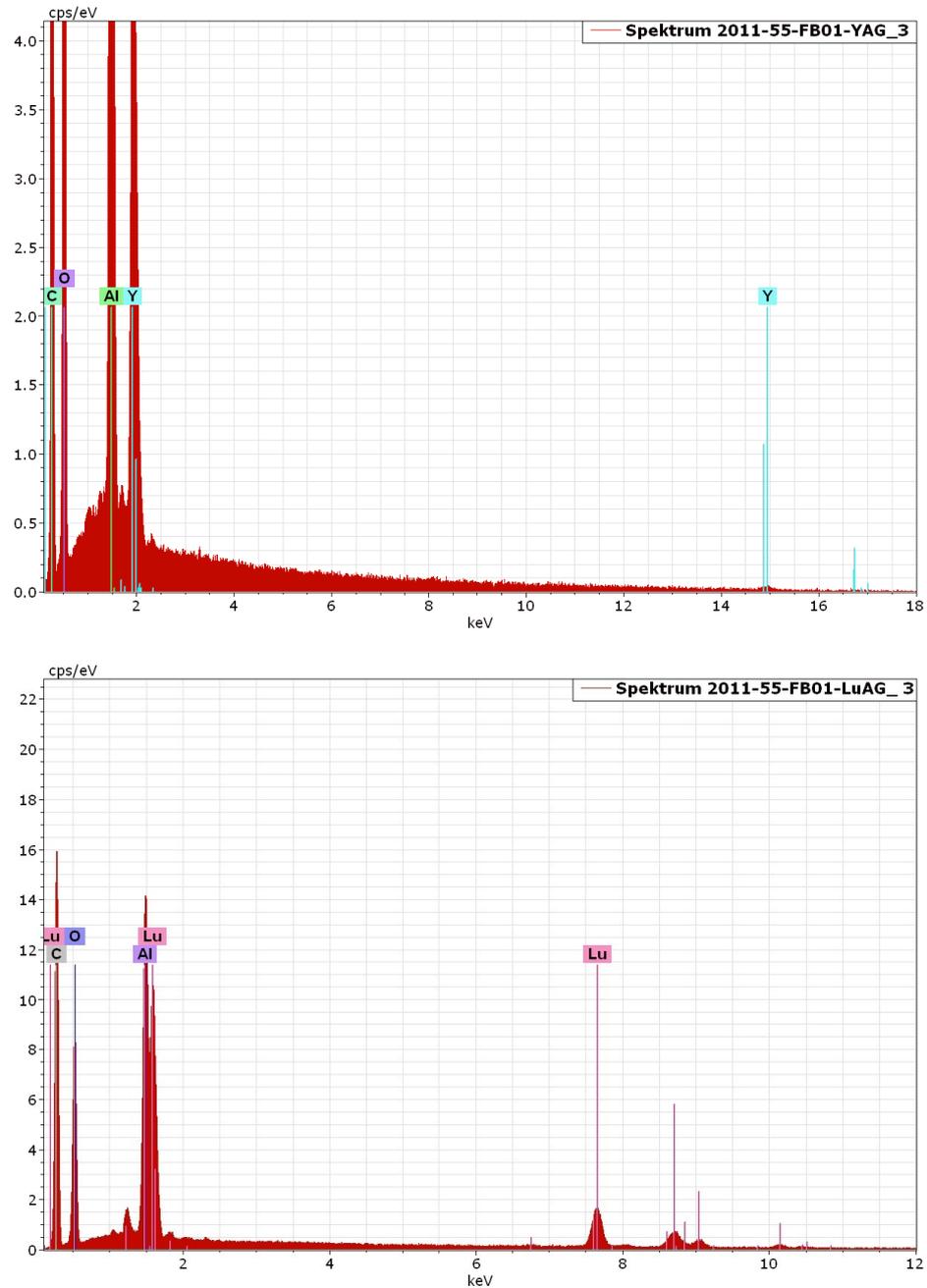


Abb. 5-5 EDX-Spektren der im Autoklav hergestellten Nanopartikel. Oben: YAG, unten: LuAG.

Gut zu erkennen sind die Signale für Aluminium, Yttrium und Lutetium. Ebenfalls sichtbar ist ein kleines Signal für Kohlenstoff nahe 0,1 keV, das von der 1,4-Butandiolhülle der Nanopartikel herrührt. Außer diesen erwarteten Signalen sind keine weiteren Signale von Verunreinigungen der Nanopartikel durch andere Elemente zu erkennen.

5.1.3 Partikelgrößenanalyse

Zunächst wurde die Charakterisierung mit dynamischer Lichtstreuung durchgeführt. Die Partikel wurden als verdünnte, wässrige Dispersion in einer Einmalküvette aus Polystyrol gemessen. Die Dispergierung der Ausgangspulver auf Primärteilchen ist sehr wichtig, um homogene Grünkörper mit hoher Gründichte durch EPD zu erhalten.

Größenanalyse mittels dynamischer Lichtstreuung

In Abb. 5-6 ist die gemessene Partikelgrößenverteilung der verwendeten Pulver dargestellt und zeigt die Auftragung nach der Streulichtintensität. Der ermittelte Z-Average (d_{50} -Wert) beträgt bei dieser Messung 15 nm für Aluminiumoxid, 92 nm für Yttriumoxid, 111 nm für YAG und 101 nm für LuAG. Das Maximum der Größenverteilungskurve liegt bei 28 nm für Aluminiumoxid, 164 nm für Yttriumoxid, 190 nm für YAG und 141 nm für LuAG. Die DLS ergibt den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel.

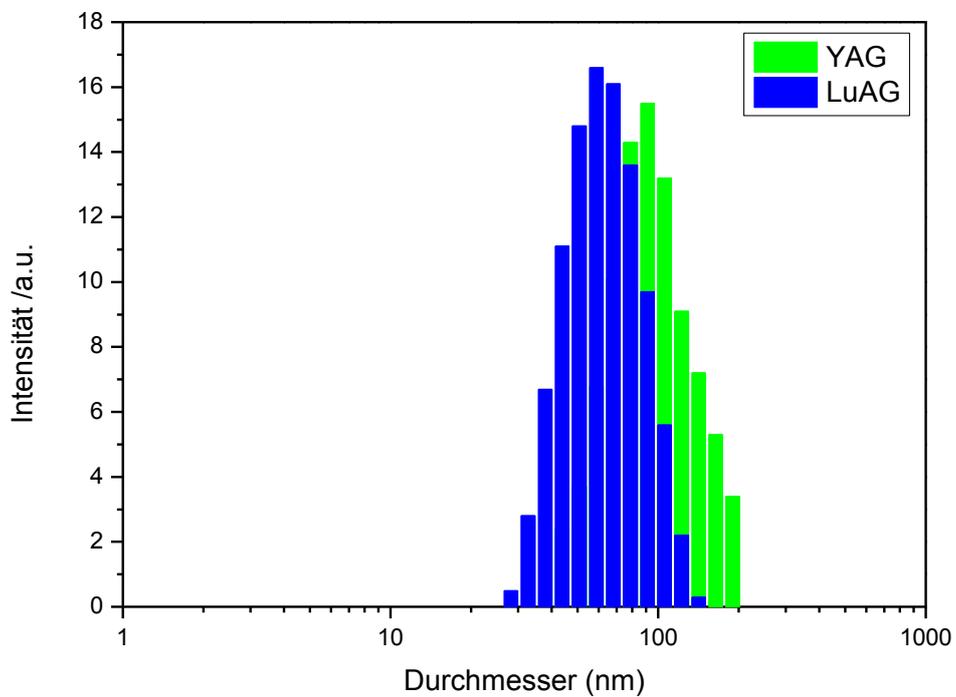
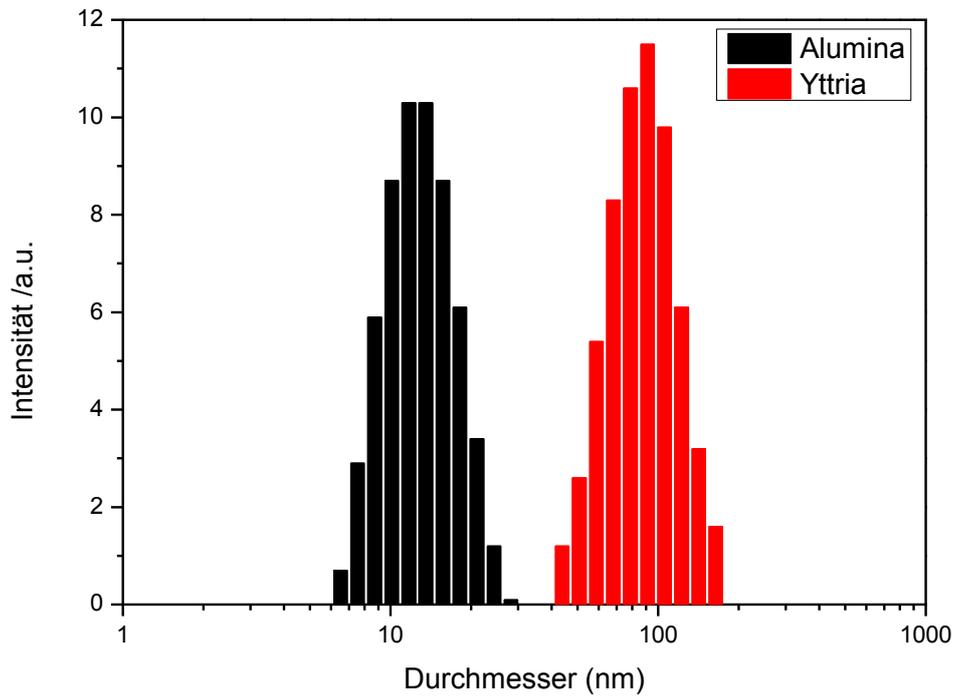


Abb. 5-6 Mittels Dynamischer Lichtstreuung bestimmte Größenverteilung der verwendeten Pulver, Auftragung nach der Streulichtintensität. Oben: Aluminiumoxid und Yttriumoxid, unten: YAG und LuAG.

Mittels analytischer Scheibenzentrifugation

Das Ergebnis der Partikelgrößenanalyse mit der analytischen Scheibenzentrifugation ist in Abb. 5-7 dargestellt. Als Standard für die Kalibrierung des Gerätes wurde eine Dispersion von PVC-Partikeln in Wasser mit einer Größe von 377 nm verwendet. Man erkennt eine Größenverteilung mit einem Maximum bei 84 nm für YAG und 80 nm für LuAG.

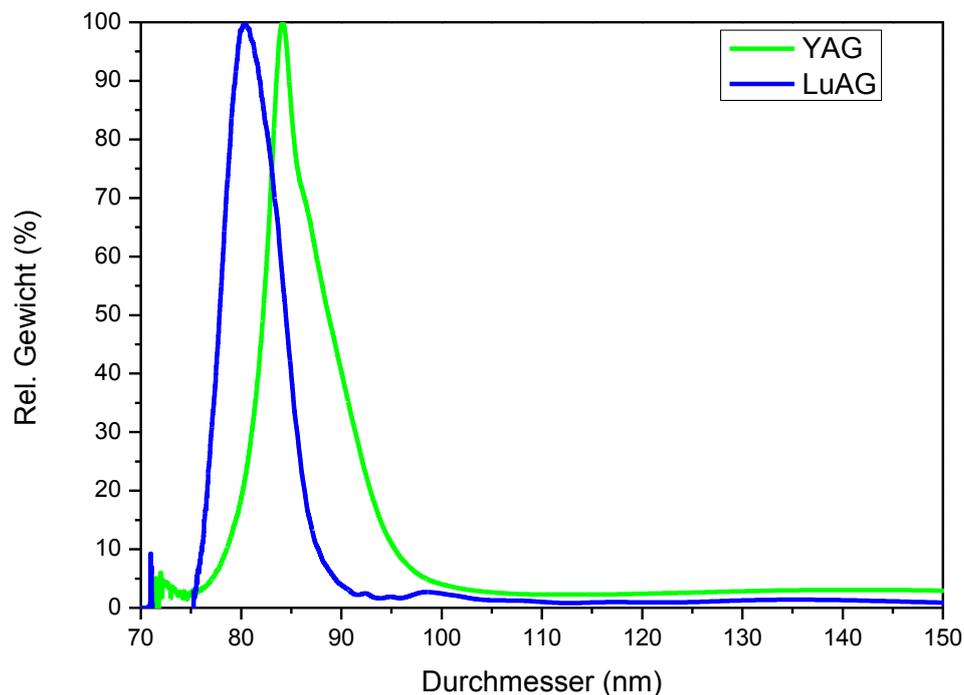


Abb. 5-7 Mittels analytischer Scheibenzentrifugation bestimmte Größenverteilung der im Autoklav hergestellten YAG- und LuAG-Nanopartikel.

Mittels BET-Messung

Die BET-Messung der Pulver führte zu spezifischen Oberflächen um $89 \text{ m}^2/\text{g}$ für YAG und $111 \text{ m}^2/\text{g}$ für LuAG. Unter Annahme von sphärischen Partikeln und der Dichte $4,56 \text{ g}/\text{cm}^3$ von YAG und $6,71 \text{ g}/\text{cm}^3$ von LuAG kann aus dem Verhältnis von gemessener Oberfläche pro Gramm und dem Volumen aus der Dichte ein Partikeldurchmesser von ca. 14 nm für YAG und ca. 12 nm für LuAG aus Gl. 46 errechnet werden.

Zusammenfassung

In Tab. 5-1 sind alle ermittelten Größen der verwendeten Nanopulver zusammengefasst.

Messmethode	Partikelgröße [nm]			
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	YAG	LuAG
Röntgenbeugung	n.g.	n.g.	6	5
Transmissionselektronenmikroskopie	30	50	100	90
Rasterelektronenmikroskopie	50	70	110	100
Dynamische Lichtstreuung (Z-Average)	15	92	111	101
Analytische Scheibenzentrifugation	n.g.	n.g.	84	80
BET-Messung	n.g.	n.g.	14	12

Tab. 5-1 Zusammenfassung aller ermittelten Größen der verwendeten Materialien. (n.g.=nicht gemessen).

Es sind zum Teil gute Übereinstimmungen der bestimmten Teilchengrößen zu sehen. Die angegebenen Werte müssen jedoch zunächst danach unterschieden werden, ob sie den hydrodynamischen Durchmesser oder den Durchmesser des kristallinen Kerns der Nanoteilchen widerspiegeln. Aber auch innerhalb einer dieser beiden Ergebnisgruppen unterscheiden sich die Messwerte zum Teil deutlich. Eine ausführlichere Betrachtung der Ursachen, sowie der Vor- und Nachteile der einzelnen Messmethoden wird in Kapitel 6.1 wiedergegeben.

Die aus den Röntgenbeugungsdaten berechneten Durchmesser sind mit den Ergebnissen der anderen Methoden nicht direkt vergleichbar. Es handelt sich dabei um die Größe der streuenden Kristalldomänen innerhalb der einzelnen Nanoteilchen.

Im Gegensatz zu kolloidchemischen Messmethoden erhält man aus der elektronenmikroskopischen Charakterisierung stets den Durchmesser des mineralischen Kerns der Teilchen, da die Proben getrocknet und im Hochvakuum untersucht wurden. Mit der Rasterelektronenmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie wurden übereinstimmend durchschnittliche Durchmesser der Nanopartikel von etwa 50 nm für Aluminiumoxid, 70 nm für Yttriumoxid, 110 nm für YAG und 100 nm für LuAG festgestellt.

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) ergibt den hydrodynamischen Durchmesser. Die Auftragung nach der Streulichtintensität bzw. der Z-Average ergibt einen ähnlichen mittleren, hydrodynamischen Partikeldurchmesser. Die DLS-Daten liegen zwischen den elektronenmikroskopischen Werten und denen aus XRD und BET. Die Analytische Scheibenzentrifugation ergibt im Prinzip ebenfalls den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel. Das Ergebnis für YAG und LuAG liegt in der Nähe der Werte der DLS. Dies liegt daran, dass die Dichte der Partikel eine kritische Rolle bei der Größenberechnung aus den Messwerten spielt. Typischerweise kann man lediglich die Dichte des Partikelkerns heranziehen. Eigentlich wäre aber die Angabe einer Mischdichte erforderlich, die sich aus der Dichte des Kernmaterials und der Dichte der Ligandenhülle zusammensetzt. Diese scheinbare Dichte ist im Falle der Granatpulver geringer, als die Dichte der reinen Granate. Durch diese geringere Gesamtdichte der Partikel mit der hydrodynamischen Ligandenhülle erscheinen die Partikel in der Scheibenzentrifuge kleiner. Die Messung ergab in diesem Fall einen Wert von 84 nm für YAG und 80 nm für LuAG, was einer Differenz zur DLS von etwa 20 nm entspricht.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche lieferte große BET-Werte für YAG und LuAG, die darauf hindeuten, dass die Primärpartikel nanoporös sind und nicht zwangsläufig auf eine entsprechend Primärpartikelgröße.

5.1.4 Kohlenstoffbestimmung

Die Kohlenstoffbestimmung ergibt je nach Syntheseansatz unterschiedliche Ergebnisse im Bereich von 3-8 Gew % Kohlenstoff. Dies entspricht bei einer Partikelgröße von 110 nm für YAG und 100 nm für LuAG einer Butandiol-Schicht von 3,8 bis 8,8 nm.

5.2 Suspensionscharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Suspensionsherstellung dargestellt. Um die Pulver elektrophoretisch verarbeiten zu können, ist es wichtig, dass die

Suspensionen stabil sind und nicht während der Verarbeitung sedimentieren. Zur Vorbereitung der Suspensionen für die elektrophoretische Abscheidung wurden die Pulver in Wasser dispergiert und durch Zugabe von Elektrolyten und Dispergierhilfsmitteln sowohl elektrostatisch, als auch elektrosterisch stabilisiert. Das Ziel war die Herstellung von stabilen Suspensionen, die dann für die elektrophoretische Abscheidung benutzt werden.

5.2.1 Dispergierung

Die Dispergierung der Suspensionen, die schon mit einem Magnetrührer und durch Ultraschall vordispergiert worden sind, wurde mit einer speziellen Planeten-Kugelmühle durchgeführt. Das Ziel war es, die nach der Vordispergierung verbleibenden, schwachen Aggregate und Agglomerate aufzubrechen. Die Rotationsgeschwindigkeit der Mühle wurde individuell für jedes Material optimiert. Dazu wurden Messungen der Teilchengrößenverteilung der Suspensionen mittels DLS durchgeführt (Tab. 5-2).

Behandlung	0 [U/min]	100 [U/min]	200 [U/min]	500 [U/min]	700 [U/min]	900 [U/min]	1000 [U/min]
Al₂O₃ d ₅₀ [nm]	15	19	25	35	37	41	90
Y₂O₃ d ₅₀ [nm]	826	409	370	271	146	92	115
YAG d ₅₀ [nm]	1176	1007	852	525	409	332	111
LuAG d ₅₀ [nm]	873	213	101	524	475	462	409

Tab. 5-2 Einfluss der Behandlung der Suspensionen in der Planeten-Kugelmühle auf die d₅₀-Werte.

Das kommerziell erhältliche Aluminiumoxidpulver agglomeriert mit steigenden Umdrehungszahlen. Für das Material ist die Vordispergierung mit Magnetrührer und Ultraschall ausreichend und ergibt stabile, für EPD geeignete Suspensionen, mit einem Z-Average von 15 nm. Anders verhält sich das Yttriumoxidpulver, das

nach der einfachen Vordispersierung noch stark agglomeriert ist. Nach der ersten Behandlung in der Kolloidmühle haben sich die d_{50} -Werte von 826 auf 409 nm, also um fast 50 % verringert. Mit höheren Umdrehungen können die Agglomerate auf bis zu 92 nm verkleinert werden. Die optimale Behandlung für Yttriumoxid wurde bei 900 U/min festgestellt. Mit weiter steigender Rotationsgeschwindigkeit werden die Suspensionen wieder weniger stabil. Die im Autoklav hergestellten Granate weisen starke Agglomeration auf, wobei die d_{50} -Werte, gemessen direkt nach der Vordispersierung, bei etwa 1176 nm für YAG und 873 nm für LuAG liegen. Das YAG-Pulver verhält sich ähnlich wie Yttriumoxidpulver und erfordert hohe Rotationsgeschwindigkeiten. Mit höheren Umdrehungen wurden die Agglomerate auf bis zu 111 nm bei 1000 U/min verkleinert. Auch das LuAG-Pulver weist nach der Vordispersierung, genau wie YAG, starke Agglomeration auf. Schon 200 U/min reichen für die Desagglomeration und erfolgten auf einen Partikeldurchmesser von 101 nm. Mit steigenden Umdrehungen agglomerieren die Teilchen wieder und die Suspensionen werden weniger stabil.

Die Suspensionen mit den niedrigsten d_{50} -Werten wurden für die weiteren Messungen genutzt.

5.2.2 Bestimmung des Zeta-Potentials

Zuerst wurden wässrige Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew % ohne Zusatz von Liganden mit HCl oder NaOH titriert. Des Weiteren wurde ein geeignetes System zur Stabilisierung gesucht. Die Auswahl eines geeigneten Elektrolyten wurde durch Zeta-Potential-Messung unterstützt. Um homogene Grünkörper mit hoher Gründichte durch EPD herzustellen, dürfen die ausgewählten Elektrolyte nur möglichst wenig Fremdmaterialien in das System einbringen. Daher wurden kurzkettige Hydroxysäuren ausgewählt, wie Milchsäure, Malonsäure, L(+)-Weinsäure und Zitronensäure, ergänzt um Polyacrylsäure als ein Beispiel für einen Polyelektrolyten und zur Dispersion zugefügt. In Tab. 5-3 sind die verwendeten Liganden dargestellt. Um den pH-Wert auch in den alkalischen Bereich erhöhen zu können, wurden Natriumsalzlösungen, wie Na-

Lactat (SL), Na-Malonat (SM), Na-Tartrat (ST), Na-Citrat (SC) und Na-Polyacrylsäure-Salz (PSA) verwendet.

Säure	Abkürzung	Azidität pK _a [207]	Struktur
Milchsäure	LA	pK _a =3,86	CH ₃ -CHOH-COOH
Malonsäure	MA	pK _{a1} =2,83; pK _{a2} =5,69	HOOC-CH ₂ -COOH
L(+)-Weinsäure	TA	pK _{a1} =2,99; pK _{a2} =4,40	HOOC-CHOH-CHOH-COOH
Zitronensäure	CA	pK _{a1} =3,09; pK _{a2} =4,75; pK _{a3} =5,41	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Polyacrylsäure	PAA	pK _a =6,0	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOH} \end{array} \right)_n$

Tab. 5-3 Verwendeten Carbonsäuren und Polyelektrolyt.

Aluminiumoxid

Die erhaltene Zeta-Potential-Kurve für eine Aluminiumoxid-Suspension, titriert mit HCl und NaOH ist in Abb. 5-8 wiedergegeben. In diesem Fall liegt der isoelektrische Punkt (IEP) bei einem pH von 7,8.

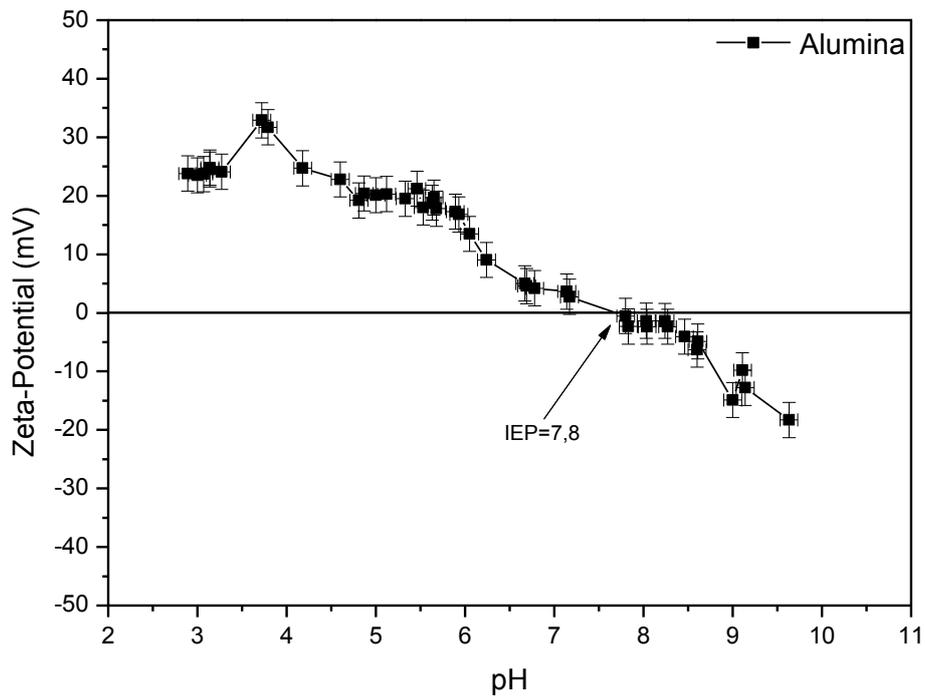


Abb. 5-8 Zeta-Potential-Messung einer Suspension aus Aluminiumoxid, titriert mit HCl und NaOH.

Tab. 5-4 zeigt das dem jeweiligen pH-Wert zugeordnete Zeta-Potential – Höchstbetrag im Sauren und im Basischen.

Al ₂ O ₃	pH-Wert	Zeta-Potential [mV]
	3,72	32,9
	9,63	-18,3

Tab. 5-4 Höchstbetrag des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Suspension, titriert mit HCl und NaOH, wie in **Abb. 5-8**.

In Abb. 5-9 wird der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes unter Nutzung verschiedener Liganden für die Aluminiumoxid-Suspensionen dargestellt.

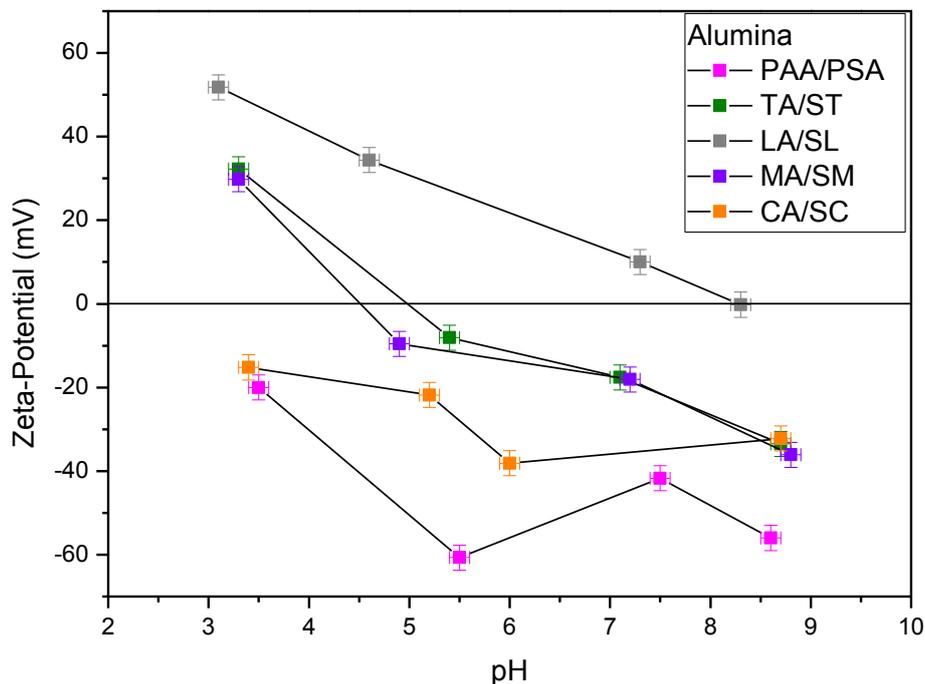


Abb. 5-9 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei Anwesenheit verschiedener Liganden für die Aluminiumoxid-Suspensionen.

In Tab. 5-5 sind die Höchstbeiträge des Zeta-Potentials, zusammen mit den zugehörigen isoelektrischen Punkten der verwendeten Suspensionen dargestellt.

Al_2O_3	Zeta-Potential [mV]	IEP bei pH
LA	51,8 (pH 3,1)	8,3
MA	-36,1 (pH 8,7)	4,5
TA	-33,5 (pH 8,7)	5,0
CA	-38,1 (pH 6,0)	-
PAA	-60,5 (pH 5,5)	-

Tab. 5-5 Höchstbeiträge des Zeta-Potentials und isoelektrische Punkte von Aluminiumoxid-Suspensionen mit verschiedenen Liganden, wie in **Abb. 5-9**.

Yttriumoxid

In Abb. 5-10 ist das Zeta-Potential einer Yttriumoxid-Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Der IEP der Suspension liegt bei 8,4.

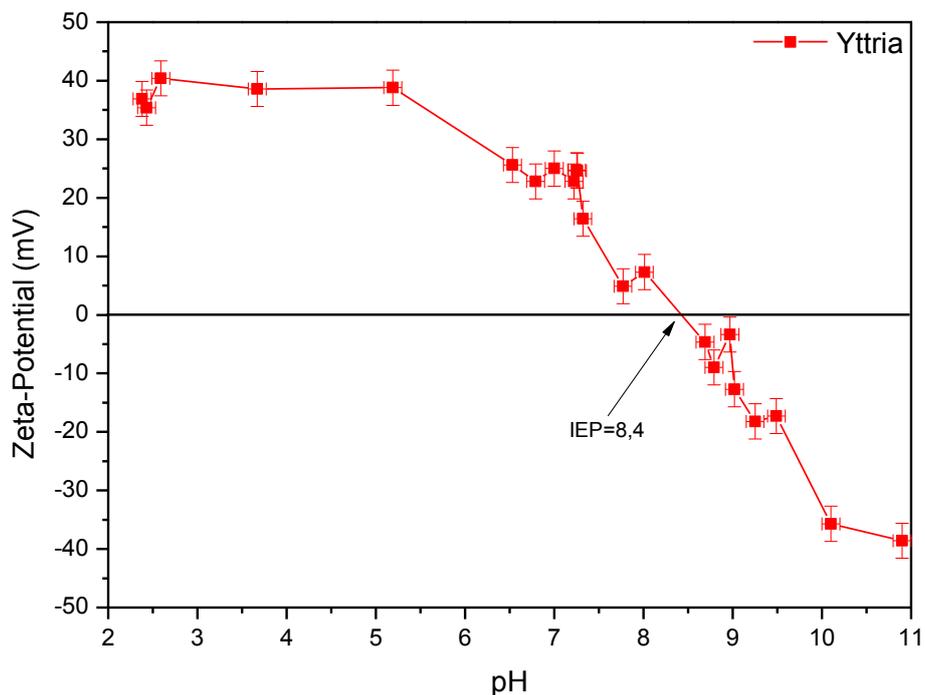


Abb. 5-10 Zeta-Potential-Messung einer Suspension aus Yttriumoxid, titriert mit HCl und NaOH.

Tab. 5-6 zeigt das dem jeweiligen pH-Wert zugeordnete Zeta-Potential – Höchstbetrag im Sauren und im Basischen.

Y ₂ O ₃	pH-Wert	Zeta-Potential [mV]
	2,59	40,4
10,9	-38,6	

Tab. 5-6 Höchstbetrag des Zeta-Potentials von Yttriumoxid-Suspension, titriert mit HCl und NaOH, wie in **Abb. 5-10**.

Der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei Anwesenheit verschiedener Liganden für die Yttriumoxid-Suspension ist in Abb. 5-11 dargestellt. Die Zugabe von Carbonsäuren und ihrer Natriumsalzlösungen verschiebt die Zeta-Potential-Kurven ins Negative. Nur Suspensionen mit Zugabe von Milchsäure oder Weinsäure besitzen im Sauren positive Zeta-Potentialwerte.

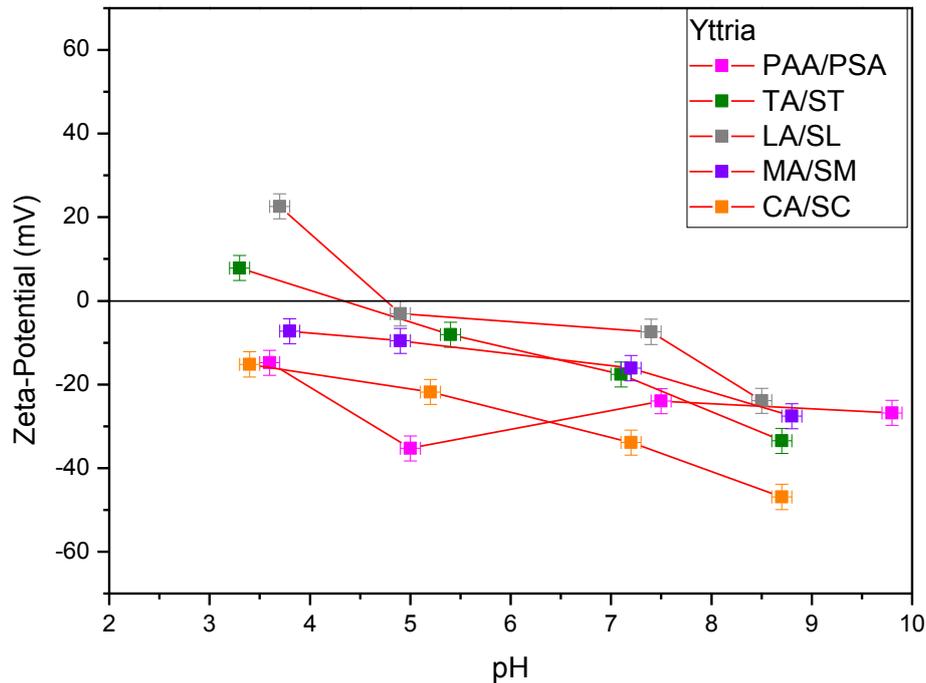


Abb. 5-11 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes mit verschiedenen Liganden für die Yttriumoxid-Suspension.

Die Suspension muss bei Anlegen eines elektrischen Feldes stabil bleiben. Instabilität der Suspensionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes trat im Fall von Suspensionen mit Yttriumoxid auf. Die Verwendung von Darvan C-N erlaubt die Aufrechterhaltung der Stabilität der Suspension. Für Aluminiumoxid in Wasser wird der Adsorptionsmechanismus des Ammoniumsalzes von Polymethacrylsäure gut verstanden [208, 209]. Aufgrund der chemischen und kristallographischen Ähnlichkeiten von Yttriumoxid und YAG, verglichen mit Aluminiumoxid, wird angenommen, dass der Adsorptionsmechanismus von Darvan C-N auch bei diesen Teilchen ähnlich ist. Die Unterschiede nach der Zugabe des Dispergiermittels zu den Suspensionen sind in Abb. 5-12 gezeigt. Die Zugabe von Darvan C-N führte zu einer Verringerung eines bereits negativen

Zeta-Potentials.

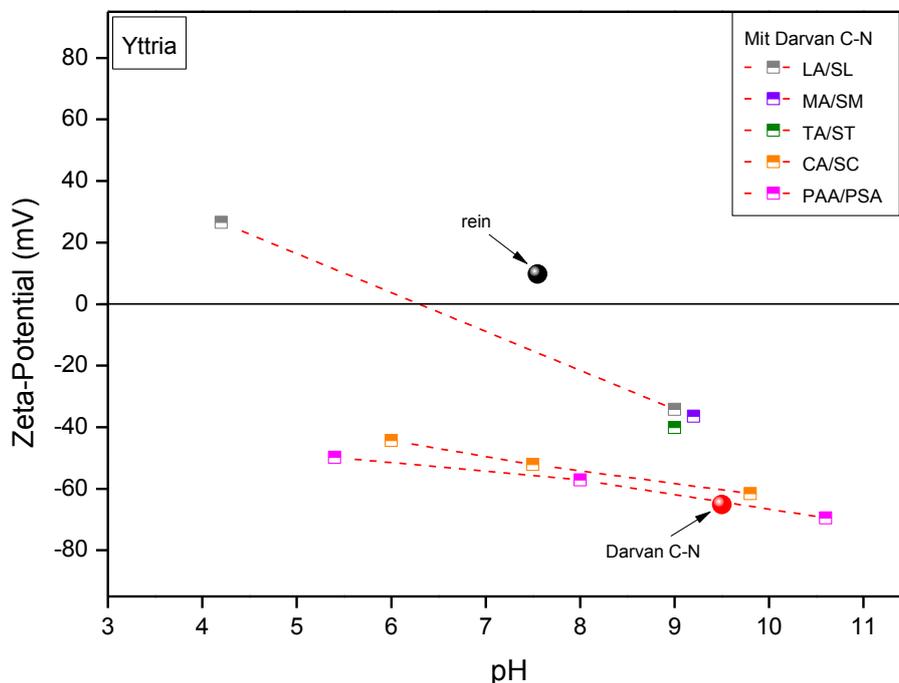


Abb. 5-12 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Liganden für die Yttriumoxid-Suspension mit der Zugabe von Darvan C-N.

In Tab. 5-7 sind die Höchstbeiträge des Zeta-Potentials, zusammen mit den zugehörigen isoelektrischen Punkten der verwendeten Suspensionen dargestellt.

Y_2O_3	Zeta-Potential [mV]	Zeta-Potential mit Darvan C-N [mV]	IEP bei pH
LA	-23,9 (pH 8,5)	-34,2 (pH 9,0)	4,7
MA	-27,6 (pH 8,8)	-36,4 (pH 9,2)	-
TA	-33,5 (pH 8,7)	-40,1 (pH 9,0)	4,3
CA	-46,9 (pH 8,7)	-61,6 (pH 9,8)	-
PAA	-35,3 (pH 5,0)	-69,5 (pH 10,6)	-

Tab. 5-7 Höchstbeiträge des Zeta-Potentials und isoelektrische Punkte von Yttriumoxid-Suspensionen mit verschiedenen Liganden, wie in **Abb. 5-11** und **Abb. 5-12**.

Yttrium-Aluminium-Granat

In Abb. 5-13 ist der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für Dispersionen aus YAG-Pulver dargestellt. Der IEP der Suspension liegt bei 7,7.

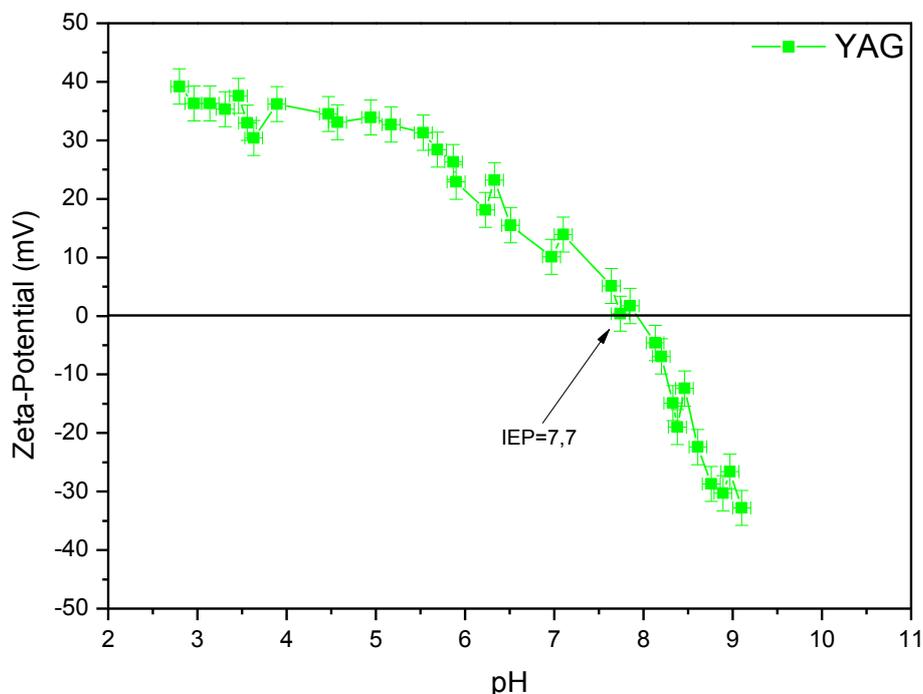


Abb. 5-13 Zeta-Potential-Messung einer Suspension aus Yttrium-Aluminium-Granat titriert, mit HCl und NaOH.

Tab. 5-8 zeigt das dem jeweiligen pH-Wert zugeordnete Zeta-Potential – Höchstbetrag im Sauren und im Basischen.

YAG	pH-Wert	Zeta-Potential [mV]
	2,8	39,2
	9,1	-32,8

Tab. 5-8 Höchstbetrag des Zeta-Potentials von Yttrium-Aluminium-Granat-Suspension, titriert mit HCl und NaOH, wie in **Abb. 5-13**.

Der Verlauf des Zeta-Potentials für die Suspensionen aus Yttrium-Aluminium-Granat, die mit Carbonsäuren und deren Salzen titriert wurden, ist in Abb. 5-14 wiedergegeben. Wie zuvor, führt die Zugabe der Liganden zu einer Verschiebung der Zeta-Potential-Messkurven in den negativen Bereich.

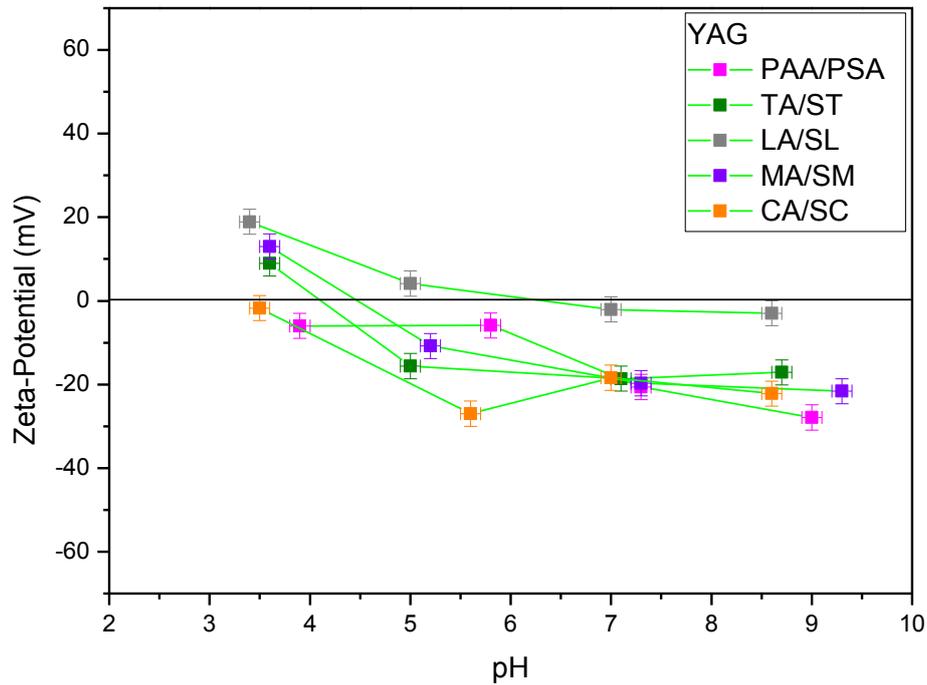


Abb. 5-14 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Liganden für Yttrium-Aluminium-Granat-Suspension.

Instabilität der Suspensionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wurde auch im Fall von Suspensionen mit Yttrium-Aluminium-Granat beobachtet. Mit der Zugabe von Darvan C-N wird die Stabilität hinreichend erhöht. Veränderungen der Werte des Zeta-Potentials und des pH-Wertes sind in Abb. 5-15 gezeigt. Die Zugabe von Darvan C-N führte zu einer Verringerung des Zeta-Potentials.

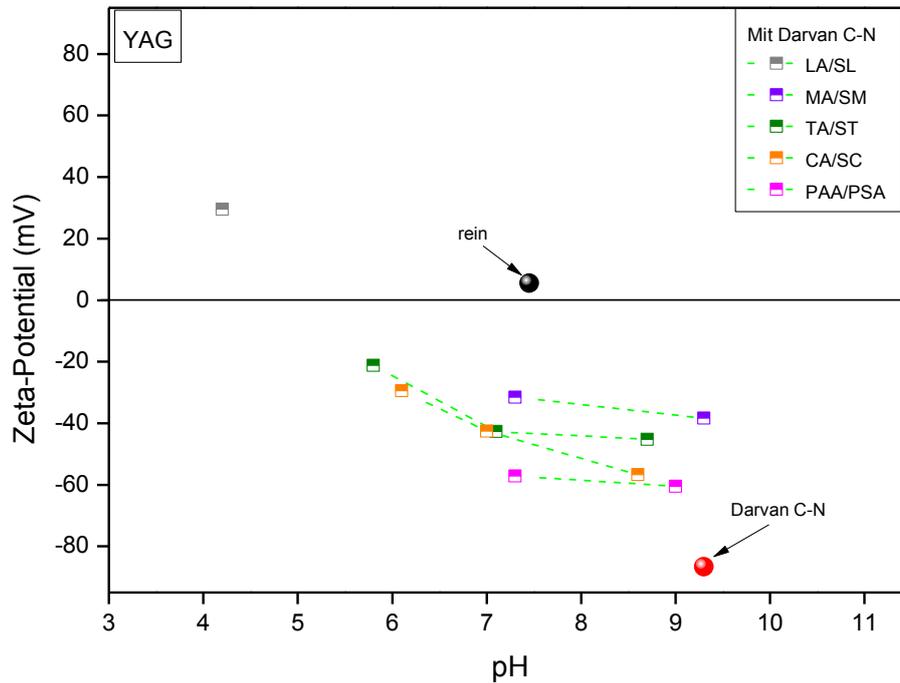


Abb. 5-15 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Liganden für die Yttrium-Aluminium-Granat-Suspension nach Zugabe von Darvan C-N.

In Tab. 5-9 sind die Höchstbeiträge des Zeta-Potentials, zusammen mit den zugehörigen isoelektrischen Punkten der verwendeten Suspensionen dargestellt.

YAG	Zeta-Potential [mV]	Zeta-Potential mit Darvan C-N [mV]	IEP bei pH
LA	18,9 (pH 3,4)	29,6 (pH 4,2)	6,3
MA	-21,6 (pH 9,3)	-38,4 (pH 9,3)	4,5
TA	-18,6 (pH 7,1)	-45,3 (pH 8,7)	4,1
CA	-22,2 (pH 8,6)	-56,7 (pH 8,6)	-
PAA	-27,9 (pH 9,0)	-60,5 (pH 9,0)	-

Tab. 5-9 Höchstbeiträge des Zeta-Potentials und isoelektrische Punkte von Yttriumoxid-Suspensionen mit verschiedenen Liganden, wie in **Abb. 5-14** und **Abb. 5-15**.

Lutetium-Aluminium-Granat

Der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für die LuAG-Suspension wird in Abb. 5-16 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Rohdaten zu den in diesem Diagramm dargestellten, einzelnen Werten zusammengefasst. Diese Suspension weist bei den pH-Werten von 5,5 und 8,4 zwei isoelektrische Punkte auf.

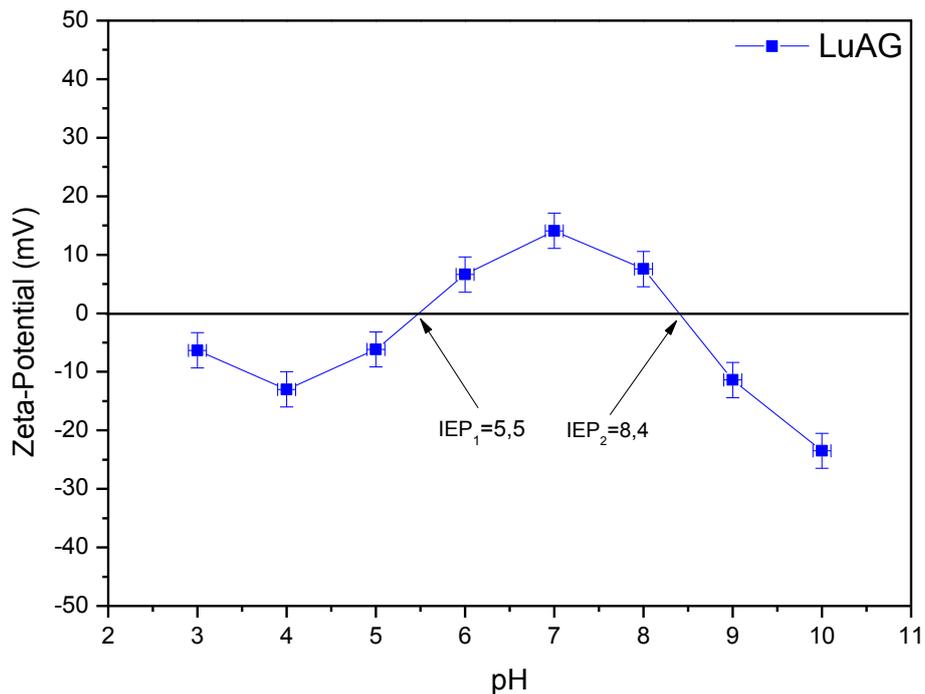


Abb. 5-16 Zeta-Potential-Messung einer Dispersion aus Lutetium-Aluminium-Granat, titriert mit HCl und NaOH.

Tab. 5-10 zeigt das dem jeweiligen pH-Wert zugeordnete Zeta-Potential – Höchstbetrag im Sauren, im Neutralen und im Basischen.

	pH-Wert	Zeta-Potential [mV]
LuAG	4,0	-13,0
	7,0	14,1
	10,0	-23,5

Tab. 5-10 Höchstbetrag des Zeta-Potentials von Lutetium-Aluminium-Granat-Suspension, titriert mit HCl und NaOH, wie in **Abb. 5-16**.

In Abb. 5-17 wird der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei Anwesenheit verschiedener Liganden für die Lutetium-Aluminium-Granat-Suspension dargestellt. In diesem Fall führt der Zusatz von Liganden zu negativeren Werten des Zeta-Potentials. Nur die Suspension mit Milchsäure weist einen positiven Wert auf.

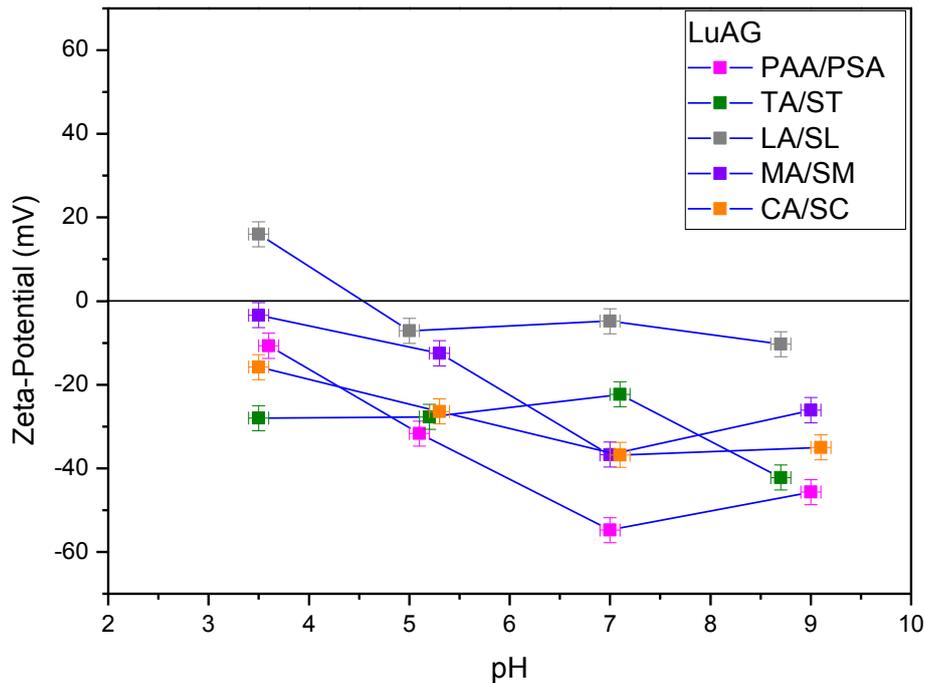


Abb. 5-17 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Liganden für die Lutetium-Aluminium-Granat-Suspension.

In Tab. 5-11 sind die Höchstbeiträge des Zeta-Potentials, zusammen mit den zugehörigen isoelektrischen Punkten der verwendeten Suspensionen dargestellt.

LuAG	Zeta-Potential [mV]	IEP
LA	16,0 (pH 3,5)	4,5
MA	-36,7 (pH 7,0)	-
TA	-42,2 (pH 8,7)	-
CA	-36,8 (pH 7,1)	-
PAA	-54,8 (7,0)	-

Tab. 5-11 Höchstbeiträge des Zeta-Potentials und isoelektrische Punkte von die Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit verschiedenen Liganden, wie in **Abb. 5-17**.

5.2.3 Viskosität

Aluminiumoxid

Abb. 5-18 zeigt die Viskositätskurven von Aluminiumoxid-Suspensionen mit einem Füllgrad von 10 Gew % mit Polyacrylsäure im Vergleich zu Milchsäure bei unterschiedlichen pH-Werten.

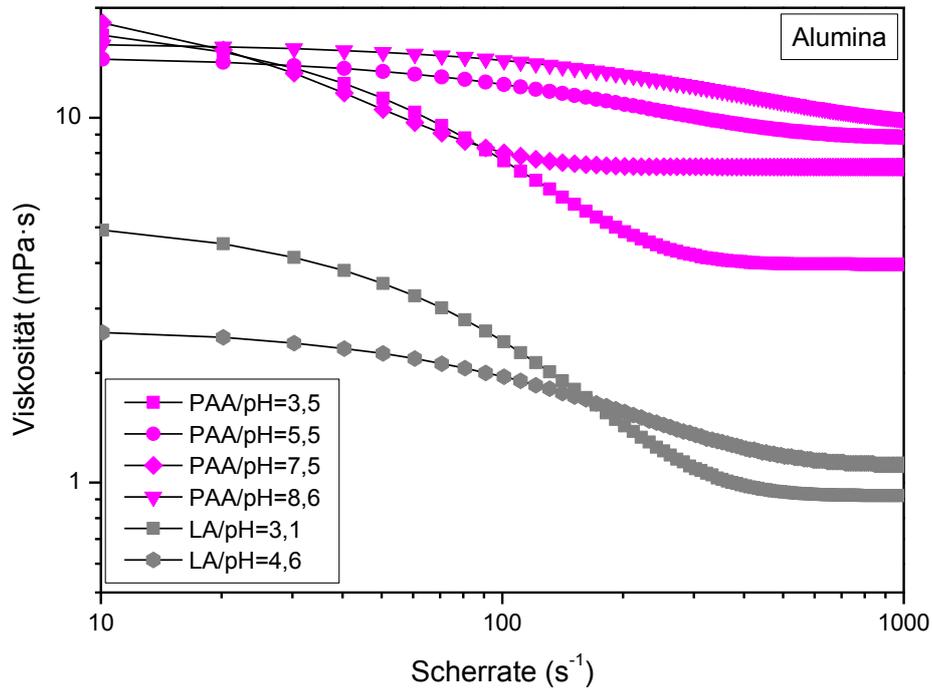


Abb. 5-18 Doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion der Scherrate der Aluminiumoxid-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden. Vergleich von stark komplexierenden Liganden (PAA) mit nicht-komplexierenden LA.

In Tab. 5-12 sind die Viskositäten der Aluminiumoxid-Suspensionen mit Polyacryl- und Milchsäure als Funktion der Scherraten aufgezeigt. Die für die Tabelle relevanten Werte werden durch die Viskosität bei niedrigster-, sowie höchster Scherrate beschrieben.

Al_2O_3	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$)
PAA/pH=3,5	16,81	3,96
PAA/pH=5,5	14,46	8,84
PAA/pH=7,5	18,19	7,32
PAA/pH=8,6	15,82	9,94
LA/pH=3,1	4,92	0,92
LA/pH=4,6	2,58	1,12

Tab. 5-12 Viskositäten der Aluminiumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von stark komplexierenden Liganden (PAA) und nicht-komplexierenden LA als Funktion der Scherraten, wie in **Abb. 5-18**.

In **Abb. 5-19** sind die Viskositätsverläufe von Aluminiumoxid-Suspensionen mit Molekülliganden bei niedrigem und hohem pH-Wert dargestellt.

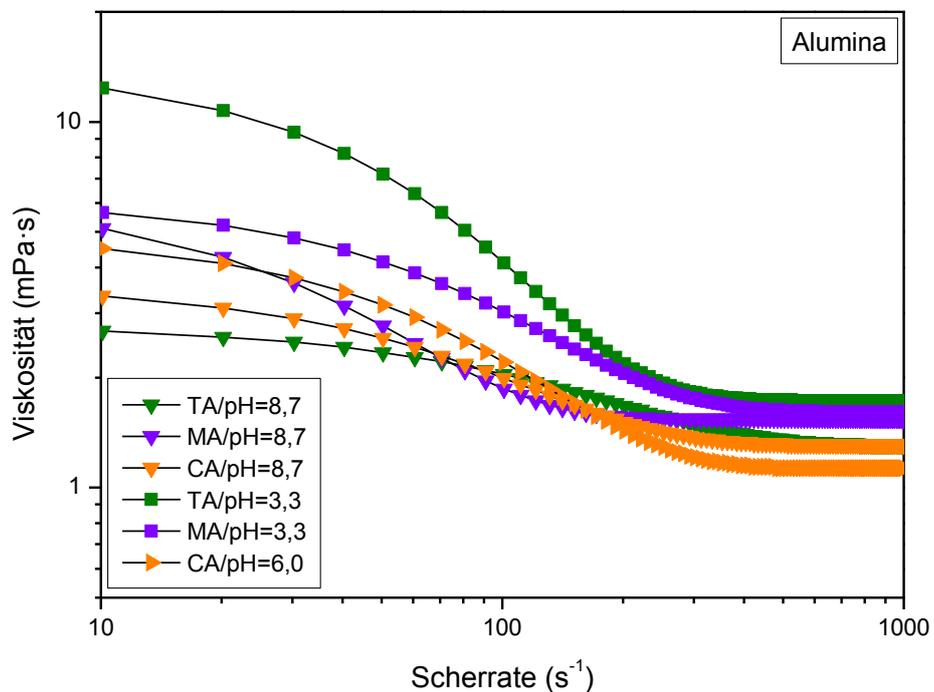


Abb. 5-19 Doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion der Scherrate der Aluminiumoxid-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden. Vergleich der Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen.

In Tab. 5-13 sind die Viskositäten der Aluminiumoxid-Suspensionen mit Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen als Funktion der Scherraten aufgezeigt. Die für die Tabelle relevanten Werte werden durch die Viskosität bei niedrigster-, sowie höchster Scherrate beschrieben.

Al_2O_3	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$)
TA/pH=3,3	12,37	1,73
MA/pH=3,3	5,65	1,61
CA/pH=6,0	4,50	1,13
TA/pH=8,7	2,68	1,31
MA/pH=8,7	5,11	1,54
CA/pH=8,7	3,34	1,31

Tab. 5-13 Viskositäten der Aluminiumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen als Funktion der Scherraten, wie in **Abb. 5-19**.

Yttriumoxid

In Abb. 5-20 werden die Viskositätskurven von Yttriumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von verschiedenen Liganden als Funktion der Scherraten gezeigt. Alle Suspensionen zeigen ein stark scherverdünnendes Verhalten.

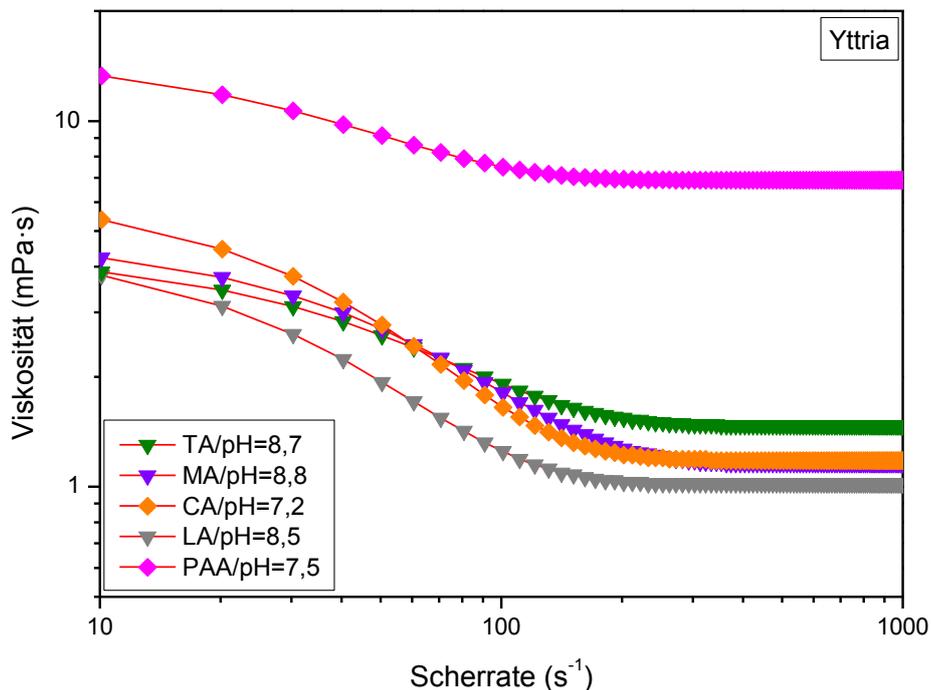


Abb. 5-20 Doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion der Scherrate der Yttriumoxid-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden und pH-Werte.

In Tab. 5-14 sind die Viskositäten der Yttriumoxid-Suspensionen mit verschiedenen Liganden als Funktion der Scherraten aufgezeigt.

Y_2O_3	Viskosität [mPa·s] (bei $\gamma = 10 \text{ s}^{-1}$)	Viskosität [mPa·s] (bei $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$)
TA/pH=8,7	3,87	1,47
MA/pH=8,8	4,23	1,16
CA/pH=7,2	5,37	1,18
LA/pH=8,5	3,79	1,02
PAA/pH=7,5	13,29	6,89

Tab. 5-14 Viskositäten der Yttriumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von verschiedenen Liganden als Funktion der Scherraten, wie in **Abb. 5-20**.

Yttrium-Aluminium-Granat

Die Suspensionen mit Yttrium-Aluminium-Granat, deren Viskositäten in Abb. 5-21 dargestellt sind, zeigen ähnlich niedrige Werte der Viskosität, wie bereits die Suspensionen mit Aluminium- und Yttriumoxid.

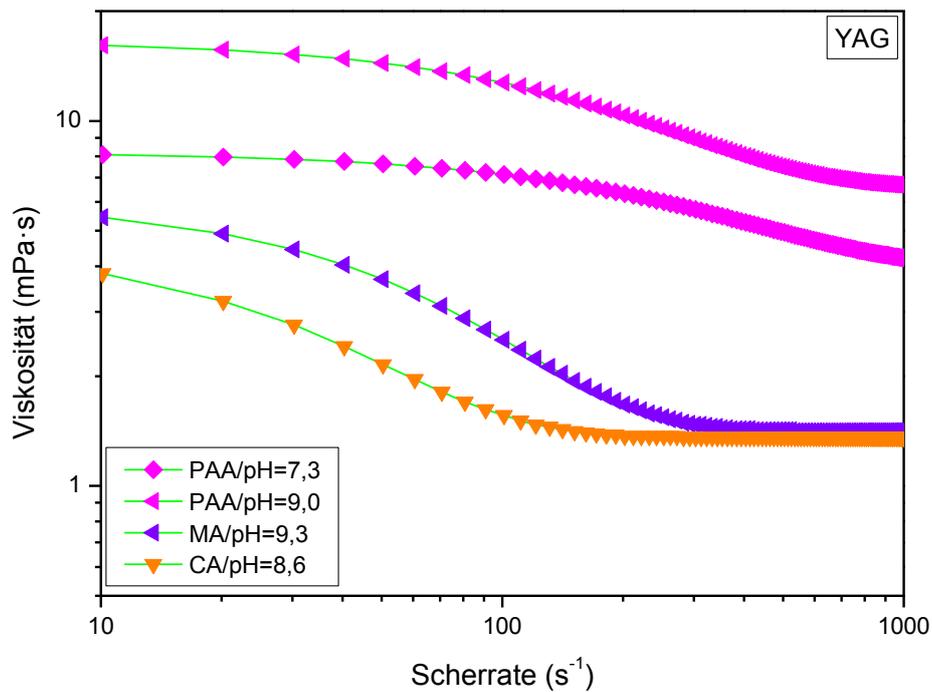


Abb. 5-21 Doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion der Scherrate der Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden unter basischen Bedingungen.

In Tab. 5-15 sind die Viskositäten der Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit verschiedenen Liganden unter basischen Bedingungen als Funktion der Scherraten aufgezeigt. Die für die Tabelle relevanten Werte werden durch die Viskosität bei niedrigster-, sowie höchster Scherrate beschrieben.

YAG	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$)
PAA/pH=7,3	8,09	4,22
PAA/pH=9,0	16,1	6,67
MA/pH=9,3	5,45	1,41
CA/pH=8,6	3,82	1,36

Tab. 5-15 Viskositäten der Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden unter basischen Bedingungen als Funktion der Scherraten, wie in Abb. 5-21.

Lutetium-Aluminium-Granat

Abb. 5-22 zeigt die Viskositätskurven von Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit verschiedenen Liganden als Funktion der Scherraten bei gleichen pH-Werten aufgezeigt. Dabei ist zu beobachten, dass die Suspension mit der Polyacrylsäure den höchsten Viskositätsverlauf von allen gemessenen Suspensionen besitzt.

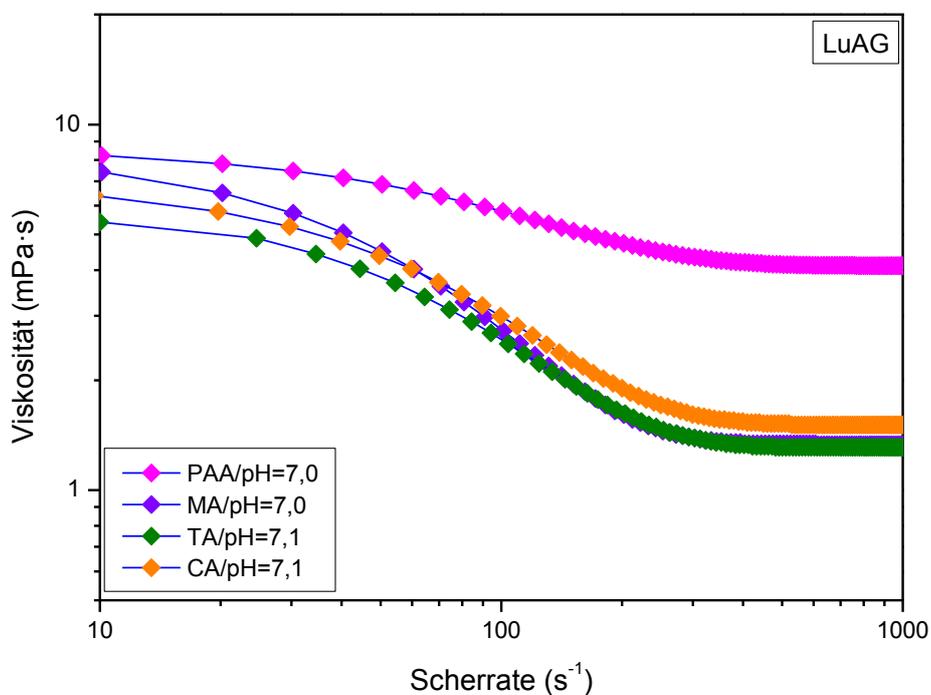


Abb. 5-22 Doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion der Scherrate der Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden.

In Tab. 5-16 sind die Viskositäten der Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit verschiedenen Liganden als Funktion der Scherraten aufgezeigt.

LuAG	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)	Viskosität [mPa·s] (bei $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$)
PAA/pH=7,0	8,22	4,11
MA/pH=7,0	7,42	1,33
TA/pH=7,1	4,89	1,31
CA/pH=7,1	5,79	1,51

Tab. 5-16 Viskositäten der Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener Liganden als Funktion der Scherraten, wie in **Abb. 5-22**.

5.2.4 Sedimentation

Um die Stabilität der Suspensionen zu untersuchen, wurden Sedimentationsversuche durchgeführt. Die Bilder in Abb. 5-23 zeigen beispielhaft die Sedimentation der Yttriumoxid- und YAG-Suspensionen ohne Ligandenanteil. Die Bilder zeigen eine langsame Sedimentationstendenz, aber nur minimale Agglomeration (zu sehen an der bläulichen Färbung des Überstands durch Rayleigh-Streuung an den nanometrischen kolloidalen Teilchen). Für die Suspensionen, die nicht stabil sind, ist die Absinkfront leichter zu beobachten, als für die stabilen Suspensionen, da durch die Flokkulation eine scharfe Trennung der Absinkfront zwischen dem klaren Überstand und der trüben sedimentierenden Suspension vorliegt.

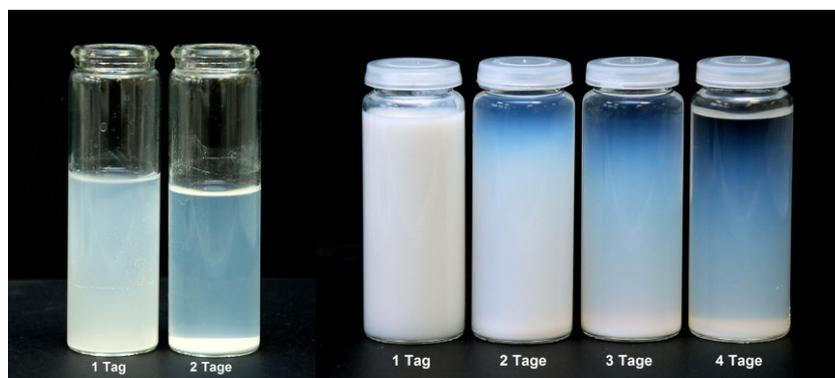


Abb. 5-23 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer. Links: Yttriumoxid, rechts: YAG.

Aluminiumoxid

Abb. 5-24 zeigt die Abnahme der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen mit Polyacrylsäure im Vergleich zu Milchsäure bei unterschiedlichen pH-Werten. Die mit Polyacrylsäure stabilisierten Suspensionen weisen eine höhere Stabilität auf, erkennbar an einer langsameren Änderung der Absinkfront.

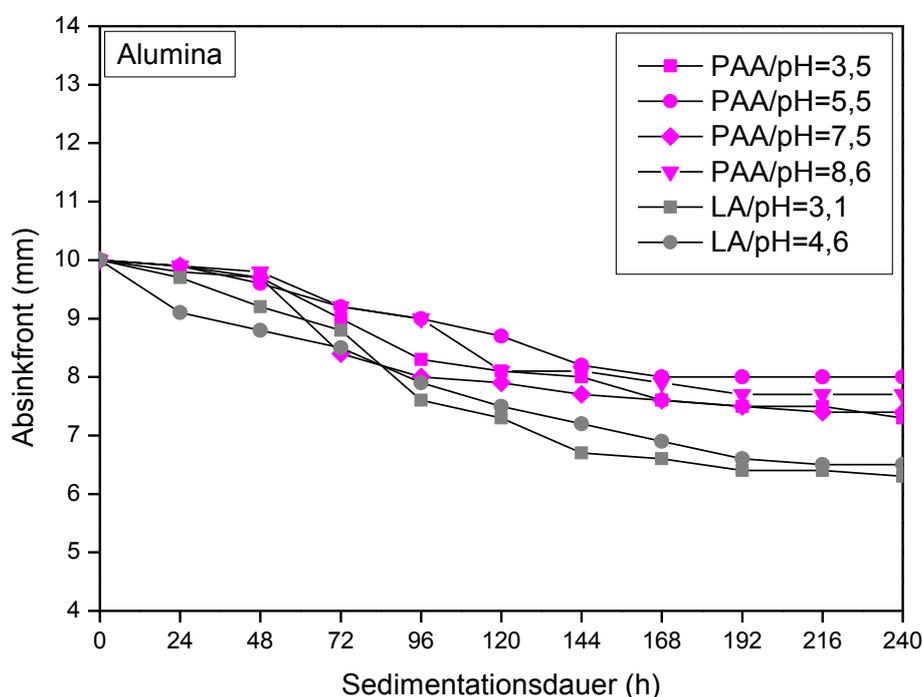


Abb. 5-24 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen. Vergleich von stark komplexierenden Liganden (PAA) mit nicht-komplexierender LA.

In Tab. 5-17 ist die Änderung der Absinkfront (Beginn 10 mm) in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von stark komplexierenden Liganden (PAA) mit nicht-komplexierender LA dargestellt. Nach etwa 192 h bleibt die Absinkfront auf einem nahezu konstanten Niveau.

Al_2O_3	Sedimentationsdauer [h]	Absinkfront [mm]
PAA/pH=3,5	240	7,3
PAA/pH=5,5	168	8,0
PAA/pH=7,5	216	7,4
PAA/pH=8,6	192	7,7
LA/pH=3,1	240	6,3
LA/pH=4,6	216	6,5

Tab. 5-17 Änderung der Absinkfront in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen. Vergleich von stark komplexierenden Liganden (PAA) mit nicht-komplexierender LA, wie in **Abb. 5-24**.

Für Dispersionen aus Aluminiumoxid-Pulver ist die Abnahme der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer in **Abb. 5-25** als Vergleich der Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen gezeigt.

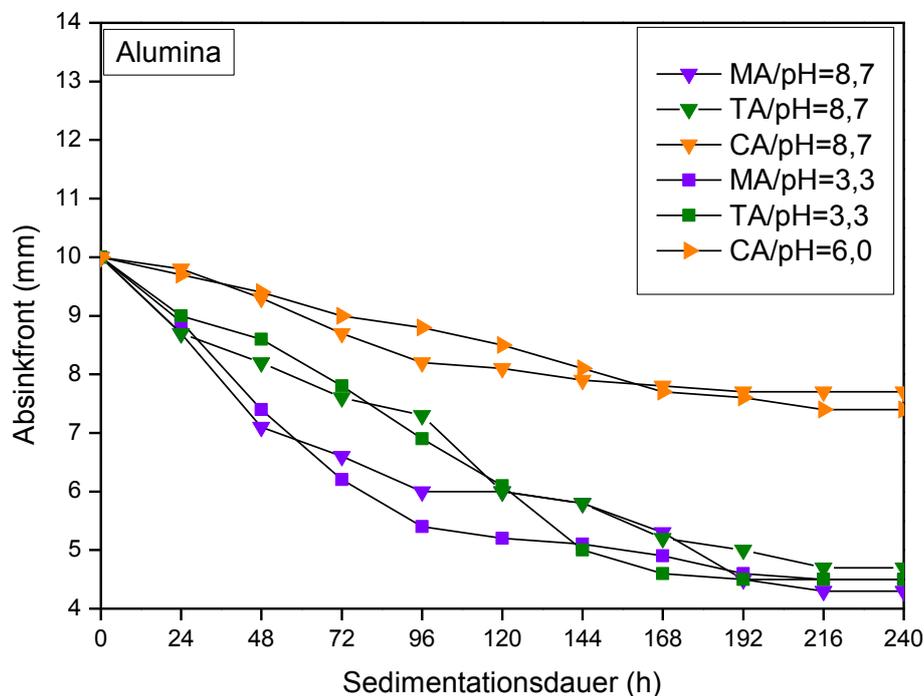


Abb. 5-25 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Aluminiumoxid-Pulver. Vergleich der Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen.

In Tab. 5-18 ist die Änderung der Absinkfront (Beginn 10 mm) in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen mit Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen dargestellt. Nach etwa 192 h bleibt die Absinkfront auf einem nahezu konstanten Niveau.

Al_2O_3	Sedimentationsdauer [h]	Absinkfront [mm]
MA/pH=3,3	216	4,5
TA/pH=3,3	192	4,5
CA/pH=6,0	216	7,4
MA/pH=8,7	216	4,3
TA/pH=8,7	216	4,7
CA/pH=8,7	192	7,7

Tab. 5-18 Änderung der Absinkfront in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Aluminiumoxid-Suspensionen mit Molekülliganden unter sauren und basischen Bedingungen, wie in **Abb. 5-25**.

Yttriumoxid

Abb. 5-26 zeigt die Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Yttriumoxid-Pulver mit verschiedenen Liganden.

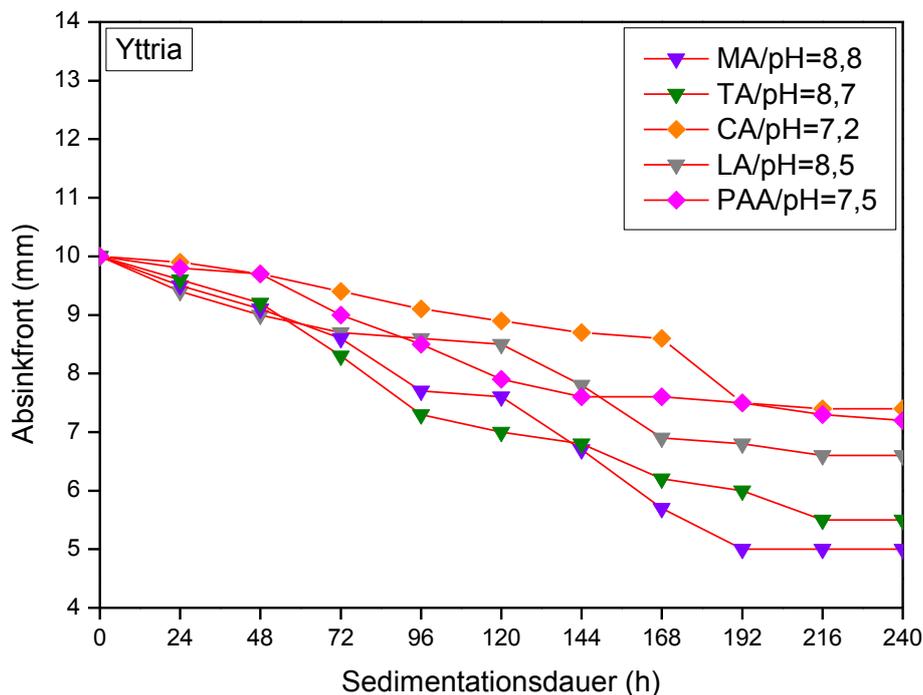


Abb. 5-26 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Yttriumoxid-Pulver.

In Tab. 5-19 ist die Änderung der Absinkfront (Beginn 10 mm) in Abhängigkeit der Sedimentationsdauer für die Yttriumoxid-Suspensionen in Anwesenheit von verschiedenen Liganden dargestellt.

Y_2O_3	Sedimentationsdauer [h]	Absinkfront [mm]
MA/pH=8,8	192	5,0
TA/pH=8,7	216	5,5
CA/pH=7,2	216	7,4
LA/pH=8,5	216	6,6
PAA/pH=7,5	240	7,2

Tab. 5-19 Änderung der Absinkfront in Abhängigkeit der Sedimentationsdauer für die Yttriumoxid-Suspensionen, wie in **Abb. 5-26**.

Yttrium-Aluminium-Granat

Abb. 5-27 zeigt die Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Yttrium-Aluminium-Granat-Pulver in Anwesenheit verschiedener chelatisierender Liganden unter basischen Bedingungen.

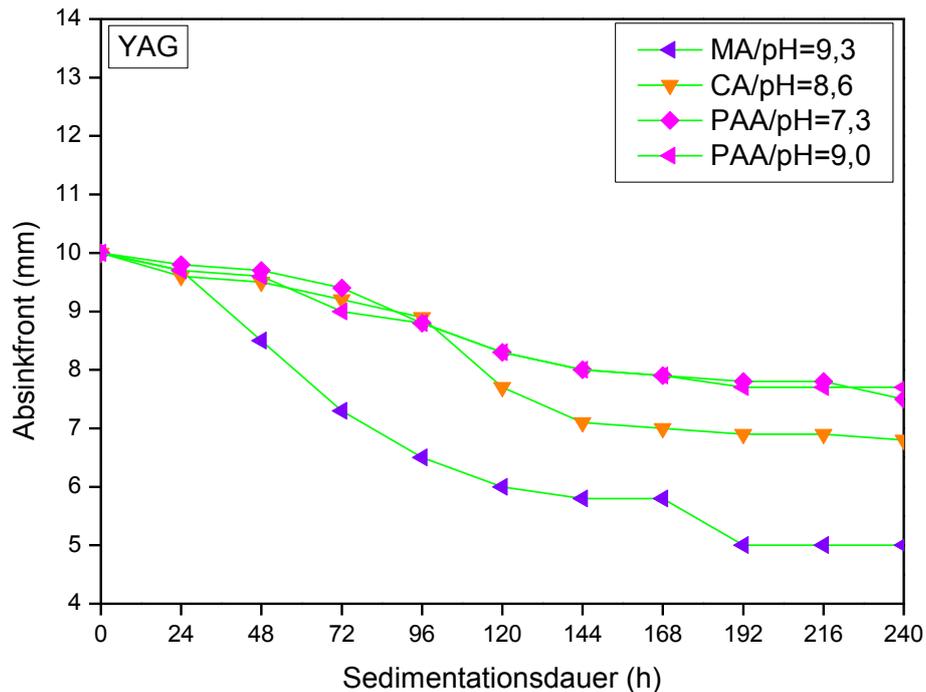


Abb. 5-27 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Yttrium-Aluminium-Granat-Pulver in Anwesenheit verschiedener chelatisierender Liganden unter basischen Bedingungen.

In Tab. 5-20 ist die Änderung der Absinkfront (Beginn 10 mm) in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit verschiedener chelatisierender Liganden unter basischen Bedingungen dargestellt. Nach etwa 192 h bleibt die Absinkfront auf einem nahezu konstanten Niveau.

YAG	Sedimentationsdauer [h]	Absinkfront [mm]
MA/pH=9,3	192	5,0
CA/pH=8,6	240	6,8
PAA/pH=7,3	240	7,5
PAA/pH=9,0	192	7,7

Tab. 5-20 Änderung der Absinkfront in Abhängigkeit des pH-Niveaus und der Sedimentationsdauer für die Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit Molekülliganden bei verschiedenen pH-Niveaus, wie in Abb. 5-27.

Lutetium-Aluminium-Granat

Abb. 5-28 zeigt die Abnahme der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit verschiedenen Liganden bei dem gleichen pH-Wert.

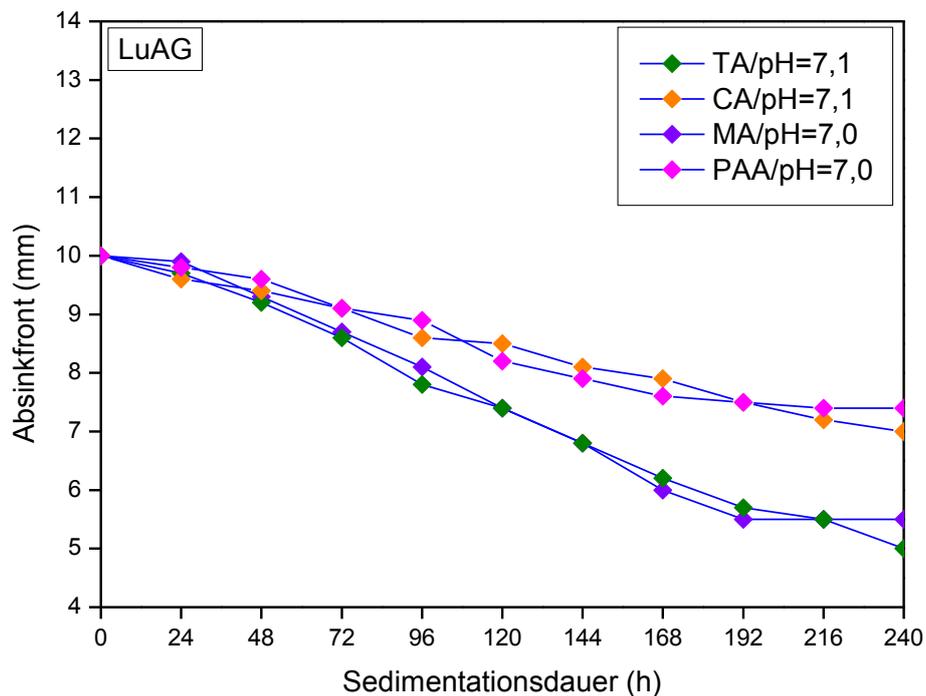


Abb. 5-28 Änderung der Absinkfront mit zunehmender Sedimentationsdauer für Dispersionen aus Lutetium-Aluminium-Granat-Pulver.

In Tab. 5-21 ist die Änderung der Absinkfront (Beginn 10 mm) in Abhängigkeit der Sedimentationsdauer für die Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen in Anwesenheit von verschiedenen Liganden dargestellt.

LuAG	Sedimentationsdauer [h]	Absinkfront [mm]
PAA/pH=7,0	216	7,4
MA/pH=7,0	192	5,5
TA/pH=7,1	240	5,0
CA/pH=7,1	240	7,0

Tab. 5-21 Änderung der Absinkfront in Abhängigkeit der Sedimentationsdauer für die Lutetium-Aluminium-Granat-Suspensionen, wie in **Abb. 5-28**.

5.3 Elektrophoretische Abscheidung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrophoretischen Abscheidung dargestellt. Um homogene und dichte Grünkörper elektrophoretisch abscheiden zu können, ist es wichtig, die Prozessparameter korrekt einzustellen. Dazu gehören unter anderem die Höhe und Art der angelegten Spannung, sowie die Dauer der Abscheidung. Es werden sowohl die Ergebnisse der elektrophoretischen Abscheidung aus vertikalen-, als auch aus horizontalen (Kapitel 5.3.4) Aufbauten der EPD-Zellen beschrieben. Zusätzlich wurden verschiedene Abscheideformen verwendet, um dreidimensionale Grünkörper herzustellen. Die Einflüsse der Suspensionseigenschaften auf die Formgebung werden im Folgenden dargestellt.

5.3.1 Kontinuierliche Gleichspannung (DC)

In diesem Unterkapitel wird die elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung vorgestellt. Von entscheidender Bedeutung für die reproduzierbare Herstellung von Grünkörpern mit definierten Abmessungen ist eine exakte Kenntnis der Abscheiderate bei der elektrophoretischen Abscheidung. Unter Abscheiderate versteht man abgeschiedene Masse pro Zeit, normiert auf die Querschnittsfläche.

Aluminiumoxid

Anfänglich wurden Abscheidungen aus Aluminiumoxid-Suspensionen unter kontinuierlicher Gleichspannung (DC) durchgeführt. Diese bilden den Referenzwert für die nachfolgenden Ergebnisse mit gepulster Gleichspannung. Da elektrophoretische Abscheidung für Al_2O_3 in der gängigen Literatur reichlich beschrieben ist, wurden daraus Schlussfolgerungen über die Abscheidebedingungen gezogen. Die Versuche fanden bei einer Spannung von 0,2 V bis 30 V statt und wurden abgebrochen, sobald eine Erwärmung der Suspension auftrat. Um die Vergleichbarkeit mit den folgenden Versuchsreihen zu gewährleisten, werden im Folgenden Versuche bei einer Spannung von 20 V für jeweils 6 min vorgestellt. Diese Spannung wurde verwendet, um eine größere Schichtdicke zu erzeugen und so das Handling der Grünlinge zu erleichtern.

Die Bestimmung des Zeta-Potentials (Kapitel 5.2.2) für die Aluminiumoxid-Suspensionen weist sowohl positive, als auch negative Werte des Zeta-Potentials auf, was zu jeweils kathodischer und anodischer Abscheidung führt. Während der kathodischen Abscheidung positiv geladener Teilchen wurde eine Bildung von Blasen in der Nähe der Arbeitselektrode beobachtet. Bei der Verwendung von Suspensionen mit Milchsäure kommt es schon bei einer geringen Spannung zu Blasenbildung. In der Abb. 5-29 werden exemplarisch kathodisch abgeschiedene Grünkörper mit anodisch abgeschiedenen verglichen. In beiden Fällen kam es zur Rissbildung der Oberfläche nach der Trocknung. Beide Abscheidungsarten führten auch zu porösen Strukturen. Die Grünlinge aus den basischen Suspensionen, die negativ geladene Teilchen besitzen, weisen weniger Poren auf und scheinen visuell glatter zu sein.

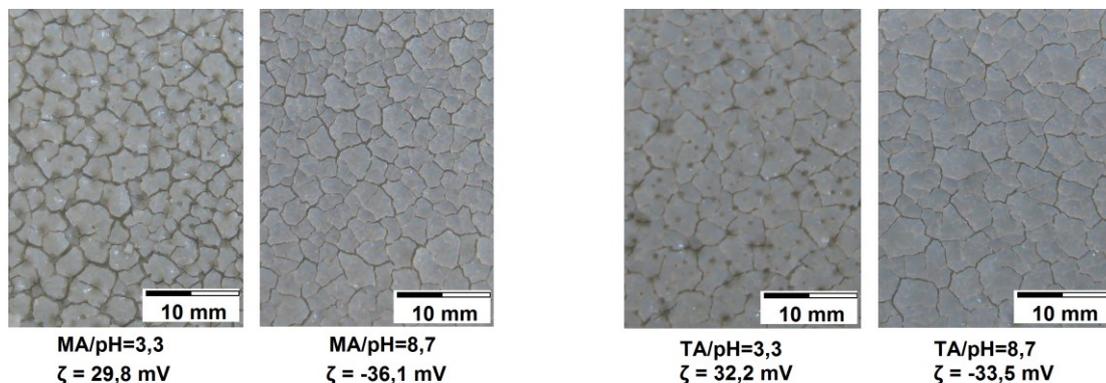


Abb. 5-29 Kathodisch und anodisch abgeschiedene Grünkörper aus Al_2O_3 -Suspensionen stabilisiert mit Malon- (MA) (links) und Weinsäure (TA) (rechts). DC, 20 V, 6 min.

In Abb. 5-30 werden die Werte der Abscheidemasse als Funktion der Abscheidezeit für jene Grünkörper, welche unter kontinuierlicher Gleichspannung aus den mit Malon- und Weinsäure stabilisierten Al_2O_3 -Suspensionen abgeschieden wurden, dargestellt.

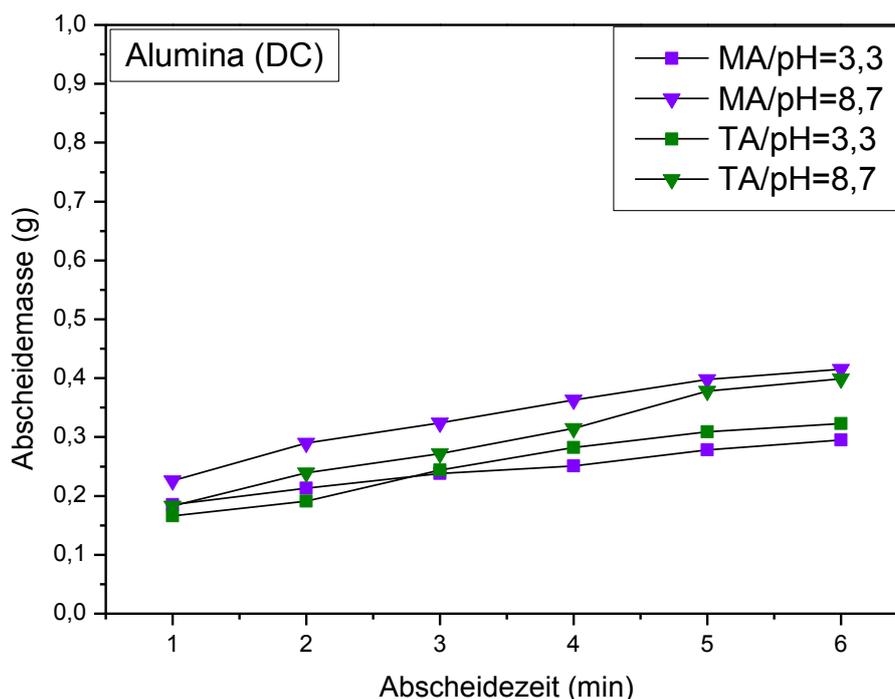


Abb. 5-30 Kathodische und anodische EPD des Aluminiumoxids in MA und TA bei 20 V, DC.

In Tab. 5-22 sind die Abscheidemassen für MA- und TA- Al_2O_3 nach 6 Minuten DC-EPD dargestellt.

Al_2O_3	pH-Wert	Abscheidemasse [g]
MA	3,3	0,295
	8,7	0,415
TA	3,3	0,323
	8,7	0,399

Tab. 5-22 Abscheidemassen für MA- und TA- Al_2O_3 nach 6 Minuten DC-EPD, wie in **Abb. 5-30**.

In Abb. 5-31 werden Mikroskopaufnahmen der elektroforetisch abgeschiedenen Grünkörper aus den Zitronensäure- und Polyacrylsäure-Aluminiumoxid-Suspensionen dargestellt. Die Porengröße der erhaltenen Grünkörper beträgt für CA ca. 200 μm und für PAA ca. 450 μm .

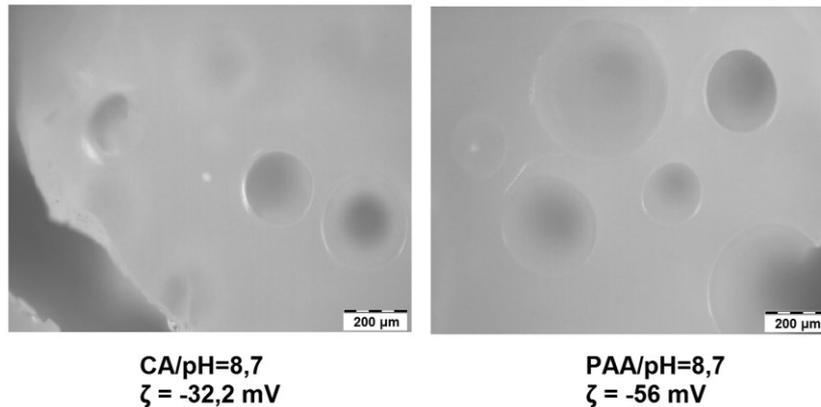


Abb. 5-31 Mikroskopaufnahmen der Grünkörper aus CA- und PAA- Al_2O_3 -Suspensionen. DC, 20 V, 6 min.

In Abb. 5-32 werden exemplarisch die Ergebnisse der Suspensionen mit Zitronen- und Polyacrylsäure dargestellt. Die sauren Bedingungen werden mit basischen verglichen. Alle abgeschiedenen Grünkörper besitzen Poren und brechen direkt nach dem Herausnehmen aus der EPD-Zelle sehr schnell. Für die CA-Grünlinge steigt die Abscheidemasse in sauren und basischen Suspensionen innerhalb von 6 Minuten in gleicher Weise an.

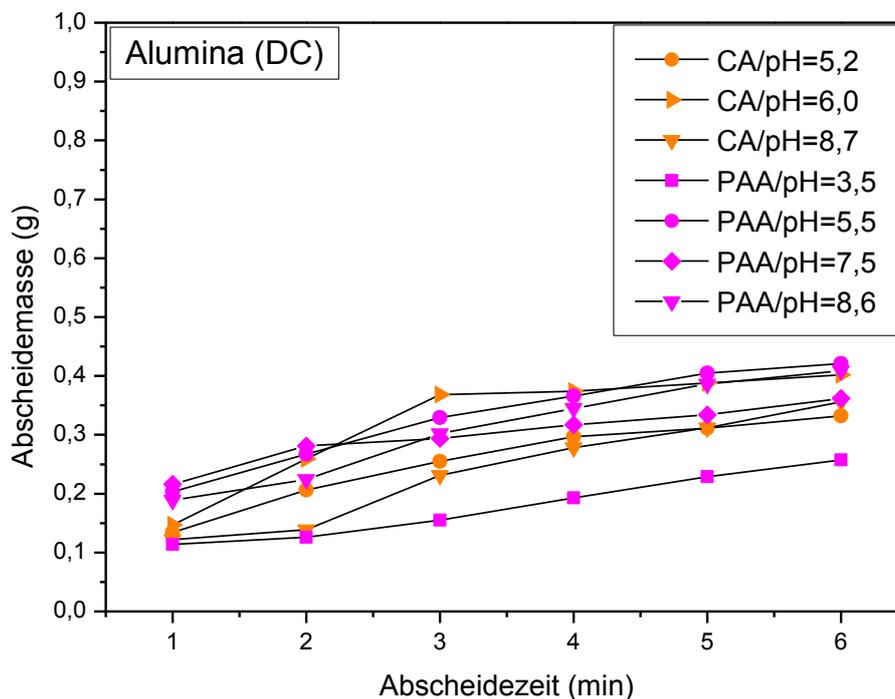


Abb. 5-32 EPD des Aluminiumoxids in CA und PAA bei 20 V, DC.

In Tab. 5-23 sind die Abscheidemassen für CA- und PAA-Al₂O₃ unter sauren und basischen Bedingungen nach 6 Minuten DC-EPD dargestellt.

Al ₂ O ₃	pH-Wert	Abscheidemasse [g]
CA	5,2	0,332
	6,0	0,402
	8,7	0,356
PAA	3,5	0,257
	5,5	0,421
	7,5	0,362
	8,6	0,409

Tab. 5-23 Abscheidemassen für CA- und PAA-Al₂O₃ unter sauren und basischen Bedingungen nach 6 Minuten DC-EPD, wie in Abb. 5-32.

In den untersuchten wässrigen Suspensionen führt das Anlegen von kontinuierlicher Spannung zu Blasenbildung und dadurch zur porösen Schichten.

Das Aluminiumoxid scheidet sich jeweils auf positiven und negativen Elektroden, abhängig von der Ladung der Partikel, ab. Die verwendeten Suspensionen waren nach der Abscheidung nicht mehr stabil.

Yttriumoxid

Auf der Grundlage der durchgeführten Experimente mit Aluminiumoxid wurde Yttriumoxid den gleichen Abscheidungsbedingungen ausgesetzt. Die Versuche fanden bei Spannungen von 0,2 bis 50 V statt und wurden abgebrochen, sobald eine Erwärmung der Suspension auftrat. Um die Vergleichbarkeit mit den folgenden Versuchsreihen zu gewährleisten, werden im Folgenden Versuche bei einer Spannung von 20 V für jeweils 6 min vorgestellt. Die Suspensionen benötigten zusätzliches Dispergiermittel (Darvan C-N), da unter dem Einfluss des elektrischen Feldes Instabilitäten der Suspensionen auftraten. Die Bestimmung des Zeta-Potentials (Kapitel 5.2.2) für die Yttriumoxid-Suspensionen mit Zugabe von Darvan C-N weist auf negative Werte des Zeta-Potentials hin, was zu anodischer Abscheidung führt. Nur die Suspension mit Milchsäure hat ein positives Zeta-Potential von 26,5 mV bei pH = 4,2. Diese Suspension ist trotz ihres hohen Zeta-Potentials nicht abscheidbar. In Abb. 5-33 sind exemplarisch anodisch abgeschiedene Grünkörper aus Y_2O_3 -Suspensionen mit Milch-, Malon- und Weinsäure gezeigt. Die erhaltenen Grünkörper besitzen poröse Strukturen. Die MA- Y_2O_3 und TA- Y_2O_3 Grünkörper, im Gegensatz zu LA- Y_2O_3 Grünkörpern, brechen sehr schnell während der Trocknung an Luft.

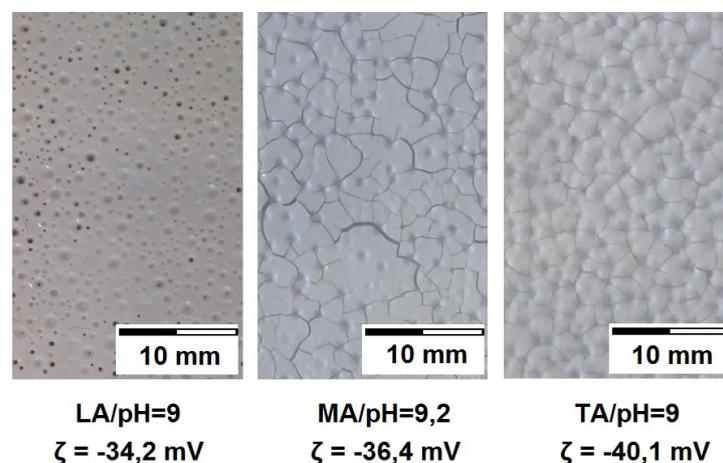


Abb. 5-33 Anodisch abgeschiedene Grünkörper aus Y_2O_3 -Suspensionen mit Darvan C-N stabilisiert mit Milch- (LA), Malon- (MA) und Weinsäure (TA). DC, 20 V, 6 min.

Ferner wurden Grünkörper aus den mit Zitronen- und Polyacrylsäure stabilisierten Suspensionen abgeschieden. Die Zugabe von Darvan C-N erhöhte den Betrag des Zeta-Potenzials auf bis zu -70 mV bei pH 10,6 für PAA und -61,6 mV bei pH 9,8 für CA. Aus diesen Suspensionen konnten allerdings keine Abscheidungen erstellt werden. Im Gegensatz dazu konnten aus Suspensionen mit niedrigeren Zeta-Potential-Beträgen, wie -52,1 mV bei pH = 7,5 für CA und -57,2 mV bei pH = 8 für PAA, poröse Grünkörper abgeschieden werden, die in Abb. 5-34 gezeigt sind. Diese Grünkörper weisen weniger Poren als mit LA-, MA- und TA-stabilisierten Suspensionen auf und brechen nicht sofort nach dem Herausnehmen aus der EPD-Zelle, wie im Fall von MA-Y₂O₃- und TA-Y₂O₃-Grünkörpern.

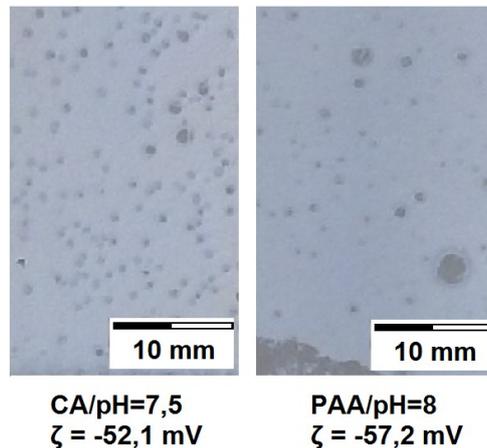


Abb. 5-34 EPD Grünkörper aus Y₂O₃-Suspensionen mit Darvan C-N stabilisiert mit Zitronen- (CA) und Polyacrylsäure (PAA). DC, 20 V, 6 min.

In Abb. 5-35 werden die Werte der Abscheidemasse als Funktion der Abscheidezeit für jene Grünkörper, welche unter kontinuierlicher Spannung aus den mit Milch-, Malon- und Weinsäure sowie Zitronen- und Polyacrylsäure stabilisierten Y₂O₃-Suspensionen abgeschieden wurden, dargestellt. Die Massezunahme in der Abscheidezeit ist für jede dieser Suspensionen nahezu linear.

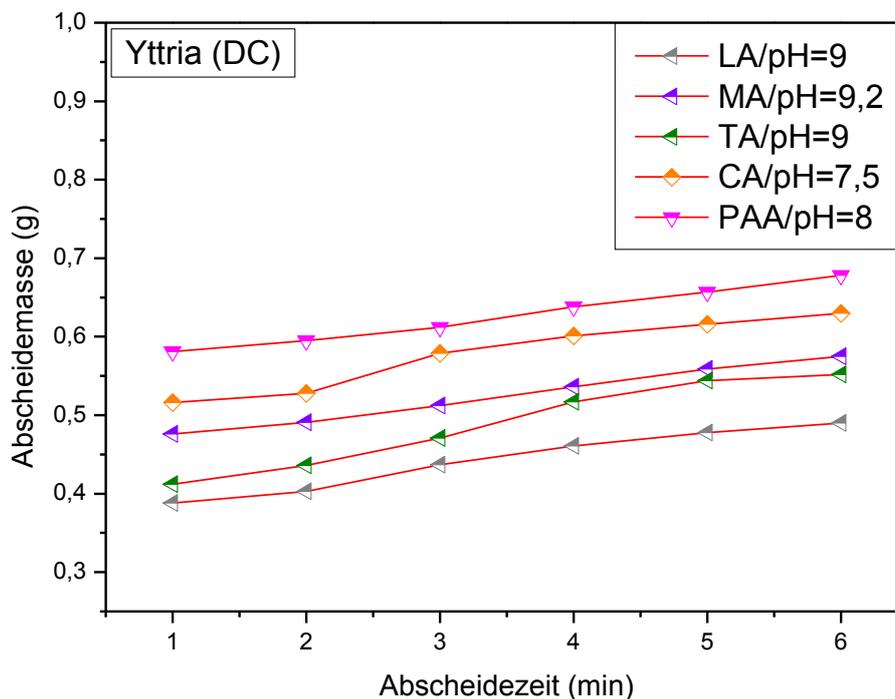


Abb. 5-35 EPD des Yttriumoxids mit Darvan C-N in LA, MA, TA, CA und PAA bei 20 V, DC.

In Tab. 5-24 sind die Abscheidemassen für Y_2O_3 mit Darvan C-N in Anwesenheit verschiedener Liganden nach 6 Minuten DC-EPD dargestellt.

Y_2O_3 (mit Darvan C-N)	pH-Wert	Abscheidemasse [g]
LA	9,0	0,490
MA	9,2	0,575
TA	9,0	0,552
CA	7,5	0,630
PAA	8,0	0,678

Tab. 5-24 Abscheidemassen für Y_2O_3 in Anwesenheit verschiedener Liganden nach 6 Minuten DC-EPD, wie in **Abb. 5-35**.

Die DC-EPD von Yttriumoxid für negativ geladene Teilchen ist zwar möglich, ergibt aber poröse Schichten. Die verwendeten Suspensionen werden nach der Abscheidung instabil.

Yttrium-Aluminium-Granat

Wie im Fall von Yttriumoxid gab es bei Anlegen eines elektrischen Feldes in Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen eine unerwartete Abnahme der Stabilität. Die Zugabe von Darvan C-N war daher notwendig für die Durchführung der elektrophoretischen Abscheidung. Es wurde festgestellt, dass die Abscheidung bei relativ hohen Spannungen bis zu 80 V möglich war. Über diesem Wert begann die Erwärmung der Suspension und die Abscheidung wurde abgebrochen. Die angelegte Spannung betrug für vergleichende Untersuchungen 20 V für 6 Minuten. Die Bestimmung des Zeta-Potentials (Kapitel 5.2.2) für die YAG-Suspensionen mit Darvan C-N weist auf negativ geladene Teilchen hin. Lediglich die Suspension mit Milchsäure weist auf positiv geladene Teilchen hin und lässt sich nicht abscheiden. Es wurden Grünkörper aus Suspensionen mit $\text{pH} = 7$ abgeschieden, deren Aufnahmen in Abb. 5-36 dargestellt sind. Die abgeschiedenen Schichten sind porös und es ist eine deutlich erhöhte Anzahl von Poren in dem oberen Bereich der Grünkörper erkennbar. Im Vergleich zu CA- und PAA-YAG-Grünkörpern besitzen die MA- und TA-YAG-Grünkörper sowohl mehr, als auch größere Poren.

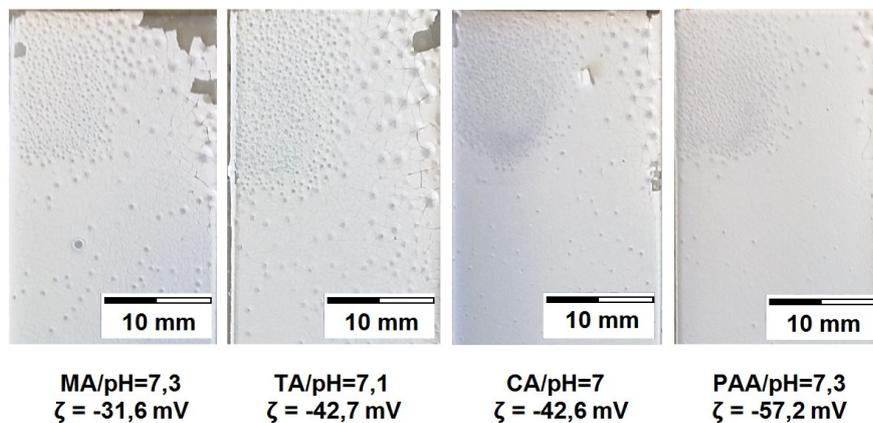


Abb. 5-36 EPD Grünkörper aus $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Suspensionen mit Darvan C-N stabilisiert mit Malon- (MA), Wein- (TA), Zitronen- (CA) und Polyacrylsäure (PAA). DC, 20 V, 6 min.

In Abb. 5-37 werden die Werte der Abscheidemasse als Funktion der Abscheidezeit für jene Grünkörper, welche unter kontinuierlicher Spannung aus den mit der Malon-, Wein-, Zitronen- und Polyacrylsäure stabilisierten $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Suspensionen abgeschieden wurden, dargestellt. Die Abscheidemasse nimmt in

der Abscheidezeit nahezu linear zu. Die geringste Massezunahme nach der Abscheidung weisen die Grünkörper aus der MA-Suspension auf. Die Grünkörper aus den TA- und CA-Suspensionen nehmen gleichartig an zu Masse.

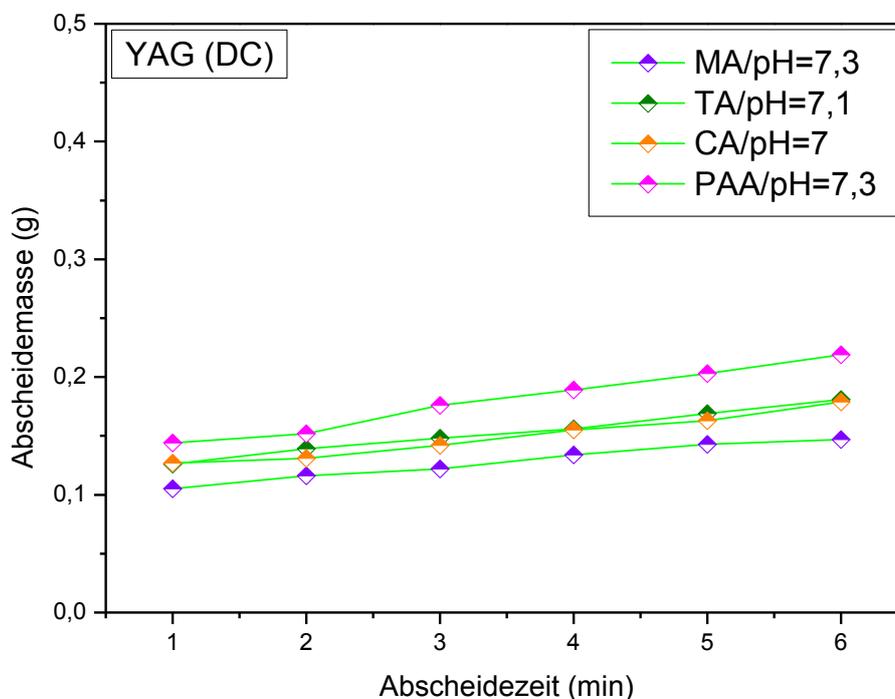


Abb. 5-37 EPD des Yttrium-Aluminium-Granats mit Darvan C-N in MA, TA, CA und PAA bei 20 V, DC.

In Tab. 5-25 sind die Abscheidemassen für YAG mit Darvan C-N in Anwesenheit verschiedener Liganden nach 6 Minuten DC-EPD dargestellt.

YAG (mit Darvan C-N)	pH-Wert	Abscheidemasse [g]
MA	7,3	0,147
TA	7,1	0,181
CA	7,0	0,179
PAA	7,3	0,219

Tab. 5-25 Abscheidemassen für YAG in Anwesenheit verschiedener Liganden nach 6 Minuten DC-EPD, wie in **Abb. 5-37**.

Die elektroforetische Abscheidung mit kontinuierlicher Spannung für Yttrium-Aluminium-Granat ergibt poröse Schichten mit geringen Abscheidemassen. Eine Verlängerung der Abscheidezeit führt zur sichtbaren Ausflockung der Teilchen in der Suspension. Die weitere Abscheidung war daher nicht möglich. Die abgeschiedenen Grünkörper haften teilweise fest an der Abscheideelektrode und lassen sich nicht von diesen trennen.

Lutetium-Aluminium-Granat

Nach den Untersuchungen mit Yttrium-Aluminium-Granat schien es, dass die Abscheidungsbedingungen für Lutetium-Aluminium-Granat gleich seien, da die Materialien chemisch und mineralogisch ähnlich sind. Es wurden Spannungen von 0,2 V bis zu 80 V angelegt. Allerdings war die elektroforetische Abscheidung nur bei niedriger Zellspannung < 2 V möglich. Die Versuche wurden bei pH 7, bei dem der Absolutwert des Zeta-Potentials höher als 20 mV ist, durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind die Partikel negativ geladen, daher wurde anodische Abscheidung beobachtet. Das resultierende, niedrige Feld jedoch hat nur dünne Schichten (deutlich dünner als 1 mm) bei einer Abscheidungszeit von 15 Minuten ermöglicht. Nach dieser Zeit konnten Instabilitäten in der Suspension (Flokkulation) beobachtet werden und eine weitere Abscheidung war daher nicht möglich. Eine kürzere Abscheidezeit ergab keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die dünnen abgeschiedenen Schichten erwiesen sich als so dicht gepackt, dass die Grünkörper nach dem Entfernen von der Elektrode im Wesentlichen optisch transparent waren. In Abb. 5-38 werden transparente LuAG-Grünkörper, abgeschieden aus den CA- und PAA-Suspensionen, dargestellt.

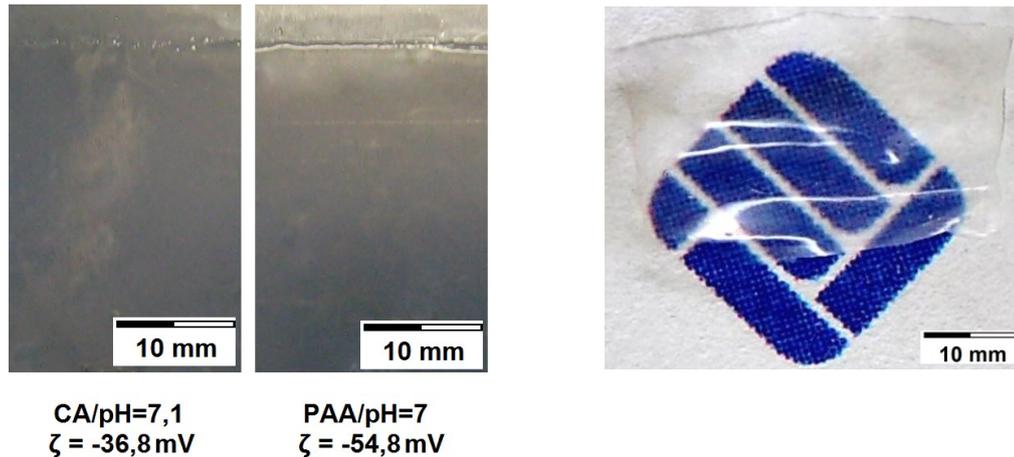


Abb. 5-38 EPD Grünkörper aus $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Suspensionen, stabilisiert mit Zitronen- (CA) und Polyacrylsäure (PAA). Links: direkt nach der Abscheidung, rechts: getrocknet an Luft (PAA, pH 7,0). DC, 2 V, 15 min.

In Tab. 5-26 sind die Abscheidemassen für LuAG nach 15 Minuten DC-EPD dargestellt.

LuAG	pH-Wert	Abscheidemasse [g]
CA	7,1	0,102
PAA	7,0	0,128

Tab. 5-26 Abscheidemassen für LuAG nach 15 Minuten DC-EPD.

5.3.2 Gepulste Gleichspannung (pDC)

In diesem Unterkapitel wird die elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung vorgestellt. Die Untersuchungen mit konstantem Feld ergaben, dass gepulste Gleichspannung bei Lutetium-Aluminium-Granat nicht verwendet werden kann.

Aluminiumoxid

Basierend auf der einschlägigen Literatur (Kapitel 3.3.3) wurden verschiedene Versuchsreihen für die elektrophoretische Abscheidung von Aluminiumoxid unter gepulster Gleichspannung angelegt. Im Folgenden werden exemplarisch Ergebnisse vorgestellt, die unter gepulster Gleichspannung (pDC-EPD) erhalten

wurden. Unter pDC-EPD führten die Experimente zu dichten und glatten Grünkörpern. Rechteckpulse mit einer Einschaltdauer von 50 % erwiesen sich als die am besten geeignete Signalform (Abb. 3-8 im Kapitel 3.3.3). Dieser Ansatz unterdrückt wirksam die Entwicklung von Gasblasen auf der Arbeitselektrode, so dass die Abscheidung mit hohen elektrischen Feldern aus wässrigen Suspensionen möglich ist. Eine Beeinflussung der Ergebnisse durch gelegentlich gebildete Gasbildung auf der Gegenelektrode wurde hier nicht festgestellt. Die optimale Pulsbreite wurde mit 1 ms bei einer angelegten Zellspannung von 20 V erhalten. Höhere Werte der Spannung führten zur Erwärmung der Suspensionen. In der vorliegenden Arbeit wurden nur die Ergebnisse, die bei Raumtemperatur erhalten wurden, berücksichtigt. Ein typischer Abscheidungsversuch dauerte 6 Minuten, so dass der Zyklus $1,8 \times 10^4$ -mal wiederholt wurde. Mit dieser Abscheidezeit erreichen die Grünkörper ihre höchste Dicke, die bis zu 1,5 mm betrug. Eine Verlängerung der Abscheidezeiten resultierte in Instabilität der Suspension und damit war keine weitere Abscheidung mehr möglich.

In Abb. 5-39 werden unter gepulster Gleichspannung abgeschiedene Grünkörper aus Aluminiumoxid gezeigt. Kathodische sowohl als auch anodische Abscheidung führt zu nicht porösen und glatten Grünkörpern. Die Grünkörper lassen sich leicht nach der Trocknung von der Elektrode entfernen. Die Oberfläche des aus der mit nicht-chelatbildender Milchsäure (LA) stabilisierten Suspension bei pH 3,1 abgeschiedenen Grünkörpers scheint „nass“/nicht verfestigt zu sein. Andere aus mit Malon-, Wein-, Zitronen- oder Polyacrylsäure stabilisierten Suspensionen anodisch abgeschiedene Grünkörper besitzen eine glatte Oberfläche.

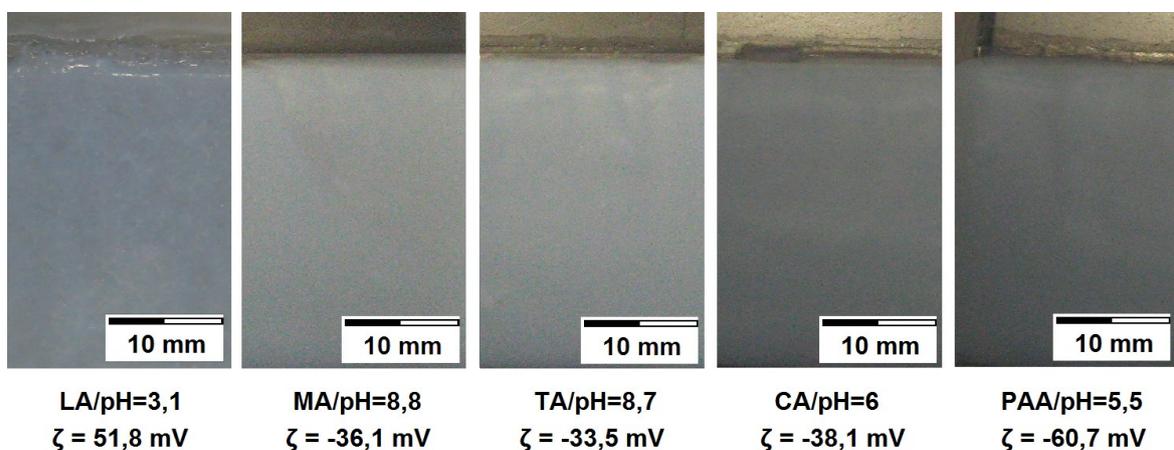


Abb. 5-39 EPD Grünkörper aus Al_2O_3 -Suspensionen. pDC, 20 V, 6 min, $t_{\text{off}} = 1 \text{ ms}$.

Die unterschiedlichen Dicken der aus mit Polyacrylsäure stabilisierter Suspension abgeschiedenen Grünkörper werden in Abb. 5-40 gezeigt. Die Grünkörper biegen sich leicht beim Trocknen und brechen spröde, sind dabei aber hart und stabil.

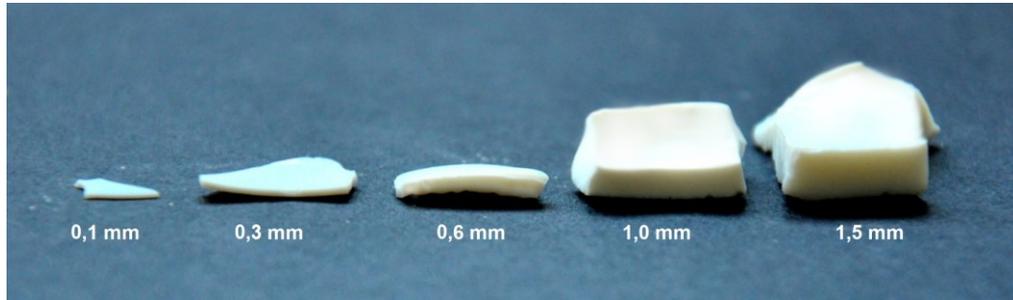


Abb. 5-40 Grünkörper aus PAA- Al_2O_3 -Suspensionen in unterschiedlichen Dicken. pDC, 20 V, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

In Abb. 5-41 werden Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit der Aluminiumoxid-Grünkörper dargestellt. Das Gewicht und die Dicke der Abscheidungen erwiesen sich als proportional zur Abscheidedauer. Die Gewichtszunahme folgt der Zunahme der Schichtdicke. Mit der kathodischen Abscheidung wurden Grünkörper hergestellt, die eine niedrigere Massenablagerung und eine kleinere Schichtdicke im Vergleich zur anodischen Abscheidung aufwiesen.

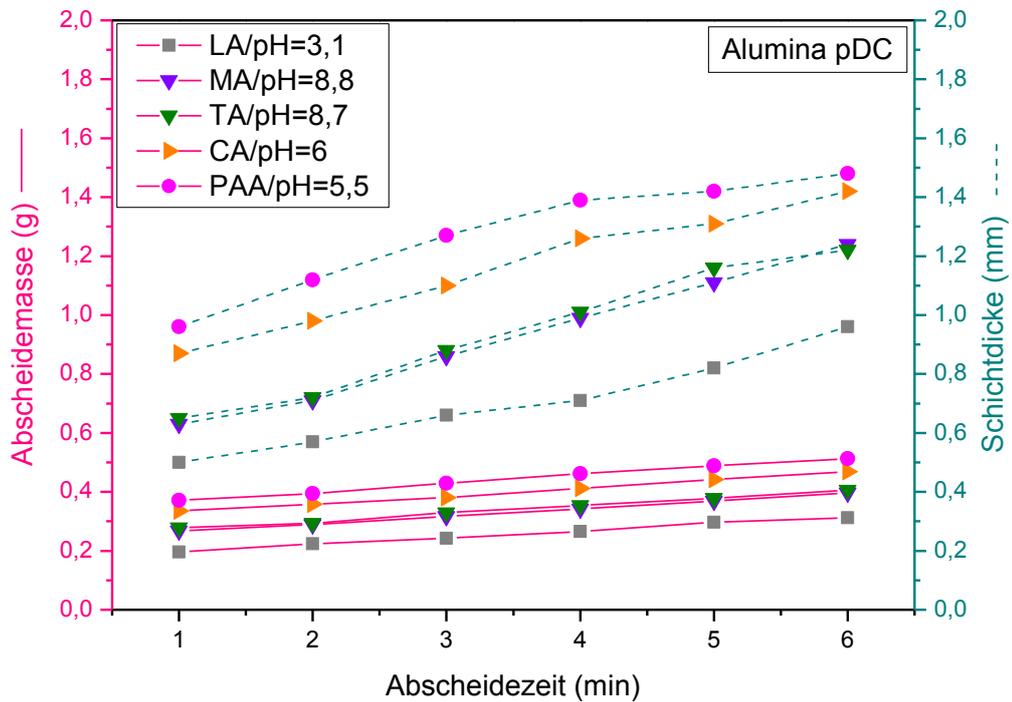


Abb. 5-41 EPD des Aluminiumoxids. Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit. pDC, 20 V, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-27 sind Abscheidemassen und Schichtdicken der Aluminiumoxid-Grünkörpern nach 6 Minuten pDC-EPD dargestellt.

Al_2O_3	Abscheidemasse [g]	Schichtdicke [mm]
LA/pH=3,1	0,312	0,96
MA/pH=8,8	0,397	1,24
TA/pH=8,7	0,406	1,22
CA/pH=6	0,469	1,42
PAA/pH=5,5	0,513	1,48

Tab. 5-27 Abscheidemassen und Schichtdicken der Aluminiumoxid-Grünkörper nach 6 Minuten pDC-EPD, wie in **Abb. 5-41**.

Um vorgeformte Abscheidungen zu erhalten, wurden zusätzlich Abscheideformen (Abb. 4-3), die an die Abscheideelektrode befestigt wurden, verwendet. In Abb. 5-42 wird exemplarisch ein Grünkörper aus mit Polyacrylsäure stabilisierter

Suspension in Scheibenform mit einem Durchmesser von 30 mm und 1 mm Dicke gezeigt. Aufgrund seiner Transluzenz scheint der Grünkörper dicht gepackt zu sein. Die Oberfläche des Grünkörpers ist glatt und frei von Rauigkeiten.

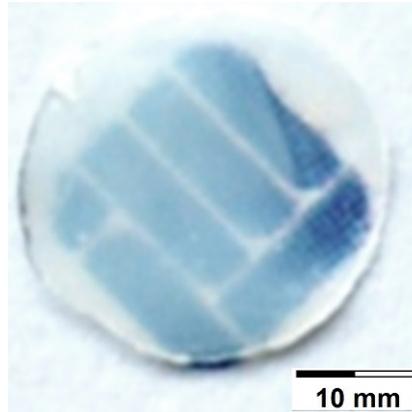


Abb. 5-42 1 mm dicker Grünkörper aus PAA-Aluminiumoxid abgeschieden in Abscheideform. pDC, 20 V, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

In Abb. 5-43 wird die Korrelation der Ligandenchemie mit dem Abscheidungsertrag der Scheiben aus dem Aluminiumoxid gezeigt. Der Unterschied in der abgeschiedenen Masse zwischen dem nicht-chelatisierten Liganden LA und dem Polyelektrolyt PAA beträgt fast 1 g, wobei die Abscheidemasse von 1,814 g des PAA-Grünkörpers der Maximalwert ist. Damit wurde gezeigt, dass die Stabilisierung mit dem nicht-chelatisierten Molekülligand am ineffektivsten ist. Grünkörper aus der PAA-Suspension sind sichtlich transluzent, neigen aber in der Regel schnell dazu während der Trocknung zu brechen. Die anderen Scheiben sind trüb und brechen auch sehr schnell.

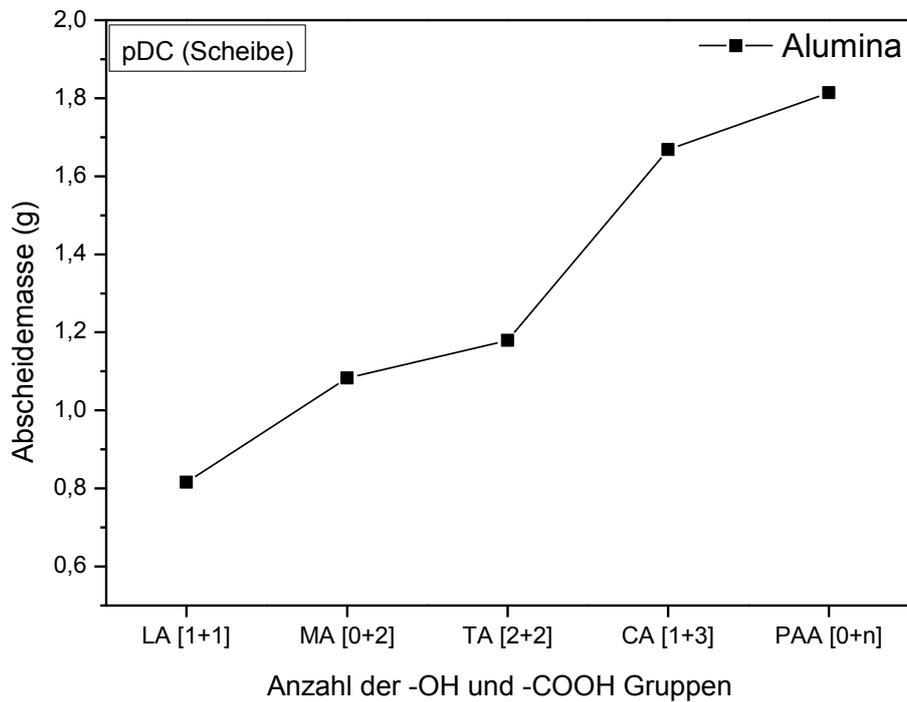


Abb. 5-43 Korrelation der Ligandenchemie mit dem Abscheidungsertrag des Aluminiumoxid-Grünkörpers in Scheibenform (Dicke 1 mm). Zahlen in eckigen Klammern zeigen die Anzahl der -OH (erste Zahl) und -COOH-Gruppen (zweite Zahl) pro Ligand. pDC, 20 V, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

In Tab. 5-28 sind die Abscheidemassen der Aluminiumoxid-Grünkörper in Scheibenform mit 1 mm Dicke dargestellt.

Al_2O_3	Abscheidemasse [g]
LA	0,816
MA	1,083
TA	1,179
CA	1,668
PAA	1,814

Tab. 5-28 Abscheidemassen der Aluminiumoxid-Grünkörper in Scheibenform mit 1 mm Dicke, wie in **Abb. 5-43**.

Unter den angewandten Bedingungen führte die pDC-EPD zu äußerst dichten und glatten Grünkörpern aus Aluminiumoxid. Die Verwendung von gepulster

Spannung verhindert die Bildung von unerwünschten Gasblasen. Sowohl kathodische, als auch anodische Abscheidung war möglich. Die höchste erreichte Schichtdicke beträgt ca. 1,5 mm.

Yttriumoxid

Der Einsatz kontinuierlicher Gleichspannung führte zu einer optisch rauen und porösen Oberfläche der Abscheidungen, weshalb gepulste Gleichspannung durchgehend verwendet wurde. Es wurden ausschließlich Suspensionen unter Zugabe von Darvan C-N verwendet. Aufgrund der chemischen- und mineralogischen Ähnlichkeiten von Aluminiumoxid und Yttriumoxid wurde die gleiche Signalform (Rechteckpulse mit Einschaltdauer von 50 %) und eine Pulsbreite von 1 ms, sowie eine angelegte Spannung von 20 V verwendet. Die Abscheidung wurde durchgeführt, bis die Grünkörper ihre maximal mögliche Schichtdicke erreicht hatten. Jedoch nimmt die Abscheideeffizienz mit zunehmender Dicke der Abscheidungen ab. Dieses Verhalten kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die wachsende Schicht als Dielektrikum auf der Elektrode, die zu Polarisierungseffekten führt, wirkt. Die entsprechende Deformation der Pulse an der Abscheideelektrode während des Wachstums wurde durch Messen des Potentials an der Elektrode mit einem Oszilloskop erfasst und ist in Abb. 5-44 dargestellt. Bei der Schichtdicke von 1 mm ist der elektrische Impuls noch scharf. Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich sichtbar die Schärfe des angelegten Impulses. Dadurch war die weitere Abscheidung nicht mehr effizient und wurde abgebrochen.

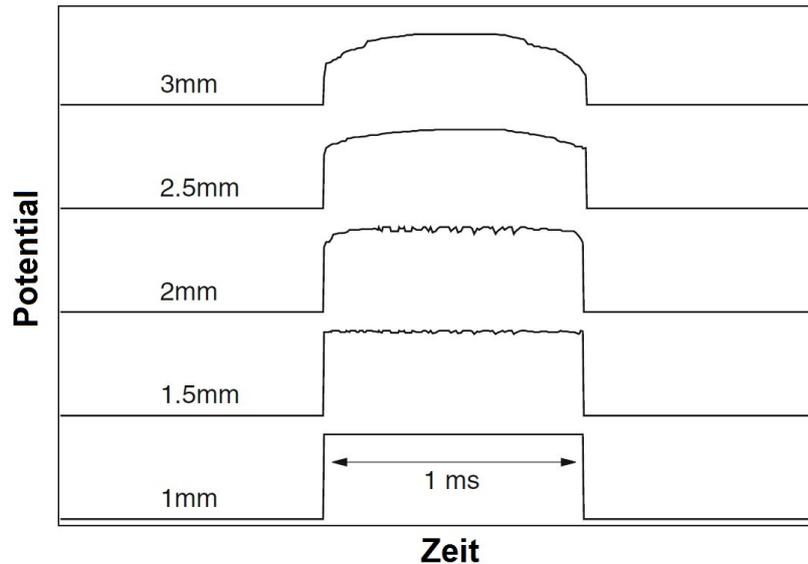


Abb. 5-44 Deformation von Pulsen mit zunehmender Dicke der Abscheidung gemessen auf den Elektroden mit einem Oszilloskop.

In Abb. 5-45 werden exemplarisch anodisch abgeschiedene Grünkörper aus Y_2O_3 -Suspensionen mit Milch-, Malon-, Wein-, Zitronen- und Polyacrylsäure gezeigt. Alle erhaltenen Grünkörper besitzen optisch glatte Oberflächen ohne sichtbare Poren. Die LA- Y_2O_3 Abscheidung haftet teilweise fest auf der Abscheideelektrode. Es entstehen zwar Brüche in der Oberfläche, diese setzen sich aber nicht durch die gesamte Abscheidung fort. Die MA- Y_2O_3 und TA- Y_2O_3 Grünkörper brechen rasch in kleine Stücke während der Trocknung an Luft. Die meisten Stücke sind nicht größer als 500 μm . Langsames Trocknen bzw. Trocknen im Exsikkator mit Wasser ermöglicht größere Stücke (ca. 5 mm). Die CA- Y_2O_3 und PAA- Y_2O_3 Grünkörper brechen zwar genau so schnell wie die MA- Y_2O_3 und TA- Y_2O_3 Grünkörper, aber in größere Stücke von bis zu 10 mm. Die Stücke sind fest und schwer von Hand zu brechen.

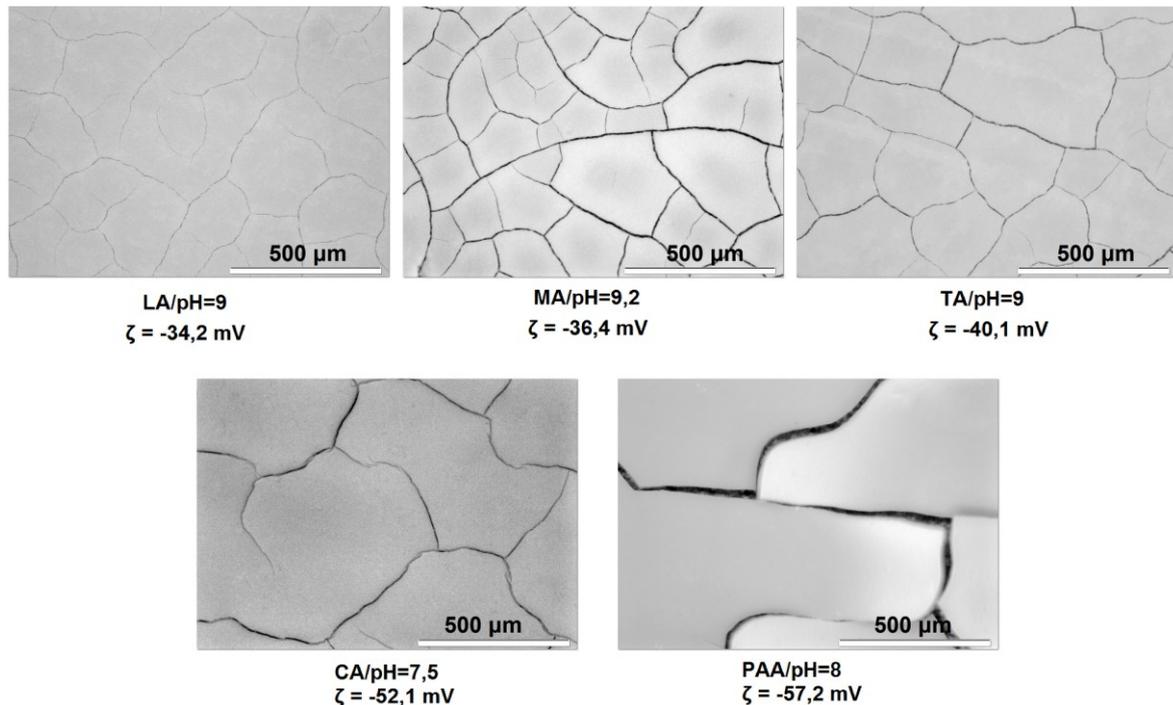


Abb. 5-45 Mikroskopaufnahmen der Grünkörper aus Y_2O_3 -Suspensionen mit Darvan C-N. pDC, 20 V, verschiedene Abscheidezeiten, $t_{off} = 1$ ms.

In Abb. 5-46 werden Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit der Yttriumoxid-Grünkörper dargestellt. Die dargestellten Ergebnisse resultieren aus den unterschiedlichen Stabilitätsgraden der verwendeten Suspensionen. Ferner zeigt diese Abbildung, dass bei LA-, MA-, TA- und CA- Y_2O_3 -Grünkörpern in den ersten 3 Minuten der Abscheidung die Zunahme der Schichtdicke größer ist, als in der zweiten Hälfte der Abscheidezeit. Die Steigung der PAA- Y_2O_3 Kurve ist über die gesamte Abscheidezeit nahezu linear. Bei den Kurven der Abscheidemasse zeigte sich bei allen Graphen ebenso nahezu linearer Verlauf, wobei die Steigung des PAA- Y_2O_3 Graphen am geringsten war und die Steigung mit LA- Y_2O_3 am größten. Die MA- Y_2O_3 und TA- Y_2O_3 Graphen verhielten sich, bezüglich Verlauf und Steigung, wieder näherungsweise deckungsgleich. Der CA- Y_2O_3 Graph der Abscheidemasse lag, wie bei der Schichtdicke, zwischen PAA- Y_2O_3 und TA- Y_2O_3 .

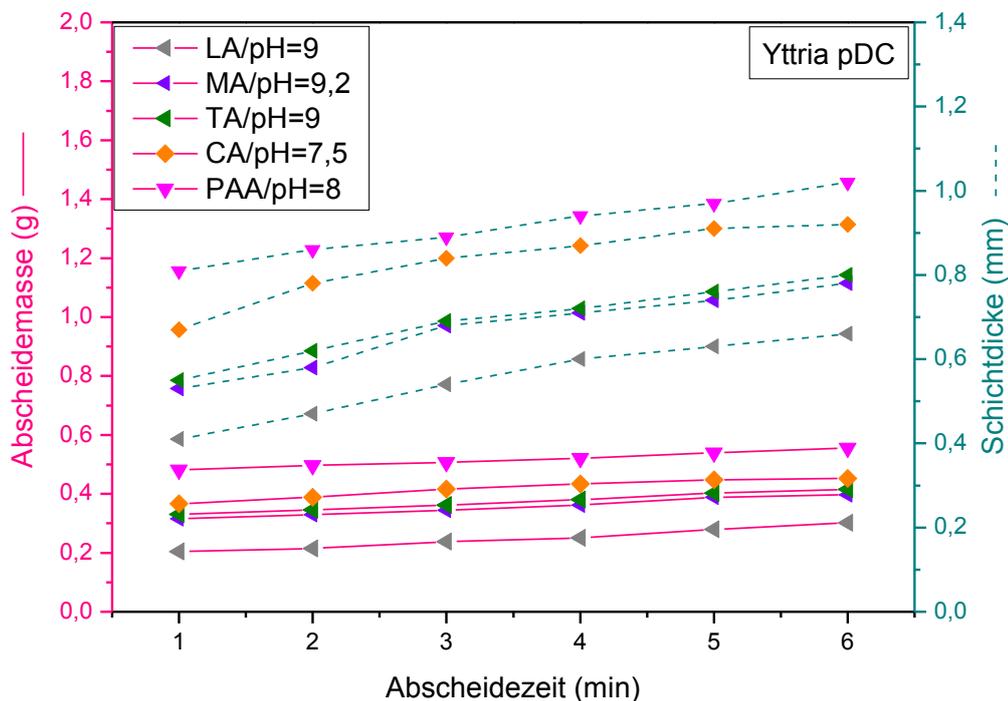


Abb. 5-46 EPD des Yttriumoxids mit Darvan C-N. Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit. pDC, 20 V, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-29 sind Abscheidemassen und Schichtdicken der Yttriumoxid-Grünkörpern nach 6 Minuten pDC-EPD dargestellt.

Y ₂ O ₃ (mit Darvan C-N)	Abscheidemasse [g]	Schichtdicke [mm]
LA/pH=9	0,302	0,66
MA/pH=9,2	0,397	0,78
TA/pH=9	0,415	0,80
CA/pH=7,5	0,452	0,92
PAA/pH=8	0,556	1,02

Tab. 5-29 Abscheidemassen und Schichtdicken der Yttriumoxid-Grünkörper nach 6 Minuten pDC-EPD, wie in **Abb. 5-46**.

Um Grünkörper mit höherer Schichtdicke zu erzeugen, müssen andere EPD-Bedingungen angewendet werden.

Yttrium-Aluminium-Granat

Die Abscheidebedingungen wurden aufgrund der bereits mit Yttriumoxid durchgeführten Experimente ausgewählt. Wie bei Yttriumoxid, wurden Rechteckpulse mit einer Einschaltdauer von 50 % und einer Pulsbreite von 1 ms gewählt. Es wurde eine Spannung von 20 V angelegt. Die Abscheidung wurde durchgeführt, bis die Grünkörper ihre maximal mögliche Schichtdicke erreicht hatten, also bis keine Deformation der elektrischen Impulse beobachtet wurde. Es wurden ausschließlich Suspensionen mit Zugabe von Darvan C-N verwendet.

Die Abb. 5-47 zeigt Mikroskopbilder der Oberflächen von YAG-Grünkörpern, die aus Malon-, Wein-, Zitronen- und Polyacrylsäure stabilisierten Suspensionen abgeschieden wurden. Die erhaltenen Grünkörper haben eine optisch glatte, porenfreie Oberflächenstruktur, brechen allerdings schnell in der Trocknungsphase an Luft. Die Abbildung zeigt unterschiedliche Bruchplattengrößen der jeweiligen YAG-Grünkörper. Während bei MA-YAG erzeugbare Plattengrößen von maximal 500 μm Länge möglich waren, steigerte sich die mögliche Plattengröße bei TA-YAG auf etwa 750 μm , bei CA-YAG auf über 1500 μm und bei PAA-YAG konnten Stücke von über 2000 μm Länge erzeugt werden. Die Suspension mit Milchsäure lässt sich nicht abscheiden.

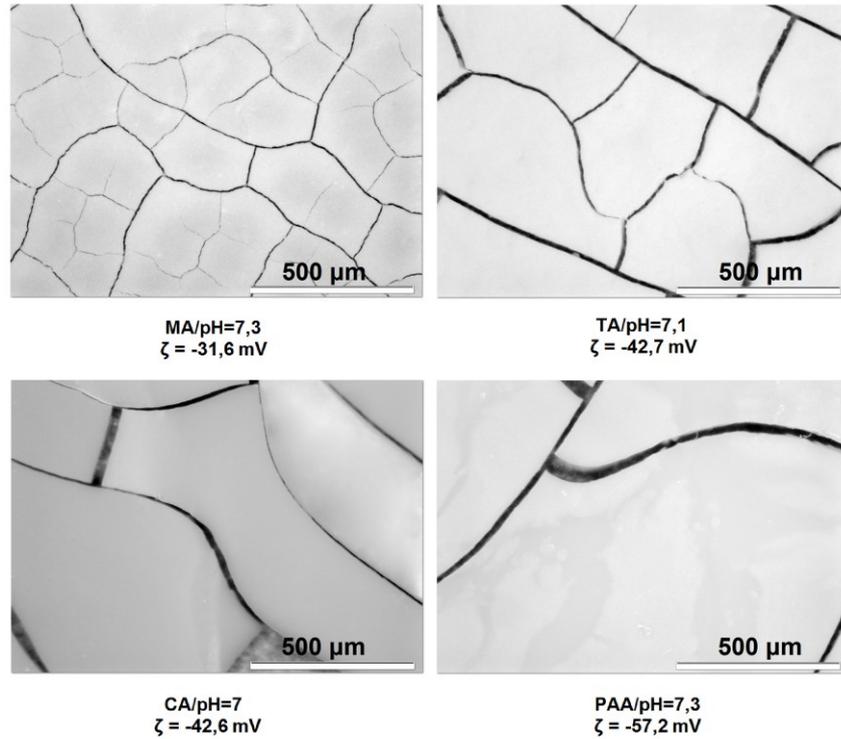


Abb. 5-47 Mikroskopaufnahmen der Grünkörper aus $Y_3Al_5O_{12}$ -Suspensionen mit Darvan C-N. pDC, 20 V, verschiedene Abscheidezeiten, $t_{off} = 1$ ms.

In Abb. 5-48 werden Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit der Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper dargestellt.

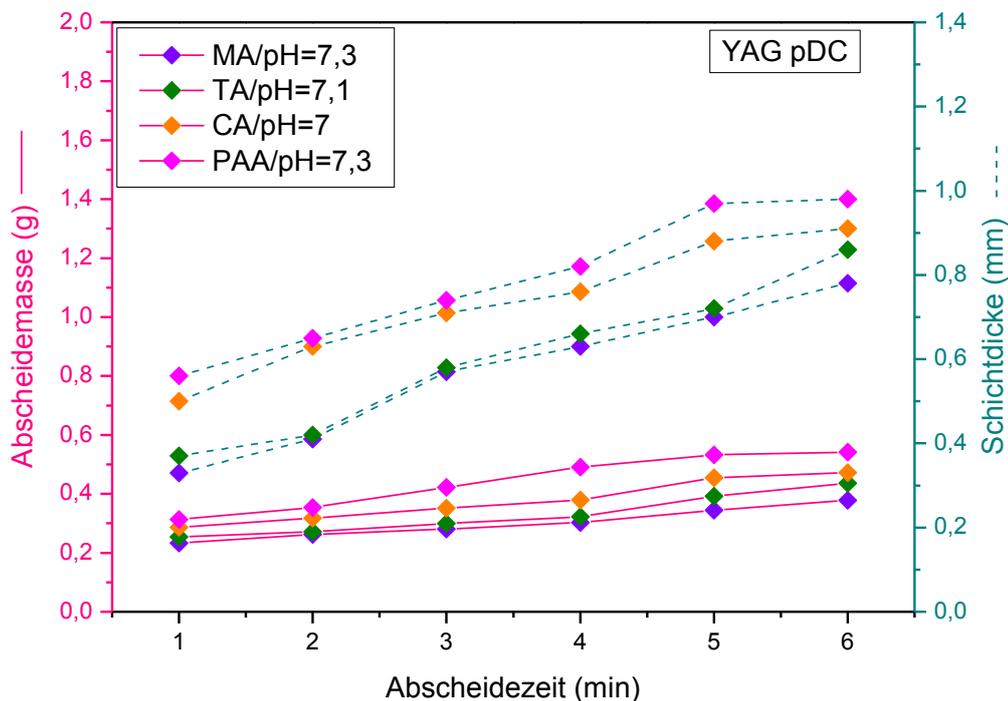


Abb. 5-48 EPD des Yttrium-Aluminium-Granats mit Darvan C-N. Abscheidemasse und Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit. pDC, 20 V, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-30 sind Abscheidemassen und Schichtdicken der Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörpern nach 6 Minuten pDC-EPD dargestellt.

YAG (mit Darvan C-N)	Abscheidemasse [g]	Schichtdicke [mm]
MA/pH=7,3	0,378	0,78
TA/pH=7,1	0,436	0,86
CA/pH=7	0,472	0,91
PAA/pH=7,3	0,542	0,98

Tab. 5-30 Abscheidemassen und Schichtdicken der Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörpern nach 6 Minuten pDC-EPD, wie in **Abb. 5-48**.

Um Grünkörper mit einer höheren Schichtdicke zu erzeugen, müssen andere EPD-Bedingungen angewendet werden.

5.3.3 Ansteigende, gepulste Gleichspannung (spDC)

In diesem Unterkapitel wird die elektrophoretische Abscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung (horizontale Transportrichtung der Teilchen) vorgestellt. Es wurden Suspensionen aus Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat mit Zugabe von Darvan C-N verwendet. Im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung in Scheibenlasern wurden Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat in Form von Zylindern mit einer Höhe von einigen Millimetern elektrophoretisch abgeschieden. Bei beiden Materialien führte die elektrophoretische Abscheidung unter kontinuierlicher Gleichspannung zu Grünkörpern mit optisch rauen und porösen Oberflächen (Kapitel 5.3.1), deshalb wurde durchgehend gepulste Gleichspannung (Kapitel 5.3.2) verwendet. Bei gepulster Gleichspannung verringerte sich die Abscheidungseffizienz mit zunehmender Dicke der Grünkörper, so dass die erforderliche Zylinderhöhe nicht erreicht werden konnte. Um diesen Effekt zu überwinden, wurde ein Lösungsansatz entwickelt, der eine programmierte Erhöhung der Impulsbreite und Impulshöhe mit dem Schichtwachstum verwendet. Dazu wurde ein gleichzeitiger, parabolischer Anstieg von Breite und Amplitude bei konstanter Ausschaltzeit von $t_{\text{off}} = 1$ ms verwendet. Im Fall von Yttriumoxid wurde die Spannung während t_{off} auf genau 0 V gelegt. Die resultierende Impulsfolge ist in Abb. 5-49 dargestellt. Es muss angemerkt werden, dass eine zu starke Erweiterung der Breite des Impulses unerwünschte Wasserzersetzung verursacht. Daher wurde die Impulsbreite für die elektrophoretische Abscheidung des Yttriumoxids nur auf maximal 0,34 s verlängert. Die Gesamtabscheidungszeit wurde dann auf 10 min festgesetzt, was sich als ausreichend für die Abscheidung von vollständigen Zylindern aus Yttriumoxid erwiesen hat. Die Zellspannung wurde auf bis zu 138 V bei dem letzten Impuls eingestellt.

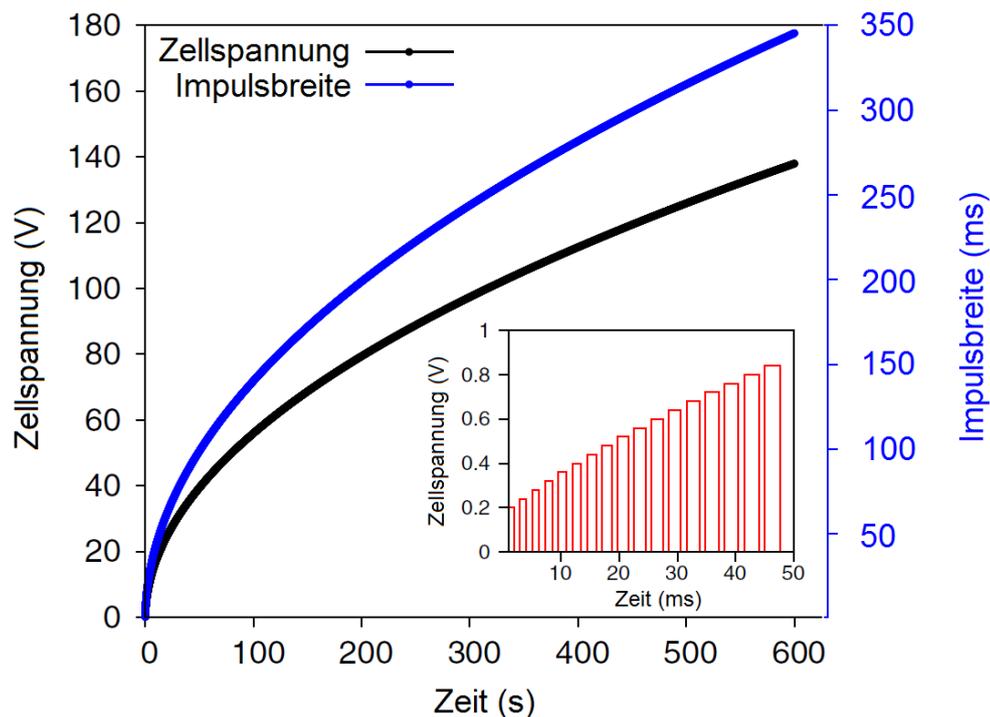


Abb. 5-49 Impulsfolgen bei ansteigender, gepulster Gleichspannung (spDC) für die Yttriumoxid-EPD; untere Kurve: Zellspannung, obere Kurve: Impulsbreite. Eingefügt: Impulsfolge in den ersten 50 ms.

Während der elektroforetischen Abscheidung des Yttrium-Aluminium-Granats stellte sich heraus, dass während t_{off} die Polarität umgekehrt werden muss, um die Agglomeration in der Suspension zu verhindern. Eine Zellspannung von $-0,2$ V wurde somit in dieser Phase für die YAG-EPD verwendet. Eine etwas höhere Zellspannung als für die Yttriumoxid-EPD von 151 V wurde im letzten Schritt angelegt und die maximale Impulsbreite auf $0,38$ s eingestellt. Die gesamte Pulssequenz war jedoch ähnlich der in Abb. 5-49.

Die Abscheidungsversuche sollten vorgeformte Grünkörper liefern. Zu diesem Zweck wurden Kunststoffformen mit der Arbeitselektrode verbunden, die zur Herstellung von Yttriumoxid- und YAG-Zylindern verwendet wurden. Die Form (Abb. 4-3 im Kapitel 4.3.4) besitzt 9 Löcher von $6,0$ mm Durchmesser und ermöglicht so die parallele Erzeugung von neun Zylindern in einem EPD-Verfahren. In Abb. 5-50 werden die EPD-Zelle und die schematische Darstellung des EPD-Prozesses mit einer solchen abnehmbaren Form an der Elektrode gezeigt.

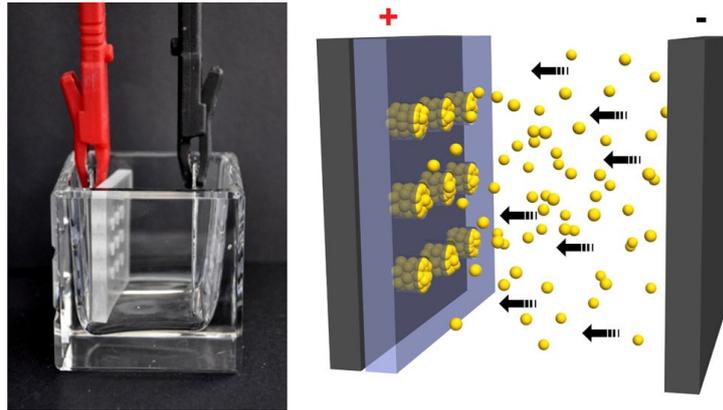


Abb. 5-50 EPD-Zelle und schematische Darstellung des EPD-Prozesses mit abnehmbarer Form an der Elektrode, verwendet um Zylinder zu erzeugen.

Die erzeugten Zylinder sind in Abb. 5-51 dargestellt. Die Grünkörper haben eine optisch glatte, porenfreie Oberflächenstruktur. Trotz langsamen und vorsichtigen Trocknens sind kleine Risse auf den Rändern der Objekte nicht zu vermeiden. Trotzdem sind die mit ansteigender, gepulster Gleichspannung abgeschiedenen Grünkörper fester und weniger zerbrechlich als die, die mit gepulster Gleichspannung abgeschieden wurden.

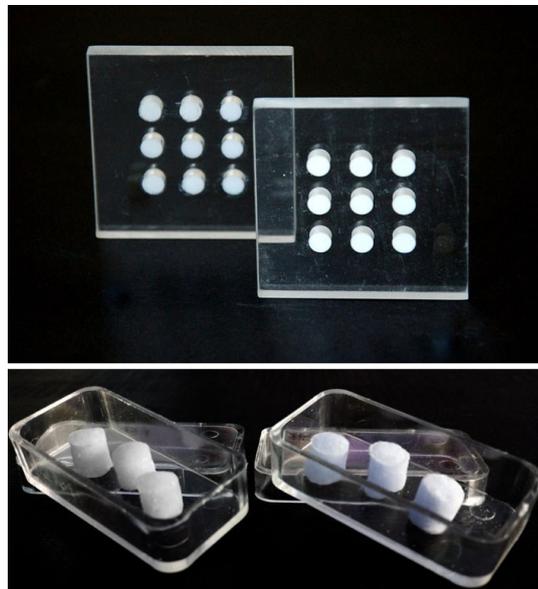


Abb. 5-51 Zylindrische Grünkörper in Kunststoff-Abscheideformen nach EPD (oben) und als freistehende Objekte nach dem Trocknen (unten). Links: Y_2O_3 , rechts: YAG.

In Abb. 5-52 wird die Korrelation der Ligandenchemie mit dem Abscheidungsertrag der Zylinder aus den Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Dispersionen gezeigt.

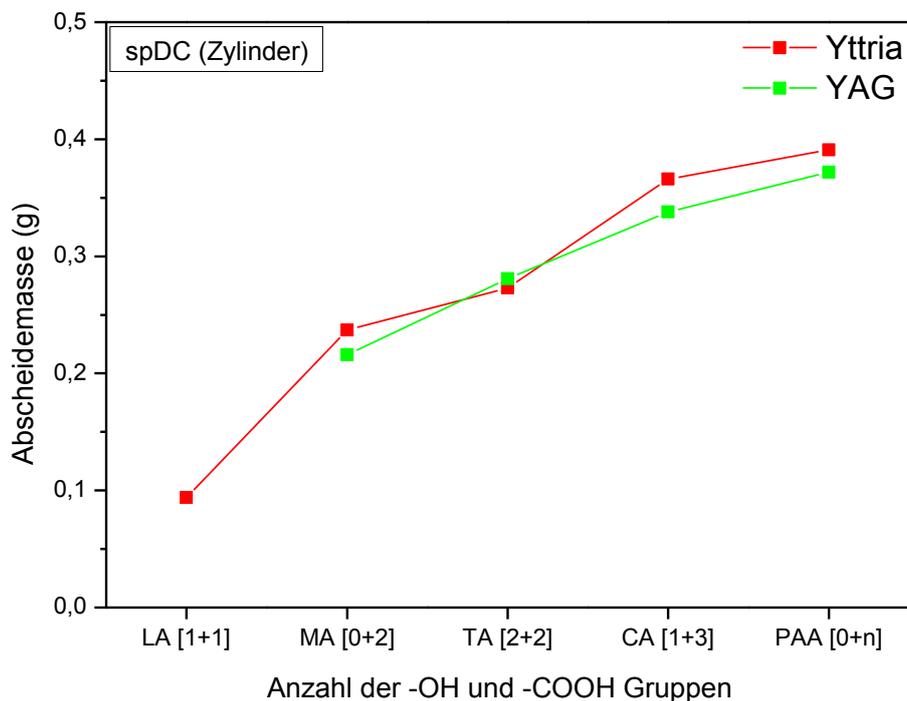


Abb. 5-52 Korrelation der Ligandenchemie mit dem Abscheidungsertrag der Yttriumoxids- und Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper in der Zylinderform. Zahlen in eckigen Klammern zeigen die Anzahl der -OH (erste Zahl) und -COOH-Gruppen (zweite Zahl) pro Ligand. spDC; Y_2O_3 : 138 V, 10 min, $t_{off} = 1$ ms (Zellspannung 0 V) und YAG: 151 V, 12 min, $t_{off} = 1$ ms (Zellspannung -0,2 V).

In Tab. 5-31 sind Abscheidemassen des Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörpers in Zylinderform dargestellt.

	Abscheidemasse	
	[g]	
	Y_2O_3 (mit Darvan C-N)	YAG (mit Darvan C-N)
LA	0,094	-
MA	0,237	0,216
TA	0,273	0,281
CA	0,366	0,338
PAA	0,391	0,372

Tab. 5-31 Abscheidemassen der Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper in Zylinderform, wie in **Abb. 5-52**.

Die steigende, gepulste Gleichspannung erlaubt es, optisch glatte und porenfreie Grünkörper mit größerer Dicke als 1 mm zu erhalten. Mit zunehmender Schichtdicke auf der Abscheideelektrode erfolgt eine Verzerrung der elektrischen Pulse. Durch eine Erhöhung der Pulsbreite und Pulshöhe kann diese Deformation minimiert werden. Solange keine Erwärmung der Suspension während der EPD erfolgte, konnten Grünkörper mit großer Dicke elektrophoretisch abgeschieden werden.

5.3.4 Horizontale EPD-Zelle

Bis hierhin wurde die elektrophoretische Abscheidung mit vertikal angeordneten Elektroden verwendet, wobei die Transportrichtung der Partikel horizontal verlief. Wenn man die Elektroden horizontal anordnet, wird die Abscheidung vertikal erfolgen und die Sedimentation der Teilchen kann gezielt zur Einstellung der Grünkörpereigenschaften genutzt werden. Bei der elektrophoretischen Abscheidung mit horizontaler Elektrodenanordnung wirkt, bei entsprechend gewählter Polung entgegen dem elektrischen Feld, zusätzlich die Schwerkraft auf die Teilchen. Kompensieren sich beide Kräfte, so bleiben die Teilchen in Schwebelage. Kleinere Teilchen, auf die eine größere elektrophoretische Kraft wirkt, werden entgegen der Schwerkraft abgeschieden, größere Teilchen und Agglomerate sedimentieren aus und tragen nicht zur Schichtbildung an der Elektrode bei.

Es wurden EPD-Versuche mit horizontal angeordneten Elektroden aus Aluminiumoxid-Suspensionen durchgeführt (EPD-Zelle horizontal in Abb. 4-2, Kapitel 4.3). Die obere Abscheideelektrode liegt luftblasenfrei auf der Suspensionsoberfläche auf, so dass auf der Rückseite kein Pulver aus der Suspension aussedimentieren und zu einer Messverfälschung führen kann. Um die Ergebnisse gut mit denen aus der vertikalen Anordnung vergleichen zu können, wurden die gleichen Abscheidebedingungen benutzt. Eine kontinuierliche Gleichspannung von 20 V wurde für 6 Minuten angelegt. Bei dieser Anordnung

ergaben eine gepulste Gleichspannung und danach auch ansteigende gepulste Gleichspannung keine Abscheidung.

Nur die Abscheidung aus basischen Aluminiumoxid-Suspensionen ergab optimale Ergebnisse. Die erhaltenen Grünkörper sind meistens porös und besitzen unebene Oberflächen, wobei auch Bereiche existieren, in denen die Grünkörper visuell glatt sind. In Abb. 3-1 wird exemplarisch ein horizontal abgeschiedener Grünkörper aus einer Aluminiumoxid-Suspension mit Polyacrylsäure gezeigt.

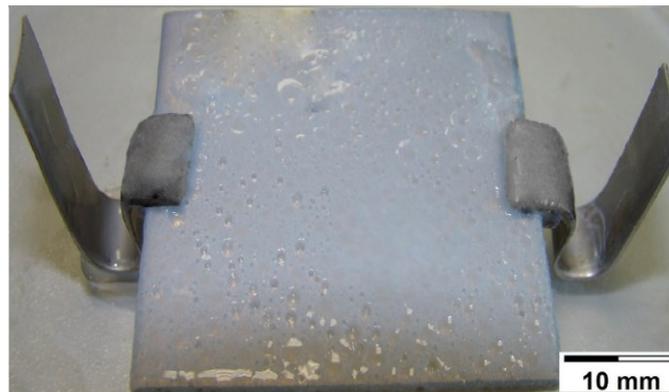


Abb. 5-53 Horizontal abgeschiedener Grünkörper aus Al_2O_3 -Suspension, stabilisiert mit PAA. DC, 20 V, 6 min.

In Abb. 5-54 werden die Werte der Abscheidemasse als Funktion der Abscheidezeit für jene Grünkörper, welche unter kontinuierlicher Spannung aus den Al_2O_3 -Suspensionen horizontal abgeschieden wurden, dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Steigungen aller Graphen nahezu linear verlaufen. Die höchsten Abscheidemassen pro Abscheidezeit wurden mit PAA und CA erzielt. Die Kurven sind monoton steigend.

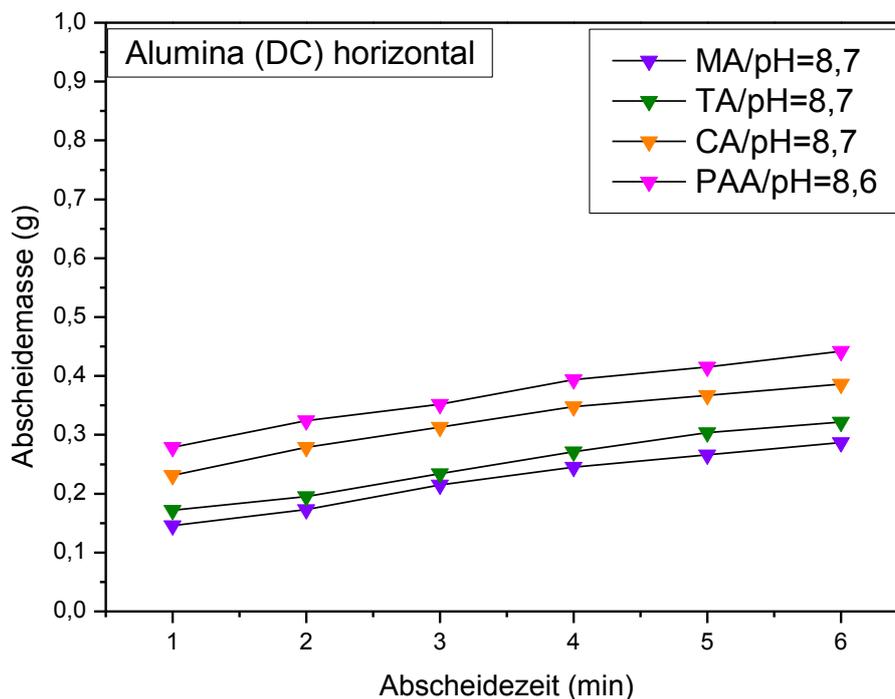


Abb. 5-54 Horizontal abgeschiedene Grünkörper aus Al_2O_3 -Suspensionen stabilisiert mit Malon- (MA), Wein- (TA), Zitronen- (CA) und Polyacrylsäure (PAA). DC, 20 V.

In Tab. 5-32 sind die Abscheidemassen der Aluminiumoxid-Grünkörper nach 6 Minuten DC-EPD (horizontal) dargestellt.

Al_2O_3	Abscheidemasse [g]
MA/pH=8,7	0,287
TA/pH=8,7	0,322
CA/pH=8,7	0,386
PAA/pH=8,6	0,442

Tab. 5-32 Abscheidemassen der Aluminiumoxid-Grünkörper nach 6 Minuten DC-EPD (horizontal), wie in **Abb. 5-54**.

Die elektrophoretische Abscheidung mit der horizontalen Anordnung der Elektroden ergab zwar poröse Grünkörper, aber im Vergleich zur vertikalen Anordnung wurde festgestellt, dass die Oberflächen der entstandenen Grünkörper

bei der horizontalen Anordnung der Elektroden bereichsweise bessere Oberflächenstrukturen aufwiesen.

5.4 Grünkörpercharakterisierung

Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Grünkörpereigenschaften der erhaltenen Elektrophorese-Grünkörper, die aus Abscheidungen mit den in der vorliegenden Arbeit entwickelten, wässrigen Suspensionssystemen hervorgegangen sind. Im Folgenden wird die Trocknungskinetik der erhaltenen Grünkörper erörtert. Des Weiteren werden Ergebnisse aus der Bestimmung der Gründichte, Porendurchmesseranalyse mittels BET-Messung und Strukturanalyse der Grünkörper vorgestellt. An den Grünkörpern, die sichtbar transluzent bzw. transparent erscheinen, wird optische Spektroskopie durchgeführt.

5.4.1 Trocknen

Da die noch feuchten Grünkörper beim Trocknen Wasser abgeben, muss darauf geachtet werden, dass die Formstabilität beim Trocknen nicht beeinflusst wird. Die Dauer des Trocknungsvorganges ist von der Grünkörperdicke abhängig. Im Einzelnen bedeutet das, je dicker der abgeschiedene Grünkörper, desto länger ist die Trocknungsphase. Der frisch abgeschiedene Grünkörper wurde direkt nach der Abscheidung und im getrockneten Zustand gewogen. Durch zu schnelles Trocknen entstehen Risse im Grünkörper. Daher ist das Trocknen der Grünkörper im Exsikkator unter kontrollierter Feuchtigkeit zielführender. Nach der elektrophoretischen Abscheidung wurden die Grünkörper mindestens 24 Stunden über Wasser im Exsikkator bei Raumtemperatur (laut DIN EN ISO 193) getrocknet. Risse der Grünkörper aufgrund eines zu schnellen Trocknungsprozesses an Raumluft wurden gemindert, jedoch nicht vollständig vermieden. Bei einer langsamen Trocknung im Exsikkator ergaben sich Bruchstücke mit einem maximalen Durchmesser von ca. 10 mm für Aluminiumoxid, ca. 5 mm für Yttriumoxid und ca. 8 mm für YAG. Die Grünkörper,

die in den Kunststoffformen abgeschieden wurden, besaßen trotz langsamen Trocknens kleine Risse auf den Rändern.

Die Abb. 5-55 zeigt den Masseverlust als Funktion der Trockendauer im Exsikkator für die hergestellten Aluminiumoxid-Grünkörper. Bei der EPD wurde die Abscheidedauer so angepasst, dass alle Proben die selbe Dicke von 1 mm aufwiesen, um einen Einfluss der Geometrie zu vermeiden. Vergleicht man zunächst die elektrophoretisch abgeschiedenen Proben untereinander, so erkennt man, dass der Gesamtmasseverlust bei vollständiger Trocknung unterschiedlich ist. Die Trocknung ist auch zu unterschiedlichen Zeiten bereits abgeschlossen, was einen Hinweis darauf gibt, dass sich die Proben in Gründichte und/oder Porengröße unterscheiden.

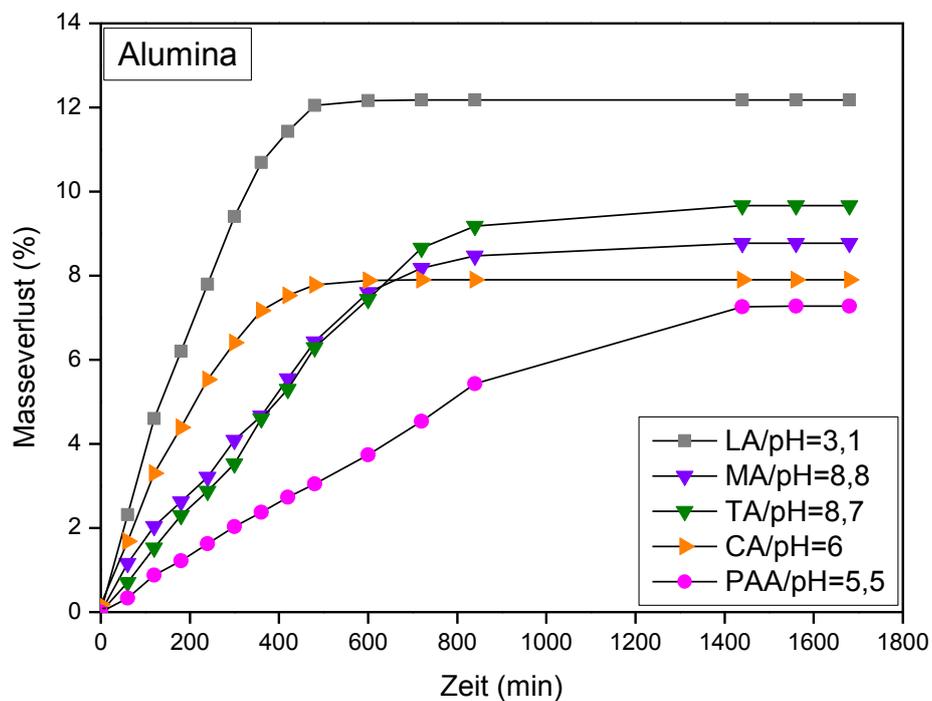


Abb. 5-55 Trocknungskinetik elektrophoretisch abgeschiedener Aluminiumoxid-Grünkörper. pDC, 20 V, $t_{\text{off}} = 1$ ms, Schichtdicke 1 mm.

In Tab. 5-33 ist Masseverlust für die hergestellten Aluminiumoxid-Grünkörper nach 28 Stunden dargestellt.

Al_2O_3	Masseverlust [%]
LA/pH=3,1	12,18
MA/pH=8,8	8,77
TA/pH=8,7	9,67
CA/pH=6	7,90
PAA/pH=5,5	7,28

Tab. 5-33 Masseverlust der Aluminiumoxid-Grünkörper nach 28 h, wie in **Abb. 5-55**.

In Abb. 5-56 wird die Trocknungskinetik der Yttriumoxid-Grünkörper dargestellt. Der höchste Masseverlust mit 11,36 % wurde für Y_2O_3 -Grünkörper aus mit Milchsäure stabilisierter Suspension registriert. Einen ähnlichen Verlauf der Gewichtsverluste beim Trocknen innerhalb von 8 Stunden zeigten Proben aus Malon- und Weinsäure-Suspensionen mit einem Gesamtgewichtsverlust nach 24 Stunden von jeweils 9,48 % und 9,02 %. Der Masseverlust für CA-Grünkörper betrug 8,69 % bei der Trocknungsdauer von 14 Stunden. Der niedrigste Masseverlust von 5,9 % wurde für PAA-Grünkörper beobachtet. Die Trocknung war nach 14 Stunden abgeschlossen.

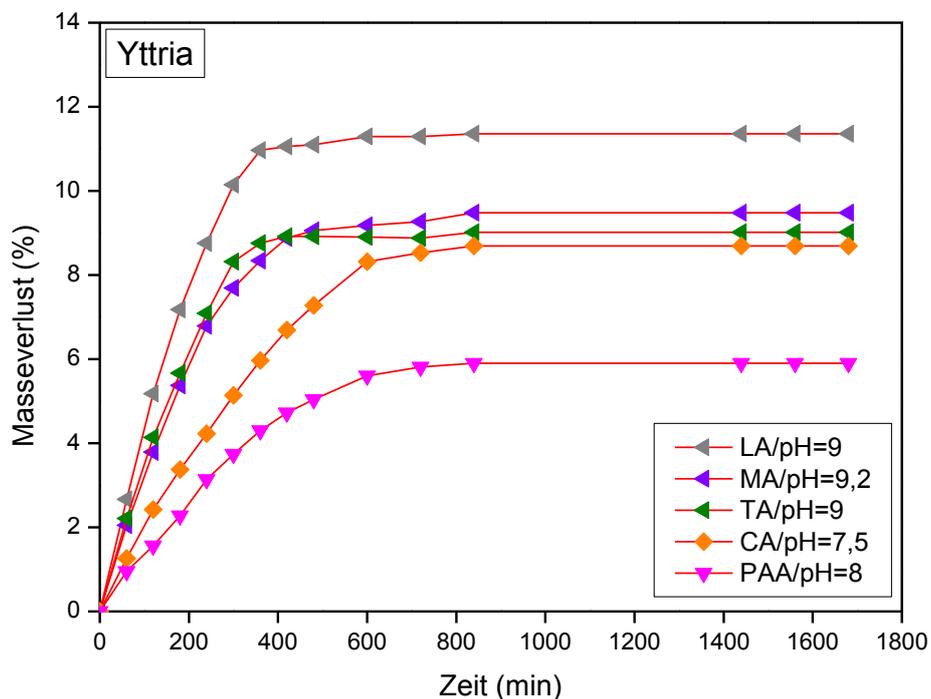


Abb. 5-56 Trocknungskinetik elektrophoretisch abgeschiedener Yttriumoxid-Grünkörper. pDC, 20 V, 6 min, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-34 ist der Masseverlust für die hergestellten Yttriumoxid-Grünkörper nach 28 Stunden dargestellt.

Y_2O_3	Masseverlust [%]
LA/pH=9	11,36
MA/pH=9,2	9,48
TA/pH=9	9,02
CA/pH=7,5	8,69
PAA/pH=8	5,90

Tab. 5-34 Masseverlust der Yttriumoxid-Grünkörper nach 28 h, wie in **Abb. 5-56**.

Die Abb. 5-57 zeigt den Masseverlust als Funktion der Trockendauer für die hergestellten YAG-Grünkörper. Die Trocknung ist zu annähernd identischen Zeiten abgeschlossen.

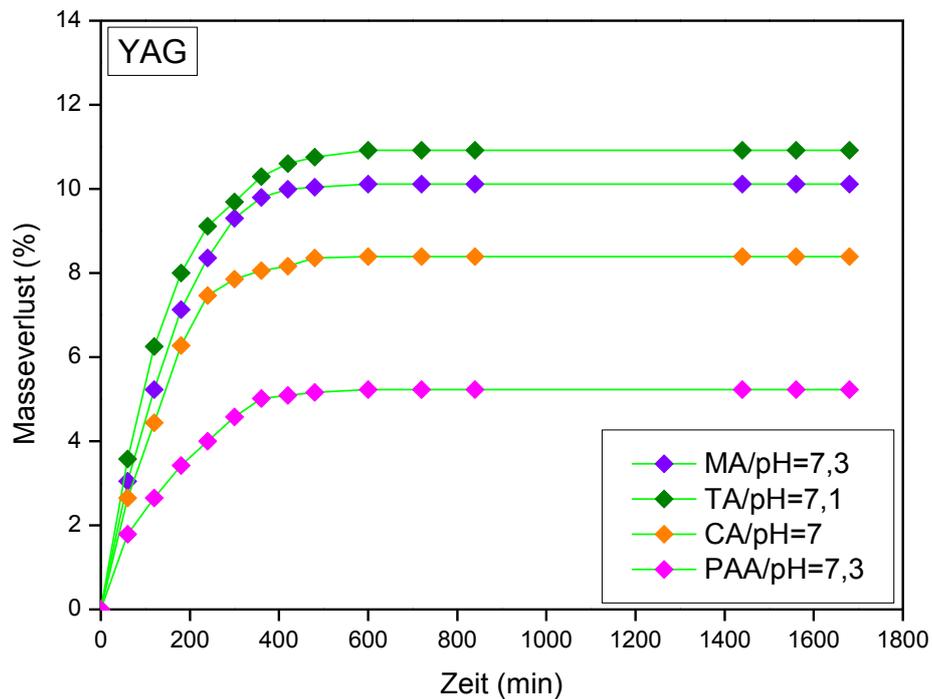


Abb. 5-57 Trocknungskinetik elektrophoretisch abgeschiedener Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper. pDC, 20 V, 6 min, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-35 ist der Masseverlust für die hergestellten Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper nach 28 Stunden dargestellt.

YAG	Masseverlust [%]
MA/pH=7,3	10,11
TA/pH=7,1	10,92
CA/pH=7	8,39
PAA/pH=7,3	5,23

Tab. 5-35 Masseverlust der Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper nach 28 h, wie in **Abb. 5-57**.

5.4.2 Bestimmung der Gründichte

Ziel dieser Arbeit war es, homogene Grünkörper mit hoher Gründichte durch elektrophoretische Abscheidung zu erhalten. Zur Charakterisierung der durch

pDC- oder spDC-EPD erhaltenen Grünkörper wurde zunächst die Gründichte bestimmt. Die Untersuchung wurde sowohl für die Schichten als auch für die Scheiben und Zylinder durchgeführt. Im Folgenden werden exemplarisch Gründichten für die Aluminiumoxid-Scheiben, sowie Yttriumoxid- und YAG-Zylinder vorgestellt. Trotz langsamen und vorsichtigen Trocknens sind kleine Risse oder Brüche im Grünkörper nicht zu vermeiden. Deswegen wurde die Gründichte mit einem Pyknometer gemessen, anstatt sie direkt aus Gewicht und Abmessungen zu berechnen.

Abb. 5-58 zeigt die Korrelation der Gründichte von Aluminiumoxidscheiben mit der Anzahl der polaren Gruppen pro Ligandenmolekül. Die Balken sind mit zunehmender Zahl der Carboxylgruppen und OH-Gruppen angeordnet. Die Dichtedaten sind relativ zur Kristalldichte angegeben. Die Packungsdichte der Grünkörper steigt mit der Zahl der polaren Gruppen pro Ligand. Die besten Ergebnisse sind auf einem Niveau, das sonst nur mit Hochdrucktechniken [210] erreicht werden kann und in der Nähe der theoretischen Maximaldichte für monomodale Sphären liegt, bei der die Packungsgrenze 68 % (kubisch-raumzentriert, bcc) oder 74 % (kubisch oder hexagonal dichte Packung, fcc) beträgt. Dementsprechend war die Gründichte für saure Suspensionen, stabilisiert mit dem nicht-chelatisierenden Molekülligand (LA) bei pH 3,1 die kleinste. Die Abscheidung von negativ geladenen Teilchen auf der Anode führte im Allgemeinen zu einem höheren Abscheidungsertrag und einer höheren Gründichte. Die optimalen Abscheidebedingungen wurden für Suspensionen mit chelatisierenden, molekularen Liganden, vorzugsweise Zitronensäure (CA) und Polyacrylsäure (PAA), beobachtet. Besonders glatte und dichte Abscheidungen konnten aus Suspension mit Polyacrylsäure-Ligand bei pH 5,5 erzeugt werden. Die aus der Suspension mit Zitronensäure-Ligand bei pH 6,0 erhaltenen Abscheidungen weisen oft kleine Risse auf, die sich trotz langsamen und vorsichtigen Trocknens entwickelt haben. Um Abscheidungen mit noch höherer Dichte zu erhalten, sind offensichtlich Partikel mit bimodaler Größenverteilung erforderlich.

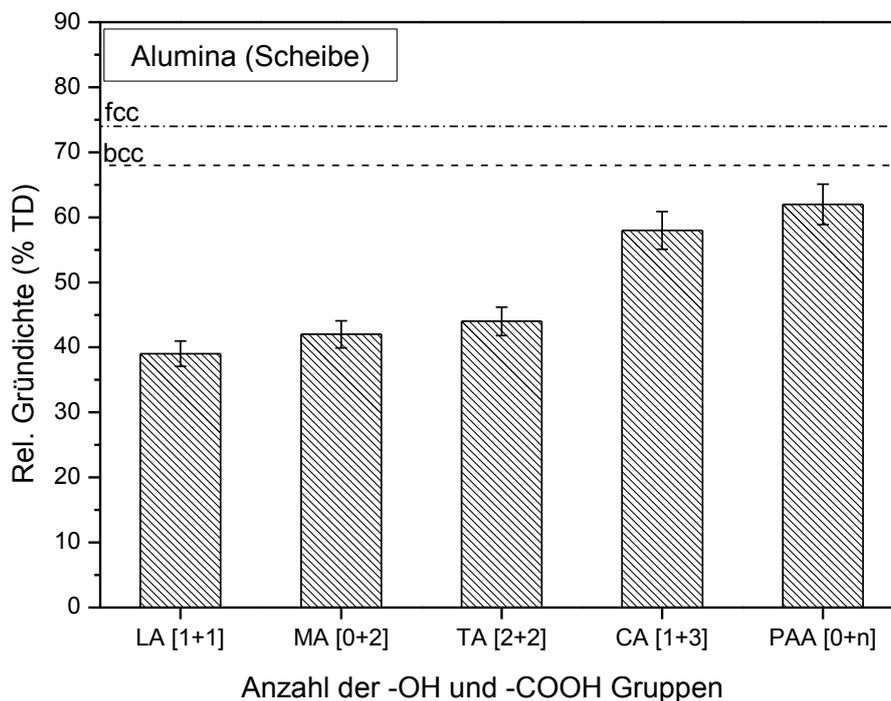


Abb. 5-58 Korrelation der Ligandenchemie mit der Gründichte des Aluminiumoxid-Grünkörpers in Scheibenform. Zahlen in eckigen Klammern zeigen die Anzahl der -OH (erste Zahl) und -COOH-Gruppen (zweite Zahl) pro Ligand. pDC, 20 V, $t_{off} = 1$ ms, Dicke 1 mm.

In Tab. 5-36 sind die Gründichten der Aluminiumoxid-Grünkörper in Scheibenform dargestellt.

Al_2O_3	Rel. Gründichte [% TD]
LA	39
MA	42
TA	44
CA	58
PAA	62

Tab. 5-36 Gründichte des Aluminiumoxid-Grünkörpers in Scheibenform, wie in **Abb. 5-58**.

Wie bei Aluminiumoxid, kann auch mit Yttriumoxid und YAG annähernd die Dichte der dichten Packung erreicht werden, wenn gut stabilisierte Dispersionen verwendet werden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für

Aluminiumoxid erhöht sich die Gründichte der Abscheidungen aus Yttriumoxid (Abb. 5-59), sowie aus YAG (Abb. 5-60) mit einer zunehmenden Anzahl von polaren Gruppen in den Liganden, die zur Stabilisierung eingesetzt wurden. Bezüglich der notwendigen Kolloidstabilität wurden die besten Ergebnisse mit CA und PAA-Stabilisatoren (glatte und dicht gepackte Abscheidungen) erhalten.

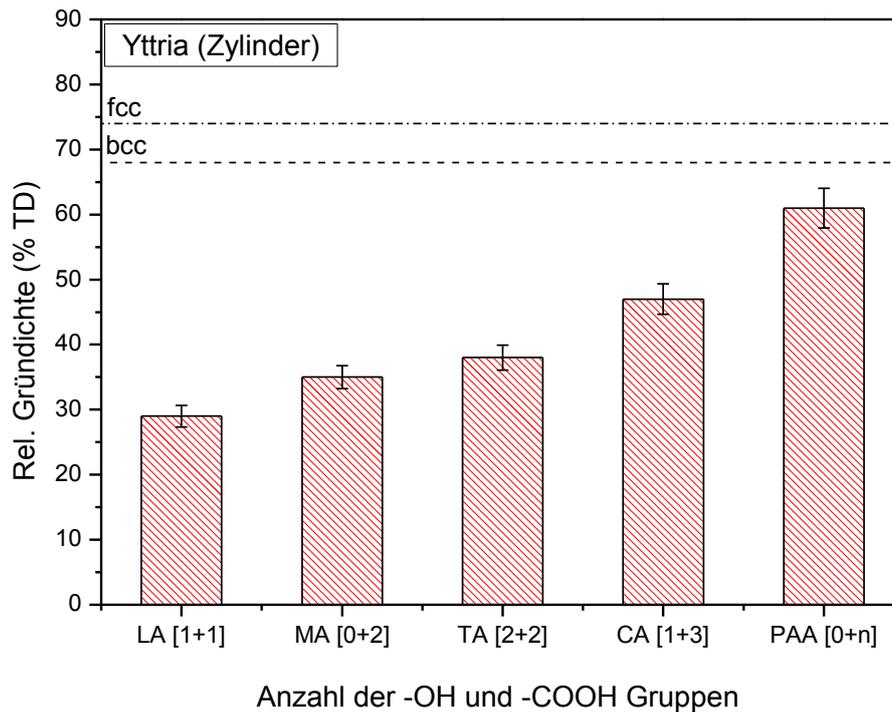


Abb. 5-59 Korrelation der Ligandenchemie zur Gründichte des Yttriumoxid-Grünkörpers in Zylinderform. spDC, 138 V, 10 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms, Dicke 4 mm.

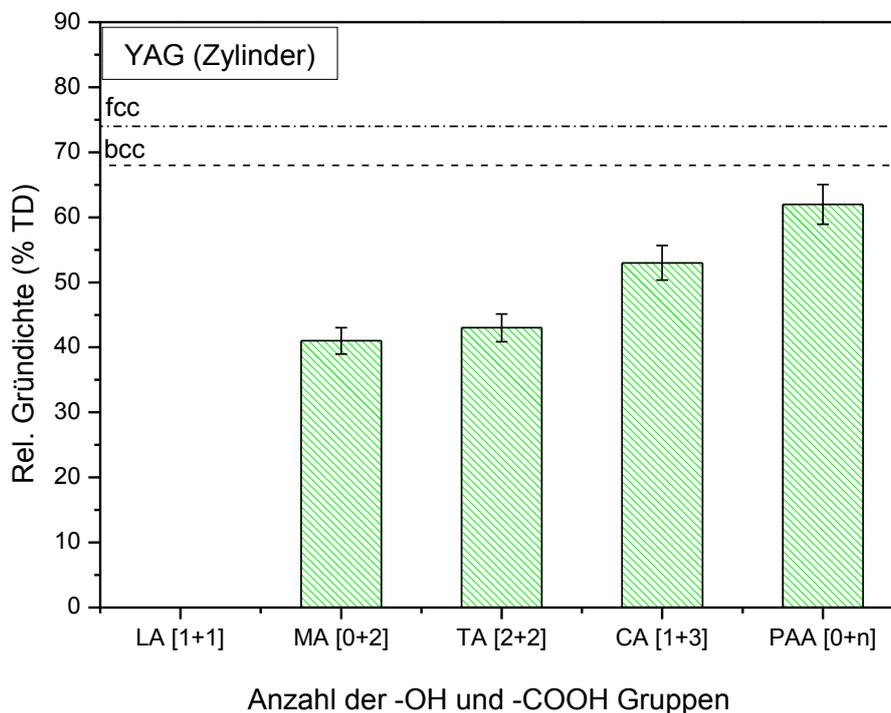


Abb. 5-60 Korrelation der Ligandenchemie zur Gründichte der Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper in Zylinderform. spDC, 151 V, 12 min, $t_{off} = 1$ ms, Dicke 4 mm.

In Tab. 5-37 sind die Gründichten der Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörper in Zylinderform dargestellt.

	Rel. Gründichte [% TD]	
	Y ₂ O ₃	YAG
LA	29	-
MA	35	41
TA	38	43
CA	47	53
PAA	61	62

Tab. 5-37 Gründichte des Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Grünkörpers in Zylinderform, wie in **Abb. 5-59** und **Abb. 5-60**.

Die Suspension mit der kurzkettigen Hydroxysäure LA ist nicht für EPD von YAG geeignet, wobei die Gründichte von Yttriumoxid 29 % nicht überschreitet. Der

Grund für ein derartiges Ergebnis ist nicht nur das niedrige Zeta-Potential, sondern auch die positive Ladung, die in Konkurrenz zur H_2 -Entwicklung auf der Arbeitselektrode steht.

Leider war aufgrund der geringen Dicke, des geringen Gewichts und hoher Brüchigkeit mit dem Grünkörper aus Lutetium-Aluminium-Granat die Bestimmung der Gründichte in einem Pyknometer nicht möglich.

5.4.3 Porendurchmesseranalyse der Grünkörper

Hierbei erfolgte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, des gesamten Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers der im Exsikkator getrockneten Grünkörper aus Aluminiumoxid, Yttriumoxid und YAG. Die Ergebnisse wurden mittels N_2 -Adsorption (BET) ermittelt und sind in Tab. 5-38 zusammengefasst.

Probe	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	Gesamtes Porenvolumen (cm^3/g)	Mittlerer Porendurchmesser (nm)
CA- Al_2O_3	7,48	0,0125	6,6
PAA- Al_2O_3	1,12	0,00151	5,3
CA- Y_2O_3	22,7	0,0825	14,5
PAA- Y_2O_3	25	0,075	12
CA-YAG	24	0,0595	9,9
PAA-YAG	28,5	0,057	8

Tab. 5-38 Ergebnisse der BET-Messung der Aluminiumoxid-, Yttriumoxid- und YAG-Grünkörper aus den Suspensionen mit Zitronen- und Polyacrylsäure.

Die spezifische Oberfläche variiert zwischen $1,12 m^2/g$ für Aluminiumoxid, stabilisiert mit Polyacrylsäure und $28,5 m^2/g$ für YAG, stabilisiert mit Polyacrylsäure. Der maximale Wert des gesamten Porenvolumens von $0,0825 cm^3/g$ wurde für Grünkörper aus Yttriumoxid, stabilisiert mit Zitronensäure erhalten, wobei der niedrigste Wert $0,00151 cm^3/g$ für PAA- Al_2O_3 betrug. Die erhaltenen Grünkörper besitzen Mesoporen mit einer Größe, die 15 nm nicht

überschreitet. Ein Minimum der mittleren Porendurchmesser von 5 nm wurde für Aluminiumoxid mit PAA beobachtet. Dies korreliert mit den in Kapitel 5.1.3 ermittelten mittleren Partikeldurchmesser für Aluminiumoxid.

Die Stickstoffadsorption/Desorption-Isothermen für Aluminiumoxid, Yttriumoxid und YAG werden in Abb. 5-61 gezeigt. Alle Proben präsentieren Isothermen vom Typ IV mit H1-Hystereseschleife beginnend bei etwa 0,35 bar Partialdruck, die charakteristisch für mesoporöse Materialien mit zylindrischen Poren sind [211]. Zunächst steigen die Isothermen, wie bei den rein mikroporösen Materialien bei niedrigen Relativdrücken steil an. Ab einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,02$ bar nimmt das adsorbierte Volumen nur leicht zu, bis bei etwa $p/p_0 = 0,4$ bar die Isotherme wiederum einen steilen Anstieg aufweist. Dies ist auf eine Kondensation des adsorbierten Stickstoffs in den Mesoporen (Kapillarkondensation) zurückzuführen. Sind die Poren gefüllt, findet nur noch wenig Adsorption auf der äußeren Oberfläche der Probe statt.

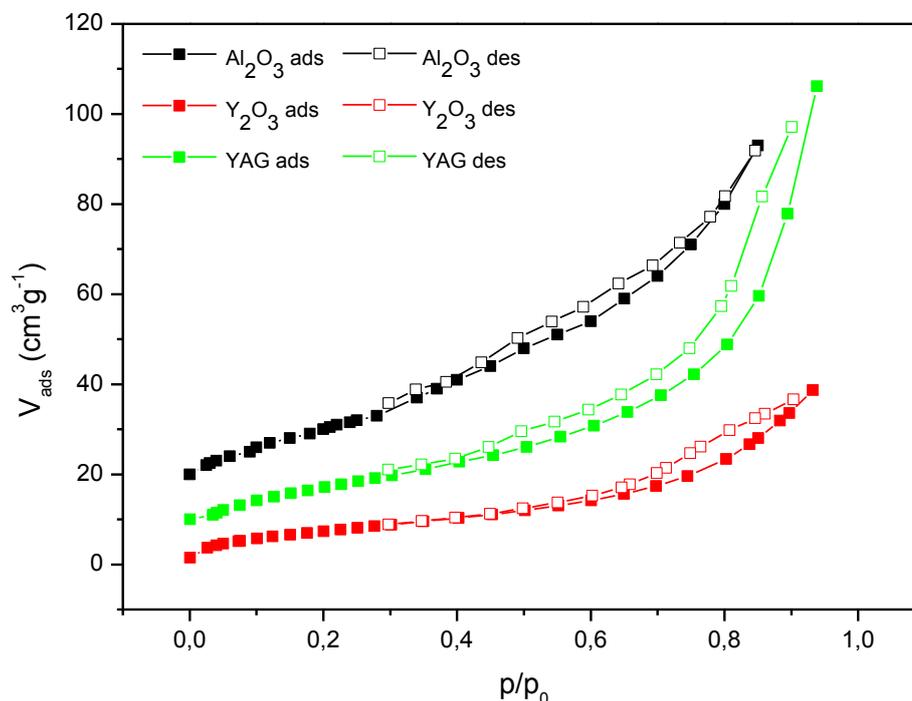


Abb. 5-61 Adsorption/Desorption-Isothermen (Typ IV, H1) für Aluminiumoxid, Yttriumoxid und YAG.

5.4.4 Strukturanalyse der Grünkörper

REM-Aufnahmen der Grünkörper mit höchster Gründichte aus Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat bzw. mit höchster Transparenz aus Lutetium-Aluminium-Granat werden in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Abb. 5-62 zeigt die REM-Aufnahme der Oberflächenmikrostruktur einer dicht gepackten Abscheidung aus Aluminiumoxid (beim Trocknen leicht gebrochen). Die hohe Packungsdichte der Al_2O_3 -Nanoteilchen ist deutlich sichtbar, sowohl im Hinblick auf die glatte Oberfläche, als auch auf den gleichmäßigen Querschnitt.

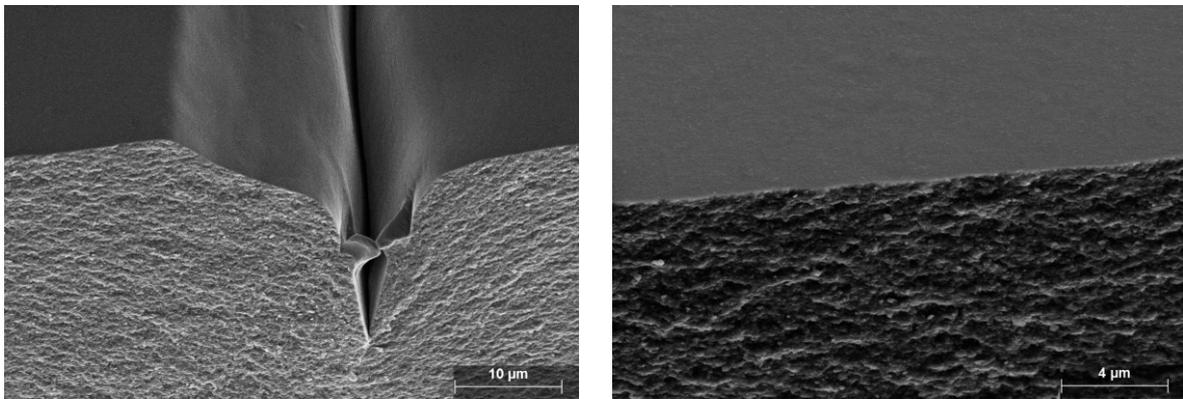


Abb. 5-62 REM-Aufnahmen eines Grünkörpers aus Aluminiumoxid. PAA, pH 5,5. pDC, 20 V, 6 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms. Links: Bruchkante des Grünkörpers mit Riss, Vergrößerung 2000x, rechts: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 5000x.

Bei der Betrachtung der Mikrostruktur der Abscheidungen, die mittels ansteigender gepulster Gleichspannung erzeugt wurden, scheint es, dass diese schrittweise, Schicht für Schicht gebildet wurden. Abb. 5-63 und Abb. 5-64 zeigen REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen nach dem spDC-EPD mit stufenartigen Schichten. Um die Bilder aufzunehmen, wurden die Abscheidungen gebrochen und die freiliegenden Querschnitte wurden untersucht. Es waren annähernd 4000 Impulse für eine Abscheidung von 4 mm Dicke erforderlich, somit wurde eine Einzelschicht von ca. 1 µm durchschnittlich pro Impuls abgeschieden. Mit einer typischen Teilchengröße von 70 nm im Durchmesser für Yttriumoxid und 110 nm für YAG, wurden etwa 20 kolloidale Teilchen übereinander pro Impuls geschichtet, eine dichte Packung vorausgesetzt. Offensichtlich haften die Teilchen stark genug an den bereits abgeschiedenen Schichten, was, wenn überhaupt, nur durch Abstreifen der polymeren Liganden geschehen kann. Wie bereits in nicht-

wässrigen Lösungsmitteln gezeigt [144], geschieht dies vorzugsweise unter Hochfeldbedingungen durch Verzerrung und Verdünnung der elektrischen Doppelschicht, was zu einer Erhöhung elektrophoretischer Mobilität führt.

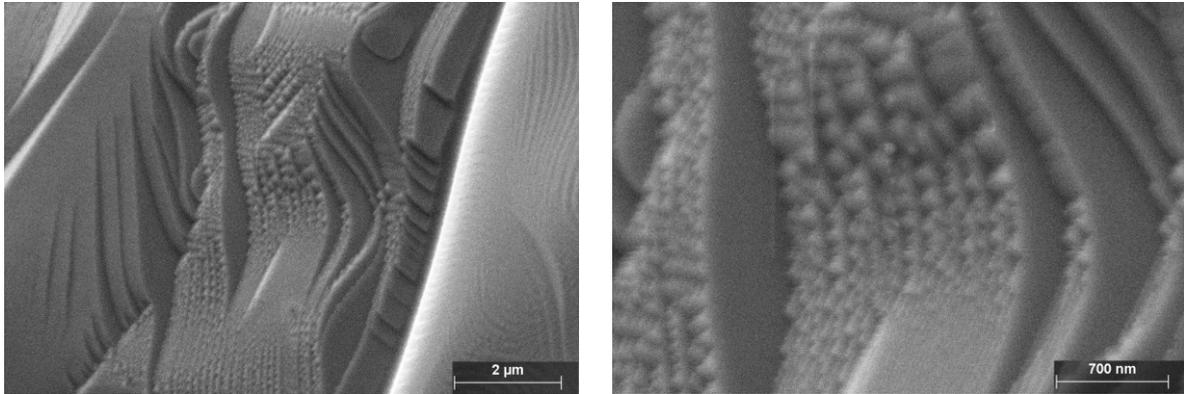


Abb. 5-63 REM-Aufnahmen eines gebrochenen Grünkörpers aus Yttriumoxid. PAA, pH 6. spDC, 138 V, 10 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms. Links: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 10000x, rechts: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 30000x.

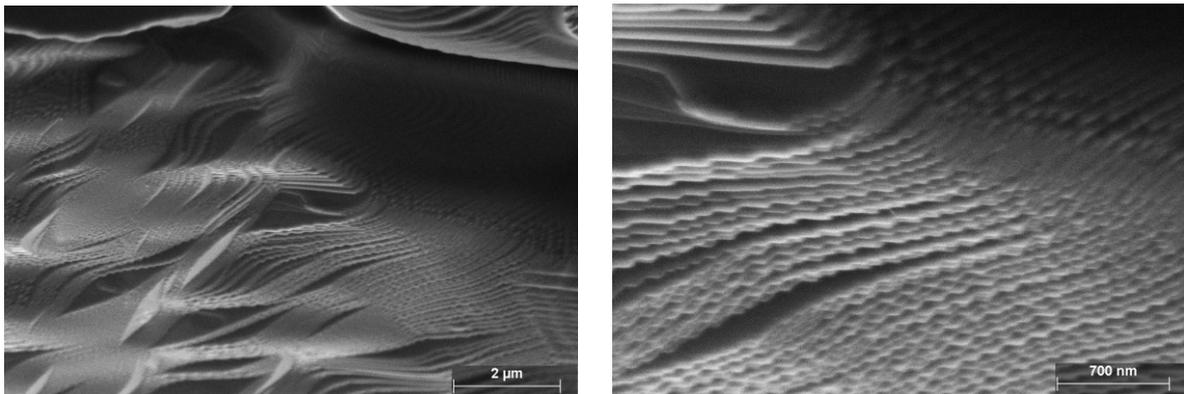


Abb. 5-64 REM-Aufnahmen eines gebrochenen Grünkörpers aus Yttrium-Aluminium-Granat. PAA, pH 7,3. spDC, 151 V, 12 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms. Links: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 10000x, rechts: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 30000x.

In Abb. 5-65 wird eine REM-Aufnahme der Oberflächenmikrostruktur von dicht gepackter Abscheidung aus Lutetium-Aluminium-Granat gezeigt. Die LuAG-Nanoteilchen sind sichtbar dicht gepackt. Die Aufnahme zeigt eine glatte Oberfläche des Grünkörpers mit ungleichmäßigem Querschnitt, infolge eines Bruchs der Probe für die Untersuchung.

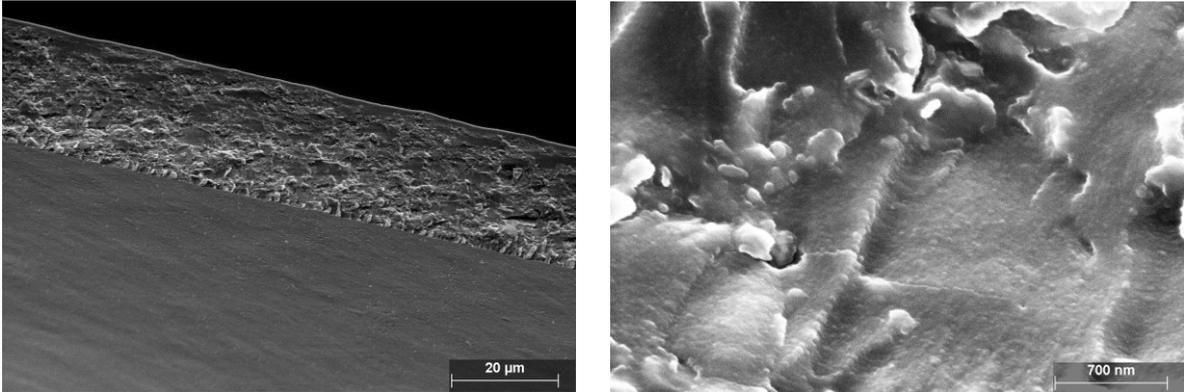


Abb. 5-65 REM-Aufnahmen eines gebrochenen Grünkörpers aus Lutetium-Aluminium-Granat. PAA, pH 7. DC, 2 V, 15 min. Links: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 1000x, rechts: Bruchkante des Grünkörpers, Vergrößerung 30000x.

5.4.5 Optische Spektroskopie der Grünkörper

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der optischen Charakterisierung der Aluminiumoxid- und Lutetium-Aluminium-Granat-Grünkörper vorgestellt. Die Proben wurden mittels eines hochauflösenden Spektrometers untersucht und die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Die Messungen wurden für einen Wellenlängenbereich von 250 nm bis 750 nm durchgeführt. Die dünnen Abscheidungen erwiesen sich als so dicht gepackt, dass die Grünkörper nach dem Entfernen von der Elektrode überwiegend transluzent waren. Der Grünkörper mit 1 mm Dicke aus der Aluminiumoxid-Suspension mit Polyacrylsäure bei pH 5,5 wurde für die Messung ausgewählt. Diese Probe wurde mittels gepulster EPD in einer Abscheideform bei 20 V Spannung und Pulsbreite von 1 ms (Zellspannung 0 V) abgeschieden. Der Grünkörper aus Lutetium-Aluminium-Granat mit 0,02 mm Dicke wurde aus der Suspension mit Polyacrylsäure (pH = 7,0) bei 2 V Spannung für 15 Minuten elektrophoretisch abgeschieden. Abb. 5-66 zeigt die Inline-Transmission von freistehenden Aluminiumoxid und LuAG Grünkörpern.

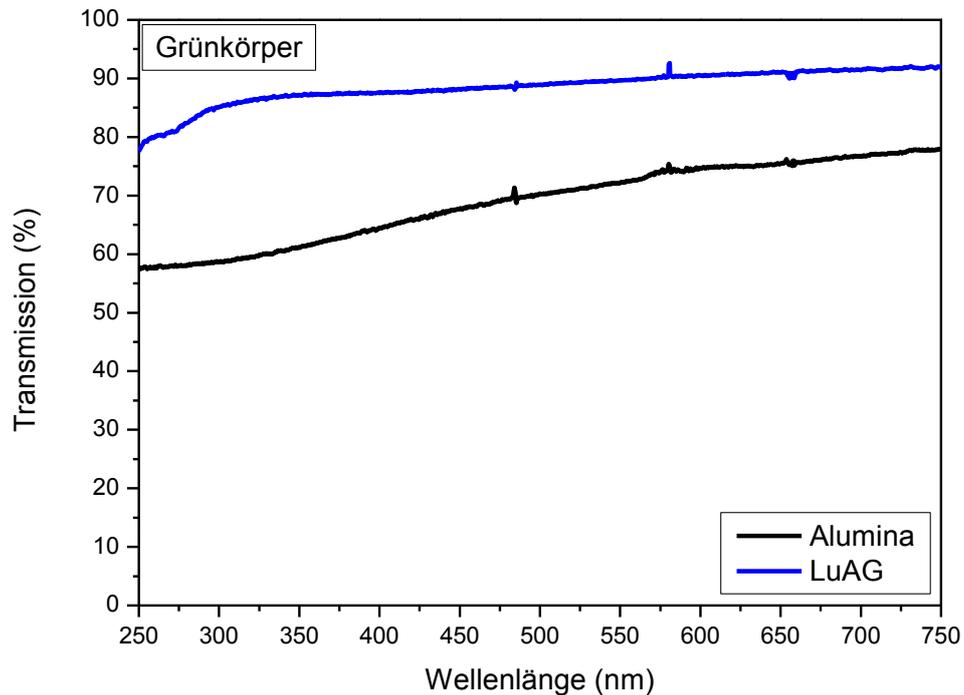


Abb. 5-66 Inline-Transmissionsspektren von freistehenden Aluminiumoxid (1 mm Dicke, PAA, pH 5,5, pDC, 20 V, $t_{off} = 1$ ms) und Lutetium-Aluminium-Granat (0,02 mm Dicke, PAA, pH 7, DC, 2 V, 15 min.) Grünkörpern. Peaks sind Artefakte.

In Tab. 5-39 ist Inline-Transmission von freistehenden Aluminiumoxid- und Lutetium-Aluminium-Granat-Grünkörpern dargestellt.

	Wellenlänge [nm]	Transmission [%]
Al₂O₃	250	57
	750	78
LuAG	250	77
	750	92

Tab. 5-39 Inline-Transmission von freistehenden Aluminiumoxid- und Lutetium-Aluminium-Granat-Grünkörpern, wie in **Abb. 5-66**.

5.5 Sinterung

Nachdem die Charakterisierung der Pulver, Suspensionen und Grünkörper abgeschlossen ist, wird in diesem Kapitel das Sinterverhalten der Proben untersucht. Die Sinterversuche wurden nur exemplarisch durchgeführt. Die Grünkörpereigenschaften, besonders Dichte und Porosität, beeinflussen das Sinterverhalten. So ist eine möglichst homogene Verdichtung und damit vollständige Eliminierung der Porosität wichtig, da besonders grobe Porosität im Grünkörper zur Bildung von Restporosität in der Keramik führt, die beim Sinterprozess nicht entfernt werden kann. Nanoskalige Pulver besitzen aufgrund ihrer großen Oberflächen eine hohe Sinteraktivität, die neben einer Erhöhung der Sinterrate eine erhebliche Reduzierung der Sintertemperaturen zur Folge hat. Dabei sind die erreichbaren Gründichten der Formkörper von großer Bedeutung, da sie durch die Anzahl der Kontakte der Teilchen untereinander das Sinterverhalten entscheidend beeinflussen können.

5.5.1 Bestimmung der Sinterdichte

Das Verhalten von Grünkörpern aus Aluminiumoxid während des Sinterns an Luft in einem Hochtemperatur-Kammerofen wurde untersucht. Im Fall von Al_2O_3 -Schichten, die mittels pDC-EPD mit Aus-Zeit von 1 ms bei 20 V für 6 Minuten abgeschlossen wurden, führte die Trocknung zu Bruchstücken, aus denen die Proben bestanden. Für die Sinterversuche wurden Bruchstücke der Grünkörper mit einem maximalen Durchmesser von ca. 10 mm gewählt. Die Abb. 5-67 zeigt die Sinterdichte in % der theoretischen Dichte in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur (Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min, 4 h Haltezeit) für Al_2O_3 -Proben höchster Gründichte, bezogen auf die Versuchsreihen mit den einzelnen Liganden. Je höher die Gründichte des Körpers ist, desto schneller verdichten sich die Proben und erreichen schneller die maximale Dichte.

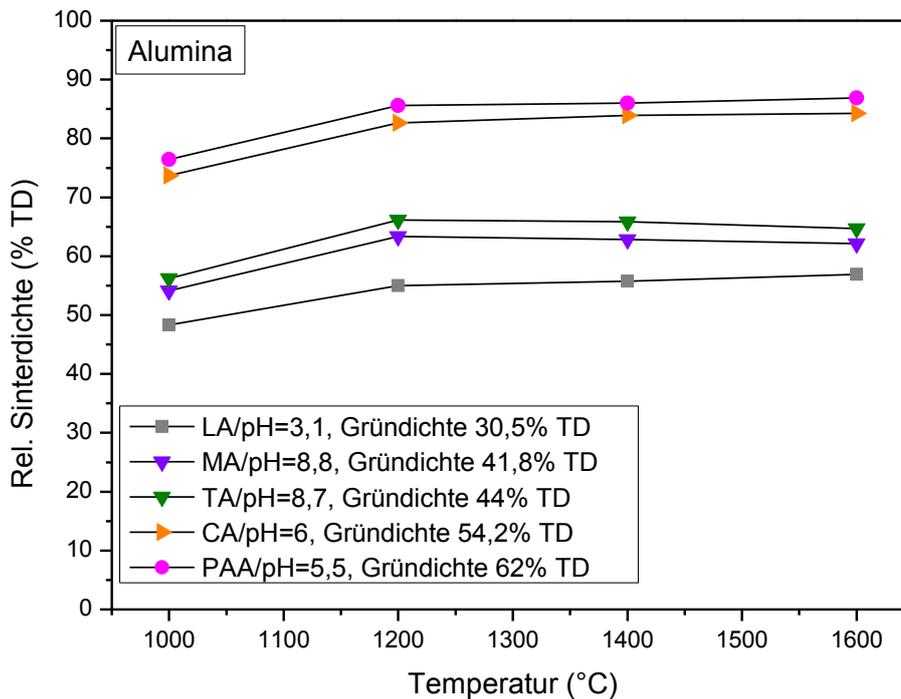


Abb. 5-67 Sinterdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für Aluminiumoxid. pDC, 20 V, 6 min, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-40 sind Sinterdichten und Gründichten des Aluminiumoxids dargestellt.

Al_2O_3	Rel. Gründichte [%]	Rel. Sinterdichte [%]
LA/pH=3,1	30,5	57
MA/pH=8,8	41,8	62
TA/pH=8,7	44	65
CA/pH=6	54,2	84
PAA/pH=5,5	62	86

Tab. 5-40 Sinterdichte im Vergleich zu Gründichte des Aluminiumoxids, gesintert bei 1600 °C, wie in **Abb. 5-67**.

Abb. 5-68 zeigt die Korrelation der finalen Sinterdichte von Aluminiumoxid-Scheiben mit der Anzahl der polaren Gruppen pro Ligandenmolekül. Die Sinterdichte der Proben steigt mit der Zahl der polaren Gruppen pro Ligand.

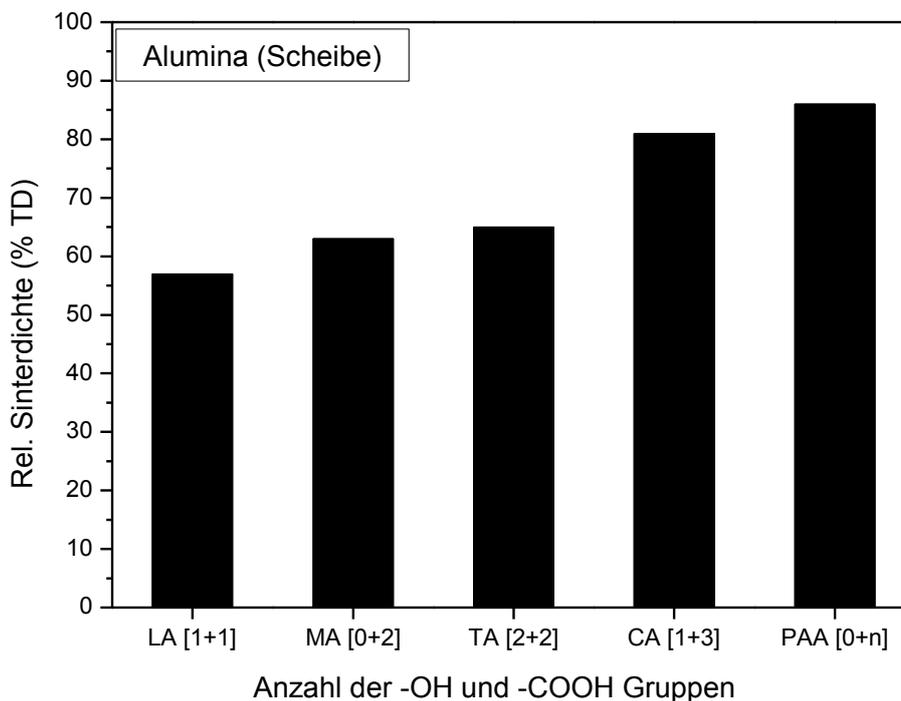


Abb. 5-68 Korrelation der Ligandenchemie mit der Sinterdichte des Aluminiumoxid-Proben in Scheibenform. Zahlen in eckigen Klammern zeigen die Anzahl der -OH (erste Zahl) und -COOH-Gruppen (zweite Zahl) pro Ligand. pDC, 20 V, $t_{\text{off}} = 1$ ms, Dicke 1 mm, 1200 °C, 4 h.

In Tab. 5-41 sind Sinterdichte des Aluminiumoxids in Scheibenform dargestellt.

Al_2O_3	Rel. Sinterdichte [% TD]
LA	57
MA	63
TA	65
CA	81
PAA	86

Tab. 5-41 Sinterdichte des Aluminiumoxids in Scheibenform, gesintert bei 1200 °C, wie in Abb. 5-68.

In Abb. 5-69 ist der Dichteanstieg der Y_2O_3 -Proben bei zunehmender Sintertemperatur dargestellt. Für diese Sinterversuche wurden ca. 5 mm Bruchstücke aus elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern mit gepulster

Gleichspannung von 20 V für 6 Minuten mit Aus-Zeit 1 ms gewählt. Die Proben wurden bei 1000, 1300, 1500 und 1700 °C für 4 Stunden gesintert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 °C/min.

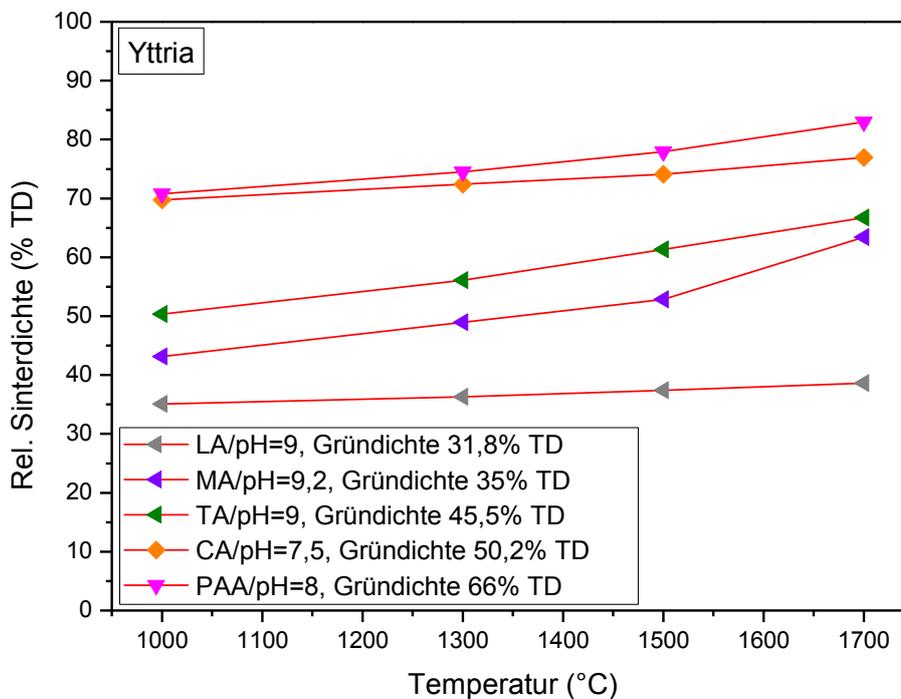


Abb. 5-69 Sinterdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für Yttriumoxid. pDC, 20 V, 6 min, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-42 sind Sinterdichten und Gründichten des Yttriumoxids dargestellt.

Y_2O_3	Rel. Gründichte [%]	Rel. Sinterdichte [%]
LA/pH=9	31,8	38,6
MA/pH=9,2	35	63,4
TA/pH=9	45,5	66,7
CA/pH=7,5	50,2	76,9
PAA/pH=8	66	83

Tab. 5-42 Sinterdichte im Vergleich zu Gründichte des Yttriumoxids, gesintert bei 1700 °C, wie in **Abb. 5-69**.

Abb. 5-70 zeigt die Korrelation der Sinterdichte von Yttriumoxid-Zylindern mit der Anzahl der polaren Gruppen pro Ligandenmolekül. Die Proben wurden 4 Stunden bei 1700 °C mit Aufheizrate von 5 °C/min gesintert. Die Sinterdichte der Proben steigt mit der Zahl der polaren Gruppen pro Ligand.

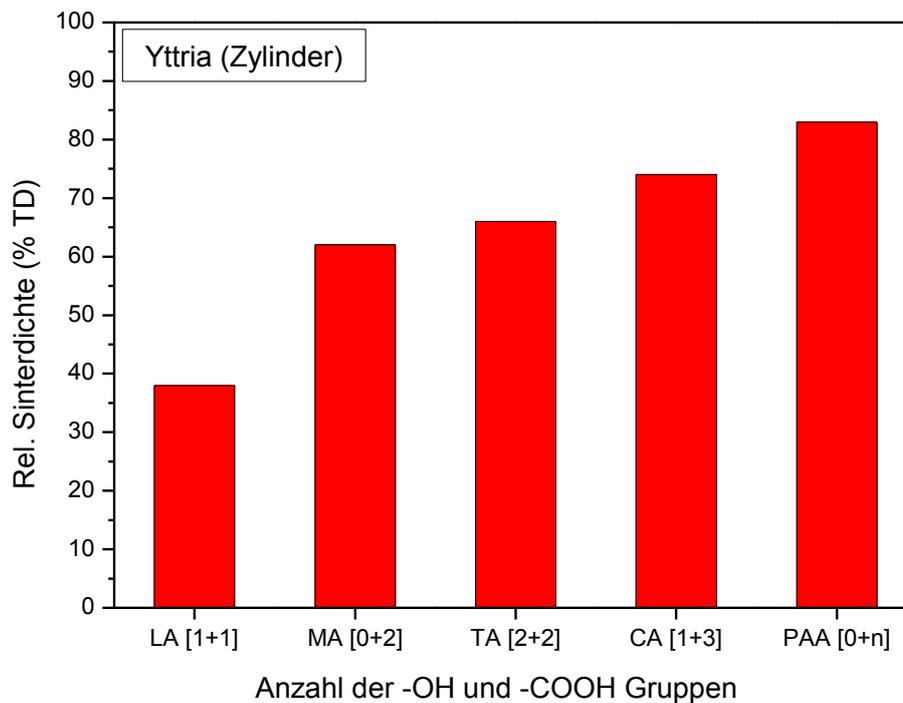


Abb. 5-70 Korrelation der Ligandenchemie mit der Sinterdichte des Yttriumoxid-Proben in Zylinderform. spDC, 138 V, 10 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms, Dicke 4 mm, 1700 °C, 4 h.

In Tab. 5-43 ist die Sinterdichte des Yttriumoxids in Zylinderform dargestellt.

Y_2O_3	Rel. Sinterdichte [% TD]
LA	38
MA	62
TA	66
CA	74
PAA	83

Tab. 5-43 Sinterdichte des Yttriumoxids in Zylinderform, gesintert bei 1700 °C, wie in Abb. 5-70.

In Abb. 5-71 ist der Verlauf der relativen Dichte nach dem Sintern in Abhängigkeit von der Temperatur für die YAG Proben dargestellt.

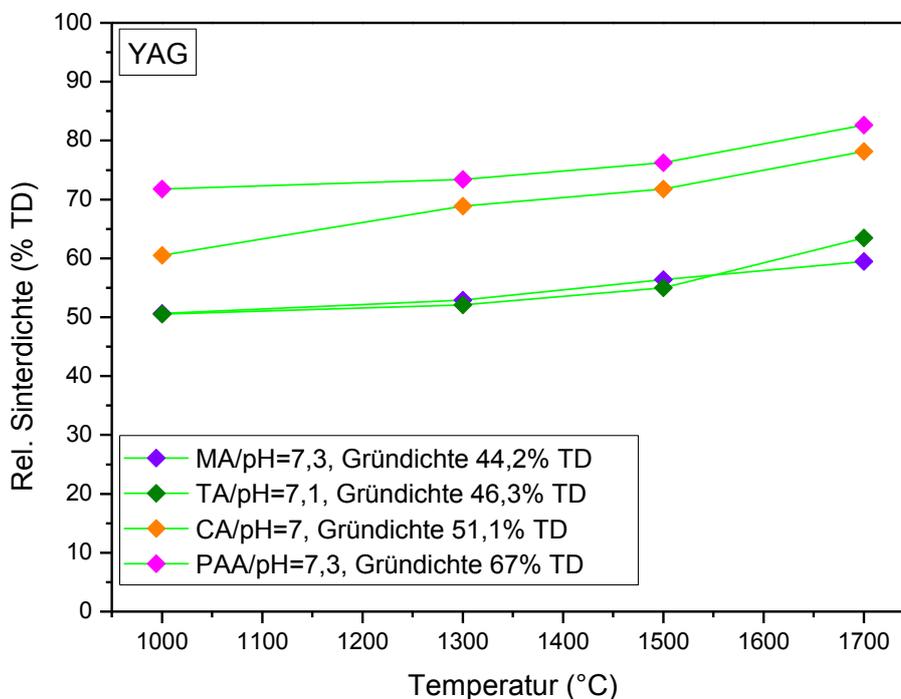


Abb. 5-71 Sinterdichten in Abhängigkeit von der Temperatur für Yttrium-Aluminium-Granat. pDC, 20 V, 6 min, $t_{off} = 1$ ms.

In Tab. 5-44 sind Sinterdichten und Gründichten des Yttrium-Aluminium-Granats dargestellt.

YAG	Rel. Gründichte [%]	Rel. Sinterdichte [%]
MA/pH=7,3	44,2	59,4
TA/pH=7,1	46,3	63,4
CA/pH=7	51,1	78,1
PAA/pH=7,3	67	82,6

Tab. 5-44 Sinterdichte im Vergleich zu Gründichte des Yttrium-Aluminium-Granats, gesintert bei 1700 °C für 4 h, wie in **Abb. 5-71**.

Abb. 5-72 zeigt die Korrelation der Sinterdichte von Yttrium-Aluminium-Granat-Zylindern mit der Anzahl der polaren Gruppen pro Ligandenmolekül. Die YAG-

Zylinder wurden 4 Stunden bei 1700 °C mit Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min gesintert.

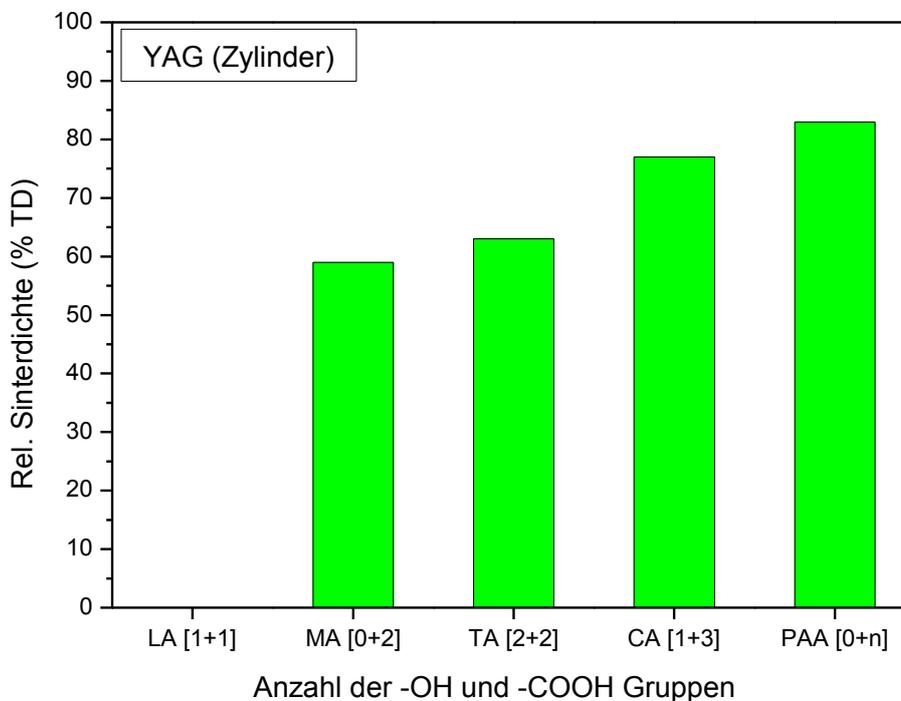


Abb. 5-72 Korrelation der Ligandenchemie mit der Sinterdichte der Yttrium-Aluminium-Granat-Proben in Zylinderform. spDC, 151 V, 12 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms, Dicke 4 mm, 1700 °C, 4 h.

In Tab. 5-45 ist die Sinterdichte des Yttrium-Aluminium-Granats in Zylinderform dargestellt.

YAG	Rel. Sinterdichte [% TD]
LA	-
MA	59
TA	63
CA	77
PAA	83

Tab. 5-45 Sinterdichte des Yttrium-Aluminium-Granats in Zylinderform, gesintert bei 1700 °C für 4 h, wie in **Abb. 5-72**.

Leider war aufgrund der geringen Dicke, des geringen Gewichts und der hohen Brüchigkeit der Sinterproben aus Lutetium-Aluminium-Granat die Bestimmung der Sinterdichte in einem Pyknometer nicht möglich.

5.5.2 Strukturanalyse

Im Folgenden werden REM-Aufnahmen der Keramiken mit höchster Sinterdichte aus Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat, bzw. mit höchster Transluzenz aus Lutetium-Aluminium-Granat dargestellt.

Abb. 5-73 zeigt Bilder von an Luft gesintertem Aluminiumoxid. Nach dem Sintern zeigen die Abscheidungen gut ausgebildete Korngrenzen zwischen den dicht gepackten Körnern. Die in dieser und anderen Proben beobachteten, inhomogenen Korngrößen entstehen höchstwahrscheinlich aufgrund von Restinhomogenitäten der Packung durch EPD, da die primären Teilchen eine ziemlich enge Größenverteilung aufweisen. Die gut entwickelten Korngrenzen zwischen dicht gepackten Körnern sind auch im Grad der Transparenz sichtbar. Dies zeigt, dass elektrophoretische Abscheidung von gut dispergierten Nanomaterialien unter den richtigen elektrischen Bedingungen zu sehr dichten Grünkörpern ohne weitere Verarbeitung führen kann.

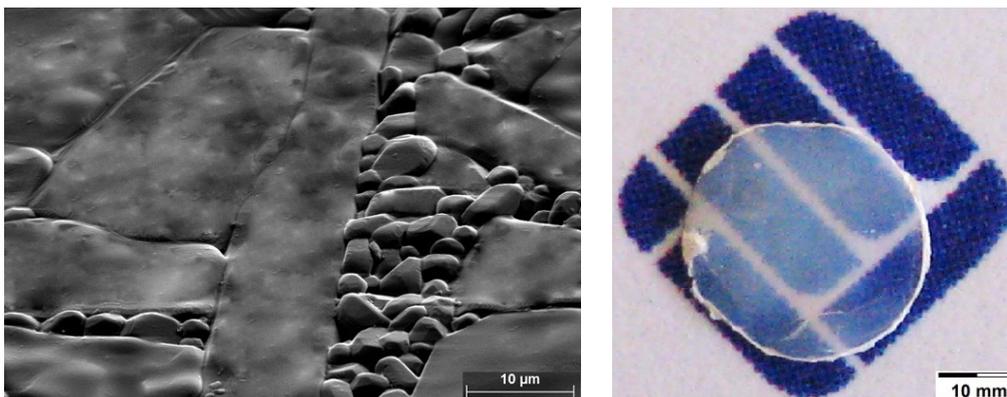


Abb. 5-73 REM-Aufnahme (links) und Foto (rechts) einer EPD geformten Aluminiumoxid-Scheibe, gesintert an Luft bei 1200 °C für 4 h. PAA, pH 5,5, pDC, 20 V, 6 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der Grünkörper aus Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat, die mittels ansteigender, gepulster Gleichspannung hergestellt wurden, zeigte, dass diese Schicht für Schicht gebildet wurden (Kapitel 5.4.4, Abb.

5-63 und Abb. 5-64). Die Schichtstruktur verschwand mit Schrumpfung während des Sinterns, resultierend in einer Mikrostruktur mit gut entwickelten Grenzflächen zwischen den Körnern, aber auch mit einigen restlichen unregelmäßigen Teilchen und Hohlräumen. Die Mikrostruktur von Yttriumoxid und YAG an Luft gesintert ist in Abb. 5-74 dargestellt.

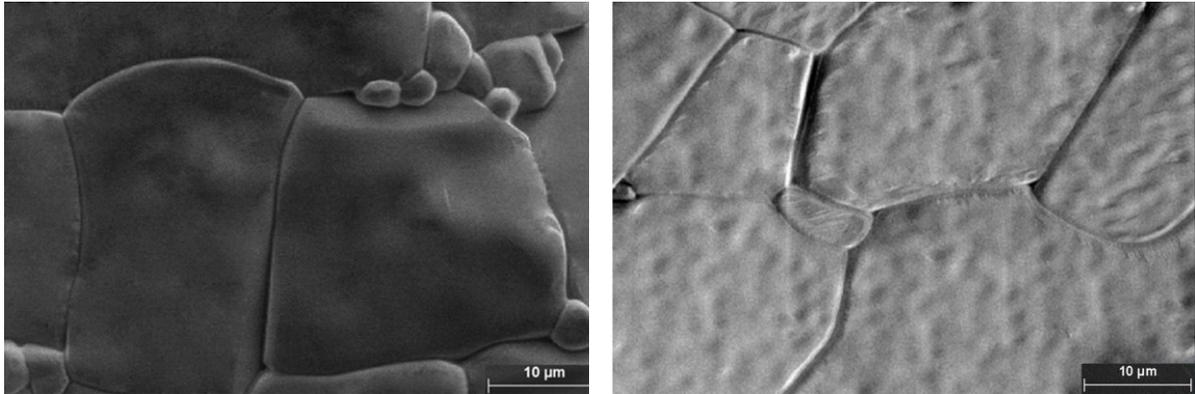


Abb. 5-74 REM-Aufnahmen von Oberflächen von EPD abgeschiedenen Zylindern, an Luft bei 1700 °C für 4 h gesintert. Links: Yttriumoxid, PAA, pH 6, spDC, 138 V, 10 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms (Zellspannung 0 V). Rechts: Yttrium-Aluminium-Granat, PAA, pH 7,3. spDC, 151 V, 12 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms (Zellspannung -0,2 V).

In Abb. 5-75 werden Mikrostruktur und Foto von elektrophoretisch abgeschiedenem und an Luft gesintertem Lutetium-Aluminium-Granat gezeigt. Die LuAG-Keramik weist gut entwickelte Grenzflächen zwischen den dicht gepackten Körnern auf, resultierend in Transluzenz der Probe.

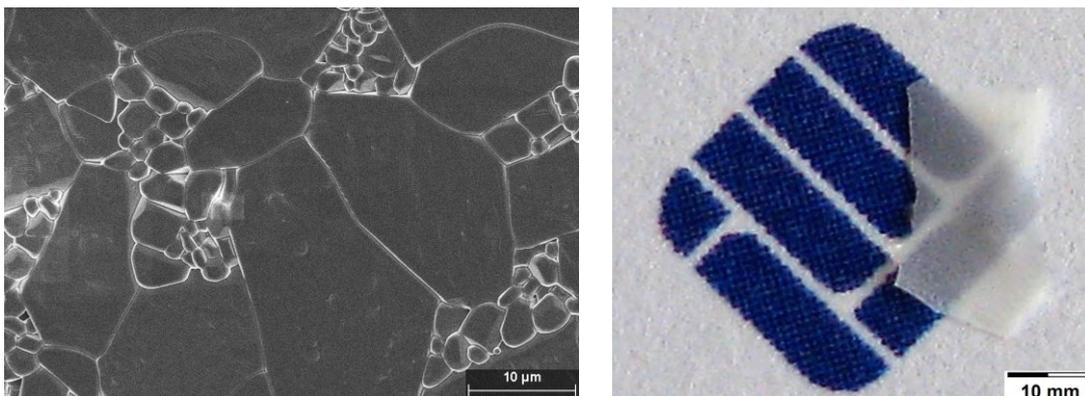


Abb. 5-75 REM-Aufnahme (links) und Foto (rechts) einer EPD geformten Lutetium-Aluminium-Granat, gesintert an Luft bei 1700 °C für 4 h. PAA, pH 7, DC, 2 V, 15 min.

5.5.3 Optische Spektroskopie

Die an Luft gesinterten Proben aus Aluminiumoxid und Lutetium-Aluminium-Granat scheinen transluzent zu sein (Kapitel 5.5.2, Abb. 5-73 und Abb. 5-75). Die Inline-Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abb. 5-76 gezeigt.

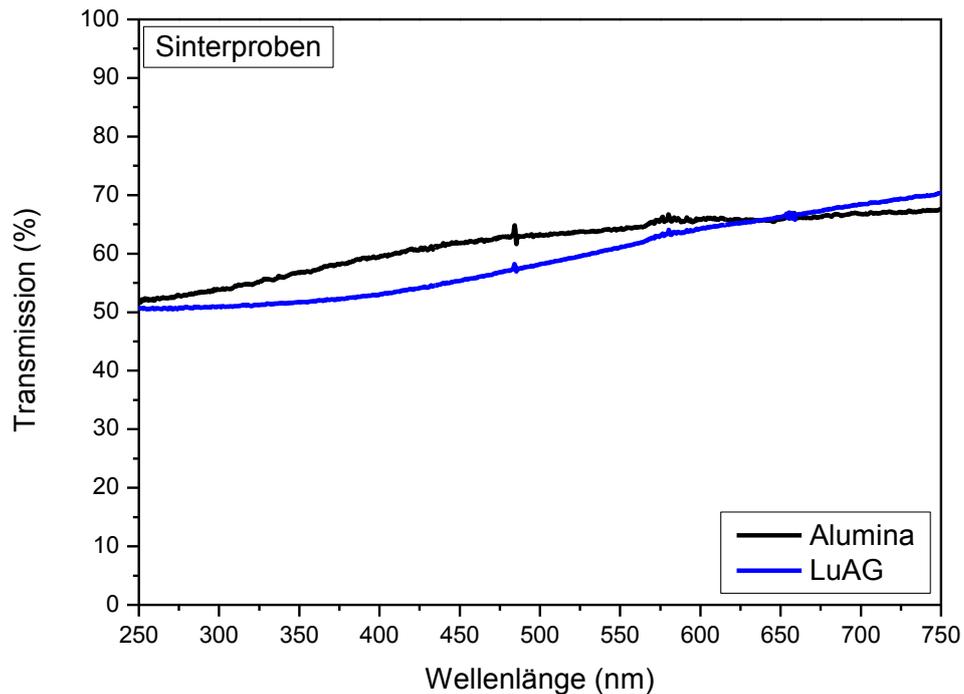


Abb. 5-76 Inline-Transmissionsspektren von an Luft gesinterten Aluminiumoxid (1 mm Dicke, PAA, pH 5,5, pDC, 20 V, 6 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms, gesintert bei 1200 °C, 4 h) und Lutetium-Aluminium-Granat (0,02 mm Dicke, PAA, pH 7, DC, 2 V, 15 min, gesintert bei 1700 °C, 4 h) Keramiken. Peaks sind Artefakte.

In Tab. 5-46 ist die Inline-Transmission von gesinterten Aluminiumoxid und Lutetium-Aluminium-Granat dargestellt.

	Wellenlänge [nm]	Transmission [%]
Al₂O₃	250	52
	750	67
LuAG	250	50
	750	70

Tab. 5-46 Inline-Transmission von gesinterten Aluminiumoxid und Lutetium-Aluminium-Granat, wie in **Abb. 5-76**.

5.5.4 Heißpressen

Zusätzliche Komprimierung durch Heißpressen in einer Piston-Zylinder Apparatur wurde für elektrophoretisch abgeschiedenes Aluminiumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat durchgeführt. **Abb. 5-77** zeigt Bilder von pDC-EPD abgeschiedenem, durch axiales Heißpressen behandeltem und an Luft gesintertem Aluminiumoxid. Beim Versuch, die Grünkörper durch isostatisches Heißpressen zu verdichten, ergab die anschließende Sinterung Mikrostrukturen mit offensichtlich großen Poren. Die Unterschiede in der Mikrostruktur sind auch in der geringen Transparenz der Probe sichtbar (im Vergleich zu **Abb. 5-73**).

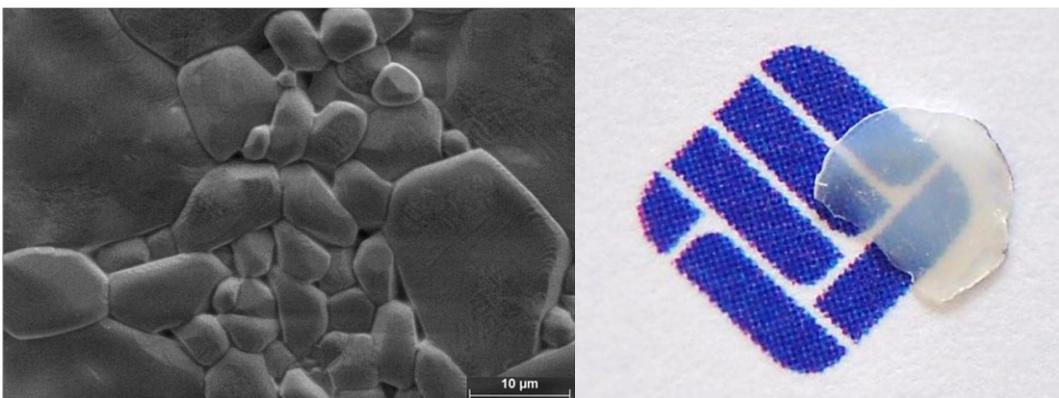


Abb. 5-77 REM-Aufnahme (links) und Foto (rechts) einer EPD geformten Aluminiumoxid-Scheibe, heißgepresst für 9 h mit 12 kbar bei 450 °C und gesintert an Luft bei 1200 °C für 4 h. PAA, pH 5,5, pDC, 20 V, 6 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

Das Heißpressen von spDC-EPD Yttrium-Aluminium-Granat verbesserte die Mikrostruktur nicht (**Abb. 5-78**), sondern führte zu noch inhomogeneren Korngrößen nach dem Sintern (im Vergleich zu **Abb. 5-74**).

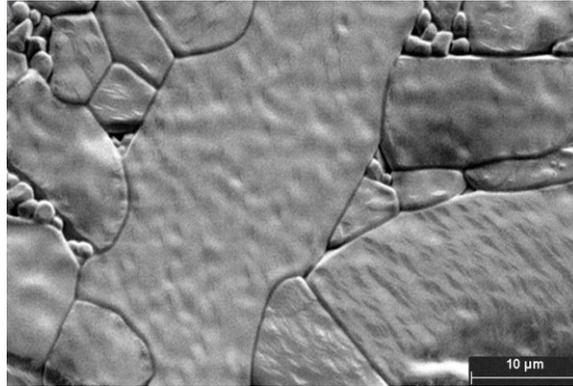


Abb. 5-78 REM-Aufnahmen einen EPD geformten Yttrium-Aluminium-Granat-Zylinder, heißgepresst für 9 h mit 12 kbar bei 900 °C und an Luft bei 1700 °C für 4 h gesintert. PAA, pH 7,3, spDC, 151 V, 12 min, $t_{\text{off}} = 1$ ms.

6 Diskussion und Fazit

6.1 Pulvercharakterisierung

Die Bestimmung der Größe der verwendeten Nanoteilchen ist ein ausgesprochen wichtiger Schritt bei der Untersuchung nanopartikulärer Eigenschaften, da die Größe von Nanoteilchen ihre physikalischen- und chemischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst. Um die Nanopulver optimal einsetzen zu können und somit die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen, ist eine genaue Kenntnis der Pulvereigenschaften unerlässlich. Die Bestimmung der Teilchengrößen führt, je nach verwendetem Messverfahren, zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies liegt an den zu Grunde liegenden physikalischen Prinzipien, Wechselwirkungen der Teilchen mit dem Messinstrument oder auch der besseren- oder schlechteren Eignung einer bestimmten Teilchensorte für eine Messmethode. Eine eindeutige Größe der Teilchen existiert nicht. Es muss stets angegeben werden, mit welcher Messmethode und unter welchen Bedingungen diese Größe ermittelt wurde und ob der hydrodynamische Durchmesser oder der Kerndurchmesser gemeint ist. Die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Messmethoden und den weiterführenden Auswertungen der Daten sind in Tab. 5-1, Kapitel 5.1.3 aufgeführt.

Wenn man den intensivsten Reflex der Röntgenpulverdiffraktogramme (420) mit Hilfe der Debye-Scherrer Formel auswertet, erhält man für die Teilchengröße Werte um 6 nm für YAG und 5 nm für LuAG. Die Bestimmung des Mittelwertes der Teilchengrößen über alle Reflexe im 2 Theta-Bereich von 10 ° bis 80 ° durch Anwendung der Debye-Scherer-Formel liefert Teilchengrößen von 12 nm für YAG und 11 nm für LuAG. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigendem Winkel 2θ die Reflexbreite zunimmt. Dies wird hauptsächlich durch die Cu- $K_{\alpha 2}$ -Strahlung ($\lambda = 0,15443$ nm) verursacht, welche neben der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,15406$ nm) emittiert wird, wobei sich die Wellenlängen nur wenig

voneinander unterscheiden. Um den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die Teilchengröße systematisch zu untersuchen, wurde zum schnellen Vergleich die Breite des 420 Reflexes bei $2\theta = \sim 33^\circ$ ausgewertet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die so ermittelte Teilchengröße nicht den wahren Wert darstellt, sich aber die Abweichung von den wahren Werten für alle Messungen identisch auswirkt und daher die so ermittelten Daten für die Abschätzung von Trends und grundlegende Aussagen herangezogen werden dürfen.

Die elektronenmikroskopischen Methoden (TEM und REM) ergeben im Allgemeinen nicht den hydrodynamischen Durchmesser der Nanoteilchen, sondern den Durchmesser der festen Teilchenkerne. Es sind keine Aussagen über den Zustand der Teilchen in der Dispersion möglich, da die Dispersion bei der Probenvorbereitung auf dem TEM- oder REM-Probenträger eingetrocknet werden muss. Dabei setzen Agglomerationserscheinungen ein und die Teilchen können sich verändern. Bei beiden Methoden wird zudem nicht die Dispersion als Gesamtsystem untersucht, sondern nur eine kleine Teilchengruppe im gerade betrachteten Probenträgerabschnitt. Während der Abbildung der Teilchen ist es möglich, ein EDX-Spektrum aufzunehmen, um die Zusammensetzung der Teilchen zu ermitteln. Bei der TEM ist auch eine Elektronenbeugung möglich, um Informationen über die Kristallinität der Probe zu erhalten. Die Größeninformationen aus TEM und REM sind im Allgemeinen ähnlich und betragen etwa 50 nm für Aluminiumoxid, 70 nm für Yttriumoxid, in etwa 100 nm für YAG und LuAG.

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist sicher eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung. Diese Methode ist einfach anzuwenden, kostengünstig und liefert schnell Ergebnisse. Sie beruht auf der Streuung von Laserlicht an den dispergierten Teilchen und ergibt den hydrodynamischen Durchmesser der Teilchen. Die gemessene Streulichtintensität ist allerdings proportional zur sechsten Potenz des Teilchendurchmessers, was dazu führt, dass die dynamische Lichtstreuung bei nicht sehr monodispersen Proben in einer Überschätzung der Teilchengröße resultiert. Der ermittelte Z-Average beträgt bei der DLS-Messung 15 nm für Aluminiumoxid, 92 nm für Yttriumoxid, 111 nm für YAG und 101 nm für LuAG.

Als zweite kolloidchemische Methode, die den hydrodynamischen Durchmesser ergibt, wurde die analytische Scheibenzentrifugation verwendet. Diese Art der Detektion kann nicht auf einfache Weise auf die Anzahl oder Größe der Partikel bezogen werden. Bei der Betrachtung des Messergebnisses, das bei der Untersuchung der im Autoklav hergestellten Nanopartikel erhalten wurde (84 nm für YAG und 80 nm für LuAG), fällt auf, dass dieser Wert unter den DLS-Messwerten liegt. Das liegt daran, dass die Dichte des nanopartikulären Materials die wesentlichste Rolle bei der Auswertung der Sedimentation und damit auch der Berechnung der Teilchengröße spielt. Es kann naturgemäß nur die Dichte des eigentlichen Materials angegeben werden, aus dem die Teilchen bestehen. In diesem Fall ist dies die Dichte der Granate. Da die Teilchen aber noch eine Ligandenhülle aus 1,4-Butandiol besitzen, sollte man eigentlich eine Mischdichte für die Teilchen angeben. Diese würde sich aus dem Kern und der Hülle zusammensetzen und eine Art hydrodynamische Dichte ergeben. Die effektive Dichte der Teilchen aus Kern und Hülle ist geringer als die Dichte des reinen Kernmaterials, die man zur Auswertung der Messung heranzieht.

Die spezifische Oberfläche konnte mit einer Stickstoffadsorptionsmessung, die nach der BET-Methode ausgewertet wurde, bestimmt werden. Rechnet man die gemessene, spezifische Oberfläche von 89 m²/g für YAG und 111 m²/g für LuAG in eine Partikelgröße um, so ergibt sich ein Durchmesser von etwa 14 nm für YAG und 12 nm für LuAG. Es gilt zu beachten, dass für einen Vergleich dieser Werte mit der gemessenen DLS nicht der Volumenanteil, sondern der Anteil an der gesamten Oberfläche über den Partikeldurchmesser betrachtet werden muss. Die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Partikeldurchmesser und dem berechneten kann mehrere Ursachen haben. Die Materialien können mikroporös sein, oder die Partikel bestehen aus harten Agglomeraten kleinerer Partikel, die durch Dispergierung nicht zerstört werden konnten.

Die Kohlenstoffbestimmung ergibt je nach Syntheseansatz unterschiedliche Ergebnisse. Es wurde festgestellt, dass die YAG und LuAG Pulver 3-8 Gew % Kohlenstoff besitzen. Dies entspricht bei einer Partikelgröße von 110 nm für YAG und 100 nm für LuAG einer Butandiol-Schicht von 3,8 nm bis 8,8 nm. Die weiteren Untersuchungen beachten die Butandiol-Schicht allerdings nicht explizit.

6.2 Suspensionscharakterisierung

Nach der Charakterisierung der Pulver wurden mit ihnen Suspensionen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Für die Verwendung keramischer Suspensionen für die EPD ist es erforderlich, verschiedene Merkmale einer Suspension zu kennen. Hierbei sind besonders das Zeta-Potential, die Viskosität und die Sedimentation von Bedeutung. Dabei sind eine möglichst gute Dispergierung der Partikel und eine ausreichende Stabilität der Suspension erforderlich.

Zuerst wurden die Teilchen in Wasser mit einem Magnetrührer und durch Ultraschall vordispergiert und ihre Teilchengrößenverteilung gemessen. Im Fall des kommerziell erhältlichen Aluminiumoxids führte weitere Dispergierung in einer Kugelmühle zur Bildung von Agglomeraten. Der Anfangswert der Teilchengröße in Höhe von 15 nm stieg bis zu 90 nm mit zunehmender Rührgeschwindigkeit und ergab instabile Suspensionen. Dies bedeutet, dass das im Handel erhältliche Aluminiumoxidpulver keine weitere Behandlung benötigt. Es wurde angenommen, dass das Verhalten des auch im Handel erhältlichen Yttriumoxids gleich sein würde. Dieses Pulver weist aber viele Agglomerate nach der Vordispergierung auf und ergibt einen Partikeldurchmesser mit Z-Average von 826 nm. Das bedeutet, dass eine weitere Behandlung erforderlich war. Das Kolloidmahlen ergab dann einen Partikeldurchmesser von 92 nm bei 900 U/min. Nach diesem kräftigen Mahlen zeigten die erhaltenen Suspensionen bemerkenswerte Stabilität gegenüber Agglomeration. Eine höhere Dispergiertgeschwindigkeit verursacht eine Neubildung von Agglomeraten. Im Fall der im Autoklaven erhaltenen Granatpulver sind die Teilchen stark agglomeriert. Die daraus resultierenden Agglomerate sind sogenannte weiche Agglomerate, die überwiegend aufgrund der Triebkraft zur Reduzierung der hohen Oberflächenenergie, besonders bei kleinen Partikeln, entstehen. Die DLS-Messung ergab d_{50} -Werte von 1176 nm für YAG und 873 nm für LuAG, aber zeigt auch kleinere Teilchen. Kolloidmahlen ist notwendig, um die stark agglomerierten Teilchen in die Nähe der primären Teilchengröße zu bringen. Ähnlich wie im Fall von Yttriumoxid erfordert das YAG-Pulver starke Kräfte, um die Agglomerate zu brechen. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit bis 1000 U/min ergab Partikeldurchmesser von 111 nm und damit einhergehende stabile

Suspensionen. Das LuAG-Pulver dagegen bedarf keiner starken Kräfte und daher keiner hohen Rührgeschwindigkeit. Für dieses System liegt die am besten geeignete Behandlung bei einer Dispergiertgeschwindigkeit von 200 U/min. Alle höheren Werte führen zu einer erneuten Agglomeratbildung.

Die Stabilität der Suspensionen wurde durch das Zeta-Potential charakterisiert und als Funktion des pH-Wertes bestimmt. Hierzu wurden wässrige Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew % hergestellt. Von den vier getesteten Materialien, die nur in Wasser dispergiert wurden, war das Zeta-Potential nicht höher als 11,2 mV. Mit dem Zusatz von Säuren oder Basen wurde der pH-Wert der Suspension kontrolliert, um das Zeta-Potential einzustellen und so die Stabilität der Suspensionen zu gewährleisten. Wichtig bei der Messung des Zeta-Potentials ist der Isoelektrische Punkt (IEP). Um ein, für die Elektrophorese wichtiges, großes Zeta-Potential zu erhalten, muss die Suspension in einen pH-Bereich gebracht werden, der möglichst weit vom Isoelektrischen Punkt entfernt ist. Zuerst wurden Suspensionen ohne Zusatz von Liganden mit HCl oder NaOH titriert, um ein Gesamtbild des Verlaufs des Zeta-Potentials zu erhalten und es weiterhin mit der einschlägigen Literatur zu vergleichen. Der erhaltene Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für Aluminiumoxid, titriert mit HCl und NaOH ist typisch für dieses Material. Die Maximalwerte des Zeta-Potentials sind 32,9 mV im Sauren und -18,3 mV im Basischen. Aus der Literatur ist bekannt [15], dass der isoelektrischen Punkt in wässrigen Al_2O_3 -Suspensionen bei $\text{pH} = 9 - 9,5$ für die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase und für die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase bei $\text{pH} = 7 - 9$ liegt. Die durchgeführten Messungen zeigten, dass für das verwendeten Aluminiumoxidpulver der IEP bei $\text{pH} = 7,8$ liegt. Das bedeutet, dass es sich hier um Aluminiumoxid in der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase handelt. Der Verlauf des Zeta-Potentials für Yttriumoxid weist Maximalwerte jeweils von 40 mV auf, der IEP liegt bei $\text{pH} = 8,4$. Für Yttrium-Aluminium-Granat liegen die Maximalwerte des Zeta-Potentials bei 39,2 mV im Sauren und -32,8 mV im Basischen. Der IEP für YAG-Pulver, titriert mit HCl und NaOH, liegt bei $\text{pH} = 7,7$. In der Literatur [28] liegt der IEP für Ce:YAG bei $\text{pH} = 10,2$. Dieser Unterschied kann eine Folge der Dotierung mit Cer sein. In dieser Arbeit wurde ein im Autoklav hergestelltes YAG-Pulver ohne Zusätze verwendet. Des Weiteren wurde der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für Lutetium-Aluminium-Granat gemessen. Die

maximalen Werte des Zeta-Potentials liegen bei 14,1 mV im Sauren und -23,5 mV im Basischen. Diese Suspension zeigt zwei isoelektrische Punkte, die bei pH = 5,5 und pH = 8,4 liegen. Bisher gibt es keine Beispiele für zwei IEPs von Lutetium-Aluminium-Granat in der Literatur, die mit diesem Ergebnis vergleichbar wären. Dass LuAG sich ganz anders als die übrigen untersuchten Materialien verhält, kann möglicherweise durch besondere Rückstände an der Oberfläche aus der Präparation erklärt werden. Zwei IEPs sind sehr ungewöhnlich, aber es gibt in der Literatur Beispiele für Gelatine bei pH = 4,7 und pH = 7,7 (behauptet in [212]), Kollagen bei pH = 5,1 und pH = 7,6 [213] oder Glaskörper bei pH = 3,8 und pH = 9,4 [214]. Weitere Beispiele für zwei isoelektrische Punkte für Magnesit (pH 4,8 und 12,3) und Dolomit (pH 5,0 und 11,2) wurden in [215] vorgestellt. In [216] wurden zwei Maxima in der Viskositätskurve für Barium-Zirkonium-Titanat (BZT, $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$) detektiert und aus elektrostatischer Perspektive als zwei isoelektrische Punkte interpretiert. In [217] wurde über zwei isoelektrische Punkte für Opalinsuspensionen unterschiedlicher Konzentrationen berichtet. Zwei isoelektrische Punkte wurden zudem in [218] für Jarosit (pH 3,9 und pH 5,7) präsentiert.

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Materialien Oxide sind, wird die Oberflächenchemie in der wässrigen Umgebung durch OH-Gruppen dominiert. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Adsorption von Liganden in diesen Fällen durch polare Wechselwirkung stattfindet. Natürliche Wahl für Liganden unter diesen Bedingungen sind polare Moleküle wie Carbonsäuren oder Alkohole. Um große Mengen an Fremdmaterialien zu vermeiden, wurden kurzkettige Hydroxysäuren, wie Milchsäure, Malonsäure, L(+)-Weinsäure und Zitronensäure, ausgewählt, ergänzt um Polyacrylsäure als ein Beispiel für ein Polyelektrolyt. Die Molekülstruktur der Wiederholungseinheit ist dabei allerdings sehr ähnlich zu den kleineren Molekülen. Die Säuren wurden in einer solchen Weise ausgewählt, dass (aufgrund der Anzahl und Lage der enthaltenen polaren Gruppen und ihrer Fähigkeit zum kooperativen Wirken) auf der Partikeloberfläche unterschiedliche Adsorptionseigenschaften zu erwarten sind. Ein Vergleich der Zeta-Potentiale bei gleichem pH-Wert, aber mit unterschiedlichen Liganden, zeigt charakteristische Unterschiede zwischen den verschiedenen kolloidalen Systemen. Der Hauptstrukturunterschied zwischen den Liganden ist die An- oder Abwesenheit

des Chelat-Effektes. Daher sehen die Kurven mit der Milchsäure (kein Chelatligand) immer anders aus als der Rest (mit chelatisierenden Eigenschaften unterschiedlicher Stärke). Die Chelat-Säuren verschieben in fast allen Fällen die Zeta-Potential-Kurven in den negativen Bereich, womit der Ladungsnullpunkt in Konsequenz immer saurer wird. Dies kann sowohl bei Yttriumoxid, als auch bei YAG und LuAG beobachtet werden. Die Polyacrylat- sowie die Zitronensäure-Liganden führen zu einem stark negativen Potential für alle pH-Werte und alle getesteten Materialien. Diese Säuren sind offensichtlich stark adsorbiert, vor allem in ihrer deprotonierten Form. Diese Liganden scheinen daher, unabhängig vom pH-Wert, die wirksamsten Stabilisatoren zu sein. Sie haben die Neigung, am besten unter basischen Bedingungen zu arbeiten, wenn sie nicht bereits in Lösung deprotoniert sind. Suspensionen mit einem Betrag des Zeta-Potentials > 20 mV wurden für weitere Untersuchungen herangezogen, da sie als hinreichend stabil angesehen werden können.

Es wurden Verläufe der Viskositätskurven für Aluminiumoxid-, Yttriumoxid-, YAG- und LuAG-Suspensionen gezeigt, in denen der Liganden-Gehalt variiert wurde. Der Feststoffgehalt betrug jeweils 10 Gew %. Es wurden außerdem Viskositätskurven von Aluminiumoxid (Viskosität η als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$) dargestellt, die jeweils in Polymerliganden im Vergleich zu Molekülliganden, Molekülliganden bei niedrigem- und Molekülliganden bei hohem pH-Wert gruppiert wurden. Alle Kurven zeigen die typische Form eines Scherverdünnungssystems mit schwacher Wechselwirkung. Alle Daten können daher an die Carreau-Funktion (Gl. 49) [219] angepasst werden:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad 49)$$

wobei η_0 die Viskosität bei sehr kleinen Scherraten ist, η_{∞} die Viskosität bei sehr großen Scherraten darstellt, sowie λ und n einstellbare Parameter sind. Der Unterschied zwischen η_0 und η_{∞} ist ein qualitatives Maß für die Stärke der Wechselwirkung und sollte mit zunehmender Wirksamkeit der Stabilisierung kleiner werden. Im Fall von Aluminiumoxid-Suspensionen sind diese Unterschiede zwischen der Null-Scherviskosität η_0 und der Viskosität bei hohen Scherraten η_{∞} deutlich geringer in den Suspensionen, stabilisiert mit Polyacrylsäure oder Zitronensäure bei hohem pH-Wert, als in den mit Säuren der kleineren

Molekülgröße stabilisierten Systemen. Es gibt auch eine allgemeine Tendenz aller Liganden: je höher der pH-Wert, desto kleiner die Null-Scherviskosität. Bezugnehmend auf die Ergebnisse mit dem Aluminiumoxid wurden Viskositätskurven für Yttriumoxid-, YAG- und LuAG-Suspensionen mit Stabilisatoren und unter pH-Bedingungen mit großem Absolutwert des Zeta-Potentials aufgezeichnet. Es können hinreichend metastabile Suspensionen für zuverlässige Viskositätsmessungen erwartet werden. Viskositätsdaten für Yttriumoxid-Suspensionen wurden ebenfalls dargestellt. Das Gesamterscheinungsbild ist sehr ähnlich dem von Aluminiumoxid-Suspensionen. Polyacrylsäure scheint, in Korrespondenz mit den Zeta-Potentialdaten, der wirksamste Ligand zu sein. Die oben beschriebene Tendenz ist sowohl für YAG-, als auch LuAG-Suspensionen gefunden worden. Die Ergebnisse der Viskositätskurven entsprechen offensichtlich den Messungen des Zeta-Potentials. Beide Messmethoden scheinen daher in der Lage, die Stabilität der Suspensionen darstellen zu können. Die Viskositäten der untersuchten Suspensionen sind insgesamt niedrig, was eine gute Voraussetzung für die elektroforetische Abscheidung bedeutet.

Um die Stabilität der Suspensionen zu untersuchen, wurden Sedimentationsversuche durchgeführt. Die Beobachtung des Verlaufes der Sedimentationsfront als Funktion der Zeit dient als Qualitätsmerkmal. Da bei sehr feinen Teilchen die Brown'sche Molekularbewegung gegenüber der Sedimentationsgeschwindigkeit dominiert, verzerrt sich die beobachtbare Absinkfront. Zudem löst das menschliche Auge die Teilchen nicht in der Masse auf, dass eine scharfe Abgrenzung der Absinkfront zu bestimmen ist [128]. Aus den vorgestellten Ergebnissen ergibt sich ein klarer Trend für alle keramischen Materialien. Die Absinkfront für die mit Polyacrylsäure und Zitronensäure stabilisierten Suspensionen bewegt sich langsamer im Vergleich zu den Suspensionen mit nicht-chelatisierender Milchsäure. Ebenso schnell sedimentieren die Teilchen in den Suspensionen mit Malon- und Weinsäure. In den meisten Fällen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der zurückgelegten Sedimentationsstrecke der Teilchen und der Sedimentationsdauer. Dies ist ein Anzeichen für eine stabile Suspension [128]. Eine stabile Suspension zeigt eine freie Sedimentation der Teilchen [220]. Daher kann für die mit Polyacrylsäure und Zitronensäure stabilisierten Suspensionen

freie Sedimentation der Teilchen angenommen werden, die mit der Gleichung nach Stokes (Gl. 26) beschrieben werden kann.

6.3 Elektrophoretische Abscheidung

Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung der elektrophoretischen Abscheidung für Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen für transparente Keramiken zu prüfen und weiter zu entwickeln. Eine große Herausforderung stellte dabei, neben der Suche nach einem geeigneten Verfahren zur Abscheidung der Grünkörper mit einer fertigen Form, eine Elimination der Gasblasen an der Abscheideelektrode dar. Diese Blasenbildung stört das elektrische Feld und führt zu porösen Abscheidungen. Vor der Herstellung von Yttriumoxid-, YAG- und LuAG-Grünkörpern mittels EPD wurden einige grundlegende Untersuchungen an Aluminiumoxid mit dem Ziel durchgeführt, den Formgebungsprozess besser zu verstehen und somit auch effektiver steuern zu können.

Zuerst wurden alle Abscheidungen bei kontinuierlicher Gleichspannung (DC) durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der verwendeten Materialien zu gewährleisten, wurde in vergleichenden Untersuchungen die elektrophoretische Abscheidung mit einer Spannung von 20 V für jeweils 6 Minuten durchgeführt. Diese Spannung wurde gewählt, um eine größere Schichtdicke zu erzielen und so das Handling der Grünkörper zu erleichtern. Es wurden auch für jedes verwendete, keramische Material die Grenzen entwickelt, in denen die Abscheidung erfolgte, ohne dass es zu einer Erwärmung der Suspension kommt. Die Grenzen wurden auf 30 V für Aluminiumoxid, 50 V für Yttriumoxid, 80 V für Yttrium-Aluminium-Granat und 2 V für Lutetium-Aluminium-Granat festgelegt. Die beobachteten Unterschiede zwischen YAG und LuAG in den Abscheidungsverfahren, trotz der gleichen Herstellungsverfahren und der Ähnlichkeiten der Struktur, sind wahrscheinlich in der Löslichkeit von Oberflächenkomplexen dieser Materialien begründet. Da das Adsorptionsverhalten der verwendeten Liganden von COOH-Gruppen dominiert wird, sind Acetate angemessene Stellvertreter für solche Oberflächenkomplexe. Tatsächlich ist Yttriumacetat nur wenig löslich in Wasser, wohingegen

Lutetiumacetat löslich ist und auch leicht hygroskopisch, was weniger stabile Oberflächenkomplexe auf LuAG in Kontakt mit den Carboxylaten indiziert. Die Rückstände aus den verwendeten Vorläufern und Lösungsmitteln in der Synthese der Nanopartikel können nicht die Hauptquelle für die Unterschiede in der chemischen Oberfläche sein, da der C-Gehalt, wie durch Elementaranalyse bestimmt wurde, ähnlich war.

Aus den durchgeführten Messungen des Zeta-Potentials wurde eine positive oder negative Ladung der Partikel festgestellt, die jeweils kathodische und anodische Abscheidung ermöglicht. Kathodische DC-EPD wurde für die Aluminiumoxid-Suspensionen mit Milch-, Malon- und Weinsäure, sowie für die Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen mit Milchsäure, sowie bei Zugabe von Darvan C-N erreicht. Der nicht-chelatisierte Molekülligand LA weist zwar ein hohes Zeta-Potential von 51,8 mV bei pH = 3,1 und 34,4 mV bei pH = 4,6 in der stabil erscheinenden Aluminiumoxid-Suspensionen auf, aber eignet sich nicht für die EPD, da es schon bei einer geringen Spannung zur Blasenbildung kommt. Im Fall von Yttriumoxid und YAG erbrachte das Anlegen der Spannung an die mit Milchsäure stabilisierten Suspensionen, die positiv geladene Partikel besitzen, sichtbare Flokkulation und damit klare Unfähigkeit zur Abscheidung. Die kathodische Abscheidung aus Aluminiumoxid-Suspensionen, die mit Malon- und Weinsäure stabilisiert sind, führte zu überwiegend mehr Poren in den Grünkörpern als die anodische Abscheidung.

Bei der anodischen DC-Abscheidung aus Al_2O_3 -Suspensionen kam es zwar zur Blasenbildung, aber es wurde kein pH-Anstieg registriert und die Abscheidemasse stieg innerhalb von 6 Minuten deutlich. Aus diesem Grund erschienen die Abscheidungen etwas glatter. Bei der anodischen DC-EPD aus CA- und PAA-Aluminiumoxid-Suspensionen wurden poröse Grünkörper erhalten. Die sauren Suspensionen ergaben niedrigere Abscheidemassen als die mit höheren pH-Werten. Das Anlegen des elektrischen Feldes an die Aluminiumoxid-Suspensionen führte zu Instabilität und Flokkulation der Suspension, zwar nicht während der EPD, aber direkt danach. Die Aluminiumoxid-Suspensionen sind dann nicht weiter verwendbar.

Die Nano-Dispersionen müssen während der Anwendung des elektrischen Feldes stabil bleiben. Die Instabilität elektrostatisch stabilisierter Suspensionen unter dem

Einfluss eines starken elektrischen Feldes wurde im Falle von Yttriumoxid- und YAG-Suspensionen festgestellt. Zusätzliche Verwendung von Darvan C-N Dispergiermittel war in diesen Fällen notwendig, um die kolloidale Stabilität durch zusätzliche entropische Stabilisierung beizubehalten. Für Aluminiumoxid in Wasser ist der Adsorptionsmechanismus dieses Ammoniumsalzes der Polymethacrylsäure gut in der Literatur beschrieben [208, 209, 221, 222]. Aufgrund der chemischen und kristallographischen Ähnlichkeit von Yttriumoxid und YAG, verglichen mit Aluminiumoxid, wird angenommen, dass der Adsorptionsmechanismus von Darvan C-N bei diesen Teilchen ähnlich ist. Darvan C-N kann zu einem Anstieg der negativen Netto-Oberflächenladung auf der Pulveroberfläche und folglich zu mehr Abstoßung zwischen den Teilchen führen. Für Suspensionen mit Liganden kleiner Molekülgrößen stieg der Absolutwert des Zeta-Potentials nur geringfügig nach der Zugabe vom Dispergiermittel Darvan C-N an, wohingegen sich in der Anwesenheit von Chelatliganden (wie CA und PAA) das Zeta-Potential bis zu einem Faktor 2 erhöht hat. Diese Liganden mit ihrer großen Anzahl an starken polaren Gruppen dienen offensichtlich nicht nur als Stabilisatoren für die Nanopartikel, sondern auch als Verankerung für das Dispergiermittel, daher die kolloidale Stabilität auch in Gegenwart von starken elektrostatischen Feldern.

Bei der DC-EPD aus den Y_2O_3 -Suspensionen wurden poröse Grünkörper abgeschieden. Die Grünkörper aus der LA-Suspension brechen schnell während der Trocknung an Luft. Dies kann an der unterschiedlichen Anzahl der -OH- und -COOH-Gruppen liegen. Ferner wurden aus CA- und PAA- Y_2O_3 -Suspension mit dem höchsten Zeta-Potential bei hohem pH von jeweils 10,6 und 9,8 keine Abscheidungen erreicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach lassen sich die Liganden während der Abscheidung nicht abstreifen, wenn sie direkt an der Partikeloberfläche adsorbiert sind, so dass sie keine stabilen Abscheidungen bilden können. Es scheint, dass ein sorgfältiges Gleichgewicht zwischen der Nettoladung auf den Partikeln (für elektrophoretische Mobilität erforderlich) und der Stärke der Adsorption an den Teilchen (durch kleine molekulare Liganden moderiert) entscheidend ist, um geeignete Systeme für EPD vorzubereiten.

Eine erhöhte Anzahl von Poren, die in dem Oberteil der YAG-Grünkörper beobachtet wurden, entspricht der erhöhten Blasenbildung an der

Suspensionsoberfläche. Die Abscheidungen aus den CA- und PAA-YAG-Suspensionen erhalten weniger Poren im Vergleich zu MA- und TA-YAG-Grünkörpern. Ein Grund dafür ist eine Erzeugung von O_2 Gas, die während der EPD auftritt und bei den MA- und TA-Molekülliganden zu höherer Blasenbildung führen. Der Verlauf der Massezunahme der abgeschieden Grünkörper pro Zeit ist wiederum ähnlich dem von Yttriumoxid und verläuft nahezu linear für MA-, TA und CA-YAG-Grünkörper innerhalb von 6 Minuten. Einen abweichenden Verlauf zeigt die PAA-YAG-Suspension, für die bereits nach 3 Minuten ein nahezu linearer Verlauf registriert wurde. Die Abscheidemasse für YAG war im Allgemeinen geringer im Vergleich zu Y_2O_3 .

Angesichts der Ähnlichkeit in den chemischen Oberflächen sollten die EPD-Bedingungen von LuAG eigentlich identisch zu denen von YAG sein. In diesem Fall war EPD nur mit der gewöhnlichen DC-EPD bei niedriger Zellspannung (kleiner als 2,0 V) möglich. Eine Herausforderung für wässrige EPD-Suspension ist, die Wasserelektrolyse zu hemmen, die die Abscheidungsschicht stört. Verschiedene Ansätze wurden in der Literatur untersucht. Die einfachste Methode ist, die EPD-Experimente bei Spannungen unter der Zersetzungsspannung von Wasser (1,23 V bei 25 °C) durchzuführen. Wie bei den vorhergehenden Materialien wurden optisch glatte Ablagerungen nur bei Stabilisierung mit CA oder PAA gefunden, also mit den Liganden, die eine Vielzahl von polaren Gruppen aufweisen. Die EPD-Versuche wurden bei pH 7, bei einem Absolutwert des Zeta-Potentials > 20 mV durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind die Partikel negativ geladen, daher wurde eine anodische Abscheidung beobachtet. Das resultierende niedrige Feld jedoch hat nur Dicken deutlich kleiner als 1,0 mm bei einer Abscheidungszeit von 15 min ermöglicht. Nach dieser Zeit konnte eine Instabilität der Suspension (Flokkulation) beobachtet werden und eine weitere Abscheidung war nicht möglich. Die dünne abgeschiedene Schicht erwies sich als so dicht gepackt, dass der Grünkörper nach dem Entfernen von der Elektrode im Wesentlichen optisch transparent war. Es sind keine Bindemittel vorhanden und die mechanische Stabilität dieser freistehenden Schichten wird durch Partikel-Partikel-Anziehung realisiert. Aus der Literatur sind transparente Schichten optischer Nanomaterialien nur in Gegenwart von erheblichen Mengen an Bindemitteln bekannt [223].

Die bei der gepulsten Gleichspannung (pDC) durchgeführte elektrophoretische Abscheidung ergab optisch glatte und sichtbar porenfreie Grünkörper aus Aluminiumoxid-, Yttriumoxid- und Yttrium-Aluminium-Granat-Suspensionen. Die gepulste DC mit geeigneten Frequenzen und Intervallen verhinderte die Koaleszenz von durch Elektrolyse des Wassers gebildeten Gasblasen, ermöglichte Diffusion und vermied das Einfangen von Blasen in der wachsenden Abscheidung. Die Anwendung von pDC verhinderte auch eine unkontrollierte Aggregation der nanometergroßen Partikel, was zur Bildung von gleichmäßigen und homogenen Abscheidungen führte. Unter pDC stoppt der elektroosmotische Fluss zwischen den Zeiten t_{off} (Ende des Impulses) und t_{on} (Start des nächsten Abscheidungsintervalls). Somit scheiden sich die Teilchen unabhängig ab und sind in der Lage, sich seitlich zu bewegen [141]. Für pDC-EPD ist die Dauer der Spannungsunterbrechung (T_{off}) gleich der Zeit, in der kein Strom zwischen den Elektroden fließt und der Elektrolyseprozess unterbrochen wird. Durch Variieren der Impulsgröße und Amplitude konnte die an den Elektroden entwickelte Gasmenge gesteuert werden. Rechteckpulse mit Einschaltdauer von 50 % erwiesen sich als die am besten geeignete Signalform. Dieser Ansatz unterdrückte wirksam die Entwicklung von Gasblasen auf der Arbeitselektrode, so dass die Abscheidung mit hohen elektrischen Feldern aus den wässrigen Suspensionen möglich war. Eine gelegentliche Bildung von Blasen auf der Gegenelektrode beeinflusste die Ergebnisse nachweislich nicht. Die optimale Pulsbreite wurde bei 1 ms bei einer angelegten Zellspannung von 20 V gefunden.

Für das Aluminiumoxid war sowohl eine kathodische-, als auch eine anodische Abscheidung möglich. Alle mittels pDC-EPD erhaltenen Grünkörper aus Aluminiumoxid besitzen optisch glatte, porenfreie Oberflächen und unterschiedliche Dicken bis zu 15 mm, abhängig von der Abscheidezeit. Bei längerer Abscheidung wurde eine deutliche Abnahme der Abscheiderate beobachtet. Eine Ursache dafür kann die Abnahme der Partikelkonzentration in Kombination mit der Verringerung der effektiven Feldstärke in der Suspension sein.

Anders der Fall von Yttriumoxid und YAG, bei denen eine Deformation der elektrischen Impulse an der Abscheideelektrode während des Wachstums des Grünkörpers durch Messen des Potentials an der Elektrode mit einem Oszilloskop

erfasst wurde. Bei einer Schichtdicke von 1 mm war der elektrische Impuls noch scharf. Mit zunehmender Schichtdicke änderte sich sichtbar die Schärfe des angelegten Impulses und dadurch war die weitere Abscheidung nicht mehr effizient oder sogar nicht mehr möglich.

Mittels pDC-EPD wurden Grünkörper aus Y_2O_3 -Suspensionen mit Milch-, Malon-, Wein-, Zitronen- und Polyacrylsäure hergestellt. Alle erhaltenen Grünkörper besitzen optisch glatte Oberflächen ohne sichtbare Poren, die rasch während der Trocknung an Luft brachen. Ein langsames-, respektive kontrolliertes Trocknen im Exsikkator mit Wasser brachte bis zu 10 mm große Grünkörper hervor.

Ähnliche Ergebnisse wurden für YAG erhalten, wobei mittels pDC-EPD visuell glatte und porenfreie Grünkörper hergestellt wurden, welche in der Trocknungsphase an Luft schnell brachen. Der einzige deutliche Unterschied im Vergleich zu EPD aus Yttriumoxid war eine nicht mögliche Abscheidung aus der mit Milchsäure stabilisierten Suspension.

Die gepulste Gleichspannung ist für kurze Abscheidedauern und somit für dünne Schichten geeignet. Bei der Formgebung dicker Abscheidungen aus einem Dielektrikum wird die Elektrode kontinuierlich mit einem isolierenden Material abgedeckt, was den Ladungsaustausch verhindert und die Abscheidungsausbeute verringert. In dieser Arbeit wurde daher der pDC-Ansatz entsprechend durch programmierte Impulsbreite und Impulsamplitude als Funktion der Abscheidungszeit modifiziert, um diese inhärente Beschränkung zu überwinden. Sogenannte Dielektrophorese wurde bei verschiedenen Frequenzen beobachtet [224]. Mit den in dieser Arbeit verwendeten niedrigen Frequenzen kann man davon ausgehen, dass die dielektrophoretische Komponente des Abscheidungsprozesses immer positiv ist, was bedeutet, dass die Partikel in die Hochfeld-Regionen getrieben werden. Im Hinblick auf die mögliche Anwendung des Yttriumoxids und des Yttrium-Aluminium-Granats bei Scheibenlasern wurden diese in Form von Zylindern mit einer Höhe von 4 mm elektrophoretisch abgeschieden. Die erzeugten Zylinder haben optisch glatte, porenfreie Oberflächenstrukturen und benötigen, wie die anderen mittels EPD hergestellten Grünkörper, ein langsames und vorsichtiges Trocknen.

Mit der horizontalen Anordnung der Elektroden kann die elektrophoretische Abscheidung auch vertikal erfolgen und die Sedimentation der Teilchen wird dann

gezielt zur Einstellung der Grünkörpereigenschaften genutzt. Dazu wurden EPD-Versuche auch mit Aluminiumoxid durchgeführt. Die an die basischen Aluminiumoxid-Suspensionen angelegte, kontinuierliche Gleichspannung ergab teilweise poröse Grünkörper.

Um die Trocknungsschrumpfung und die Menge an Flüssigkeit zu minimieren, die während der Trocknung entfernt werden muss, wurden die abgeschiedenen Grünkörper, anstatt direkt an Luft, im Exsikkator bei kontrollierter Feuchtigkeit getrocknet. Leider konnte eine komplett rissfreie Trocknung mit der zur Verfügung stehenden Ausstattung nicht gewährleistet werden. So zeigten sich bei allen, aus wässrigen Suspensionen abgeschiedenen Strukturen ausgeprägte Risse. Dennoch traten bei den hergestellten Schichten mehr Trockenrisse auf, als bei den Abscheidungen, die in den Abscheideformen abgeschieden und dann getrocknet wurden. Die Anwesenheit der Abscheideformen während der Trocknung verlangsamt den Transport des Wassers durch die Gasphase an die Oberfläche in den Grünkörpern. So zeigen die vorgeformten Grünkörper weniger Trocknungsrisse, die lediglich an den Rändern der Grünkörper auftreten. Im Fall von Schichten führen die Risse letztendlich zu Bruchstücken, aus denen die hier untersuchten Proben bestehen. In allen Fällen weisen Grünkörper aus Suspensionen mit Polyacrylsäure den niedrigsten Massenverlust auf.

Es ist eine hohe Gründichte erforderlich, um nach dem Sintern eine hohe Dichte erreichen zu können. Keramische Grünkörper müssen so dicht wie möglich gepackt sein, um die Verarbeitung in nicht-poröse Keramiken zu erleichtern [225]. Die erhaltenen Grünkörper wurden durch Bestimmung der pyknometrischen Dichte untersucht. Es wurde eine Korrelation der Gründichte mit der Anzahl der polaren Gruppen pro Ligandenmolekül gefunden. Die Packungsdichte der Grünkörper steigt mit der Zahl der polaren Gruppen pro Ligand und erreicht ein Maximum von 62 % der theoretischen Dichte für Grünkörper aus Aluminiumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat, stabilisiert mit Polyacrylsäure. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit der theoretischen Maximaldichte für monomodale Sphären, obwohl die in dieser Arbeit verwendeten Nanopulver nicht vollständig monomodal waren. Typischerweise konstituieren die Kugeln 60 % bis 64 % des Volumens der Packung (40 % bis 36 % Hohlräume) [226]. Allgemein wurden die höchsten

Gründichten für Suspensionen mit chelatisierenden molekularen Liganden, vorzugsweise Zitronensäure (CA) und Polyacrylsäure (PAA), erreicht.

Neben der Gründichte wurden die spezifische Oberfläche, das gesamte Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser der erhaltenen Grünkörper mit der höchsten Gründichte bestimmt. Die Daten wurden mittels N_2 -Adsorption (BET) ermittelt. Die Probe aus Aluminiumoxid mit der höchsten Gründichte, stabilisiert mit Polyacrylsäure wurde für die BET-Messung verwendet, resultierend in der spezifischen Oberfläche von $1,12 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Detektion von kleinen Poren mit einem mittleren Porendurchmesser von $5,3 \text{ nm}$. Der niedrige Porendurchmesser korreliert mit der ermittelten, geringsten Partikelgrößenverteilung von Aluminiumoxid-Nanopulver. Die getrockneten Grünkörper aus Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat mit hoher Dichte enthalten eine BET-Oberfläche von $25,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (Y_2O_3) und $28,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (YAG). Die gemessenen mittleren Porendurchmesser waren mit jeweils 12 nm und 8 nm äußerst klein.

Der Einfluss der Abscheidebedingungen auf die erhaltenen Grünkörper wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Die REM-Aufnahmen des Grünkörpers höchster Gründichte aus Aluminiumoxid zeigten eine hohe Packungsdichte. Diese Probe, abgeschieden mit der gepulsten Gleichspannung bei 20 V mit Aus-Zeit von 1 ms , besitzt eine optisch glatte Oberfläche und einen gleichmäßigen Querschnitt. Bei der Untersuchung der mittels ansteigender, gepulster Gleichspannung erhaltenen Yttriumoxid- und YAG-Grünkörper wurde festgestellt, dass diese Schicht für Schicht gebildet wurden. Die REM-Aufnahmen zeigten Mikrostrukturen mit stufenartigen Schichten. Die Analyse der Oberflächenmikrostruktur von Lutetium-Aluminium-Granat Schichten zeigt, dass die Nanoteilchen dicht gepackt sind.

Mit der Messung der Transmission von transluzenten Aluminiumoxid- und transparenten Lutetium-Aluminium-Granat-Grünkörpern wurden die optischen Eigenschaften der erzeugten Proben untersucht. Der genau in Richtung des einfallenden Lichtstrahls wieder austretende Strahlungsfluss wird als Inline-Transmission bezeichnet. Die Inline-Transmission, sowohl für ein-, als auch für polykristallines Aluminiumoxid kann 86% bei Schichtdicke von $0,8 \text{ mm}$ [227] nicht überschreiten [155]. Die Transmission für die erhaltenen Al_2O_3 -Grünkörper mit

1 mm Dicke beträgt 78 % bei 750 nm Wellenlänge. Für Aluminiumoxid kann mit einer Brechzahl n von 1,765 der Reflektionsgrad R_S in Gl. 51 und 52

$$R_S = \frac{2R'}{1 + R'} \quad 50)$$

mit

$$R' = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad 51)$$

zu 0,076 berechnet werden. Aus Abb. 5-66 ist für die Probe mit der Dicke 1 mm bei einer Wellenlänge von 400 nm eine direkte Transmission von 64,3 % abzulesen. Durch Einsetzen in (vergl. Gleichung 33):

$$RIT = (1 - R_S) \cdot \exp(-\gamma \cdot d) \quad 52)$$

RIT bedeutet Real Inline-Transmission, γ die Streuverluste, d die Probendicke und R_S die Verluste, die aufgrund spiegelnder Reflektion an den Oberflächen auftreten. Es ergibt sich daraus der Streukoeffizient γ zu $0,3625 \text{ mm}^{-1}$. Die $2 \mu\text{m}$ dicke Abscheidung aus Lutetium-Aluminium-Granat zeigt eine hohe Durchlässigkeit von 92 % im sichtbaren Bereich aufgrund des Mangels an Absorption und der niedrigen Lichtstreuungsintensität der LuAG-Nanopartikel. Für Lutetium-Aluminium-Granat kann mit einer Brechzahl n von 1,84 der Reflektionsgrad R_S aus Gl. 51 und Gl. 52 zu 0,087 berechnet werden. Aus Abb. 5-66 ist für die Probe mit der Dicke 0,02 mm bei einer Wellenlänge von 400 nm eine direkte Transmission von 87,5 % abzulesen. Durch Einsetzen in Gl. 53 ergibt sich der Streukoeffizient γ zu $2,1255 \text{ mm}^{-1}$.

Die erzeugten grünen Keramiken sind nanoporös, dicht gepackt und bieten hervorragende Eigenschaften für die Weiterverarbeitung zu optischen Materialien unter milden Bedingungen.

6.4 Sinterung

Abschließend wurde die Sinterkinetik von elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern untersucht. Wenn in den Grünkörpern eine inhomogene Verteilung der Kontaktstellen vorliegt, wie es bei niedrigen Gründichten der Fall ist, so tritt eine ungleichmäßige Verdichtung auf, die in kontaktärmeren Bereichen große Poren verursacht. Das kann, trotz hoher Sinteraktivität, nur geringe Sinterdichten

zur Folge haben. Die Ausnutzung des Potentials der nanoskaligen Partikel ist nur dann gewährleistet, wenn die Grünkörper möglichst dicht gepackt sind. Exemplarische Sinterversuche in Abhängigkeit von der Sintertemperatur ergaben für Aluminiumoxid Sinterdichten von ≥ 86 % TD. Bei den Al_2O_3 -Proben konnte festgestellt werden, dass die Probendichte mit steigender Sintertemperatur geringer wird (Abb. 5-67). Diese Abnahme ist für nanoskalige Pulver in der Literatur bereits beschrieben worden. Diese Übersinterung kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Grünkörper aufgrund von Dichteinhomogenitäten unterschiedlich stark weiter verdichten und sich bei zu hohen Temperaturen Risse im Gefüge bilden [228, 229]. Die Proben aus Yttriumoxid und Yttrium-Aluminium-Granat erreichen bei 1700 °C für 4 Stunden Sinterdichten von jeweils ≥ 83 % TD. Die höchsten Sinterdichten weisen Sinterkörper auf, die aus Zitronen- oder Polyacrylsäure-Suspensionen abgeschieden wurden. Die beobachtete Schichtstruktur in der Mikrostruktur der mit steigender gepulster Gleichspannung abgeschiedenen Grünkörper verschwand während des Sinterns. Auch die Sinterung der Lutetium-Aluminium-Granat Proben resultiert in einem starken Kornwachstum.

Die Inline-Transmission der gesinterten Proben ergab 67 % für Aluminiumoxid und 50 % für LuAG bei 750 nm. Dies kann zum Einen darauf zurückgeführt werden, dass in den Proben noch Restporosität verblieben ist, welche das Licht streut. Die Grünkörper aus Nanopartikeln sind dicht gepackt, aber durch das Sintern entsteht Kornwachstum und das Streuvermögen der Körner nimmt proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers zu. Daher erscheint ein transparenter Grünkörper nach dem Sintern oft transluzent.

Die Verdichtung der Grünkörper konnte durch Heißpressen nicht verbessert werden, die Mikrostruktur wurde eher zu einem gewissen Grad gestört. Dies zeigt, dass elektrophoretische Abscheidung von gut dispergierten Nanomaterialien unter den richtigen elektrischen Bedingungen zu sehr dichten Grünkörpern ohne weitere Verarbeitung führen kann.

7 Zusammenfassung

In Tab. 7-1 ist eine Zusammenfassung der verwendeten Materialien mit zugehörigen Prozessschritten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, dargestellt.

Material	Prozessschritt	Beschreibung	Bewertung
Aluminiumoxid	Pulvergewinnung	<ul style="list-style-type: none"> • Käuflich erworben 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispergierung führte zu Agglomeraten • Pulverbeschaffenheit geeignet für Weiterverarbeitung
	Suspensionsherstellung	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Zeta-Potential-Werte • Niedrige Viskositäten • Freie Sedimentation 	<ul style="list-style-type: none"> • Alle ausgewählten Liganden geeignet
	Elektrophoretische Abscheidung	<ul style="list-style-type: none"> • Abscheidung mit DC-EPD • Abscheidung mit pDC-EPD • Verwendung von Abscheideformen • Abscheidung mit horizontaler Anordnung der Elektroden möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Poröse Grünkörper bei DC-EPD, keine Abscheidung aus LA-Suspensionen möglich • Optisch glatte, porenfreie Grünkörper bei pDC-EPD • Teilweise poröse Grünkörper bei horizontaler EPD
	Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • Kontrollierte Trocknung im Exsikkator • Niedriger Massenverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur kontrollierte Trocknung anwendbar
	Sinterung	<ul style="list-style-type: none"> • Gut ausgebildete Korngrenzen • Inhomogene Korngrößen 	<ul style="list-style-type: none"> • Gewähltes Sinterverfahren geeignet
	Heißpressen	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Verbesserung der Mikrostruktur 	<ul style="list-style-type: none"> • Heißpressen bei diesem Material ungeeignet
Yttriumoxid	Pulvergewinnung	<ul style="list-style-type: none"> • Käuflich erworben 	<ul style="list-style-type: none"> • Viele Agglomerate nach der Vordispergierung, starkes Kolloidmahlen erforderlich
	Suspensionsherstellung	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Zeta-Potential-Werte • Niedrige Viskositäten • Freie Sedimentation 	<ul style="list-style-type: none"> • Alle ausgewählten Liganden geeignet
	Elektrophoretische Abscheidung	<ul style="list-style-type: none"> • Zugabe von Darvan C-N während der EPD notwendig • DC-EPD möglich • pDC-EPD möglich →geringe Schichtdicke • spDC-EPD in Kunststoffformen 	<ul style="list-style-type: none"> • Poröse Grünkörper bei DC-EPD • Optisch glatte Oberflächen ohne sichtbare Poren bei pDC-EPD • 3D-Formgebung bei spDC-EPD
	Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • Kontrollierte Trocknung im Exsikkator • Niedriger Massenverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur kontrollierte Trocknung anwendbar
Sinterung	<ul style="list-style-type: none"> • Gut entwickelte Grenzflächen zwischen den Körnern • Einige restliche, unregelmäßige Hohlräume • Schichtstruktur nach spDC-EPD verschwand 	<ul style="list-style-type: none"> • Gewähltes Sinterverfahren geeignet 	

Yttrium-Aluminium-Granat	Pulvergewinnung	<ul style="list-style-type: none"> • Im Autoklav synthetisiert 	<ul style="list-style-type: none"> • Weiche Agglomerate, starkes Kolloidmahlen notwendig
	Suspensionsherstellung	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Zeta-Potential-Werte • Niedrige Viskositäten • Freie Sedimentation 	<ul style="list-style-type: none"> • Alle ausgewählten Liganden geeignet
	Elektrophoretische Abscheidung	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilität während der EPD - Zugabe von Darvan C-N notwendig • DC-EPD möglich • pDC-EPD möglich → geringe Schichtdicke • spDC-EPD in Kunststoffformen 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Abscheidung aus LA-Suspensionen möglich • Poröse Grünkörper bei DC-EPD • Optisch glatte Oberflächen ohne sichtbare Poren bei pDC-EPD • 3D-Formgebung bei spDC-EPD
	Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • Kontrollierte Trocknung im Exsikkator • Niedriger Massenverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur kontrollierte Trocknung anwendbar
	Sinterung	<ul style="list-style-type: none"> • Gut entwickelte Grenzflächen zwischen den Körnern • Einige restliche, unregelmäßige Hohlräume • Schichtstruktur nach spDC-EPD verschwand 	<ul style="list-style-type: none"> • Gewähltes Sinterverfahren geeignet
	Heißpressen	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Verbesserung der Mikrostruktur 	<ul style="list-style-type: none"> • Heißpressen bei diesem Material ungeeignet
Lutetium-Aluminium-Granat	Pulvergewinnung	<ul style="list-style-type: none"> • Im Autoklav synthetisiert 	<ul style="list-style-type: none"> • Weiche Agglomerate, leichtes Kolloidmahlen notwendig
	Suspensionsherstellung	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Zeta-Potential-Werte • Niedrige Viskositäten • Freie Sedimentation 	<ul style="list-style-type: none"> • Alle ausgewählten Liganden geeignet
	Elektrophoretische Abscheidung	<ul style="list-style-type: none"> • DC-EPD • Transparente Grünkörper 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur DC-EPD zielführend • Abscheidung nur aus CA- und PAA-Suspensionen möglich
	Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • Kontrollierte Trocknung im Exsikkator 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur kontrollierte Trocknung anwendbar
	Sinterung	<ul style="list-style-type: none"> • Proportionale Zunahme des Streuvermögens der Körner • Transluzente Keramiken 	<ul style="list-style-type: none"> • Gewähltes Sinterverfahren geeignet

Tab. 7-1 Zusammenfassung der verwendeten Materialien mit zugehörigen Prozessschritten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Herstellung von transparentem Aluminiumoxid (Al_2O_3), Yttriumoxid (Y_2O_3), Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) und Lutetium-Aluminium-Granat (LuAG) durchgeführt. Die Arbeit umfasst von der Pulverherstellung und Pulververarbeitung über die Formgebung mittels elektrophoretischer Abscheidung (EPD), bis hin zur Sinterung an Luft alle Prozessschritte zur Herstellung einer Keramik.

Die durchgeführten Messungen zur Pulvercharakterisierung haben in diesem Zusammenhang ergeben, dass sich die käuflich erworbenen Pulver des Aluminiumoxids, sowie des Yttriumoxids ebenso zur Weiterverarbeitung eignen,

wie die im Autoklaven synthetisierten Pulver des YAG und des LuAG, allerdings bildete das Yttriumoxid viele Agglomerate, was starkes Mahlen in einer Kolloidmühle unabdingbar machte. Das YAG Pulver bildete weiche Agglomerate, was ebenfalls in einem starken Kolloidmahlen resultierte. Das LuAG Pulver wies ferner auch weiche Agglomerate auf, diese konnten allerdings durch leichtes Mahlen aufgelöst werden.

Die glycothermale Methode, welche für die Synthese von YAG- und LuAG Nanopulver in einem Autoklaven verwendet wurde, hat gezeigt, dass sie eine geeignete Technik ist, um Nanomaterialien von hoher Qualität zu erzeugen. Metastabile Dispersionen basierend auf Wasser, konnten aus diesen Materialien mit geeigneten Liganden und Verarbeitungsbedingungen (Kolloidmahlen) hergestellt werden. Die Metastabilität eines nanokolloidalen Systems bedeutet, dass grundsätzlich unvermeidbare Aggregation und Wachstumsprozesse extrem verlangsamt werden. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich der Herstellung von Suspensionen kann festgestellt werden, dass sehr stabile 10 Gew % Suspensionen aus nano- Al_2O_3 , nano- Y_2O_3 , nano-YAG und nano-LuAG erreicht wurden. Dies wurde durch eine geeignete Wahl von homologen Carbonsäuren, deren Salzen und verwandten Polyelektrolyten erreicht. Zur Herstellung stabiler Suspensionen aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid waren alle in dieser Arbeit verwendeten Liganden geeignet. Gleiches gilt für die Herstellung stabiler Suspensionen aus YAG und LuAG. Der Mechanismus der Stabilisierung wurde als überwiegend elektrostatisch identifiziert, charakterisiert durch Zeta-Potential und Viskositätsmessungen, sowie durch den Sedimentationsverlauf untermauert. Liganden, die ihre polaren (koordinierenden) funktionellen Gruppen auf einer Seite des Moleküls (wie Zitronensäure (CA) oder Polyacrylsäure (PAA), ermöglicht chelatbildenden Effekt) konzentrieren, wurden für die Herstellung von metastabilen Nanodispersionen als die attraktivsten ermittelt. Die hergestellten Suspensionen haben hohe absolute Zeta-Potentialwerte über einen großen pH-Bereich, sowie Viskositätskurven mit vergleichbar kleinerer Differenz zwischen den Viskositäten bei sowohl niedrigen, als auch hohen Scherbedingungen gezeigt. Diese Suspensionen wurden für die elektrophoretische Abscheidung verwendet. Es zeigte sich, dass zwar alle hier verwendeten Liganden zur Herstellung stabiler Suspensionen geeignet waren, bei der EPD wurde allerdings klar, dass die mit

Milchsäure stabilisierten Suspensionen des Aluminiumoxids (bei DC-EPD) und des YAG nicht abscheidbar waren. Ferner waren beim LuAG nur die mit CA und PAA stabilisierten Suspensionen abscheidbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass die elektrophoretische Abscheidung von nanopartikulären keramischen Materialien zu Grünkörpern hoher Dichte führen kann. Sogar transparente Grünkörper im Fall von LuAG konnten hergestellt werden. Die in dieser Untersuchung verwendeten keramischen Materialien wurden unter anderem aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Ähnlichkeiten ausgewählt. Für das etwas überraschend andere Abscheideverhalten von YAG und LuAG erscheinen die Unterschiede in der Löslichkeit der Oberflächenkomplexe verantwortlich. Da das Adsorptionsverhalten der verwendeten Liganden von COOH-Gruppen dominiert wird, sind Acetate angemessene Stellvertreter für solche Oberflächenkomplexe. Die Kohlenstoffbestimmung zeigte, dass die Rückstände aus den verwendeten Vorläufern und Lösungsmitteln in der Synthese der Nanopartikel nicht die Hauptquelle für die Unterschiede in der chemischen Oberfläche sein können.

Die Ergebnisse zeigen klar, dass die Qualität der Abscheidungen hinsichtlich der Dichte und des Sinterverhaltens mit dem Adsorptionsverhalten der für die elektrostatische Stabilisierung verwendeten Liganden korreliert. Die Anzahl von polaren Gruppen je Ligandmolekül steuert die Anzahl der Verankerungsstellen der Liganden an der oxidischen Oberfläche und sollte so hoch wie möglich sein. In diesem Zusammenhang sind basische pH-Werte geeignet, die Adsorption und die Ladung durch Deprotonierung zu erhöhen. Die resultierenden negativ geladenen Teilchen sind für die EPD besonders geeignet, da die Entwicklung von O_2 auf der Anode kinetisch bei den meisten Elektrodenmaterialien gehemmt ist und sich dadurch die Gasblasenbildung verlangsamt. Es stellte sich heraus, dass die Suspensionen des Aluminiumoxids sowohl durch kontinuierliche Gleichspannung, als auch durch gepulste Gleichspannung abgeschieden werden konnten. Die Anwendung von gepulster Gleichspannung (pDC-EPD) unterdrückt unter diesen Bedingungen die Gasentwicklung effektiv und ermöglicht Umlagerungen der Abscheidungen an den Elektroden in dem Zeitfenster, wenn das Feld abgeschaltet ist, was in hoher Dichte der Abscheidungen resultiert. Auch beim Yttriumoxid konnte mit kontinuierlicher Gleichspannung und gepulster Gleichspannung eine

Abscheidung erreicht werden, dies allerdings nur durch zusätzliche entropische Stabilisierung mit einem Polymethacrylat (Darvan C-N). Leider können diese stark adsorbierenden Polymere nicht als alleinige Liganden verwendet werden, da sie während der EPD nicht entfernt werden können und damit keine Abscheidung gebildet wird. Als in einem Außensphärenkomplex auf der ersten Hülle der stark adsorbierenden niedermolekularen Liganden (z.B. Zitronensäure) angewandt, konnten die Abscheidungen leicht, aufgrund schwächerer Adsorption von Darvan C-N zu der zuvor entstehenden Ligandenhülle gebildet werden.

YAG zeigte bei der EPD ein ähnlich instabiles Verhalten wie Yttriumoxid und konnte nur unter Beigabe von Darvan C-N abgeschieden werden. Beim LuAG war eine Abscheidung nur mit kontinuierlicher Gleichspannung möglich. Die Abscheidung mit verschiedenen Spannungsarten brachte ebenfalls verschiedene Abscheidungen hervor, so ließ die kontinuierliche Gleichspannung poröse Grünkörper des Aluminiumoxids, des Yttriumoxids und des YAG entstehen, während die Grünkörper der genannten Materialien durch Abscheidung mit gepulster Gleichspannung eine optisch glatte und porenfreie Oberfläche aufwiesen. Zusätzlich konnten beim Yttriumoxid und beim YAG durch ansteigende, gepulste Gleichspannung dreidimensionale Grünkörper durch Kunststoffformen auf den Elektroden erzeugt werden.

Der gesamte Abscheidungsprozess kann sehr schnell von statten gehen, dicke Schichten auf einer mm-Skala konnten in einigen Minuten hergestellt werden.

Korrekte kolloidale Stabilisierung und Einstellung der geeigneten Pulssequenzen für die EPD sind der Schlüssel zur erfolgreichen Abscheidung. Nicht-chelatisierende, kleinmolekulare Liganden sind daher nicht geeignet, stattdessen sollten Liganden mit angemessenem chelatisierendem Effekt, wie beispielsweise Zitronensäure, verwendet werden. Jedoch hat sich bei der EPD aus Yttriumoxid und YAG unter Hochfeldbedingungen elektrostatische Stabilisierung allein als unzureichend erwiesen. Angemessene Dicken der dielektrischen Abscheidungen konnten durch spezielle Pulssequenzen, wachsend in Pulshöhe und Pulsbreite mit zunehmender Dicke der Abscheidung, erreicht werden. Herstellung von unterschiedlichen Formen der Grünkörper unter solchen Bedingungen wurde ebenfalls demonstriert.

Ausgehend von den durchgeführten Untersuchungen und erhaltenen Resultaten hinsichtlich Trocknung der Grünkörper kann festgestellt werden, dass diese unter kontrollierten Bedingungen erfolgen sollte.

Das in dieser Arbeit verwendete Sinterverfahren an Luft rief bei den Grünkörpern aus Aluminiumoxid gut ausgebildete Korngrenzen und inhomogene Korngrößen hervor, während bei den Yttriumoxid-Grünkörpern gut entwickelte Grenzflächen zwischen den Körnern, sowie restliche Hohlräume zwischen den Körnern detektiert werden konnten. Nach der Abscheidung mit ansteigender, gepulster Gleichspannung und anschließendem Sintern verschwand die Schichtstruktur der Proben vollends. Das YAG zeigte exakt das gleiche Verhalten wie das Yttriumoxid und wies sowohl klare Korngrenzen, als auch einige restliche Hohlräume auf. Die Sinterung des LuAG brachte transluzente Keramiken hervor. Das durchgeführte Heißpressen der Aluminiumoxid- und YAG-Proben brachte in beiden Fällen keine Verbesserung der Mikrostruktur und ist für diese Materialien und Anwendung nicht zielführend.

Offensichtlich ist das Konzept grundsätzlich vielversprechend für die Herstellung von Grünkörpern für transparente Keramiken. Sinterversuche an Luft (im Vergleich zu zusätzlichen Heißpressen mit einer Piston-Zylinder-Pressen) haben gut entwickelte Grenzflächen zwischen den Körnern mit Resten unregelmäßiger Hohlräume gezeigt. Daher sollen sich die zukünftigen Untersuchungen auf die Verbesserung des Trocknungsprozesses nach der Abscheidung hinsichtlich der Kontrolle, der Durchführung und der Erfassung der Trocknung selbst und ihrer Daten, sowie den Prozess des Sinterns konzentrieren.

Einige in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse wurden im Journal of Colloid and Interface Science [230] und im Journal of Materials Science [231] veröffentlicht.

8 Literaturverzeichnis

1. Ikesue, A., et al., *Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 1033-1040.
2. Silva, D.D. and A.R. Boccaccini, *Industrial Developments in the Field of Optically Transparent Inorganic Materials: A Survey of Recent Patents*. Recent Patents of Materials Science, 2008. **1**: p. 56-73.
3. Sugiyama, M., et al., *Crystal growth and scintillation properties of Nd-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystals with different Nd concentrations*. Optical Materials, 2011. **33**(6): p. 905-908.
4. Corni, I., M.P. Ryan, and A.R. Boccaccini, *Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(7): p. 1353-1367.
5. Sarkar, P. and P.S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(8): p. 1987-2002.
6. Van der Biest, O. and L.J. Vandeperre, *Electrophoretic deposition of materials*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**: p. 327-52.
7. Besra, L. and M. Liu, *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(1): p. 1-61.
8. Fukada, Y., et al., *Electrophoretic deposition - mechanisms, myths and materials*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(3): p. 787-801.
9. Vorsthove, M., *Untersuchung und Oberflächenmodifikation von YAG:Ce, hergestellt mittels Solvothermalsynthese*, Dissertation 2011, Universität Münster: Münster.
10. Roduner, E., *Nanosopic materials: size-dependent phenomena*. 2006, Cambridge: RSC Pub. 285 Seiten.

11. Gogotsi, I.G., *Nanomaterials handbook*. 2006, Boca Raton: CRC/Taylor & Francis. 780 Seiten.
12. Klabunde, K.J. and R. Richards, *Nanoscale materials in chemistry*. 2nd ed 2009, Hoboken, N.J.: Wiley. 777 Seiten.
13. Gitzen, W.H., *Alumina as a ceramic material*1970, Columbus, Ohio: American Ceramic Society. 253 Seiten.
14. Petzold, A. and J. Ulbricht, *Aluminiumoxid*. Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1991.
15. Reed, J., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
16. Kavich, D.W., et al., *Exchange bias of singly inverted FeO/Fe₃O₄ core-shell nanocrystals*. Physical Review B, 2008. **78**(17): p. 174414.
17. Mahajan, S.V., et al., *Structural properties of electrophoretically deposited europium oxide nanocrystalline thin films*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(24): p. 8160-8165.
18. Mahajan, S.V. and J.H. Dickerson, *Understanding the growth of Eu₂O₃ nanocrystal films made via electrophoretic deposition*. Nanotechnology, 2010. **21**(14): p. 145704.
19. Dickerson, J.H., *Electrophoretic Deposition of Nanocrystals in Non-polar Solvents*, in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, J.H. Dickerson and A.R. Boccaccini, Editors. 2012, Springer New York. p. 131-155.
20. Shionoya, S., W.M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. 2012: Taylor & Francis.
21. Mahajan, S.V. and J.H. Dickerson, *Synthesis of monodisperse sub-3 nm RE₂O₃ and Gd₂O₃:RE³⁺ nanocrystals*. Nanotechnology, 2007. **18**(32): p. 325605.
22. Kuzminykh, Y., *Crystalline, Rare-Earth-Doped Sesquioxide and YAG PLD-Films*, Dissertation 2006, Universität Hamburg: Hamburg.
23. Kosmulski, M., *Surface Charging and Points of Zero Charge*. 2009: Taylor & Francis.
24. Geller, S., *Zeitschrift für Kristallographie*. 1967. **125**(1).

25. Lu, J., et al., *Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2000. **71**(4): p. 469-473.
26. van Tol, M.W. and J. van Esdonk, *A High Luminance High-Resolution Cathode-Ray Tube for Special Purposes*. IEEE Trans. Electron Devices ED-30, 1983. **3**.
27. Yang, Z.P., et al., *The influence of different conditions on the luminescent properties of YAG:Ce phosphor formed by combustion*. Journal of Luminescence, 2007. **122**: p. 707-709.
28. Pradal, N., et al., *Elaboration and optimization of Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowder dispersions*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(10): p. 1935-1945.
29. Asadian, M., et al., *Optimization of the parameters affecting the shape and position of crystal-melt interface in YAG single crystal growth*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(2): p. 342-348.
30. Ikesue, A., K. Kamata, and K. Yoshida, *Synthesis of Nd^{3+} , Cr^{3+} -codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(2545).
31. Kang, Y.C., et al., *YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(5): p. 789-798.
32. Chiang, C.C., et al., *Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **416**(1-2): p. 265-269.
33. Hakuta, Y., et al., *Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**(7): p. 1257-1265.
34. Kasuya, R., T. Isobe, and H. Kuma, *Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanophosphors*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408**: p. 820-823.
35. Nyman, M., et al., *Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(8): p. 1536-1542.

36. Paul, H., et al., *Concentration Dependent Fluorescence Lifetime in Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ Phosphors*. Journal of Solid State Phenomena, 2007. **128**: p. 165-171.
37. Pechini, M.P., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US Patent No. 3 330 697, 1967.
38. Karim, K.S., *Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)*. Forschungszentrum Jülich, 2010.
39. Stern, O., *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 1924. **30**: p. 508-516.
40. Hunter, R.J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. 1981: Academic Press.
41. Lyklema, J., *Water at interfaces: A colloid-chemical approach*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **58**(2): p. 242-250.
42. Sennett, P. and J.P. Olivier, *Colloidal dispersions, electrokinetic effects and the concept of zeta potential*. Industrial & Engineering Chemistry, 1965. **57**(8): p. 32-50.
43. Smoluchowski, M., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1917. **92**: p. 129-168.
44. Zukoski, I.C.F. and D.A. Saville, *Electrokinetic properties of particles in concentrated suspensions: Heterogeneous systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **132**(1): p. 220-229.
45. O'Brien, R.W. and D.N. Ward, *The electrophoresis of a spheroid with a thin double layer*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **121**(2): p. 402-413.
46. Kozak, M.W. and E.J. Davis, *Electrokinetics of concentrated suspensions and porous media: I. Thin electrical double layers*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **127**(2): p. 497-510.
47. Morrison Jr, F.A. and J.J. Stukel, *Electrophoresis of an insulating sphere normal to a conducting plane*. Journal of Colloid and Interface Science, 1970. **33**(1): p. 88-93.

48. Keh, H.J. and J.L. Anderson, *Boundary effects on electrophoretic motion of colloidal spheres*. Journal of Fluid Mechanics, 1985. **153**: p. 417-439.
49. Kremser, L., D. Blaas, and E. Kenndler, *Capillary electrophoresis of biological particles: Viruses, bacteria and eukaryotic cells*. Electrophoresis, 2004. **25**(14): p. 2282-2291.
50. Derjaguin, B., *On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols*. Transactions of the Faraday Society, 1940. **35**(0): p. 203-215.
51. Verwey, E.J.W., J.T.G. Overbeek, and K. van Nes, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. 1948: Elsevier Publishing Company.
52. Dörfler, H.-D., *Grundlagen und Voraussetzungen*, in *Grenzflächen- und Kolloidchemie* 1994, VCH: Weinheim. p. 328-333.
53. Bergström, L., *Hamaker constants of inorganic materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1997. **70**(0): p. 125-169.
54. Theodoor, J. and G. Overbeek, *How Colloid Stability Affects the Behavior of Suspensions*, in *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics*, R.F. Davis, H.I. Palmour, and R.L. Porter, Editors. 1984, Springer US. p. 25-44.
55. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. 2002: Springer.
56. Cosgrove, T., *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. 2010: John Wiley & Sons.
57. Kallay, N. and S. Zalac, *Stability of nanodispersions: A model for kinetics of aggregation of nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **253**(1): p. 70-76.
58. Dickerson, J.H. and A.R. Boccaccini, *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. 2011: Springer.
59. Hidber, P.C., T.J. Graule, and L.J. Gauckler, *Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 239-249.

60. Studart, A.R., et al., *Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(7): p. 997-1004.
61. Helmholtz, H., *Studien über elektrische Grenzschichten*. Annalen der Physik, 1879. **243**(7): p. 337-382.
62. Graetz, L., *Elektrische Endosmose und Strömungsströme*. 1905: Barth.
63. Hückel, E., *Die Kataphorese der Kugel*. Physik. Zeitschrift XXV, 1924: p. 204-210.
64. Henry, D.C., *The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1931. **133**(821): p. 106-129.
65. König, K., et al., *The effect of the particle size and the morphology of alumina powders on the processing of green bodies by electrophoretic deposition*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. **210**(1): p. 96-103.
66. Boccaccini, A.R. and I. Zhitomirsky, *Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(3): p. 251-260.
67. Trau, M., D.A. Saville, and I.A. Aksay, *Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces*. Langmuir, 1997. **13**: p. 6375-6381.
68. Böhmer, M., *In Situ Observation of 2-Dimensional Clustering during Electrophoretic Deposition*. Langmuir, 1996. **12**(24): p. 5747-5750.
69. Rogach, A.L., et al., *Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: A technique for rapid production of high-quality opals*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(9): p. 2721-2726.
70. Wu, K.M. and I. Zhitomirsky, *Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(4): p. 920-927.
71. Boccaccini, A.R., et al., *Electrophoretic deposition of biomaterials*. Journal of the Royal Society Interface, 2010. **7**: p. S581-S613.
72. Pickard, W.F., *Remarks on the Theory of Electrophoretic Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 1968. **115**(4): p. 105C-108C.

73. Schmidt, E.W., *Elephant-Experiment oder Zukunft*. Ziegelindustrie Int., 1978: p. 217-220.
74. Chronberg, M.S. and F. Händle, *Processes and equipment for the production of materials by electrophoresis ELEPHANT*. Interceram, 1978. **27**(1): p. 33-34.
75. Hamaker, H.C. and E.J.W. Verwey, *Part II.-(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena*. Transactions of the Faraday Society, 1940. **35**(0): p. 180-185.
76. Biesheuvel, P.M. and H. Verweij, *Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1451-1455.
77. Boccaccini, A.R., U. Schindler, and H.G. Kruger, *Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition*. Materials Letters, 2001. **51**(3): p. 225-230.
78. Kanamura, K. and J. Hamagami, *Innovation of novel functional material processing technique by using electrophoretic deposition process*. Solid State Ionics, 2004. **172**(1-4): p. 303-308.
79. Ogata, N., J. van Tassel, and C.A. Randall, *Electrode formation by electrophoretic deposition of nanopowders*. Materials Letters, 2001. **49**(1): p. 7-14.
80. Anne, G., et al., *A mathematical description of the kinetics of the electrophoretic deposition process for Al₂O₃-based suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(8): p. 2036-2039.
81. Anne, G., et al., *Influence of electrostatic interactions in the deposit on the electrical field strength during electrophoretic deposition*. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II, 2006. **314**: p. 181-186.
82. Anne, G., et al., *Origin of the potential drop over the deposit during electrophoretic deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(3): p. 823-828.
83. Anne, G., et al., *Throwing power during electrophoretic deposition*. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II, 2006. **314**: p. 187-191.

84. Clasen, R., *Preparation of High-Purity Glasses and Advanced Ceramics Via EPD of Nanopowders*, in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, J.H. Dickerson and A.R. Boccaccini, Editors. 2012, Springer New York. p. 217-266.
85. Yoo, J., et al. *Structural ceramic components by 3D printing*. in *Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin, Texas.
86. Zhang, Y., et al., *Al₂O₃ Ceramics Preparation by LOM (Laminated Object Manufacturing)*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2001. **17**(7): p. 531-534.
87. Mott, M. and J.R.G. Evans, *Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **271**(1–2): p. 344-352.
88. Slade, C.E., *Freeforming Ceramics Using a Thermal Jet Printer*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**(19): p. 1669-1671.
89. Turkyilmaz, I. and R.J. Nicoll, *State-of-the-Art Technology in Implant Dentistry: CAD/CAM*. 2011: Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice.
90. Ogumi, Z., et al., *Novel Method for Preparing Nickel/YSZ Cermet by a Vapor-Phase Process*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(3): p. 593-598.
91. Sanghera, B., et al., *Preliminary study of rapid prototype medical models*. Rapid Prototyping Journal, 2001. **7**(5): p. 275-284.
92. Kumar, A.V., A. Dutta, and J.E. Fay, *Electrophotographic printing of part and binder powders*. Rapid Prototyping Journal, 2004. **10**(1): p. 7-13.
93. Both, H.v. and J. Hausselt, *Ceramic microstructures by electrophoretic deposition of colloidal suspensions*, in *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*, A.R. Boccaccini, O. Van der Biest, and J.B. Talbot, Editors. 2002, The Electrochemical Society, Inc.: Pennigton, N. J. (USA). p. 78-85.
94. Both, H.v., M. Dauscher, and J. Hausselt, *Elektrophoretische Herstellung keramischer Mikrostrukturen*. Keramische Zeitschrift, 2004. **56**(5): p. 298-303.

95. Pfrengle, A., et al., *Electrophoretic deposition and sintering of zirconia layers on microstructured steel substrates*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(13): p. 2633-2638.
96. Zeiner, J. and R. Clasen, *Fabrication of microstructures by means of electrophoretic deposition (EPD)*. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II, 2006. **314**: p. 57-62.
97. Zeiner, J. and R. Clasen, *Fabrication of colored silica glasses by incorporation of nano-sized colloids via reactive electrophoretic deposition (REPD)*. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II, 2006. **314**: p. 115-120.
98. Laubersheimer, J., et al., *Electrophoretic deposition of sol-gel ceramic microcomponents using UV-curable alkoxide precursors*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(3): p. 255-260.
99. Yoo, J.H. and W. Gao, *Electrical properties of PZT micro tubes fabricated by electrophoretic deposition*, in *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*, A.R. Boccaccini, O. Van der Biest, and J.B. Talbot, Editors. 2002, The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, N. J. (USA). p. 78-85.
100. Limmer, S.J., et al., *Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis*. Advanced Functional Materials, 2002. **12**(1): p. 59-64.
101. Wang, Y.C., I.C. Leu, and M.H. Hon, *Preparation and characterization of nanosized ZnO arrays by electrophoretic deposition*. Journal of Crystal Growth, 2002. **237**: p. 564-568.
102. Holgado, M., et al., *Electrophoretic deposition to control artificial opal growth*. Langmuir, 1999. **15**(14): p. 4701-4704.
103. Zhitomirsky, I., *Electrophoretic hydroxyapatite coatings and fibers*. Materials Letters, 2000. **42**(4): p. 262-271.
104. Gao, B., et al., *Fabrication and electron field emission properties of carbon nanotube films by electrophoretic deposition*. Advanced Materials, 2001. **13**(23): p. 1770-1773.
105. Boccaccini, A.R., et al., *Electrophoretic deposition of carbon nanotubes*. Carbon, 2006. **44**(15): p. 3149-3160.

106. Thomas, B.J.C., et al., *Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on metallic surfaces*. *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II*, 2006. **314**: p. 141-146.
107. Zhitomirsky, I., *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002. **97**(1-3): p. 279-317.
108. Van der Biest, O. and L.J. Vandeperre, *Electrophoretic Deposition of Materials*. *Annual Review of Materials Science*, 1999. **29**(1): p. 327-352.
109. Sarkar, P. and P.S. Nicholson, *Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics and application to ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**: p. 1987-2002.
110. Koelmans, H., *Suspensions in non-aqueous media*. *Philips Research Reports*, 1955. **10**: p. 161-193.
111. Grillon, F., D. Fayeulle, and M. Jeandin, *Quantitative image analysis of electrophoretic coatings*. *Journal of Materials Science Letters*, 1992. **11**(5): p. 272-275.
112. van Tassel, J.J. and C.A. Randall, *Mechanisms of Electrophoretic Deposition*. *Key Engineering Materials*, 2006. **314**: p. 167-174.
113. Jung, D., *Herstellung gradierter Glas-Metallübergänge mittels elektrophoretischer Abscheidung zur Reduzierung thermischer Spannungen*, Dissertation 2008, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
114. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. 2003: Taylor & Francis.
115. Hornbogen, E., G. Eggeler, and E. Werner, *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. 2011: Springer Berlin Heidelberg.
116. Nold, A., *Untersuchungen zu orts aufgelösten EPD-Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen*, Dissertation 2012, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 170.
117. Uchikoshi, T., et al., *Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition*. *Journal of Materials Research*, 2001. **16**(2): p. 321-324.

118. Sakurada, O., et al., *Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zirconia suspensions with hydroquinone*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(5): p. 1845-1847.
119. Nakahira, A., et al., *Green Fabrication of Porous Ceramics Using an Aqueous Electrophoretic Deposition Process*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(7): p. 1230-1232.
120. Ferrari, B. and R. Moreno, *Zirconia Thick Films Deposited on Nickel by Aqueous Electrophoretic Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(8): p. 2987-2992.
121. Das, R.K., H.S. Ray, and S. Chander, *Electrophoretic deposition of titanium dioxide from aqueous suspensions*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1979. **32**(4): p. 364-368.
122. Tabellion, J., *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Dissertation 2004, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 213.
123. Wolff, M., et al. *Sintering Conditions of Translucent Zirconia Ceramics Made of Nanosized Powders*. in *Sintering 2003*.
124. Oetzel, C., *Herstellung vollkeramischer Zahnkronen aus Zirkonoxid und Zirkonoxid-Aluminiumoxid mit Hilfe der elektrophoretischen Abscheidung*, Dissertation 2005, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 202.
125. Braun, A., et al., *Translucent Polycrystalline Ceramic Compacts from Doped Alumina - Sintering Behavior and Microstructure Development*, in *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 115-120.
126. Clasen, R., *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*, in *Fakultät Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften* Dissertation 1989, RWTH Aachen: Aachen.
127. Clasen, R., *Forming of Compacts of Submicron Silica Particles by Electrophoretic Deposition*, in *Ceramic Powder Processing Science*, H. Hausner, G.L. Messing, and S. Hirano, Editors. 1989, Deutsche Keramische Gesellschaft: Köln. p. 633-640.

128. Vogel, S., *Prozessentwicklung zur elektrophoretischen Abscheidung keramischer Schichten und Mikrostrukturen*, Dissertation 2010, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg: Freiburg. p. 189.
129. Pfrengle, A., *Mikrostrukturierung schwindungsfreier Oxidkeramiken. Elektrophoretische Formgebung und mikromechanische Bearbeitung*, Dissertation 2008, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg: Breisgau. p. 167.
130. De, D. and P.S. Nicholson, *Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(11): p. 3031-3036.
131. Solomentsev, Y., M. Bevan, and J.L. Anderson, *Aggregation Dynamics for Two Particles during Electrophoretic Deposition under Steady Fields*. Langmuir, 2000. **16**(24): p. 9208-9216.
132. Kim, J., et al., *Effects of Zeta Potential and Electrolyte on Particle Interactions on an Electrode under ac Polarization*. Langmuir, 2002. **18**(14): p. 5387-5391.
133. Besra, L., et al., *Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(10): p. 3154-3159.
134. Neirinck, B., et al., *Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD)*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(1): p. 57-60.
135. Gardeshzadeh, A.R., B. Raissi, and E. Marzbanrad, *Preparation of Si powder thick films by low frequency alternating electrophoretic deposition*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(7): p. 2507-2508.
136. Gardeshzadeh, A.R., B. Raissi, and E. Marzbanrad, *Electrophoretic deposition of SnO₂ nanoparticles using low frequency AC electric fields*. Materials Letters, 2008. **62**(10-11): p. 1697-1699.
137. Ferrari, B. and R. Moreno, *EPD kinetics: A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(5): p. 1069-1078.
138. Ammam, M., *Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review*. RSC Advances, 2012. **2**(20): p. 7633-7646.
139. Besra, L., et al., *Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous*

- electrophoretic deposition (EPD)*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(10): p. 1837-1845.
140. Besra, L., et al., *Pulsed-DC Electrophoretic deposition (EPD) of aqueous alumina suspension for controlling bubble incorporation and deposit microstructure*. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications III, 2009. **412**: p. 39-44.
141. Naim, M.N., et al., *Electrical-driven disaggregation of the two-dimensional assembly of colloidal polymer particles under pulse DC charging*. Advanced Powder Technology, 2010. **21**(5): p. 534-541.
142. Naim, M.N., et al., *Deposition of TiO₂ nanoparticles in surfactant-containing aqueous suspension by a pulsed DC charging-mode electrophoresis*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009. **117**(1361): p. 127-132.
143. Dukhin, A.S. and S.S. Dukhin, *Aperiodic capillary electrophoresis method using an alternating current electric field for separation of macromolecules*. Electrophoresis, 2005. **26**(11): p. 2149-2153.
144. Stotz, S., *Field dependence of the electrophoretic mobility of particles suspended in low-conductivity liquids*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. **65**(1): p. 118-130.
145. Vincett, P.S., *High-field electrophoresis of insulating particles in insulating liquids. I. An electrical transient technique for studying particle mobility, charge, degree of aggregation, adhesive forces, and high-field charging mechanisms*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **76**(1): p. 83-94.
146. Vincett, P.S., *High-field electrophoresis of insulating particles in insulating liquids. II. A study of the basic transport mechanisms, including a novel space charge limited conduction process*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **76**(1): p. 95-106.
147. Besra, L., et al., *Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD)*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(5): p. 1187-1193.
148. Coble, R.L., *Transparent alumina and method of preparation*, 1962, Patent US3026210.

149. Coble, R.L., *Sintering and grain growth in alumina and magnesia*. Advances in ceramics, 1984. **10**: p. 839.
150. Peelen, J.G.J., *Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Alumina*, in *Sintering and Catalysis*, G.C. Kuczynski, Editor 1975, Springer US. p. 443-453.
151. Peelen, J.G.J., *Transparent hot-pressed alumina: I: Hot pressing of alumina*. Ceramurgia International, 1979. **5**(2): p. 70-75.
152. Peelen, J.G.J. and R. Metselaar, *Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina*. Journal of Applied Physics, 1974. **45**(1): p. 216-220.
153. Krell, A., et al., *Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 12-18.
154. Krell, A. and P. Blank, *The Influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(11): p. 1189-1200.
155. Braun, A., *Polycrystalline alumina ceramic by means of electrophoretic deposition for optical applications*, Dissertation 2005, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 170.
156. Peuchert, U. and Y. Menke, *Transparent polycrystalline optoceramic of single crystals having a cubic pyrochlore or fluorite crystal structure; mixed oxide of metals of valance of 2, 3, 4, and 5; refractive, diffractive or transmissiveoptical elements; high refractive index; special relative partial dispersion*, 2010, Patent US7710656.
157. Skandan, G., H. Hahn, and J.C. Parker, *Nanostructured Y₂O₃: Synthesis and relation to microstructure and properties*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991. **25**(10): p. 2389-2393.
158. Saito, N., S. Matsuda, and T. Ikegami, *Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 2023-2028.
159. Cheng, J., et al., *Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(1): p. 77-79.

160. Ikesue, A., *Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers*. Optical Materials, 2002. **19**(1): p. 183-187.
161. Patterson, M., J.E. Caiazza, and D.W. Roy. *Transparent spinel development*. 2000.
162. Dericioglu, A.F. and Y. Kagawa, *Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(6): p. 951-959.
163. Jiang, H., et al. *Transparent electro-optic ceramics and devices*. 2005.
164. Snow, G.S., *Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1973. **56**(2): p. 91-96.
165. Krieger, I.M. and T.J. Dougherty, *A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres*. Transactions of The Society of Rheology (1957-1977), 1959. **3**(1): p. 137-152.
166. Lyklema, J., H.P. van Leeuwen, and M. Minor, *DLVO-theory, a dynamic re-interpretation*. Advances in Colloid and Interface Science, 1999. **83**(1-3): p. 33-69.
167. Zhao, J., X. Wang, and L. Li, *Electrophoretic deposition of BaTiO₃ films from aqueous suspensions*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **99**(2-3): p. 350-353.
168. Zhang, Z., Y. Huang, and Z. Jiang, *Electrophoretic deposition forming of SiC-TZP composites in a nonaqueous sol media*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(7): p. 1946-1949.
169. Bonnas, S., H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, and J. Hauselt, *Fabrication of particle and composition gradients by systematic interaction of sedimentation and electrical field in electrophoretic deposition*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(5): p. 1177-1185.
170. Bonnas, S., J. Tabellion, and J. Hausselt, *Effect of particle size distribution and sedimentation behaviour on electrophoretic deposition of ceramic suspensions*, in *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II*, A.R. Boccaccini, O. Van der Biest, and R. Clasen, Editors. 2006. p. 69-74.

171. Scherer, G.W., *Theory of Drying*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(1): p. 3-14.
172. Zarzycki, J., M. Prassas, and J. Phalippou, *Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels*. Journal of Materials Science, 1982. **17**(11): p. 3371-3379.
173. Müller, M., *Verbesserung der keramischen Prozessroute durch feldgestützte Transportmechanismen*, Dissertation 2011, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 192.
174. Gupta, T.K. and R.L. Coble, *Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(9): p. 521-525.
175. Mi, Y., H. Odaka, and S. Iwata, *Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃*. Japanese Journal of Applied Physics, 1999. **38**(6R): p. 3453.
176. German, R.M., *Sintering theory and practice*, ed. Wiley-VCH 1996. 568 Seiten.
177. Tokita, M., *Mechanism of Spark Plasma Sintering*, in *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*, S. Miyake and M. Samandi, Editors. 1997, Osaka Universities Japan: Japan. p. 69–67.
178. Raj, R., G. Rixecker, and M. Valentinotti, *A Phenomenological Model (and Experiments) for Liquid Phase Sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38**(3): p. 628-637.
179. Ikesue, A. and K. Kamata, *Microstructure and Optical Properties of Hot Isostatically Pressed Nd:YAG Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1927-1933.
180. Itatani, K., T. Tsujimoto, and A. Kishimoto, *Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(4–5): p. 639-645.
181. Gilde, G., et al., *Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(10): p. 2747-2751.

182. Cheng, J., et al., *Microwave sintering of transparent alumina*. Materials Letters, 2002. **56**(4): p. 587-592.
183. Kim, B.-N., et al., *Spark plasma sintering of transparent alumina*. Scripta Materialia, 2007. **57**(7): p. 607-610.
184. Diendorf, J., *Silber-Nanopartikel – Synthese, Stabilität und biologische Wirkungen* Dissertation 2012, Universität Duisburg-Essen Duisburg. p. 255.
185. *Introduction to Differential Sedimentation*, 2011: CPS Instruments Europe.
186. Mahl, D., *Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien* Dissertation 2011, Universität Duisburg-Essen Duisburg. p. 246.
187. Müller, R.H. and R. Nitzsche, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation*. 1996: Wiss. Verlag-Ges.
188. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
189. Engelhardt, M., *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Materials and Corrosion, 1995. **46**(7): p. 434-434.
190. Godlinski, D., M. Kuntz, and G. Grathwohl, *Transparent Alumina with Submicrometer Grains by Float Packing and Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(10): p. 2449-2456.
191. Iio, S., T. Mitsuoka, and H. Yamamoto, *Translucent polycrystalline ceramic and method for making same*, 2000, Google Patents.
192. Apetz, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
193. Huo, D., et al., *Preparation of transparent Y₂O₃ ceramic by slip casting and vacuum sintering*. Journal of Rare Earths, 2012. **30**(1): p. 57-62.
194. Li, J.-G., et al., *Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(4): p. 961-963.

195. Zych, E. and C. Brecher, *Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material*. Journal of Luminescence, 2000. **90**(3–4): p. 89-99.
196. Li, J., et al., *Optical properties of the polycrystalline transparent Nd:YAG ceramics prepared by two-step sintering*. Ceramics International, 2012. **38**, **Supplement 1**(0): p. S649-S652.
197. Li, H.-L., X.-J. Liu, and L.-P. Huang, *Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet (LuAG:Ce) Ceramics by a Solid-State Reaction Method*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(11): p. 3226-3228.
198. Xu, J., et al., *Fabrication, Microstructure, and Luminescent Properties of Ce³⁺-Doped Lu₃Al₅O₁₂ (Ce:LuAG) Transparent Ceramics by Low-Temperature Vacuum Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(6): p. 1930-1936.
199. Yanagida, T., et al., *Scintillation Properties of Transparent Ceramic Pr:LuAG for Different Pr Concentration*. Nuclear Science, IEEE Transactions on, 2012. **59**(5): p. 2146-2151.
200. Wagner, N., et al., *Towards the preparation of transparent LuAG:Nd³⁺ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(12): p. 3085-3089.
201. Klemme, S. and H.S.C. O'Neill, *The reaction MgCr₂O₄ + SiO₂ = Cr₂O₃ + MgSiO₃ and the free energy of formation of magnesiochromite (MgCr₂O₄)*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1997. **130**(1): p. 59-65.
202. Beyer, C., et al., *Trace element partitioning between perovskite and kimberlite to carbonatite melt: New experimental constraints*. Chemical Geology, 2013. **353**(0): p. 132-139.
203. Yttrium-Aluminium-Granat. 15-01-2015.
http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?GARNET+1662.
204. Lutetium-Aluminium-Granat. 15-01-2015.
http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?GARNET+1680.
205. MINCRYST Datenbank, 15-01-2015.
<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.

206. Kuwano, Y., et al., *Crystal growth and properties of (Lu, Y)₃Al₅O₁₂*. Journal of Crystal Growth, 2004. **260**(1-2): p. 7.
207. Dawson, R.M., *Data for Biochemical Research*. 1989: Clarendon Press.
208. 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, 2006. **26**(6): p. 933-939.
209. Briscoe, B.J., A.U. Khan, and P.F. Luckham, *Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2141-2147.
210. Rao, Y.S. and R. Johnson, *Pressure Slip Casting: A Novel Process for Producing Alumina Bodies with Superior Green Density*. Interceram: International Ceramic Review, 2013. **62**(3): p. 218.
211. Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
212. Ghosh, B.N., *The alleged second isoelectric point of gelatin*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1927(0): p. 1250-1252.
213. Freudenberg, W., et al., *Die Haut: Erster Band - Erster Teil*. 2013: Springer Vienna.
214. Lubarsch, O., R. von Ostertag, and W. Frei, *Ergebnisse der Allgemeinen Pathologie und Pathologischen Anatomie des Menschen und der Tiere*. 2014: J. F. Bergmann-Verlag.
215. Al-Wakeel, M.I., *Geology and beneficiation of some egyptian talc-carbonate rocks*, Dissertation 1996, Ain-Shams University: Cairo. p. 488.
216. Antonelli, E., et al., *Electrophoretic deposition of BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O₃ nanopowders*. Materials Research, 2013. **16**: p. 1344-1349.
217. Conradt, R., *Prozesskontrolle - Prozesskontrolle bei der Politur optischer Gläser: Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben*; Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie, Institut für Gesteinshüttenkunde. 2008

218. Sadowski, Z., et al., *Adhesion of jarosite particles to the mineral surface*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, 2001. **Vol. 95, nr 31**: p. 93-102.
219. Carreau, P.J., I.F. MacDonald, and R.B. Bird, *A nonlinear viscoelastic model for polymer solutions and melts—II*. Chemical Engineering Science, 1968. **23(8)**: p. 901-911.
220. Yang, M., C.M. Neubauer, and H.M. Jennings, *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste*. Advanced Cement Based Materials, 1997. **5(1)**: p. 1-7.
221. Tsetsekou, A., C. Agrafiotis, and A. Miliadis, *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications - Part I: Slip-casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21(3)**: p. 363-373.
222. Baklouti, S., et al., *Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC suspensions with polyelectrolytes*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17(12)**: p. 1387-1392.
223. Iso, Y., S. Takeshita, and T. Isobe, *Electrophoretic Deposition and Characterization of Transparent Nanocomposite Films of YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ Nanophosphor and Silicone-Modified Acrylic Resin*. Langmuir, 2014. **30(5)**: p. 1465-1471.
224. Ermolina, I. and H. Morgan, *The electrokinetic properties of latex particles: comparison of electrophoresis and dielectrophoresis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **285(1)**: p. 419-428.
225. Krell, A. and J. Klimke, *Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89(6)**: p. 1985-1992.
226. McGearry, R.K., *Mechanical Packing of Spherical Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 1961. **44(10)**: p. 513-522.
227. van Bruggen, M.P.B., et al., *Transparent polycrystalline aluminium oxide*, 2008, Google Patents.
228. Wolff, M., *Untersuchungen zur Herstellung von transparentem Zirkonoxid*, Dissertation 2005, Universität des Saarlandes: Saarbrücken. p. 167.

229. Appel, S., et al., *Sintering Behavior and Grain Structure Development of ZrO₂- and Al₂O₃-Compacts Fabricated from Different Nanosized Powders*, in *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 609-616.
230. Bredol, M. and J. Micior, *Preparation and characterization of nanodispersions of yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. **402**(0): p. 27-33.
231. Bredol, M., J. Micior, and S. Klemme, *Electrophoretic deposition of alumina, yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet*. *Journal of Materials Science*, 2014. **49**(20): p. 6975-6985.

9 Lebenslauf

Wien, am 15.12.2015