

**Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung
von keramischen Ein- und Mehrschichtsystemen
auf Basis nanoskaliger ZrO₂-Pulver**

Dissertation

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

von

Dipl.-Ing. Frank D. Ehlen

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums: 13.12.2013

Dekan: Prof. Dr. V. Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hempelmann
Prof. Dr. R. Clasen

Vorsitz: Prof. Dr. M. Springborg

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. habil. G. Falk

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1998 bis September 2001 am Institut für Neue Materialien INM gem. GmbH in Saarbrücken. Dem Ruf der Industrie folgend, erfolgte die schriftliche Ausarbeitung der Dissertation erst geraume Zeit später außerhalb des Instituts.

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

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die Übernahme des Hauptberichtes.

Ebenfalls danke ich ganz besonders Herrn Prof. Dr. Rolf Clasen für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Herren Dr. Ralph Nonninger und Dr. Olaf Binkle danke ich für die stete Bereitschaft zur Diskussion und die gute Zusammenarbeit.

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

Meinem Korrekturleser Dr. Andreas Klimera gilt mein besonderer Dank für die geduldige und schnelle Korrektur mancher orthographischer Schnitzer.

Ganz herzlich danke ich meinen Eltern, die mich immer in jeglicher Hinsicht unterstützt und gefördert haben.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Frau Anke und unseren Kindern Chiara und Emilia für ihre moralische Unterstützung und ihre unendliche Geduld, wodurch es mir erst möglich war, Beruf und Dissertation parallel zu bewältigen.

Kurzzusammenfassung

Keramische Folien- bzw. Schichtsysteme mit nanoskaligen Gefügen zeigen im Vergleich zu Mikronen bzw. Submikronen Strukturen teilweise deutlich verbesserte funktionelle Eigenschaften. Das Thema dieser Arbeit war daher die Untersuchung relevanter, grundlegender Einflussfaktoren bei der Entwicklung von foliengegossenen keramischen Ein- und Mehrschichtsystemen mit nanoskaligen Gefügen. Als keramische Ausgangsstoffe wurden zwei nanokristalline, am INM synthetisierte ZrO_2 (8 nm) und $Y-ZrO_2$ (7 nm) Pulver sowie ein nanokristallines ZrO_2 -Pulver von Degussa (25 nm) verwendet. Diese Pulver wurden mit Hilfe einer Oxacarbonsäure bis auf nahezu Primärteilchengröße dispergiert und als wässrige Schlicker über einen Foliengießprozess zu substratgebundenen und freitragenden Schichtsystemen weiterverarbeitet. Die erhaltenen freitragenden und substratgebundenen Schichtsysteme wurden hinsichtlich spezifischer Dichte, mechanischer Kennwerte, Korngröße, Porosität und Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und Feststoffgehalt in der Grünfolie charakterisiert. Zudem wurden für die anfänglichen Sinterstadien die Aktivierungsenergien untersucht, um damit Rückschlüsse auf die stattfindenden Sintermechanismen ziehen zu können. Im Gegensatz zu substratgebundenen Schichtsystemen konnte eine freisinternde, nanoskalige INM- ZrO_2 / INM- $Y-ZrO_2$ / INM- ZrO_2 Trilayerstruktur zu mehr als 97 % über einen Kosinterprozess bei 1100 °C verdichtet werden.

Abstract

Ceramic tape and coating systems with nano scaled microstructures show much better functional properties than micron or submicron structures. Hence subject of this work was the analysis and evaluation of essential factors for the development of tape casted mono- and multilayer ceramics with a focus on single layer structures. Two ZrO_2 -nanopowders from INM (undoped and Yttrium doped ZrO_2) with 7 nm and 8 nm primary particle size and a commercially available ZrO_2 -nanopowder (25 nm) from Degussa were used as ceramic raw materials. With a carboxylic acid the nanopowders could be dispersed to almost primary particle size. Based on those powders tape casting slurries were prepared for the production of free and substrate-bonded mono- and multilayer systems. The resulting microstructures were characterized by density, mechanical properties, grain size, porosity and pore size distribution as a function of sintering temperature and solid content of the green tape. The activation energies were also investigated for characterizing the sintering mechanisms. In contrast to constrained sintering of ceramic layered systems a densification of more than 97 % of a free sintering trilayer structure consisting of INM- ZrO_2 / INM- $Y-ZrO_2$ / INM- ZrO_2 was achieved after a co-firing process at 1100 °C.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1	Der oxidkeramische Werkstoff ZrO ₂	3
2.2	Formgebungsverfahren zur Herstellung von keramischen Folien und Mehrschichtsystemen.....	4
2.3	Keramisches Foliengießen	6
2.3.1	Prinzip des Foliengießens.....	6
2.3.2	Konventionelle Anwendungsfelder keramischer Folien	7
2.3.3	Foliengießen von nanoskaligen Keramikpulvern – Stand der Forschung	8
2.3.4	Anforderungsprofil an Materialien und Prozessparameter für die Herstellung keramischer Folien über Foliengießen	10
2.3.5	Dispergierung der Pulver	12
2.3.6	Löse-/ Dispersionsmedien für keramische Gießversätze	12
2.3.7	Stabilisierungsmethoden keramischer Pulver.....	14
2.3.8	Auswahl der Bindemittel.....	24
2.3.9	Prozessadditive	27
2.3.10	Rheologie keramischer Versätze	28
2.3.11	Gießprozess	30
2.3.12	Trocknungsprozess foliengegossener Nassschichten.....	31
2.3.13	Ausbrennen der organischen Folienadditive	35
2.4	Mehrlagige keramische Folienverbunde	36
2.4.1	Herstellungstechniken für freitragende keramischer Multilayer-Strukturen	36
2.4.2	Transfertechniken grüner, keramischer Folien auf formstabile, gesinterte Substrate	37
2.4.3	Einfluss verschiedener Schichtparameter auf keramische Multilayer-Systeme ..	39
2.4.4	Freies Sintern von keramischen Schichtsystemen	40
2.4.5	Gehemmtes Sintern von keramischen Schichtsystemen.....	43
3	Zielsetzung und Lösungsansatz	46
4	Experimenteller Teil	50
4.1	Herstellung und Verarbeitung der keramischen Gießversätze und Folien.....	50
4.1.1	Pulveraufbereitung.....	50
4.1.2	Herstellung der Binderlösungen	52

4.1.3	Herstellung der Teilchensuspensionen	53
4.1.4	Formulierung der Gießversätze.....	54
4.1.5	Gießen der Folien	56
4.1.6	Folienapplikation und Herstellung substratgebundener Mehrlagensysteme	57
4.1.7	Herstellung freitragender keramischer Ein- und Mehrschichtsysteme	58
4.2	Experimentelle Charakterisierungsmethoden	58
4.2.1	Chemische Pulveranalyse.....	58
4.2.2	Untersuchung der oberflächenchemischen Eigenschaften der Pulver.....	59
4.2.3	Partikelgrößenanalyse	62
4.2.4	Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Teilchensolen und Gießversätzen	63
4.2.5	Thermische Analyse (DTA / TG)	64
4.2.6	Dichtemessungen	64
4.2.7	Porositätsmessungen und Bestimmung der spezifischen Oberfläche	65
4.2.8	Untersuchung der Schwindung freitragender Keramikfolien beim Organikausbrand	66
4.2.9	Bestimmung des Sinterverhaltens.....	66
4.2.10	Schichtdickenanalyse	67
4.2.11	Ermittlung der mechanischen Kennwerte über die kontinuierliche Eindringtiefmessung (Universalhärte und Elastizitätsmodul)	67
4.2.12	Strukturanalyse.....	69
5	Ergebnisse und Diskussion.....	73
5.1	Charakterisierung der verwendeten keramischen Pulver	73
5.1.1	Festkörperphysikalische Charakterisierung der Pulver.....	73
5.1.2	Chemische Pulveranalyse.....	78
5.1.3	Oberflächenchemische Pulvereigenschaften	79
5.2	Untersuchungen zur Stabilisierung und Dispergierung der Pulversysteme	81
5.2.1	Oberflächenmodifizierung der keramischen Pulver	81
5.2.2	Entwicklung und Charakterisierung der Teilchensole	90
5.2.3	Entwicklung und Charakterisierung der keramischen Foliengießschlicker.....	95
5.3	Realisierung freisinternder keramischer Folien.....	99
5.3.1	Kritische Gründicken der keramischen Folien	99
5.3.2	Packungsdichte der Pulverteilchen in freisinternden Folien in Abhängigkeit vom Organikanteil.....	101
5.3.3	Schwindungs- und Verdichtungsverhalten von Pulverpresslingen beim Sintervorgang	103
5.3.4	Schwindungs- und Verdichtungsverhalten von freisinternden keramischen Folien	110

5.3.5	Gefügeanalyse freitragender keramischer Folien	121
5.4	Herstellung und Charakterisierung von keramischen Monolayern auf dichtgesinterten Korundsubstraten und Vergleich der Gefügeentwicklung zu freisinternden Systemen.....	133
5.4.1	Charakterisierung des keramischen Substratmaterials	133
5.4.2	Kritische Dicke der Schichten auf dimensionsstabilen Korundsubstraten als Funktion des Organikanteils sowie der Teilchengröße nach dem Ausheizprozess	135
5.4.3	Einfluss von Werkstoff- und Verarbeitungsparametern auf die mechanischen Eigenschaften sowie auf das Gefüge gestützter Keramikschichten.....	138
5.4.4	Gefügeporositäten von freitragenden und substratgebundenen Keramikschichten	144
5.4.5	Mikrostruktur und Sinterverhalten der keramischen Schichten	151
5.5	Entwicklung von keramischen Bi- und Multilayer-Strukturen.....	170
5.5.1	Keramische Bi- und Multilayer auf steifen Korundsubstraten	170
5.5.2	Freisinternde keramische Mehrschichtsysteme.....	174
6	Zusammenfassung.....	179
7	Literatur.....	185

1 Einleitung

In die Erforschung und Weiterentwicklung der Nanotechnologie fließen weltweit jährlich viele Millionen US \$. Anhand der Größenordnung dieser Investitionen sowie aufgrund jüngster Entwicklungen und Innovationen auf diesem Gebiet lässt sich das enorme Potential dieser Technologie für Industrie, Wirtschaft und nicht zuletzt für die gesamte Menschheit erahnen. Dennoch steht die Nanotechnologie bzgl. ihrer großtechnischen Umsetzung und Anwendung erst am Anfang ihrer Entwicklung und Wertschöpfung.

Nanoteilchen mit ihren zum Teil außergewöhnlichen Eigenschaften findet man in der Kunststoffindustrie zur Polymerveredelung, als Komponenten in Funktionslacken, Farben und Beschichtungen, in der Medizin und in Pharmazeutika, in der technischen Keramik sowie in speziellen Funktionskeramiken wie beispielsweise Sensoren oder Ionenleiter. Nanostrukturierte Materialien können im Vergleich zu konventionellen Strukturen verbesserte mechanische, optische, elektrische, sensorische, magnetische oder auch chemische Eigenschaften aufweisen.

Ein besonderer Interessensschwerpunkt für technische Anwendungen im keramischen Bereich liegt dabei auf nanostrukturierten Konstruktions- und Funktionskeramiken, die z.B. die Separationsleistung von Membrantrennschichten, die mechanischen Eigenschaften und Lebensdauer von keramischen Bauteilen oder die Ionenleitfähigkeit von Festelektrolyten in Brennstoffzellen positiv beeinflussen können. Als Ausgangsmaterialien eignen sich dafür besonders nanokristalline Zirkoniumdioxidpulver. Viele der hier genannten Anwendungen basieren auf planaren Strukturen. Die Herstellung planarer Schichtsysteme auf Basis von mikro- und submikrokristallinen Pulvern erfolgt aufgrund der hohen Anforderungen an die Schichtdickentoleranzen häufig über einen Foliengießprozess.

Über die foliengießtechnische Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern, wozu Strukturen mit Abmessungen kleiner 100 nm zählen, existieren jedoch nur wenige Arbeiten. Insbesondere gibt es derzeit für ultrafeine ZrO_2 -Pulver und Yttrium-dotierte ZrO_2 -Pulver mit einer mittleren Primärpartikelgröße kleiner 10 nm keine systematischen Untersuchungen über material- und größenspezifische Einflüsse der keramischen Pulverrohstoffe, über Substrateinflüsse sowie über prozessrelevante Parameter im Hinblick auf die Folien- bzw. Schichtherstellung und deren Eigenschaften. Darüber hinaus wurden bisher die Sintermechanismen von nanoskaligen Schichten kaum untersucht, die aus ultrafeinen Keramikpulvern, auch auf nichtschwindenden, formstabilen Substraten, hergestellt wurden.

Die vorliegende Arbeit hat daher das Ziel, diese grundlagenorientierten Fragestellungen zur Entwicklung und Herstellung von planaren, keramischen Folien- und Schichtsystemen auf

Basis der ultrafeinen ZrO_2 - und $Y-ZrO_2$ -Pulver im Vergleich zu einem gröberen nanoskaligen, kommerziellen ZrO_2 -Pulver zu beantworten. Von besonderem wissenschaftlichem Interesse ist dabei die Entwicklung der Mikrostruktur der foliengegossenen Schichten, vor allem in den anfänglichen und mittleren Sinterstadien, wo die nanostrukturellen Systemeigenschaften die Verdichtungs- und Kornwachstumsmechanismen bestimmen.

Als Formgebungsverfahren soll hier der Foliengießprozess dienen. Hierzu ist eine grundlegende Neuentwicklung der entsprechenden Foliengießschlicker erforderlich, die aus Umweltschutzgründen wasserbasiert sein sollen.

Auf dieser Grundlage werden abschließend foliengegossene freitragende sowie substratgebundene Mehrlagenstrukturen entwickelt.

Die Gesamtheit der hierbei gewonnenen Ergebnisse bildet die Grundlage für weitergehende Entwicklungen im Bereich foliengegossener, nanokeramischer Mehrlagensysteme, die häufig in der Membrantechnik, Elektronik (Substrate und Multilayer), Sensorik (Gassensoren) oder auch in der Brennstoffzellentechnik zum Einsatz kommen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Dieses Kapitel beschreibt zu Beginn die Eigenschaften und Anwendungsfelder der dieser Arbeit zugrundeliegenden oxidkeramischen Werkstoffe und eröffnet anschließend einen Überblick auf die häufigsten eingesetzten Verfahren zur Herstellung von keramischen Folien und Schichten. Des Weiteren wird der aktuelle technische Stand bzgl. keramischer Mehrlagenstrukturen herausgearbeitet und diskutiert. Dabei wird insbesondere auf die Entwicklung keramischer Versätze über die nasschemische kolloidale Route eingegangen (Dispergierung, Prozessadditive, Schlickerherstellung) und das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Formgebungsverfahren, das keramische Foliengießen, im Detail vorgestellt. Ein weiterer wichtiger Punkt beschäftigt sich mit der Realisierung und den Eigenschaften keramischer Multilayer-Strukturen (Herstellung, Transfertechniken, Variation von Schichtparametern, thermische Verdichtung von Schichtverbunden). Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden zum besseren Verständnis relevanter Ergebnisse die dazu erforderlichen Grundlagen erörtert.

2.1 Der oxidkeramische Werkstoff ZrO_2

Zirkondioxid (ZrO_2), umgangssprachlich auch häufig als Zirkonoxid bezeichnet, hat in den letzten Jahren aufgrund seiner Eigenschaftsvielfalt zunehmende Bedeutung als Funktions- und Konstruktionskeramik erlangt. Zirkonoxid zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Bruchzähigkeit, hohe Biegebruch-, Zug- und Verschleißfestigkeit, hohe chemische Beständigkeit (Korrosionsbeständigkeit), sehr gute tribologische Eigenschaften sowie hohe Temperaturbeständigkeit und niedrige Wärmeleitfähigkeit aus. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich ZrO_2 für mechanische Anwendungen wie starkbeanspruchte Lagerteile und Schneidwerkzeuge oder als Wärmedämmbeschichtung beispielsweise auf Turbinenschaufeln.

ZrO_2 besitzt drei definierte Polymorphe, eine monokline, eine tetragonale und eine kubische Kristallmodifikation [1]. Für die Herstellung von Bauteilen aus einphasiger ZrO_2 -Keramik muss die Volumenausdehnung (3 – 5 %), die bei der tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung stattfindet, durch Zugabe von Stabilisatoren in Form von Seltene-Erd-Oxiden wie MgO , CaO , CeO_2 , YbO_3 , ScO_3 oder Y_2O_3 , welche sich in hohem Maße in ZrO_2 lösen, umgangen werden. Bei vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid (**Fully Stabilized Zirconia**) bleibt durch den Einbau von Fremdoxiden in das Kristallgitter die kubische Hochtemperaturphase bis zur

Raumtemperatur erhalten. Bei der Teilstabilisierung (**Partially Stabilized Zirconia**) wird die Menge der Fremdionen gegenüber FSZ so weit verringert, dass neben der kubischen Phase auch ein verträglicher Anteil von umwandlungsfähigem tetragonalem ZrO_2 vorliegt. Beim Zirkonoxid, das sich beim Abkühlen zwar vom kubischen in die tetragonale, danach aber nicht mehr in die monokline Kristallmodifikation umwandeln lässt, ist die tetragonale Phase stabilisiert, weshalb ein solches ZrO_2 als TZP (**T**etragonale **Z**irconia **P**olycrystal) bezeichnet wird. Sowohl die tetragonale als auch die kubische Modifikation des Zirkonoxids zeichnen sich durch physikalische Eigenschaften aus, die sich für die weitergehende funktionelle Anwendung als äußerst interessant erweisen. Neben den herausragenden mechanischen Eigenschaften sind vor allem die elektrischen Eigenschaften des mit Yttriumoxid stabilisierten FSZ und TZP ($Y-ZrO_2$) aufgrund der Sauerstoffionenleitfähigkeit im Bereich der Gassensorik (z.B. Lambdasonde) [2], Mess- und Regeltechnik, der Wasserstoffproduktion [3] sowie als Feststoffelektrolyt bei Brennstoffzellen (**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell) [4] von großem Interesse.

Im Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit mikroskaligen und submikroskaligen ZrO_2 -Gefügen weisen nanokristalline Strukturen merkliche Verbesserungen hinsichtlich Härte- und Bruchverhalten sowie in ihrem plastischen Verformungsverhalten durch Diffusionskriechen bei niedrigen Temperaturen auf [5,6]. Nanoskalige $Y-ZrO_2$ -Gefüge zeigen darüber hinaus auch in ihren funktionellen Eigenschaften im Bereich der Sensorik gegenüber submikroskaligen Mikrostrukturen verbesserte Sensoreigenschaften im Hinblick auf Selektivität und Sensitivität sowie verkürzte Response-Zeiten [2,7]. Enorme Verbesserungen in der Ionenleitfähigkeit von ein bis zwei Größenordnungen ergeben sich bei $Y-ZrO_2$ -Feststoffelektrolyten mit nanokristallinen Gefügen gegenüber konventionellen mikroskaligen Strukturen [8], was diese wiederum sehr interessant für Anwendungen in Brennstoffzellen und Gassensoren macht [9]. Ultrafeine Keramikpartikel aus nano- ZrO_2 sind darüber hinaus ideale Materialien zur Entwicklung von Membranen im Bereich der Ultra- und Nanofiltration. Grundvoraussetzung für die Umsetzung des Potentials nanoskaliger Pulverqualitäten ist die Realisierung von vollständig redispergierbaren Systemen. Weitere, nicht unwesentliche, technische und wirtschaftliche Vorteile bieten nanoskalige Keramikpulver hinsichtlich ihrer niedrigen Sintertemperaturen bei gleichzeitig steigenden Sintergeschwindigkeiten [5,10,11].

2.2 Formgebungsverfahren zur Herstellung von keramischen Folien und Mehrschichtsystemen

Viele der eingesetzten Verfahren zur Herstellung keramischer Folien und Beschichtungen stammen ursprünglich aus der Kunststoffverarbeitung sowie aus der Papier- und Farbenin-

dustrie [12]. Auf welche Herstellungstechnik bei der Produktion von keramischen Folien letztendlich zurückgegriffen wird, hängt neben der angestrebten Schichtstärke sowie der erforderlichen Schichtdickentoleranz und Oberflächengüte auch insbesondere von den Anforderungen an die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten ab. Des Weiteren muss auch der Energieverbrauch berücksichtigt werden, um kostengünstig und wettbewerbsfähig produzieren zu können. In einem kurzen Überblick werden die neben dem Foliengießen gebräuchlichsten Verfahren zur Herstellung keramischer Folien und Beschichtungen mit Dicken von wenigen Mikrometern bis zu mehreren Millimetern aufgezeigt.

- Das **Trockenpressen** ist für Platten mit Dicken im Millimeterbereich geeignet. Es zeichnet sich durch einen geringen Arbeitsaufwand aus, da nur trockene keramische Pulver mit geringen Bindermengen verarbeitet werden. Die daraus resultierenden Grünkörper sind sehr zerbrechlich und erfordern eine äußerst vorsichtige Handhabung. Ein weiteres Problem beim Trockenpressen ist die Einhaltung einer gleichmäßigen Probendichte, die nur durch eine sehr gleichmäßige Füllung des Gesenks und über ständiges Gewährleisten der Parallelität zwischen Stempel und Gesenkboden während des Pressvorgangs erzielt werden kann [13,14].
- Der **Extrusionsprozess** stammt ursprünglich aus der Metallverarbeitung. Die keramische Extrusionsmasse beinhaltet Keramikpulver (ca. 80 bis 85 Gew.-%), Bindemittel und Schmierstoffzusätze. Nach der Entgasung der keramischen Masse wird diese in der Extrusionskammer durch eine formgebende Düse gepresst und anschließend einem Trocknungs-, Entbinderungs- und Sinterprozess unterzogen. Es können niedrig- bis hochviskose Systeme verarbeitet werden. Der Dickenbereich für Folien erstreckt sich von 100 μm bis zu einigen Millimetern [14].
- Für die Produktion starrer Monoschichten mit Dicken über 100 μm eignet sich der **Schlückerguss**. Wegen fehlender Bindemittel sind damit keine Mehrlagensysteme herstellbar. Die wichtigste Voraussetzung für ein homogenes Gefüge ist wie auch bei allen anderen genannten Verfahren eine optimale Dispergierung der Pulverteilchen. Durch die auftretenden Kapillarkräfte wird das Lösungsmittel aus dem Gießschlicker in die poröse Gießform abgesogen. Mit entsprechenden Gießformen können somit auch kompliziert geformte Keramikschichten einfach realisiert werden [15].
- Das **Siebdruckverfahren** gehört zur Dickschicht-Technologie und eignet sich sowohl für Mono- als auch Multilayer-Strukturen mit Schichtdicken von 3 bis 30 μm [15]. Während des Druckprozesses wird eine keramische Paste mit pseudoplastischem Fließverhalten mittels einer elastischen Leiste durch ein sehr feinmaschiges, an bestimmten Stellen offenes Gewebe (Sieb) gepresst. Auf dem darunter liegenden Substrat entsteht ein Druckbild, das als Komplement der Siebmaskierung ausgeführt ist. Die keramischen Siebdruckpas-

ten bestehen im Wesentlichen aus Keramikpulver, organischen Bindemitteln und hochsiedenden Lösungsmitteln [16].

- Aus stabilisierten Keramikschlickern, die mit geeigneten Binde- und Lösungsmitteln versetzt sind, können über eine konventionelle **Sprühtechnologie** 10 bis 30 μm dicke monolithische oder auch mehrlagige Keramikschichten hergestellt werden [12].
- Das **Kalanderverfahren** ist ein Trockenpressverfahren, bei dem ein Gemisch aus Keramikpulver, Wasser und organischen Bestandteilen wie Binder zwischen temperierten Stahlwalzen zu einer planaren Folie gepresst wird und unmittelbar danach ohne anschließenden Trocknungsvorgang verarbeitet werden kann. Die Folienstärken lassen sich hierbei zwischen 0,1 und 3 mm [17] variieren.

2.3 Keramisches Foliengießen

In der vorliegenden Arbeit wurde das keramische Foliengießen (Tape Casting) als Formgebungsverfahren zur Folien- und Schichtherstellung gewählt, da diese Technologie, deren Wurzeln in der Kunststoff-, Papier- und Farbenindustrie liegen, im Vergleich zu den anderen Verfahren wesentliche Vorteile bietet. So lassen sich über Foliengießen kostengünstig großflächige keramische Produkte in einem weiten Dickenbereich sowie mit hervorragender Qualität herstellen, weshalb sich das Verfahren auch vorzüglich zur Massenproduktion eignet [18]. Auch die vielfältigen Möglichkeiten in der Weiterverarbeitung der Grünfolien wie z.B. Folienapplikation auf Substrate oder Herstellung von homogenen und heterogenen Mehrschichtsystemen eröffnet ein breites Feld interessanter Anwendungen. Im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden für keramische Folien deckt Tape Casting den größten Dickenbereich mit sehr engen Dickentoleranzen ab. Die erste Veröffentlichung (1947) [19] und das erste Patent (1952) über den Foliengießprozess gehen auf G.N. Howatt zurück.

2.3.1 Prinzip des Foliengießens

Das Foliengießen gehört zur Gruppe der Rakelverfahren, wobei die Verarbeitung von Schlickersystemen mit niedriger bis mittlerer Viskosität möglich ist. Zur Versatzentwicklung wird der Feststoff in Pulverform in speziellen Dispersionsmedien unter Zusatz von Dispergiermitteln, die auch oft als Verflüssiger bezeichnet werden, dispergiert und anschließend mit Bindern sowie ggf. Weichmachern versetzt, woraus nach der Homogenisierung ein gießfähiger Schlicker resultiert. Über spezielle Foliengießanlagen können heute im groß-

technischen Maßstab Gießdickenbereiche zwischen 5 μm [20] und 4 mm [21] abgedeckt werden, was von allen zuvor genannten Verfahren zur Folienherstellung der größten Bandbreite entspricht [22]. Am häufigsten werden Grünfolien mit Dicken im Bereich zwischen 10 μm und 1000 μm verwendet [23]. Über Tape Casting, auch Doctor-Blade-Verfahren genannt, dessen schematischer Ablauf in Abbildung 1 dargestellt ist, können Folien auf Basis unterschiedlichster Werkstoffe wie oxidische und nichtoxidische Keramikpulver oder Glas- bzw. Metallpulver hergestellt werden.

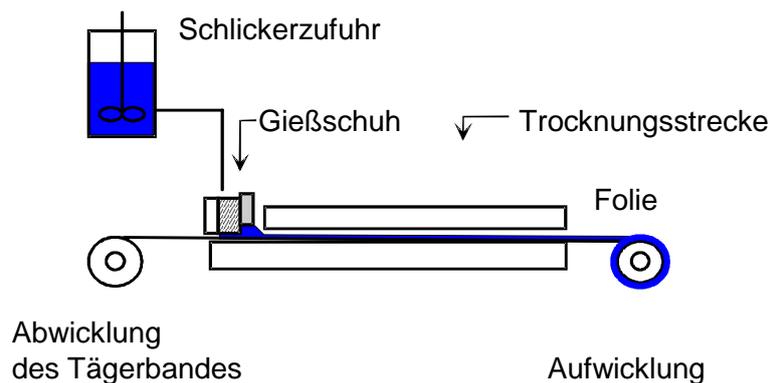


Abbildung 1: Schematischer Ablauf des kontinuierlichen Foliengießprozesses [24].

2.3.2 Konventionelle Anwendungsfelder keramischer Folien

Foliengegossene einlagige Substrate ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN, BeO) kommen hauptsächlich in der Elektro- und Elektronikindustrie als Träger für Dick- und Dünnschicht-Schaltkreise zum Einsatz [25-27]. Mullit-Substrate ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) eignen sich für die Herstellung kostengünstiger photovoltaischer Solarzellen [28]. Die Grünfolien können problemlos über Schneid- und Stanzverfahren in jede gewünschte planare Form gebracht werden. Daneben können die Grünfolien durch Siebdruckverfahren mit Leiterbahnen bestückt, sandwichartig übereinander angeordnet, zusammenlaminiert und zu Mehrlagenpackungen (MLCP [**M**ultilayered **C**eramic **P**ackages]) gesintert werden. Auf diese Weise werden beispielsweise LTCC-Bauteile (**L**ow **T**emperature **C**o-fired **C**eramics) für elektronische Anwendungen (z.B. Sensoren, Steuergeräte usw.) und die Chip-Technologie konzipiert. Um die Verbindung von Leiterbahnen innerhalb der Multilayer-Struktur zu ermöglichen, werden Verbindungskanäle (Vias) in die Folien gestanzt. Dies ist der einzig umsetzbare Prozess, um mehrlagige Monolithe mit innenliegenden Leiterbahnen herzustellen sowie ggf. weitere funktionelle Schichten zu integrieren (z.B. Integration planarer Heizelemente). Um der ständig zunehmenden Miniaturisierung neuester

Chipgenerationen gerecht zu werden, müssen Chip-Träger in dieser Multilayer-Technik erstellt werden [29-31]. Über Laminierverfahren werden auch Kondensatoren (MLCC [Multilayered Ceramic Capacitors]) beispielsweise aus BaTiO₃ [32,33], Wärmetauscher (Si₃N₄, SiSiC) [30,34], Gassensoren, Varistoren (ZnO) und Piezo-Aktoren (Pb(Zr,Ti)O₃, PbBi₂Nb₂O₉, Bi₄Ti₃O₁₂) [35] zu mehrlagigen Bauteilen aufgebaut.

Keramische Folien werden in der Membrantechnologie sowohl als Träger- bzw. Zwischenschicht als auch als selektive Trennschicht eingesetzt (z.B. ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂) [36-39]. Innovative, zukunftssträchtige Entwicklungen wie die aus einem Dreischichtverbund aufgebaute planare Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (**Solid Oxide Fuel Cell**), bestehend aus einer Kathode (Sr-LaMnO₃, La_nSr_{1-n}Mn_{1-x}Co_xO_{3-δ}) (porös, elektronenleitend, katalytisch aktiv), einer dünnen (5 - 20 μm) Elektrolytschicht (Y-ZrO₂) (gasdicht, sauerstoffionenleitend) sowie einer Anode (porös, elektronenleitend, katalytisch aktiv), greifen ebenfalls auf die Foliengießtechnologie zurück [40-44]. Als Elektrolytmaterial wird von den meisten Herstellern Yttrium-dotiertes ZrO₂ eingesetzt. Dabei liefert die kubische Struktur (mit 8 mol% Y₂O₃ dotiert) die höchste Leitfähigkeit. Die tetragonale Struktur hat zwar eine etwas schlechtere Ionenleitfähigkeit, besitzt dafür jedoch bessere mechanische Eigenschaften, weshalb häufig das tetragonalstabilisierte ZrO₂ für die SOFC-Entwicklung bevorzugt wird.

Um dauerhafte und thermisch stabile Verbindungen zwischen keramischen Bauteilen zu realisieren, kommen häufig keramische Fügefolien in Form einer einzelnen Schicht [45] oder als Mehrschicht-Gradientensystem zum Einsatz. Das Doctor-Blade-Verfahren gewinnt auch zunehmend Interesse bei der Herstellung komplexer, dreidimensionaler Strukturen, die nur schichtweise über Klebe- und Presstechniken und nicht über andere keramische Formgebungsverfahren hergestellt werden können [46].

Neuere Entwicklungen berichten von hochtemperaturstabilen keramischen Multilayern, aufgebaut sowohl aus harten Schichten (Al₂O₃) als auch aus Zwischenschichten (TiC) sowie superplastisch verformbaren (MoSi₂ + Mo₂B₅) foliengegossenen Filmen [47,48]. Die harte Schicht garantiert die Hochtemperaturfestigkeit, wobei sich die anderen bei hohen Temperaturen plastisch verformen und somit Spannungen abbauen und die Rissausbreitung stoppen können.

2.3.3 Foliengießen von nanoskaligen Keramikpulvern – Stand der Forschung

Traditionell wurden beim Foliengießen hauptsächlich organische Lösungsmittel eingesetzt. Aus Gesundheits-, Umwelt und Sicherheitsaspekten sowie auch aus wirtschaftlichen Gründen werden jedoch immer öfter die organischen Lösungsmittel durch wasserbasierte Systeme

me ersetzt, was mit diversen Problemen hinsichtlich Trocknungsverhalten, Rissanfälligkeit, Ausfällungen und Benetzungsverhalten verbunden ist. Die Mehrzahl der diesbezüglichen Forschungsarbeiten beschäftigt sich jedoch mit wässrigem Foliengießen auf Basis mikroskaliger und submikroskaliger Keramikpulver [49]. In der gängigen Literatur über Foliengießen werden Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $> 12 \text{ m}^2/\text{g}$ bereits als Pulver mit großer spezifischer Oberfläche angesehen [50]. Nur sehr wenige Arbeiten befassen sich mit der Kombination aus wasserbasierten Foliengießsystemen und nanoskaligen Keramikpulvern.

Insbesondere bei der Verarbeitung von nanoskaligen Keramikpulvern werden aufgrund der großen spezifischen Teilchenoberfläche hohe Anforderungen an deren Homogenisierung und Stabilisierung gestellt. Auch die Trocknungsproblematik infolge hoher Kapillarkräfte in nanoskaligen Schlickern und die enorme Sinterschwindung daraus resultierender Grünfolien stellen weitere Herausforderungen an die Herstellung derartiger Systeme dar. In der Literatur finden sich nur sehr wenige Beispiele über Foliengießen mit nanoskaligen keramischen Pulvern mit Partikelgrößen unter 100 nm und insbesondere unter 50 nm . Im Rahmen einer Arbeit zur Herstellung von Brennstoffzellen verarbeiteten Leng [51] vollstabilisiertes nanoskaliges Y-ZrO_2 -Pulver (spezifische Oberfläche: $120\text{-}130 \text{ m}^2/\text{g}$) mit einer Primärkristallitgröße von 10 nm in einem auf organischen Lösungsmittel basierenden Foliengießschlicker zu substratgebundenen Schichten. Meier [50] formulierte einen Foliengießschlicker mit organischem Lösungsmittel als Dispersionsmedium und einem 37 nm CeGdO -Pulver zur Herstellung von keramischen Elektrolytschichten für Brennstoffzellen mit mehr als 92% der theoretischen Dichte. Luo [49] beschreibt in seiner Veröffentlichung die Herstellung eines wasserbasierten Foliengießschlickers aus 33 nm großem CeGdO -Pulver ($25 \text{ m}^2/\text{g}$), woraus defektfreie Grünfolien mit einer Dicke von $150 - 200 \mu\text{m}$ hergestellt werden konnten. In einer aktuellen Arbeit berichtet Akbari-Fakhrabadi [52] ebenfalls von der Herstellung nanostrukturierter CeGdO -Schichten über wässriges Foliengießen. Die foliengegossenen Schichten von Chaim und Ravi [53] bestehen aus δ -, θ - und amorphen Al_2O_3 -Pulvern mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm . Walter [54] stellte in seiner Arbeit wässrige Foliengießversätze aus nanoskaligem ZrO_2 -Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 40 nm her, womit Grünfoliendicken von $1 - 20 \mu\text{m}$ umgesetzt werden konnten.

Anhand der durchgeführten Literaturrecherchen zeigt sich, dass foliengießtaugliche wässrige Versätze basierend auf nanokristallinen ZrO_2 - und Y-ZrO_2 -Pulvern mit Teilchengrößen $< 20 \text{ nm}$, wie sie in dieser Dissertation verwendet wurden, nicht zum Stand der Technik gehören.

2.3.4 Anforderungsprofil an Materialien und Prozessparameter für die Herstellung keramischer Folien über Foliengießen

Ein erfolgreicher Foliengießprozess hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wobei die wichtigsten im Folgenden aufgezeigt sind:

- Homogenität und Stabilität des Gießschlickers
- Fließverhalten des Schlickers (Schlickerverlauf ↔ Konturschärfe)
- Geometrie und Präzision des Formgebungswerkzeugs und der Gießvorrichtung
- Kompatibilität der einzelnen Schlickerkomponenten untereinander
- Trocknungsprinzip und –ablauf

Die gewünschten Zielgrößen können durch Optimierung der zuvor genannten Prozessgrößen erreicht werden. Hierbei zählen zu den Zielgrößen bei der Folienherstellung:

- Definierte Foliendicke mit geringer Toleranz
- Hohe Folienhomogenität
- Gute Weiterverarbeitbarkeit der Folie
- Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Nur durch die Verwirklichung dieser essentiellen Gesichtspunkte können homogene und defektarme Grünfolien bzw. Multilayer-Systeme realisiert werden, die dann durch eine angepasste thermische Behandlung zum keramischen Endprodukt überführt werden können.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2 der Fertigungsprozess sowie die Weiterverarbeitung von keramischen Folien anhand eines Flussdiagramms dargestellt.

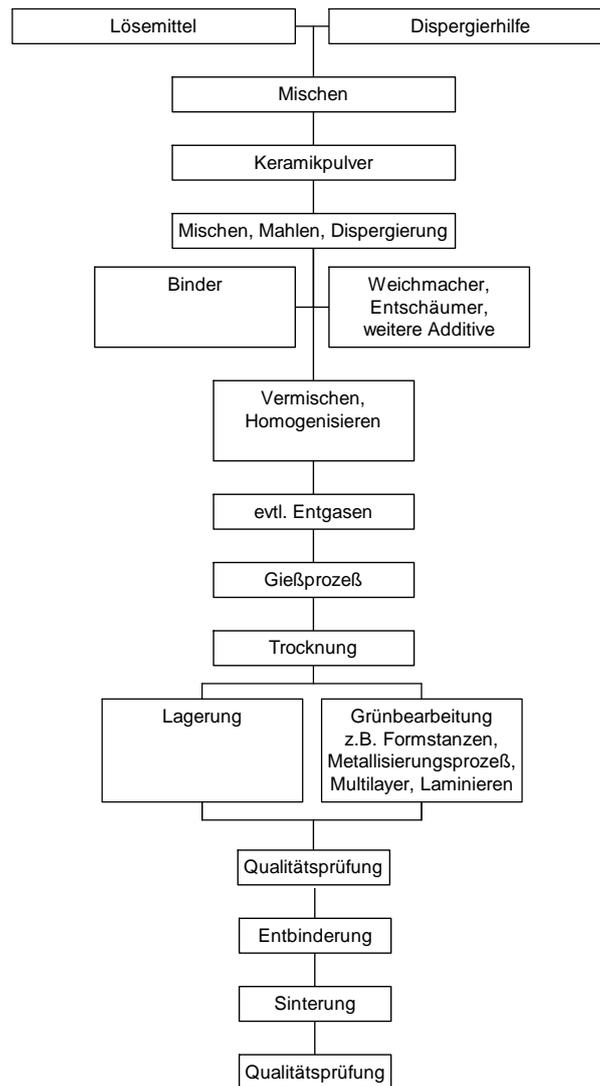


Abbildung 2: Flussdiagramm des Herstellungsprozesses von keramischen Folien.

Für die meisten Anwendungen sind hohe Grün- bzw. Sinterdichten bei zugleich niedrigen Sintertemperaturen der keramischen Bauteile wünschenswert, weshalb hohe Packungsdichten der Pulverpartikel angestrebt werden müssen [55-57].

Die besten Bauteileigenschaften können mit sphärischen Partikeln mit einer engen monomodalen Teilchengrößenverteilung erzielt werden [58,59]. Eine nahezu vollständige Verdichtung der Probe impliziert eine hohe Koordinationszahl bzw. Zahl der nächsten Nachbarn, eine hohe Gründichte sowie eine gleichmäßige Packungsdichte [56,60]. Um keramische Folien hoher Oberflächengüte bei niedrigen Sintertemperaturen fertigen zu können, kommen beim Foliengießen in der Regel submikroskalige Pulver zum Einsatz. Aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche unterliegen solche Teilchen höheren Sinterschwindungen. Des Weiteren erfordert die Verarbeitung feiner Pulver aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche eine größere Menge an Dispergiermittel, als bei gröberem Keramikpulvern nötig ist

[61]. Auch die Menge an organischen Bindemitteln im Folienschlicker muss bei kleinen Pulverteilchen zur Vermeidung von Trocknungsrissen ebenfalls gesteigert werden, was im Gegenzug einen geringen Feststoffanteil im Schlicker bedeutet sowie die Anforderungen an den Verfahrensschritt der Organikpyrolyse [62] erhöht.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden zunächst die Anforderungen an die eingesetzten Materialien, deren Verarbeitung und Wirkungsweise im Gesamtsystem sowie die einzelnen Prozessschritte beim Foliengießen in chronologischer Reihenfolge beschrieben.

2.3.5 Dispergierung der Pulver

Optimale foliengießtaugliche Schlickersysteme zeichnen sich vor allem durch eine homogene Verteilung der anorganischen Pulverteilchen im jeweiligen Lösungsmittel (organisch oder wässrig) aus. Um dies zu erreichen, werden die Keramikpulver zusammen mit dem Lösungsmittel und der darin gelösten Dispergierhilfe in diversen Mahl- bzw. Mischaggregaten wie Kugel-, Ringspalt- oder Attritormühlen usw. aufgemahlen und homogenisiert, um insbesondere vorhandene Teilchenagglomerate i.a. durch den Eintrag mechanischer Energie aufzubrechen. Während des Mahl- bzw. Mischvorgangs wird die Pulveroberfläche mit Oberflächenmodifikatorien bzw. -molekülen belegt (vgl. Kapitel 2.3.7) und somit ein erneutes Agglomerieren der Teilchen verhindert [63]. Lösungsmittelarme Pulvermassen können in Knetaggregaten (Eintrag hoher Scherkräfte) bearbeitet werden, um vorhandene besonders harte Agglomerate aufzubrechen. Als wirkungsvolle Methode, „weiche“ Teilchenagglomerate aufzubrechen, hat sich eine Ultraschallbehandlung der Pulversuspension mit einem Desintegrator erwiesen. Die z.T. aufwendige Pulverdispergierung und eine enge Partikelgrößenverteilung stellen jedoch unabdingbare Voraussetzungen dar, um eine homogene und dichte Teilchenanordnung sowohl im Grün- als auch im Sintergefüge zu erreichen.

2.3.6 Löse-/ Dispersionsmedien für keramische Gießversätze

Als Lösemittel werden Flüssigkeiten bezeichnet, die feste oder flüssige Stoffe zu lösen vermögen, ohne dass chemische Reaktionen zwischen den zu lösenden Komponenten und dem Lösungsmittel stattfinden [64]. Zum Lösen der Polymere müssen die Lösemittelmoleküle, die zwischen den Makromolekülen wirkenden physikalischen Kräfte überwinden. Daher sind die Eigenschaften der verwendeten Lösemittel (u.a. ihre Polarität) für die Löslichkeit von polymeren Schlickerbestandteilen von entscheidender Bedeutung.

Die wichtigste Aufgabe der Löse-/ Dispersionsmittel bei der Versatzherstellung besteht darin, den keramischen Pulvern eine Desagglomeration, Dispergierung und homogene Verteilung zu ermöglichen sowie die organischen Bestandteile wie Binder, Dispergierhilfe und Plastifizierer in der Suspension aufzulösen und gleichmäßig im Versatz zu verteilen. Das Löse-/ Dispersionsmittel darf jedoch nicht mit dem Keramikpulver reagieren (z.B. Oxidation der Oberfläche von Karbiden), und die anorganischen Partikel müssen darin zudem chemisch stabil bleiben [65].

Organische Löse-/ Dispersionsmittel, die beim Foliengießen eingesetzt werden, besitzen gewöhnlich eine geringere Viskosität sowie Oberflächenspannung, einen tieferen Siedepunkt und einen höheren Dampfdruck als Wasser. Dies hat ein leichteres und schnelleres Verdampfen, geringere Trockenzeiten und niedrigeren Wärmefluss zur Folge. Daher stellen wasserbasierte Foliengießsysteme besondere Anforderungen an die Trocknungsparameter (Kapitel 2.3.12), um eine Hautbildung auf der Nassschicht, was eine Gradientenbildung in der Gründichte zur Folge hat [66], zu vermeiden. Organische Lösemittel zeigen i.a. eine wesentlich niedrigere Oberflächenspannung als Wasser, was zu einer besseren Benetzung der Keramikpartikel führt, falls die Grenzflächenspannung Feststoff / Flüssigkeit entsprechend niedrig ist. Darüber hinaus steht für organische Löse-/ Dispersionsmittel ein breiteres Spektrum an geeigneten Bindemitteln zur Auswahl bereit.

Andererseits sind viele der organischen Lösemittel leichtentzündlich bzw. gesundheitsschädlich, weshalb insbesondere bei der Produktion im großtechnischen Maßstab aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes und nicht zuletzt aus Kostengründen Bestrebungen im Gange sind, vornehmlich auf Wasser als Löse-/ Dispersionsmedium zurückzugreifen. Wasser bietet zusätzlich den Vorteil aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante, welche die Stabilität der Suspension erhöht, ein hervorragendes Dispersionsmedium für anorganische Oxide darzustellen. Die hohe Oberflächenspannung des Wassers kann jedoch zu Benetzungsfehler des Schlickers auf niederenergetischen Oberflächen wie polymere Stützfolien führen. Zudem implizieren hohe Oberflächenspannungen des Dispersionsmediums beim Trocknungsvorgang starke Kapillardrücke in der Schichtmatrix, welche entsprechend hohe Spannungen in der Schicht verursachen.

Da viele organische Bindersysteme aufgrund fehlender polarer Gruppen sich nicht in Wasser lösen lassen, lässt sich die Verwendung organischer Lösemittel oft nicht vermeiden. Die gebräuchlichsten organischen Lösemittel sind Alkohole, aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Toluol, Xylen) und chlorierte Lösungsmittel (z.B. Trichlorethylen) [13]. So verwenden z.B. Wagner [67], Mistler [68] und Montross [69] Lösemittelgemische aus Toluol und Ethanol, Trichlorethylen und Ethanol bzw. Isopropanol und Toluol mit Polyvinylbutyral (PVB) als Bindemittel. Ein Gemisch aus Methylethylketon und Ethanol diente Boch [70] als organisches Lösemittel für ein PVB Bindergemisch. Weitere in der Literatur häufig erwähnte nichtwässri-

ge Lösungsmittel für die Herstellung von Foliengießversätzen sind Methylisobutylketon, Methylamylketon, Methanol, Aceton, Butanol und Benzol [14,25,29,71].

Um die jeweiligen Vorteile verschiedener Lösungsmittel zu vereinigen, empfiehlt es sich, Lösungsmittelgemische herzustellen. Mittels azeotroper Gemische wie z.B. Trichlorethylen/Ethanol (72-28 Vol.-%) oder Methylethylketon (MEK)/ Ethanol (66-34 Vol.-%) [26] wird den unterschiedlichen Siedepunkten der darin enthaltenen Lösemittel Rechnung getragen, um Oberflächendefekten in der Folie aufgrund veränderter Lösungsmittelzusammensetzung und sich daraus ergebender Variation der Oberflächenspannungen zwischen Verdunstungsfläche und Volumen vorzubeugen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Aspekte des Gesundheits- und Umweltschutzes sowie die Tatsache, als gutes Dispergiermedium zu fungieren, die wesentlichen Gründe für eine Verwendung von Wasser als Lösemittel in keramischen Suspensionen darstellen. Demgegenüber treten jedoch bei wasserbasierten Foliengießversätzen aufgrund ihrer hohen Oberflächenspannung, insbesondere in Verbindung mit Nanopulvern, mitunter starke Trocknungsspannungen auf, die spezielle Trocknungsbedingungen erforderlich machen oder meistens nur durch die Herstellung entsprechend dünner Schichten zu kontrollieren sind.

2.3.7 Stabilisierungsmethoden keramischer Pulver

Homogene Grün- und Sintergefüge stellen die Grundvoraussetzung für die Entwicklung von defektarmen keramischen Bauteilen mit einer hohen, gleichbleibenden Qualität dar. Um diese Vorgabe bei der Nassverarbeitung von keramischen Massen über die kolloidale Route zu erreichen, ist die Herstellung von stabilen, konzentrierten sowie deagglomerierten Suspensionen bzw. Massen notwendig. Dabei kommt der Dispergierung und Stabilisierung der keramischen Pulver in den unterschiedlichen Dispersionsmedien in Gegenwart organischer Prozesshilfsmittel eine zentrale Bedeutung zu.

Man unterscheidet drei Arten von stabilisierenden Mechanismen in kolloiddispersen Systemen, die der Agglomeration von Feststoffteilchen entgegenwirken [72] können:

1. elektrostatische Abstoßung
2. sterische Abstoßung
3. elektrosterische Abstoßung

Die Wirkungsweisen der drei unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen für Teilchendisersionen sind in Abbildung 3 schematisch skizziert.

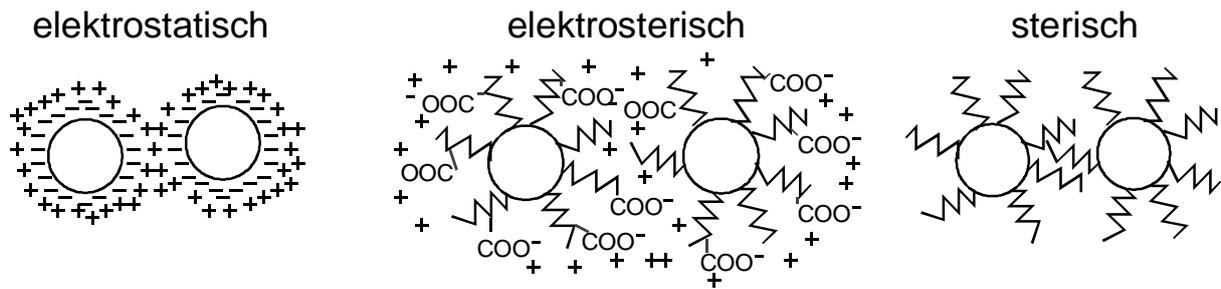


Abbildung 3: Schematische Darstellung und Wirkungsweise der elektrostatischen, sterischen und elektrosterischen Stabilisierungsmechanismen [73].

2.3.7.1 Elektrostatische Stabilisierung

Tragen die Partikel im Dispersionsmittel elektrische Ladungen auf ihrer Oberfläche, so führt dies aufgrund der Coulombschen Abstoßung gleicher Ladungen zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Teilchen. Dabei wird die Wirkungsweise des Dispergiermittels von seiner Adsorptionsfähigkeit auf der Teilchenoberfläche sowie von der Anzahl und Art seiner dissoziierbaren Gruppen bestimmt [74]. Ein Modell der elektrischen Doppelschicht und den Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Teilchenoberfläche in wässriger Elektrolytlösung zeigt Abbildung 4.

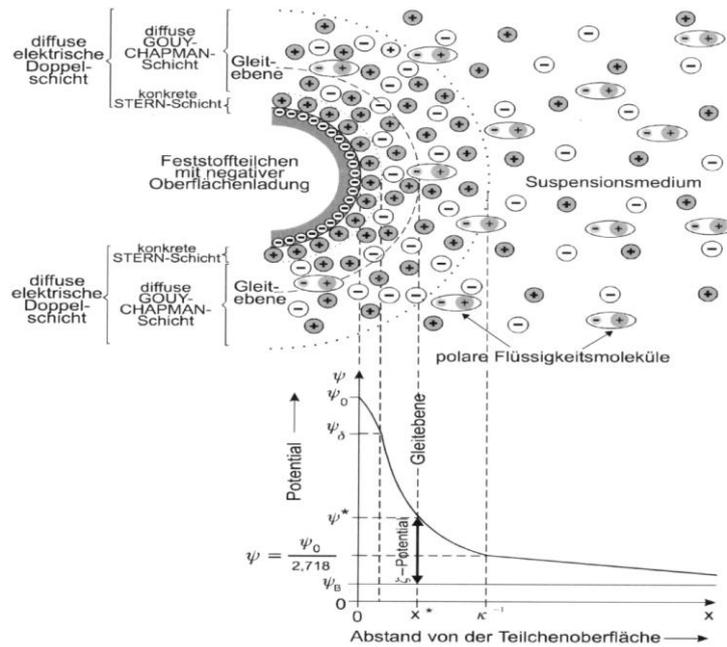


Abbildung 4: Modell der elektrischen Doppelschicht an einer Feststoffteilchenoberfläche mit negativer Oberflächenladung in wässriger Suspension und dazugehörige Potentialdifferenz. Hierin sind Ψ_0 das Potential der Partikeloberfläche, Ψ_B das Potential der umgebenden Flüssigkeit, Ψ_δ das Potential der Stern-Schicht und Ψ^* das Potential der hypothetischen Gleitebene [75].

An der Grenzfläche von Partikel und Dispersionsmedium sind die Teilchen von einer Schicht relativ fest adsorbierter Ionen umgeben [75]. Diese Schicht wird auch als Stern-Schicht bezeichnet. Das Potential der Partikel in der Elektrolytlösung sinkt in diesem Bereich linear bis zur äußeren Stern-Schicht auf Ψ_δ (= Stern-Potential für einen bestimmten pH-Wert) ab. Da die Gegenionen in der Stern-Schicht aus sterischen Gründen in der Regel nicht in der Lage sind, jede negative Ladung des Teilchens abzusättigen, kommt es in der weiteren Umgebung der Partikel zur Ausbildung einer diffusen Wolke (Gouy-Chapman-Schicht) von Gegenionen mit Konzentrationsgradienten und polaren Flüssigkeitsmolekülen [76]. Die Stern-Schicht und die diffuse Gouy-Chapman-Schicht bilden zusammen die elektrische Doppelschicht. In der diffusen Schicht fällt das elektrostatische Potential Ψ in erster Näherung exponentiell mit zunehmendem Abstand h von der Teilchenoberfläche gemäß Gleichung 1 ab [75,77].

$$\Psi = \Psi_\delta e^{-kh} \tag{Gl. 1}$$

$$\text{mit } \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{F^2 \sum_i N_i z_i^2}}$$

κ^{-1} : Debye-Hückel-Parameter (Doppelschichtdicke) [m]

k: Boltzmann Konstante [J/K]

T: Temperatur [K]

Dabei steht F für die Faraday-Konstante, ε_r für die relative Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels, ε_0 ist die elektrische Feldkonstante, z_i die Ladung des i-ten Typs von Gegenionen und N_i bezeichnet die Anzahl des i-ten Typs von Gegenionen. Die Debye-Länge κ^{-1} ist ein Maß für die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht und somit für die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung.

Aus Gleichung 1 gehen die wesentlichen Einflussparameter hervor, die das elektrische Abstoßungspotential bestimmen. Der wichtigste Parameter ist der pH-Wert der Suspension, der die Oberflächenladung und damit Ψ bzw. Ψ_δ stark beeinflusst. Der zweite wichtige Parameter ist die Ionenkonzentration in der Suspension. Eine hohe Ionenstärke verringert die Doppelschichtdicke und damit die potentielle Energie der elektrostatischen Abstoßung.

Mit Hilfe des pH-Wertes kann die Ladung der Metalloxydpartikel an ihrer Oberfläche eingestellt, d.h. die Konzentration der Protonen kontrolliert werden. Eine pH-Wert Erniedrigung (Erhöhung), was eine Erhöhung (Erniedrigung) der H^+ -Ionenkonzentration bedeutet, lädt eine neutrale Metalloxydpartikeloberfläche positiv (negativ) auf. Der pH-Wert, bei dem das Teilchen neutral geladen ist, heißt isoelektrischer Punkt (IEP). Somit hängt das elektrische Oberflächenpotential Ψ_0 (Abbildung 4) vom Abweichen des pH-Wertes von dem des IEP-Wertes ab, wodurch eine möglichst große Oberflächenladung erzielt wird. Dieses Potential ist neben der Van-der-Waals-Wechselwirkungskraft für die Anziehung der in der Lösung befindlichen Gegenionen verantwortlich.

Die DLVO-Theorie (Theorie von **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey, **O**verbeek) beschreibt die physikalische Stabilität von Dispersionen, welche von interpartikulären Wechselwirkungskräften bestimmt wird [75,77].

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{abst}} + U_{\text{anz}} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\text{mit } U_{\text{anz}} = -\frac{(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 d}{24h}$$

$$\text{und } U_{\text{abst}} = \frac{d \varepsilon_r \Psi_0^2}{4} \ln\{1 + \exp[-kh]\} \quad \text{für } d/\kappa^{-1} \gg 1$$

$$\text{bzw. } U_{\text{abst}} = \frac{d^2 \epsilon_r \Psi_0^2}{4(h+d)} \exp(-\kappa h) \quad \text{für } d/\kappa^{-1} \ll 1$$

A_1 : Hamaker-Konstante für Teilchen [J]

A_2 : Hamaker-Konstante für Dispersionsmedium [J]

d : Teilchendurchmesser [m]

Gleichung 2 zeigt, dass sich das resultierende Potential U_{ges} zwischen zwei Partikeln in einer Suspension als Überlagerung von der Van-der-Waals-Anziehung U_{anz} sowie von der Größe der elektrostatischen Abstoßung U_{abst} darstellt. Wird die Van-der-Waals-Anziehung in hohem Maße von der Partikelgröße sowie vom Teilchenabstand und somit vom Feststoffgehalt in der Suspension bestimmt, hängt die letztere ihrerseits insbesondere vom Oberflächenpotential Ψ_0 sowie der Ausdehnung der diffusen Schicht κ^{-1} und somit direkt vom pH-Wert sowie von der Ionenkonzentration im System ab [78,79].

Abbildung 5 gibt den Verlauf des DLVO-Potentials U_{ges} für elektrostatisch stabilisierte Systeme als Superposition von Van-der-Waals-Anziehung U_{anz} und elektrostatischer Abstoßung U_{abst} als Funktion des Teilchenabstandes h wieder (Gl. 2). Die kurzreichweitige Born-Abstoßung ist nicht dargestellt.

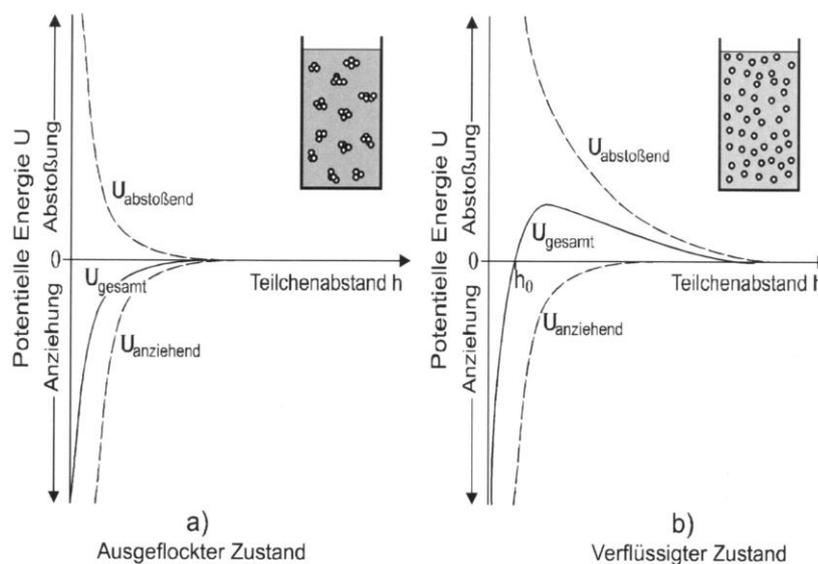


Abbildung 5: Schlickerstabilität und charakteristischer Verlauf der Wechselwirkungsenergie U_{ges} als Resultierende aus elektrostatischer Abstoßung U_{abst} und Van-der-Waals-Anziehung U_{anz} nach der DLVO-Theorie [75].

Überwiegen die anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen in der Suspension, so koagulieren diese stabil und irreversibel im primären Potentialminimum (Abbildung 5a). Führt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht zu einer Energiebarriere in der Gesamtpotentialkurve mit ausreichender Höhe, so wird das Aneinanderlagern der Teilchen verhindert, und die Suspension kann stabilisiert werden (Abbildung 5b).

Der Einfluss der Elektrolytkonzentration auf den Verlauf der DLVO-Potentiale ist in Abbildung 6 dargestellt.

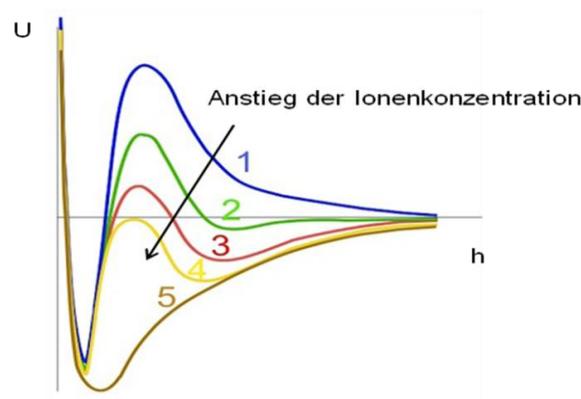


Abbildung 6: Das DLVO-Potential in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im Gesamtsystem. Die elektrostatische Abstoßung sinkt mit steigender Ionenkonzentration [80].

Bei geringer Salz- bzw. Ionenkonzentration hat die Potentialbarriere eine ausreichende Höhe und die Suspension ist stabil (Potentialkurve 1 in Abbildung 6). Bei etwas höherer Elektrolytkonzentration im umgebenden Medium bildet sich ein leichtes, sekundäres Potentialminimum aus. Durch Zufuhr von Bewegungsenergie können die Teilchen jedoch weiterhin stabilisiert werden (Potentialkurve 2). Bei weiterer Erhöhung der Ionenkonzentration verringert sich die Potentialbarriere zusehends und die Partikel beginnen zu koagulieren (Potentialkurven 3,4), bis die Teilchen bei sehr hohen Ionenkonzentrationen in sehr kurzer Zeit ausflocken (Potentialminimum in Kurve 5) [81].

Demzufolge ist eine wirksame Ausnutzung des Prinzips der elektrostatischen Stabilisierung nur dann gegeben, wenn die Höhe der Oberflächenladung der Partikel maximiert und gleichzeitig die Ionenstärke im Medium minimiert wird, so dass die Abschirmlänge weitreichend ist. Eine über elektrokinetische Messverfahren zugängliche Größe für die physikalische Stabilität von Dispersionen ist das Zetapotential. Wird der äußere Teil der diffusen Schicht durch die bei der Diffusionsbewegung des Partikels entstehende Reibungskraft abgestreift, so entsteht von der Abreißebene (Scherebene S) nach außen hin eine nicht ausgeglichene Potentialdifferenz, das Zetapotential. Der Betrag des Zetapotentials ist ein Maß für die Güte der elektro-

statischen Stabilisierung der Dispersion. Das Zetapotential der Teilchen wird sowohl durch deren Oberflächenladungsdichte als auch durch die Gegenionenkonzentration im System (Ausdehnung der diffusen Schicht) beeinflusst. Es gilt die Grundaussage: Je höher das Zetapotential ist, desto besser ist die elektrostatische Stabilisierung der Dispersion.

Um ein hohes, abstoßendes Potential U_{abst} für die elektrostatische Stabilisierung zu erhalten und somit eine stabile Kolloidsuspension, sind insbesondere folgende Punkte zu beachten [82]:

1. hohes Zetapotential sowie einen pH-Wert, der weit entfernt vom isoelektrischen Punkt liegt
2. minimaler Anteil von Ionen in der Suspension
3. Gegenionen mit niedriger Wertigkeit

Da man bei nasskeramischen Formgebungsprozessen bestrebt ist, möglichst hochkonzentrierte Suspensionen mit hohem Dispersionsgrad herzustellen, muss die Reichweite der Partikelabstoßung bei der Verarbeitung nanoskaliger Teilchen möglichst klein sein, was einer Minimierung des Gleichgewichtsabstandes entspricht. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt gleichzeitig der erreichbare Feststoffgehalt bei konstanter Doppelschichtdicke ab, da sich der Anteil des Teilchenradius gegenüber dem hydrodynamischen Radius (= Partikelradius + Doppelschichtdicke) verringert. Durch den Einsatz geeigneter sterischer Stabilisierungsmittel, welche z.T. einen bedeutend kleineren hydrodynamischen Radius erzeugen, was wiederum zu einer Erhöhung des Verhältnisses von Partikel- zu hydrodynamischen Durchmesser führt, sind auch höhere Feststoffgehalte in nanoskaligen Suspensionen realisierbar [83]. Für zuletzt genannte Systeme stellte Bergström [84] einen Zusammenhang zwischen der Dicke der adsorbierten Polymerschicht δ auf Partikeln mit dem Radius r und dem effektiven Teilchenvolumen Φ_{eff} in der Dispersion her.

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

mit Φ : Feststoffanteil (ohne adsorbierte Polymerschicht)

Maximale Feststoffgehalte in Teilchendisersionen sind i.a. nur durch sterische bzw. elektrosterische Stabilisierungsmethoden zu erzielen [85].

Eine Minimierung der Teilchengröße d bewirkt dabei nicht nur eine Zunahme des effektiven Volumenanteils in der Suspension, sondern hat auch eine Reduzierung des mittleren Partikelabstandes h zur Folge [86], was durch Gleichung 4 zum Ausdruck gebracht wird.

$$h = d \left[\left(\frac{\Phi_{\max}}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 4})$$

mit Φ : Feststoffanteil in der Suspension
 Φ_{\max} : maximal realisierbarer Feststoffanteil

Die Verringerung des durchschnittlichen Partikelabstandes h in der Suspension durch Reduzierung der Teilchengröße und / oder Anhebung des Feststoffgehaltes erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Partikel-Partikel-Wechselwirkung.

2.3.7.2 Sterische Stabilisierung

In organischen Dispersionsmedien ist die Erzeugung einer elektrostatischen Abstoßung aufgrund einer fehlenden Ionisierbarkeit von oberflächenaktiven Substanzen weniger effektiv als in Wasser. Aus diesem Grund bietet sich hier ein sterischer Stabilisierungsmechanismus für die disperse Phase an. Eine sterische Oberflächenmodifizierung der Teilchen kann jedoch auch in wässrigen Medien wirkungsvoll sein. Auch für hochkonzentrierte Suspensionen mit nanoskaligen Partikeln erweist sich eine derartige Stabilisierungsmethode gegenüber einer rein elektrostatischen als vorteilhaft, um damit einer Annäherung der Teilchen in den Wirkungsbereich der Van-der-Waals-Kräfte entgegenzuwirken.

Die sterische Barriere verhindert eine Koagulation der Teilchen, indem adsorbierte organische Makromoleküle eine dicke Schicht um die Partikel bilden und so, infolge von Entropie- und Energieeffekten, eine Aggregation bzw. Agglomeration der Teilchen verhindern. Der Gleichgewichtsabstand der dispergierten Teilchen kann über die Kettenlänge der adsorbierten Moleküle eingestellt werden. Beim Überlappen der Molekülschichten benachbarter Partikel wird die Bewegungsfreiheit der Molekülketten eingeschränkt, wodurch die Entropie des Systems absinkt. Durch gleichzeitiges Herausdrängen der Lösemittelmoleküle aus dem Überlappungsbereich der Makromoleküle wird Energie verbraucht. Dabei stellt sich ein osmotischer Druck ein, der die Flüssigkeit wieder in den Zwischenraum der Teilchen saugt, so dass diese auseinander gedrückt werden. Um eine wirkungsvolle sterische Barriere gegen die Teilchenagglomeration zu bilden, müssen die adsorbierten Polymere einige notwendige Kriterien erfüllen, denen am ehesten Blockcopolymere gerecht werden. [72]

- Vollständige Bedeckung der Partikeloberfläche
- Feste Verankerung der Polymere auf der Oberfläche
- Genügend große Schichtdicke ($> 10 \text{ nm}$)

- Gute Löslichkeit des freien Teils der Polymerkette im Lösemittel

Eine kurzreichweitige, sterische Abschirmung der Partikeloberfläche mit organischen Komponenten setzt eine feste Verankerung der Stabilisatoren auf der Pulveroberfläche voraus. Diese kann über Kondensationsreaktionen zwischen den funktionellen Gruppen auf der Teilchenoberfläche sowie entsprechenden funktionellen Gruppen der Modifikatormoleküle gelingen, wodurch feste, einer chemischen Bindung ähnliche Bindungen, zwischen der Partikeloberfläche und den Modifikatormolekülen entstehen [87].

Aufgrund der hohen Oberflächenspannung wässriger Suspensionen ist es oft erforderlich Benetzungsmittel wie z.B. nichtionisches Octylphenoxyethanol [18] oder Polyethylenglycolalkylether beizugeben, um dadurch die Benetzung der Keramikpartikel zu erhöhen und somit eine gute Dispergierbarkeit zu fördern. Wirkungsvolle Benetzungsmittel für nichtwässrige Systeme sind Alkylarylpolyetheralkohol, Polyethylenglycolethylether, Ethylphenylglycol, Polyoxyethylenacetat oder Polyoxyethylenester [18]. Neben ihrer Löslichkeit in der flüssigen Phase werden die Benetzungsmittel durch entsprechende Molekülsegmente auch auf der Partikeloberfläche verankert und sind so in der Lage die Oberflächenenergie der Partikel herabzusetzen. Des Weiteren wird durch eine damit verbundene Veränderung der Grenzflächencharakteristik der Flüssigphase die Teilchenoberfläche spontan benetzt. Die meisten kommerziellen Benetzungsmittel reduzieren den Benetzungswinkel θ ebenso wie die Oberflächenspannung γ_{LV} bis auf nahezu Null.

2.3.7.3 Elektrosterische Stabilisierung

Dieser Stabilisierungsmechanismus stellt eine Kombination aus elektrostatischer und sterischer Abstoßung dar. Ein elektrosterischer Stabilisierungsmechanismus ist oftmals wirkungsvoller als eine rein sterische bzw. elektrostatische Stabilisierung. Hierbei werden ebenfalls organische Makromoleküle (Polyelektrolyte) auf der Pulveroberfläche adsorbiert. Diese verfügen über funktionelle, dissoziationsfähige Gruppen, so dass sich dadurch Ladungen auf der Partikeloberfläche ausbilden bzw. dadurch die Ladungsdichte auf der Pulveroberfläche erhöht wird, falls sich bereits schon eine Nettoladung auf der Teilchenoberfläche befindet und die sterische Abstoßung unterstützt [65,88]. Die abstoßenden Kräfte sollten hierbei eine genügend kurze Reichweite besitzen, wobei sie jedoch in der Lage sein müssen, eine Teilchenannäherung innerhalb des Wirkungsbereichs der Van-der-Waals-Kräfte zu verhindern, um eine Agglomeration der Partikel zu unterbinden und eine gleichzeitige Realisierung hoher Feststoffgehalte in der Suspension zu ermöglichen.

Für die Stabilisierung anorganischer Pulver eignen sich in der Regel oberflächenaktive Reagenzien wie organische Moleküle mit polaren (z.B. $-\text{OH}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2^-$, $-\text{NH}_4^+$) und unpolaren (z.B. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) Segmenten. Je nach Ladungszustand der an die Pulveroberfläche anbindenden Molekülbereiche (Kopfgruppe), werden sie in nichtionische, anionische, kationische oder zwitterionische Typen eingeteilt [89]. Die Molekülsegmente an der Grenzfläche zum Lösemittel (Schwanzgruppe) müssen darin löslich sein. Neben ihrer stabilisierenden Funktion in der Suspension wirken sie häufig noch zusätzlich als Benetzungsmittel [65].

Fettsäuren, natürliche Fischöle, Benzolsulfonsäuren, Alkylarylpolyetheralkohol, Ethylphenylglycol, Polyoxyethylenacetat, Polyoxyethylenester, Oligomerpolyester-Derivate oder Phosphatester sind häufig verwendete Dispergier- bzw. Benetzungsmittel, die sich in Verbindung mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol, Ethylalkohol, Benzol, Butanol, Toluol oder auch Methylethylketon und Bindemitteln auf Basis von Polyvinylbutyral, Polyacrylatester, Zelluloseacetatbutyrat, Polymethylmethacrylat sowie Petroleumharzen als geeignet herausgestellt haben [14,26,35,71,90-92].

Zur Stabilisierung der Keramikpulver in wässrigen Lösungsmitteln eignen sich Carbonsäuregemische, ionische und nichtionische Tenside sowie Salze von α,β -ungesättigten Carbonsäuren [93]. In der Literatur wurde zudem von komplexen glasigen Phosphaten, kondensierter Arylsulfonsäure, natürlichem Natriumsalz, Polyacrylaten (z.B. Ammoniumpolyacrylat) und Polycarbonaten (z.B. Ammoniumpolycarbonat) berichtet, welche als Oberflächenmodifikatoren in wässrigen Systemen verwendet wurden [30,94,95].

Die Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen, nichtstabilisierten ZrO_2 -Pulver mit 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) in wässrigen und nichtwässrigen Systemen wurde am INM in Arbeiten von Walter, Knoll und Gossmann [54,96,97] bereits eingehend untersucht, wobei insbesondere die sterische Wirkung dieser organischen Säure in Verbindung mit den ZrO_2 -Pulvern intensiv diskutiert wurde. Darüber hinaus resultieren jedoch nur wenige konkrete Übereinstimmungen zwischen der vorliegenden und den oben aufgeführten Arbeiten in Bezug auf die Oberflächenmodifizierung o.g. ZrO_2 -Pulver mit Hilfe der Trioxadecansäure. Sei es zum einen, dass es sich vornehmlich um Teilchensuspensionen auf Basis alkoholischer Systeme handelte [96,97] oder zum andern, dass zwar wasserbasierte Teilchensole hergestellt wurden, die Oberfläche des verarbeiteten Nanopulvers jedoch noch herstellungsbedingt mit einer hohen Zahl von Fremdionen (Cl^- -Ionen) belegt war, welche unmittelbar die Oberflächenchemie bzw. -ladung der Pulver beeinflussten [54].

An dieser Stelle erscheint es zum besseren Verständnis von besonderem Interesse, kurz auf die komplexe Wirkungsweise der TODS als Oberflächenmodifikator einzugehen. Der Erfolg dieser Säure als Oberflächenmodifikator liegt in der Fähigkeit begründet, neben einer elektrostatischen auch eine sterische Stabilisierung der eingesetzten Nanoteilchen zu erzeugen,

wobei eine hinreichend starke Abstoßung der Partikel untereinander gewährleistet ist, aber dennoch deren Ausdehnung so gering ist, dass problemlos Dispersionen auf Basis von Nanoteilchen mit Feststoffgehalten von mehr als 20 Vol.-% realisiert werden können. Da in dieser Arbeit lediglich die elektrostatische Komponente des Stabilisierungsmechanismus an den einzelnen Pulvern näher untersucht wird, werden im Folgenden, entsprechend den Modellvorstellungen, die sterischen Effekte kurz erläutert.

Damit die TODS-Moleküle eine sterische Stabilisierung der Pulver bewirken können, müssen diese mit der Pulveroberfläche in Wechselwirkung treten und daran anbinden. Nach [96] sind für die Anbindungsmechanismen die folgenden beiden Möglichkeiten am wahrscheinlichsten. Eine Variante geht von einer Protonierung der Teilchenoberfläche und einer anschließenden Anlagerung des Säureanions aus. Die zweite in Betracht gezogene Möglichkeit geht nach der Ausbildung von Wasserstoffbrücken von einer Reaktion der Oxagruppen der TODS mit den Protonen der Pulveroberfläche aus. Dabei kann nach [96] auch eine Kombination der beiden Anbindungsmechanismen nicht ausgeschlossen werden. In [97] wird weiterhin gezeigt, dass der Anbindungsmechanismus der 3,6,9-Trioxadecansäure auf der ZrO_2 -Oberfläche mit dem Belegungsgrad variiert. Bis zu einer Oberflächenbelegung von 1,85 Molekülen / nm^2 wird demnach ein zweizähniger Metallkomplex gebildet, was mittels Adsorptionsmessungen nachgewiesen wurde und einer maximalen Belegungsdichte der Pulveroberfläche in Suspensionen entspricht. Im getrockneten Zustand können aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Carbonsäure bis zu 3,7 Moleküle/ nm^2 auf der Oberfläche chemisorbiert werden, wobei neben dem zweizähnigen Metallkomplex auch eine einzähnige Anbindung vorliegt.

Eine Stabilisierung nanoskaliger Keramikpulver auf rein elektrostatischem Wege, führt i.a. zu keinen hohen Feststoffgehalten in der Suspension, da sich hierbei die Dimension der Doppelschicht und damit der Wirkungsbereich der abstoßenden Kraft im Verhältnis zur realen Teilchengröße beträchtlich erhöht. Erfolgreichere Stabilisierungsmaßnahmen versprechen die Verwendung von sterisch bzw. elektrosterisch wirkenden Oberflächenmodifikatoren, deren abstoßende Wirkung gerade die Anziehungskräfte ausschalten sollte, weshalb gleichzeitig höhere Füllgrade in der Suspension verifiziert werden können.

2.3.8 Auswahl der Bindemittel

Um einen gießfähigen Keramikschlicker zu erhalten, müssen spätestens im Anschluss an die Dispergierung bzw. Stabilisierung der Keramikpulver Binder und Weichmacher der kolloidalen Suspension zugesetzt werden. Dabei spielt die Reihenfolge der Komponentenzugabe für

die Versatzqualität eine entscheidende Rolle, da es vorkommen kann, dass unterschiedliche organische Komponenten um die Adsorptionsplätze an der freien Oberfläche der Pulverteilchen konkurrieren, wobei es zu Verdrängungen von Dispergiermolekülen durch andere Schlickeradditive kommen kann [98], was insbesondere bei mehreren Tage alten Versätzen anhand von Viskositätsmessungen beobachtet werden konnte [32]. Eine gute Homogenisierung und Vermischung der Schlickerbestandteile wird in erster Linie durch ständiges Rühren über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis hin zu einigen Tagen erreicht.

Die Bindemittel in keramischen Pulverdispersionen ermöglichen eine Folienausbildung („Verfilmung“) während der Trocknung und erhöhen zudem Stabilität und Grünfestigkeit der Folien. Des Weiteren verbessern Bindemittel die Handhabbarkeit sowie die Lagerfähigkeit der Grünfolien und zeigen darüber hinaus einen erheblichen Einfluss auf deren Weiterverarbeitungsmöglichkeiten. Zusätzlich können die Bindemittel im Versatz dessen Benetzungsverhalten verbessern, die Schlickerviskosität in hohem Maße beeinflussen sowie die Sedimentation der Feststoffteilchen verzögern. Die Grünfestigkeit der Folie resultiert nach dem Abtrennen des Lösemittels, je nach Bindertyp, aus einem räumlichen, stärker oder schwächer vernetzten Bindergerüst, das die Pulverteilchen umgibt oder an ihrer Oberfläche haftet [15,98].

Da in den meisten Fällen keramische Folien mit hoher Teilchenpackungsdichte, d.h. hoher Grün- bzw. Sinterdichte, angestrebt werden, sollte der Organikanteil das Porenvolumen der Pulverphase nicht wesentlich übersteigen. Übersteigt die Organikmenge das zur Verfügung stehende Porenvolumen der Teilchenmatrix, werden die Keramikpartikel auseinander gedrückt, was mit einer Erniedrigung der Packungsdichte einher geht [90]. Um den Anforderungen an die Folienversätze zu genügen, sollten die eingesetzten Bindemittel gewisse Voraussetzungen erfüllen, die im Folgenden aufgelistet werden [99]:

- Kompatibilität mit dem Gesamtsystem
- Mögliche Funktion als Stabilisierungshilfe
- Fähigkeit als Schmiermittel zwischen den Teilchen zu wirken
- Keine Störung bei der Lösungsmittelverdampfung
- Rückstandsfreies Ausbrennen
- Hoher Wirkungsgrad bei niedrigen Konzentrationen
- Hohes Molekulargewicht (wichtig für hohe Festigkeit und Zähigkeit bei geringem Polymergehalt)
- Niedrige Glasübergangstemperatur
- Geringe Haftfestigkeit an Gießunterlage

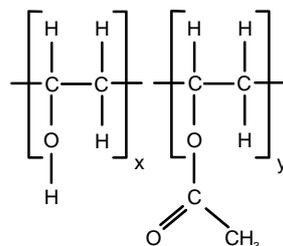
Trotz der zuvor genannten komplexen Bideranforderungen an keramische Foliengießversätze kann auf eine Vielzahl von geeigneten Bindemitteln zurückgegriffen werden.

Die am häufigsten eingesetzten Binderarten sind Polyvinylbutyral (PVB), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylacetat, Zellosederivate wie z.B. Methylzellulose oder Hydroxyethylzellulose sowie proteinhaltige Gelatinbinder [100,101]. Daneben stellen, neben Acrylbinder wie PMMA (Polymethylmethacrylat) und PEA (Polyethylacrylat) [82,102], auch synthetische Latexbinder (= kolloidale Dispersion eines Polymers in einem Lösungsmittel) bevorzugte Verfilmungssysteme [93,94,103-106] dar.

Durch die Verwendung monomerer Lösungsmittel und Dispergierhilfen, die nach dem Gießen in situ zu verzweigten Ketten polymerisieren, können Bindemittel ersetzt sowie der kritische Trocknungsschritt umgangen werden [107]. Zur Verkürzung des Aushärtvorgangs kann ein photopolymerisierbarer monomerer Acrylbinder (z.B. Polyesteracrylat) in einem lösungsmittelfreien Versatz mit einem Photoinitiator (z.B. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one) versetzt werden [108,109]. Unter ultravioletter Bestrahlung, unmittelbar nach dem Gießvorgang, vollzieht sich ein nur wenige Sekunden in Anspruch nehmender Polymerisationsvorgang der Monomere.

Der Einsatz von Böhmit (AlOOH) als anorganischer Binder im Gießschlicker vermeidet Pyrolyserückstände und verringert entsprechend den Sinterschrumpf der Folie [110]. Bei anorganischen Bindersystemen muss deren Zusammensetzung mit dem keramischen Pulver verträglich sein, da der Binder nicht pyrolysiert wird, sondern ein Bestandteil der zu brennenden Keramik bleibt.

Polyvinylalkohole (PVAL), die auch in der vorliegenden Arbeit als Bindemittel eingesetzt wurden, besitzen recht hohe Molekulargewichte zwischen 13000 und 100000 g/mol und sind sowohl in Wasser als auch in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. PVAL werden durch teilweise oder vollständige Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt und besitzen folgende Strukturformel:



Die Eigenschaften der verschiedenen Homopolymertypen werden im Wesentlichen durch das Molekulargewicht und den verbliebenen Anteil an Acetylgruppen bestimmt. Ebenso steigt die Wasserfestigkeit der getrockneten Filme mit zunehmendem Molekulargewicht und

Hydrolysegrad an. Diese Bindereigenschaften sind vor allem beim Aktiviervorgang, d.h. beim Wiederanfeuchten der Grünfolien für deren Klebefähigkeit beim Laminiervorgang, von ausschlaggebender Bedeutung. Damit hergestellte Schichten zeigen im getrockneten Zustand ein sehr gutes Adhäsions-/ Kohäsionsverhalten und nur geringe Klebrigkeit, die ein problemloses Ablösen von der Gießunterlage und ein gutes Handling erlauben. Infolge der Wasseraktivierbarkeit der teilhydrolysierten PVAL-Polymere bilden diese ebenfalls gute Voraussetzungen für die erforderliche Klebrigkeit beim Laminierprozess von Grünfolien.

Beim Trocknen der Nassfolie können während der ersten Trocknungsstufe gelöste Binderpolymere, wie es beispielsweise bei Polyvinylalkoholen beobachtet werden konnte, mit dem Lösemittel zur Probenoberfläche migrieren, so dass sich ein Konzentrationsgradient bzgl. des polymeren Binders im Grünling einstellt. Um den Konzentrationsgradienten auszugleichen, diffundieren Bindermoleküle zurück in das Probeninnere, wobei sich jedoch ein nahezu vollständiges Konzentrationsgleichgewicht nur bei sehr langen Trocknungszeiten in der ersten Trocknungsstufe einstellt. Sowohl eine Erhöhung des Bindergehalts als auch der Trocknungstemperatur bewirken eine vermehrte Binderanreicherung in der Oberflächenschicht [111]. Diese Inhomogenitäten bzgl. der Binderverteilung ziehen eine ungleichmäßige Gründichte nach sich und beeinträchtigen die Stabilität in verschiedenen Bereichen der Folie, wodurch Risse entstehen können.

Darüber hinaus konnten auch Unterschiede in den Binderkonzentrationen der dünnen Grenzschichten zwischen Probe und Atmosphäre sowie zwischen Probe und Substrat festgestellt werden [112]. An der Probenoberfläche zeigt der Binder infolge des Trocknungsvorgangs einen konkaven Oberflächenverlauf, so dass Keramiktteilchen aus dem Grünkörper herausragen. Liegt eine gute Benetzung des gelösten Bindemittels auf der Gießunterlage vor, hat die daraus resultierende Grünsicht auf ihrer Unterseite einen Binderfilm, der die Laminier- und Klebefähigkeit verbessert.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Bindersystemen, die für keramische Foliengießmassen geeignet sind, mit ihren speziellen Eigenschaften und Vorzügen ausführlich beschrieben. Es konnten jedoch keinerlei Hinweise auf geeignete Bindersysteme bzw. Rezepturen für wässrige Foliengießversätze ausfindig gemacht werden, welche auf ultrafeinen nanokristallinen Oxidpulvern (< 20 nm) basieren.

2.3.9 Prozessadditive

Die wichtigsten Schlickeradditive sind Plastifizierer bzw. Weichmacher, um dem Grünkörper eine genügende Flexibilität zur leichteren Handhabung zu verleihen. Hierbei liegt die Haupt-

aufgabe eines Weichmachers in der Absenkung der Glastemperatur T_g der Bindermoleküle auf Raumtemperatur oder darunter [99]. Bei plastifizierenden Mitteln handelt es sich meistens um niedrigmolekulare (Molekulargewicht im Bereich zwischen 300 und 400 g/mol) Verbindungen, die sich auf Grund ihrer gegenüber den Polymermolekülen geringeren Molekülgröße in das Polymernetzwerk einlagern, ohne an den Aushärtungsreaktionen, die sie jedoch zum Teil behindern können, teilzunehmen. Sie bewirken in der Polymermatrix eine Abstandsvergrößerung der Makromoleküle untereinander, was verminderte Anziehungskräfte zur Folge hat, woraus eine gesteigerte Beweglichkeit der Polymermoleküle im Netzwerk resultiert. Dadurch wird das Verformungsvermögen der Folie erhöht. Die Zugabe von Weichmachern zum Schlicker wirkt sich jedoch nachteilig auf die Folienfestigkeit aus, da die Zugfestigkeit der Polymerphase erniedrigt wird [113]. Als geeignete Weichmachersubstanzen für PVAL-Binder fungieren Glycerin, Dibutylphthalat und Triethylenglycol, für PVB-, PVC- und PMMA- bzw. PEMA-Bindersysteme kommen Polyethylenglycol (PEG), Butylbenzylphthalat oder Dibutylphthalat in Frage [18]. Acryl-Latex-Binder können mit Glycerin, PEG oder Dibutylphthalat weichgestellt werden. Für Zellulose-Binder eignet sich Diethyloxalat als Plastifizierer [15].

Mit Hilfe von bestimmten pyrolysierbaren porenbildenden Zusätzen, die dem Schlicker bei Bedarf zugegeben werden können, besteht die Möglichkeit ein offenes Porenvolumen von 20 bis 80 % in keramischen Folien einzustellen, ohne dass sich der Sinterschrumpf verändert, was insbesondere für die Membranherstellung von Interesse ist. Sehr effektive und häufig verwendete porenbildende Mittel sind Graphit, Polymerpulver, Wachse, Stärke oder auch Holzmehl [91,114].

2.3.10 Rheologie keramischer Versätze

Das Fließverhalten ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Foliengießversätzen. Zum einen muss die Viskosität niedrig genug sein, um den Schlicker beim Gießvorgang zu bewegen und so den Gießschritt durchführen zu können, zum andern jedoch groß genug, so dass der Schlicker nach dem Gießen seine eingenommene Form beibehält und es zu keiner Entmischung der Schlickerbestandteile kommt.

Die Schlickerviskosität lässt sich u.a. über den Bindemittelzusatz bzgl. Binderart (z.B. lang- oder kurzkettig) und -menge bzw. -konzentration einstellen [102]. Bzgl. der Rheologie zeichnen sich ideal vergießbare Gießversätze durch ein Newtonsches oder pseudoplastisches (strukturviskoses) Verhalten aus. Das bedeutet, dass sich unter dem Raket, infolge der auftretenden Scherkräfte, die Viskosität des Schlickers verringert, wodurch der Gießvorgang erleichtert wird. Hinter der Rakel gehen die Scherkräfte auf null zurück, weshalb die Viskosi-

tät des Versatzes unverzüglich ansteigt und somit einer Teilchensedimentation entgegenwirkt sowie die Formstabilität des Nassfilms gewährleistet. Typische Viskositätswerte für Fo-liengießversätze liegen im Bereich von etwa 0,01 - 25 Pa·s bei Scherraten von 50 s⁻¹ [35,46,102]. Für Nassschichtdicken unter 300 µm sind Viskositäten von weniger als 0,5 Pa·s für die Verlaufseigenschaften der Schlicker akzeptabel. Zum Gießen dickerer Schichten sind entsprechend höhere Viskositätswerte erforderlich, um die Formstabilität und Konturschärfe der Nassschicht zu wahren.

Des Weiteren kann die Viskosität als ein geeignetes Maß zur Charakterisierung des Dispergierzustandes von kolloidalen Pulverdispersionen herangezogen werden [102]. Beim Auftrag der Viskosität einer keramischen Suspension (Keramikpulver / Lösungsmittel / Dispergiermittel) in Abhängigkeit von der Menge an Dispergierhilfe entspricht das Minimum in der Kurve dem am besten dispergierten Teilchenzustand, der mit dem verwendeten Dispergierhilfe erreicht werden kann [115]. Eine stabile, gut dispergierte Keramiksuspension zeigt eine deutlich niedrigere Viskosität als schlecht dispergierte Suspensionen gleicher Feststoffkonzentration [116]. Die Viskosität spiegelt somit direkt den Einfluss der Dispergierhilfe wieder [117]. Neben dem Dispergiermittelzusatz wirkt sich auch der pH-Wert der Suspension bzgl. des IEP des Keramikpulvers unmittelbar auf deren Viskosität aus, da sowohl pH-Wert als auch Art und Menge der Dispergierhilfe die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht und die Höhe des abstoßenden Potentials beeinflussen [118]. Dabei bleibt die Lage des Minimums bzgl. der relativen Konzentration der Dispergierhilfe vom Feststoffanteil in der Suspension unbeeinflusst. Bei höheren Pulverkonzentrationen wird die Kurve lediglich insgesamt zu höheren Viskositäten verschoben und das Minimum ist stärker ausgeprägt [119,120].

Neben dem Dispergierzustand beeinflusst insbesondere die Feststoffkonzentration in der Dispersion deren rheologisches Verhalten. Obwohl ein hoher Feststoffgehalt im Schlicker angestrebt wird, führt dieser ab einer bestimmten Menge zu einem exponentiellen Anstieg der Viskosität, so dass dadurch Schwierigkeiten bei der Verarbeitbarkeit sowie beim Gießvorgang entstehen können [121]. Für Teilchensuspensionen mit einer Feststoffkonzentration $\Phi > 0,05$ kann die Abhängigkeit der Viskosität η_s von dem Feststoffanteil Φ durch folgende Gleichung beschrieben werden [122].

$$\frac{\eta_s}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^{-K \Phi_{\max}} \quad (\text{Gl. 5})$$

- mit η_L : Viskosität des reinen Fluids
 Φ_{\max} : maximaler Feststoffanteil
 K: Geometriefaktor (z.B. 2,5 für sphärische Partikel)

Da jedoch, wie bereits in Kapitel 2.3.7.1 beschrieben, eine Verringerung der Teilchengröße bei gleicher Feststoffkonzentration zu einer Erhöhung des effektiven Feststoffanteils führt, resultiert daraus auch eine Erhöhung der Viskosität. Dies macht es zunehmend schwieriger, Suspensionen auf Basis von Nanopulvern mit hohen Feststoffgehalten und gleichzeitig verarbeitungsfähigen Viskositäten zu realisieren.

2.3.11 Gießprozess

Beim Gießvorgang befindet sich die Gießvorrichtung auf einem Metall- oder Kunststoffband. Dabei werden entweder das Band (kontinuierliches Foliengießen) oder die Gießeinheit (diskontinuierliches Foliengießen) bewegt. Die Gießspalthöhe kann in der Regel relativ zur Gießbandoberfläche über Mikrometerschrauben eingestellt werden. Die Gießoberfläche muss glatt und eben sein, um keine Defekte auf die Grünfolie zu übertragen. Außerdem sollten die Adhäsionskräfte zwischen Grünfolie und Gießband klein sein, um nach Ende der Trocknung die Grünfolie vom Trägermaterial rückstandsfrei abtrennen zu können.

Nach dem Entgasen und Filtrieren des Gießschlickers wird dieser in den Vorratsbehälter des Gießschuhs eingefüllt und unter der Wirkung des hydrostatischen Drucks durch den Gießspalt auf die Gießunterlage aufgetragen. Sowohl die Versatzrheologie als auch die Gießspaltgeometrie, die Ziehgeschwindigkeit, d.h. die Relativbewegung der Unterlage zum Gießspalt, die Schlickermenge im Vorratsgefäß hinter dem Rakel (verantwortlich für die Höhe des hydrostatischen Drucks) sowie die Feststoffkonzentration im Versatz wirken sich auf die Dicke sowie die Qualität der Nassfolie aus [123-126]. Das Gießen größerer Nassschichtdicken als 1,5 bis 2 mm wird durch das „Auseinanderlaufen“ der Nassfolie, durch zunehmende Schwierigkeiten bei der Entgasung sowie durch Trocknungsprobleme der dicken Folie limitiert. Andererseits stößt auch die Herstellung sehr dünner Schichten durch das traditionelle Doctor-Blade-Auftragssystem an seine Grenzen, so dass Präzisionsgießanlagen mit zwei hintereinander angeordneten Abziehklingen entwickelt wurden, um auch Folien unter 100 µm Nassfilmdicke konventionell herstellen zu können [127]. Als untere Grenze gelten derzeit Nassschichtdicken von 5 µm als technisch realisierbar. In der vorliegenden Arbeit wurde im Labormaßstab das zuvor genannte Limit mit der Verifizierung von Nassfilmdicken im Bereich von lediglich 1 bis 2 µm deutlich unterschritten.

Bei kontinuierlich arbeitenden Foliengießanlagen, welche vor allem in der industriellen Produktion eingesetzt werden, bewegt sich der Folienträger unter einem stationären Doctor-Blade hindurch. Beim diskontinuierlichen Gießprozess, oft auch als Batch-Casting-Verfahren bezeichnet, wird die Gießeinheit über eine feststehende Unterlage (z.B. Floatglasplatten)

geführt. Solche Anlagen finden hauptsächlich im Labormaßstab Anwendung, um z.B. in der Entwicklungsphase die Prozessparameter festzulegen [13].

Mit dem Foliengießen eng verwandte Formgebungsverfahren, mit denen niedrig- bis mittelviskose Schlicker verarbeitet werden können, sind Tauch- sowie Walzenauftragsverfahren, wobei hierbei die Versätze ebenfalls auf Polymerfolien appliziert werden [15,128].

Als Trägermaterialien für die Grünfolien eignen sich neben beschichtetem Papier mit glatter, nicht quellender Oberfläche, rostfreien Stahlbänder und Glasplatten besonders auch flexible Kunststofffolien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Zelluloseacetat oder Zellulosenitrat. Diese Materialien müssen die hohen Anforderungen, die an die Substrate gestellt werden, erfüllen:

- Hohe Oberflächengüte bzgl. Rauigkeit und Fehlstellen
- Schlickerkompatibilität (gute Verlaufseigenschaften)
- Antihafteigenschaften

Ein gutes Antihaftverhalten des Trägermaterials verringert die mechanische Belastung der Grünfolie beim Abtrennvorgang und verringert somit die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung. Im Hinblick auf sehr dünne Grünfolien unter 100 µm Dicke fallen Oberflächenrauigkeit und Fehlstellen des Substrats zunehmend deutlicher ins Gewicht, so dass man hierbei auf die Verwendung hochwertiger Trägerfolien mit entsprechender Oberflächenqualität angewiesen ist.

2.3.12 Trocknungsprozess foliengegossener Nassschichten

Aufgrund des hohen Fluidanteils von Massen, die die Grundlage für viele bedeutende Formgebungsverfahren in der Keramik bilden, stellt die Trocknung einen wichtigen sowie auch kritischen Verfahrensschritt bei der Herstellung keramischer Bauteile dar. Der Trocknungsprozess schließt sich unmittelbar an die Formgebung an, wobei das Dispersionsmedium vollständig aus dem Versatz entfernt wird, so dass danach, im Falle des Foliengießens, eine flexible, weiterverarbeitbare keramische Folie mit einer gewissen Grünfestigkeit vorliegt.

Der Trocknungsprozess gliedert sich in drei Stufen, mit einer konstanten und einer allmählich abnehmenden Trocknungsrate. Dabei erfährt das Lösungsmittel in jeder Stufe drei aufeinander folgende Transportschritte.

1. Vertikaler Fluss der flüssigen Phase durch den Schlicker zur Probenoberfläche
2. Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche

3. Entfernung des Lösungsmitteldampfes durch einen Luftstrom

In Abbildung 7 sind der Gewichtsverlust, die Masse des zu trocknenden Körpers sowie dessen Schwindung in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer aufgeführt.

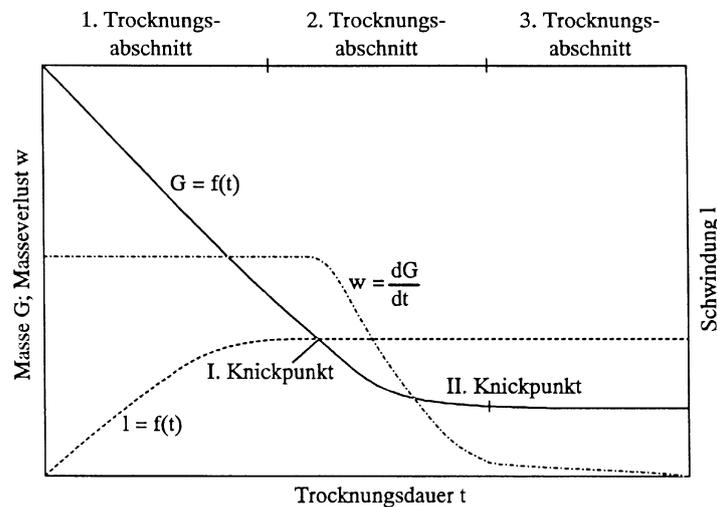


Abbildung 7: Schematische Abhängigkeit der Masse G , des Gewichtsverlustes w und der Schwindung l eines trocknenden keramischen Körpers von der Trocknungsdauer t [24].

Die erste Trocknungsstufe ist durch eine lineare Gewichtsabnahme sowie Schwindung des trocknenden Grünlings gekennzeichnet, wobei die Verdunstung ausschließlich an der Probenoberfläche erfolgt. Vor allem Kapillarkräfte und in geringerem Maße auch Diffusionsprozesse sorgen in dieser Phase für den Flüssigkeitstransport aus den Kapillaren an die Oberfläche. In diesem Trocknungsabschnitt ist die Schwindung der Probe, woraus eine stetige Verengung der Porendurchmesser resultiert, gleich der verdunsteten Flüssigkeitsmenge. Die durch den Trocknungsprozess hervorgerufene Volumenschwindung des Grünkörpers tritt nur im ersten Trocknungsabschnitt auf [129].

Im zweiten Trocknungsabschnitt ist der Schlicker bereits gelartig, und der Schwindungsvorgang ist praktisch beendet. Aufgrund fortschreitender Trocknung verlagert sich der Ort der Verdunstung von der Folienoberfläche ins Probeninnere, wobei Kapillarkräfte weiterhin den Flüssigkeitstransport bis zum Trocknungsspiegel bewirken. Über Diffusionsprozesse wird anschließend das verdunstete Lösungsmittel durch das Kapillarsystem der bereits getrockneten Oberflächenschicht in die Trocknungsatmosphäre befördert. Diese zwei Transportmechanismen sind die zeitintensivsten Vorgänge in diesem Trocknungsabschnitt und bestimmen deshalb die Verdunstungsrate, die mit zunehmender Trocknungsdauer stetig abnimmt. [130,131]

In der dritten Trocknungsphase verschwindet der Trocknungsspiegel, und lediglich die in der Probe verbleibenden Flüssigkeitsreste insbesondere in kleinen Poren verdunsten noch. Die Trocknungsrate wird hierbei hauptsächlich durch langsame Diffusionsprozesse bestimmt.

Inhomogene Trocknungsverhältnisse infolge ungleichmäßiger bzw. zu schneller Verdunstung führen häufig zu Rissentstehung in der Folie. Der kritische Moment der Trocknung ist dann erreicht, wenn der Grünling so weit geschrumpft ist, dass die einzelnen Partikel anfangen sich zu berühren. Die Schwindung hört dann auf, die Trocknung geht jedoch weiter. Bestehen zu diesem Zeitpunkt innerhalb des Körpers größere Inhomogenitäten im Flüssigkeitsgehalt, so schrumpft der Körper an einigen Stellen weiter, während er in anderen Bereichen bereits seine Endabmessung erreicht hat. Hierdurch treten lokal enorme mechanische Spannungen auf, die, falls sie durch die gerade verfestigte Struktur nicht aufgenommen werden können, durch plastische Verformung oder gar Rissbildung abgebaut werden.

Haftet die zu trocknende Schicht an der Gießunterlage, wird eine horizontale Schwindung verhindert, deren eigentliche Ursache auf den in der Pulvermatrix herrschenden Kapillardruck zurückzuführen ist. Die Höhe des Kapillardrucks, welcher Zugspannungen (Trocknungsspannungen) in der entsprechenden Schicht impliziert, ist von der Oberflächenspannung γ_{LV} des Dispersionsmediums sowie vom Oberflächen-/ Volumenverhältnis des Porenraums bzw. vom Porenradius abhängig. Durch Teilchenorientierungen senkrecht zur Schicht kann jedoch nur ein geringer Teil der Zugspannungen abgebaut werden. Darüber hinaus können in der Gießschicht vorhandene polymere Binderphasen aufgrund von Relaxationsprozessen zu einem erheblichen Spannungsabbau beitragen [132]. Für den Fall, dass die Zugspannungen die Festigkeitswerte der Folie übersteigen, entstehen Risse in der Schicht.

Solange das Material die Spannungen durch plastische Verformungen noch ausgleichen kann, vollzieht sich der Schwindungsvorgang ohne Rissbildung [133]. Es existiert eine kritische Schichtdicke h_c , oberhalb derer beim Trocknen Risse in der Schicht auftreten. Wie aus Gleichung 6 hervorgeht, wird die kritische Schichtdicke durch die Trocknungsspannung σ und den Bruchwiderstandes K_c der Grünschicht bestimmt [134], wobei die Trocknungsspannung wiederum von einer Vielzahl von Parametern wie Partikeldurchmesser d , Verdampfungsrate R_v sowie der Permeabilität α abhängt [121].

$$h_c = \left(\frac{K_c}{1,4 \sigma} \right)^2 \quad \text{und} \quad \sigma \propto (d \alpha)^{-1} R_v \quad (\text{Gl. 6})$$

Die kritische Schichtdicke h_c hängt somit quadratisch mit der Partikelgröße zusammen, was auf einer Zunahme der Trocknungsspannungen infolge eines steigenden Kapillardrucks basiert [135].

$$h_c \propto d^2 \quad (\text{Gl. 7})$$

Der Trocknungsprozess keramischer Pulverhaufwerke stellt einen überaus kritischen Verfahrensschritt dar. Infolge der komplexen Geschehnisse beim Trocknungsvorgang lassen sich keine allgemeingültigen Trocknungsparameter angeben, sondern sie müssen systemspezifisch, empirisch ermittelt werden.

Um Trocknungsdefekte bzw. Rissbildung in der nassen Folie während des Trocknungsvorgangs zu vermeiden, ist es von Vorteil den Unterschied an Lösungsmittelgehalt zwischen dem gegossenen Schlicker und Luft möglichst gering zu halten. Dadurch kann sich das Lösungsmittel im Schlicker besser verteilen und es entsteht nur ein minimaler vertikaler Konzentrationsgradient des Lösungsmittels. Als ein geeignetes, konventionelles Trocknungsverfahren erwies sich das Gegenstromprinzip entgegen der Ziehrichtung der Folie [46,71], wodurch die Verdampfungsgeschwindigkeit an der Folienoberfläche reduziert wird und somit einem vorzeitigem Antrocknen der Oberfläche vorgebeugt. Die optimalen, äußeren Trocknungsbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, Strömungsgeschwindigkeit) müssen in jedem Einzelfall auf das Versatzsystem (Lösemittelgehalt, Siedepunkt und Oberflächenspannung des Löse- bzw. Dispersionsmediums, Porosität) abgestimmt werden, um eine schonende Trocknung ohne Oberflächendefekte und Rissbildungen zu erreichen [136]. Industrielle Trocknungsanlagen verfügen häufig neben elektrischen Zusatzheizungen (ober- und unterhalb der Folienbahn) bzw. Infrarot- oder Mikrowellenstrahler auch über die Möglichkeit vom Trocknungszustand abhängige Temperaturprofile zu fahren [46,71,131].

Insbesondere bei dickeren Folien ist während des Trocknungsvorgangs häufig eine Hautbildung zu beobachten. Hierbei läuft der Verdunstungsvorgang des Lösemittels so schnell ab, dass die Binderkonzentration an der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen zu hoch wird. Die Binderhaut an der Oberfläche behindert die Verdunstung der darunter befindlichen Fluide und hat einen negativen Einfluss auf die Qualität des Endproduktes.

Bei Filmen aus nanoskaligen Keramikeilchen verschärft sich die Durchführung einer rissfreien Trocknung drastisch. Hierbei können aufgrund der auftretenden kleinen Porenradien extrem hohe Trocknungsspannungen (mehr als 200 MPa) auftreten [15], weshalb nur entsprechend geringe Schichtdicken realisierbar sind [121,134]. Da Wasser, im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln, eine wesentlich größere Oberflächenspannung aufweist, trägt dies ebenfalls zu einer Erhöhung der Trocknungsspannungen in der Schicht bei [121]. Dieser

Problematik kann beispielsweise durch einen angepassten Trocknungsverlauf bzw. durch eine Reduzierung der Nassschichtdicke Rechnung getragen werden.

2.3.13 Ausbrennen der organischen Folienadditive

Um die für die Herstellung keramischer Folien notwendigen Eigenschaften (Festigkeit, Formstabilität, Flexibilität, Laminierfähigkeit) einzustellen, kann auf organische Prozesshilfsmittel wie z.B. Binder bzw. Weichmacher in aller Regel nicht verzichtet werden. Die organischen Folienbestandteile müssen vor dem Verdichtungsschritt durch ein angepasstes Entbinderungsprofil vollständig entfernt werden, da diese den Sinterprozess und demzufolge die mechanischen und physikalischen sowie ggf. auch die chemischen Eigenschaften des gebrannten Endproduktes negativ beeinflussen können [137,138]. Die Auswahl der organischen Bestandteile muss deshalb so erfolgen, dass sie nach der Formgebung leicht über eine flüssige bzw. Gasphase ausgetrieben werden können. Um einer Zerstörung der keramischen Folie vorzubeugen, sollte sich der Entbinderungsprozess nach Möglichkeit sehr gleichmäßig über einen breiten Temperaturbereich erstrecken. Das Pyrolyseverhalten sollte durch eine geeignete Prozessführung so gestaltet sein, dass die Organikextraktion bereits abgeschlossen ist, sobald die Verdichtung der Keramikpulver einzusetzen beginnt, da ansonsten Gefügefehler entstehen.

Dem Pyrolyseschritt kommt insbesondere bei nanoskaligen Pulvern aufgrund der hohen Sinteraktivität [139] und der geringen Porengröße im Gefüge, die im Bereich der Diffusionsquerschnitte der beim Ausbrand entstehenden Gase liegt, eine enorme Bedeutung zu. Ein unvollständiger Binderausbrand verlangsamt die Verdichtungsgeschwindigkeit und begrenzt die erreichbare Enddichte der Keramik. Unter gewissen Umständen können dadurch auch Risse hervorgerufen werden [140]. Die thermische Entbinderung des Grünkörpers erstreckt sich meist in einem Temperaturintervall zwischen 200 und 600 °C und benötigt je nach Foliendicke häufig mehrere Stunden.

Detaillierte Untersuchungen über das Pyrolyseverhalten von Polymeren finden sich in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [141-149].

Foliengegossene Produkte, die eine große Oberfläche im Vergleich zum eingenommenen Volumen aufweisen, lassen sich unter Beachtung von angemessenen Aufheizraten und Haltezeiten in der Regel ohne größere Probleme entbindern. Foliengießversätze auf Basis von Nanopulvern enthalten einen erheblichen Anteil an organischen Zusätzen, weshalb in solchen Fällen Pyrolyseschritte mit ausreichend langen Haltezeiten (> 1 h) in Verbindung mit geringen Aufheizgeschwindigkeiten (< 1 K/min) angebracht sind.

2.4 Mehrlagige keramische Folienverbunde

Der mit Abstand größte Anwendungsbereich keramischer, foliengegossener Produkte liegt im Aufbau von keramischen Schichtsystemen. Diese finden vor allem Verwendung als Mehrlagenbauteile für die Elektronik- und Chipindustrie oder kommen in Form innovativer Spezialprodukte zum Einsatz. Die am weitesten verbreitete Technik zur Herstellung von keramischen Mehrschichtstrukturen beruht auf dem Thermokompressionsverfahren. Darüber hinaus sind in der Literatur jedoch noch weitere Verbindungstechniken wie Klebe-, Schweiß- oder Übergießverfahren beschrieben.

2.4.1 Herstellungstechniken für freitragende keramischer Multilayer-Strukturen

Bei der Herstellung von Verbunden aus Grünschichten, die zur Verdichtung in einem gemeinsamen Schritt gesintert werden (engl. co-firing), treten Verbundspannungen auf, wenn die einzelnen Schichten ein unterschiedliches Sinterverhalten aufweisen. Dies kann zu Rissen oder sogar zur völligen Zerstörung des Bauteils führen, wenn die Festigkeitsgrenzen der Schichten überschritten werden. Ein Extremfall von differierendem Verdichtungsverhalten der Verbundschichten stellt das Verdichten keramischer Folien auf formstabilen Substraten dar, die keinen Sinterschwindungen mehr unterliegen.

Zur Herstellung keramischer Vielschichtstrukturen werden hauptsächlich Thermokompressions- [66,70,71,95,150,151], Klebe- [69,110,152-155] sowie Übergießverfahren angewendet. Durch das Übergießverfahren kann der nicht unproblematische Laminierschritt zur Verbindung unterschiedlicher Folien ersetzt werden. Dabei können die verschiedenen Keramikschlicker gleichzeitig [68], zeitlich versetzt mit einer kurzen Verzögerung von einigen Minuten oder nach einer längeren Trocknungszeit von bis zu mehreren Stunden vergossen werden [67].

Für den Aufbau von Multilayern aus dünnen ($< 50 \mu\text{m}$), nanoskaligen, keramischen Grünfolien scheidet sowohl Thermokompressions- als auch Klebeverfahren aus. Solch dünne Grünfolien können ohne Substrat kaum einer weiteren Bearbeitung unterzogen werden, weshalb sie auch nicht zum Thermopressen aufeinander gestapelt werden können. Klebetechniken, die auf einer Aktivierung der Grünfolien durch direkten Lösemittelkontakt beruhen, könnten diese aufgrund der geringen Foliendicke stark an- bzw. auch auflösen und damit beim Aufeinanderkleben die Struktur der ultradünnen Grünfolie zerstören. Hierbei sollte jedoch die Möglichkeit bestehen, die dünnen Grünfolien auf eine „schonendere“ Art und Weise zu reakt-

tivieren und somit klebefähig zu machen. Ein solches Verfahren gehört jedoch nicht zum momentanen Stand der Technik. Beim Aufeinander gießen von nanoskaligen Schlickern auf bereits getrocknete Grünsichten werden diese zwar ebenfalls angelöst, die Struktur bleibt jedoch erhalten, da hierbei keine nennenswerten äußere Belastungen eingebracht werden.

2.4.2 Transfertechniken grüner, keramischer Folien auf formstabile, gesinterte Substrate

Die Applikation keramischer Grünfolien auf gebrannte Keramikoberflächen findet Analogien bei klassischen Dekor- und Bildtransfertechniken. Hierbei wird zwischen direkten Auftragsverfahren der Beschichtung wie Siebdruck, Tampondruck, Sprühen oder Tauchen und indirekten Applikationstechniken unterschieden, wobei grüne Schiebe- bzw. Abziehbilder nach ihrem Entfernen von einem Zwischenträger auf das gesinterte keramische Substrat aufgebracht und danach eingebrannt werden. Aufgrund der flächenartigen, selbsttragenden Struktur und der Zusammensetzung des Dekors zeigen sich direkte Parallelen zu keramischen Folien auf.

Um eine optimale Haftung von Klebeschichten auf Oberflächen zu gewährleisten, muss die Klebeschicht die Summe der Rauheiten der Fügepartner übersteigen [64]. Demzufolge legt bei allen Laminierverfahren die Oberflächenrauigkeit der Fügepartner die minimale Dicke der Klebeschicht fest. Übertragen auf die Herstellung einer keramischen Bilayer-Struktur bedeutet dies, dass die Dicke des Laminats die Oberflächenrauigkeit des gesinterten keramischen Substrats übersteigen muss, um eine gute Klebeverbindung zu erzielen und Defekte in der Grünsicht infolge von Rauheitsspitzen der Substratoberfläche zu vermeiden. Durch Aktivierung der Folie mit einem geeigneten Lösemittel als Laminierflüssigkeit wird durch die vorhandene organische Binderphase eine Klebeschicht erzeugt, welche es der Folie ermöglicht, unter Stützung ihres polymeren Trägers manuell auf das Substrat appliziert zu werden. Im Gegensatz zu Verfahren der keramischen Dekorierung ist keine weitere Funktionsschicht erforderlich. An den Übertragungsvorgang schließt sich ein Trocknungsprozess mit einer Dauer von 5 bis 12 h bei 40 °C bis 130 °C im Wärmeschrank an, um danach die polymere Trägerfolie, ohne dabei die Grünsicht zu beschädigen, entfernen zu können. Das beschichtete keramische Substrat kann nun der vorgesehenen thermischen Behandlung zugeführt werden. Um einen erfolgreichen Transfer der keramischen Folie auf das Substrat zu erreichen, muss die Struktur der Grünfolie beim Lösemittelangriff erhalten bleiben. Sowohl die Kohäsionsfestigkeit der Folie auf dem polymeren Träger als auch die Adhäsion auf dem keramischen Substrat müssen durch deren Klebrigkeit gewährleistet sein. Der Laminierprozess unterliegt somit dem Einfluss der stofflichen Bestandteile und der thermischen Vorge-

schichte der Grünfolie, der Art der polymeren Trägerfolie, der Dauer der Lösemittelaktivierung sowie der Zusammensetzung der Laminierflüssigkeit.

Eine Reaktivierung von keramischen Grünfolien gelingt jedoch nur, wenn die Folien über physikalisch abbindende Bindersysteme verfügen. Solche Bindersysteme bestehen aus Polymerverbindungen, die über Lösungsmittelsysteme oder erhöhte Temperaturen in einen benetzungsfähigen Zustand gebracht werden können bzw. durch Druckanwendung Adhäsionskräfte mit der Fügeoberfläche ausbilden. Die Abbindung des Klebers erfolgt ohne jegliche chemische Verkettungsreaktionen der Makromoleküle untereinander. Physikalisch abbindende Systeme bestehen grundsätzlich nur aus einer Komponente, nämlich dem bereits im endgültigen Zustand befindlichen Polymer, dem u.U. noch Stabilisatoren oder Weichmacher zugemischt sein können.

Die Funktion des Klebers in einer keramischen Grünfolie übernimmt der darin enthaltene Binder. Dieser ist sowohl für die innere Festigkeit der Grünfolie als auch für deren Haftungsvermögen bei der Applikation auf einen keramischen Trägerkörper verantwortlich. In dieser Arbeit kamen ausschließlich physikalisch abbindende thermoplastische Bindersysteme auf Wasserbasis zum Einsatz. Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, deren Zusammenhalt durch Nebervalenzbindungen hervorgerufen wird. Diese relativ schwachen Nebervalenzbindungen erlauben ein Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel. Im Falle von PVAL-Bindertypen mit Glycerin als Weichmacher bewirkt ein Lösemittelangriff beim Laminierprozess eine ausreichend starke Anlösung der Polymerketten. Dies hat eine höhere Beweglichkeit der Ketten und somit eine bessere Klebrigkeit und Haftung auf dem Substrat zur Folge [54]. Neben Haftung und Integrität der Folie beim Laminierprozess müssen Art und Menge von Bindern sowie Weichmachern, unter Beachtung des gesamten Organikanteils und der Verarbeitbarkeit des Schlickers, berücksichtigt werden.

Für die Applikation von keramischen Folien auf gesinterte keramische Substrate gibt es bisher kaum konventionell angewandte Verfahren. Walter [54] hat ein Transferverfahren für Grünfolien mit Dicken größer als 10 µm entwickelt. Da die Aktivierung der Grünfolien durch direkten Kontakt mit einem Lösemittelgemisch geschieht, ist dieses Verfahren jedoch nicht ohne weiteres für keramische Folien unter 10 µm Dicke übertragbar, da hierbei die Gefahr des völligen Auflösens der Grünfolie sowie der Zerstörung des Grüngefüges, insbesondere während des Laminierschrittes, besteht. Bei einem Folientransfer auf dichtgesinterte Keramiken kommt es weiterhin zu Trocknungsproblemen, da das Lösemittel infolge der vorhandenen, die Oberfläche bedeckenden, PET-Trägerfolie nur über die Randbereiche verdampfen kann.

Um eine defektfreie Transferierung derartig ultradünner Grünfolien ($< 10 \mu\text{m}$) auf dichte Keramiksubstrate zu ermöglichen, war die Entwicklung eines geeigneten Applikationsverfahrens erforderlich.

2.4.3 Einfluss verschiedener Schichtparameter auf keramische Multilayer-Systeme

Durch das Zusammenfügen zweier oder mehrerer verschiedenartiger, keramischer Folien zu einem Bi- bzw. Multilayer-Verbund treten beim weiteren keramischen Processing gegenseitige Wechselwirkungen der einzelnen Schichten auf. Die Folien im gemeinsamen Schichtverbund zeigen dabei im Vergleich zu entsprechenden freitragenden Filmen ein deutlich abweichendes Sinter- bzw. Verdichtungsverhalten.

In der Aufheiz- und Sinterphase führen in erster Linie unterschiedliche Entbinderungs- und Sinterschwindungen bzw. Verdichtungsverhalten zu Spannungen bzw. Verformungen in den einzelnen Lagen. Die Spannungen in den verschiedenen Schichten können zu Delaminationserscheinungen, zur Rissbildung, bis hin zur völligen Zerstörung der Multilayer-Struktur führen. Zu weiteren Spannungsinduktionen kommt es beim Abkühlvorgang, falls die jeweiligen Schichten stark unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten sowie Elastizitätsmoduli aufweisen. Dadurch können bestehende Spannungen abgebaut oder aber auch verstärkt werden [156-158].

Chartier [158] und Boch [70,92] haben in ihren Arbeiten gezeigt, dass Mehrlagenkomposite aus mikroskaligen bzw. submikroskaligen Al_2O_3 sowie Al_2O_3 mit 5 bzw. 10 % ZrO_2 fast doppelt so hohe mechanische Festigkeiten und Zähigkeiten aufweisen wie die vergleichbaren Bulkmaterialien. Diese Festigkeitssteigerung beruht auf thermisch induzierten Restspannungen infolge sowohl mikroskopischer (spannungsinduzierte Phasenänderungen beim ZrO_2) als auch makroskopischer Spannungen (unterschiedliche α_{therm} der Schichten). Darüber hinaus kann auch die mechanische Stabilität von Multilayer-Elementen aus unterschiedlichen keramischen Schichtmaterialien mit Hilfe einer geschickten Anordnung der Schichten drastisch erhöht werden. Werden beim Abkühlvorgang nach dem Brennen, aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der diversen Schichtmaterialien, in den äußeren Schichten Druck- und in den inneren Zugspannungen induziert, so können die Druckspannungen in der außen liegenden Schicht die Ausbreitung von Rissen behindern und dadurch einem frühzeitigen Versagen des Bauteils entgegenwirken [92,158].

Mehrere Autoren weisen auf verschiedene Faktoren wie Schichtdicke, Art des keramischen Schichtwerkstoffes, Schichtanordnungen, thermische Ausdehnungskoeffizienten oder me-

chanische Kennwerte der keramischen Schichtmaterialien hin, die direkte Einflussgrößen bzgl. der Herstellung sowie der mechanischen Eigenschaften der gesamten keramischen Multilayer-Struktur darstellen. Die Grundlage für jene Untersuchungen bildeten keramische Vielschichtsysteme auf Basis mikroskaliger oder submikroskaliger Pulverrohstoffe, wobei deren thermische Verfestigung auf einem gemeinsamen Sinterprozess der grünen Multilayer-Struktur beruht.

Kanters [159] beschreibt in seiner Arbeit u.a. das Verdichtungsverhalten sowie die auftretenden Verbundspannungen kosinternder Schichtverbunde, bestehend aus einer nanokristallinen ZrO_2 -Schicht und einem sinteraktiven Substrat. Dabei überstieg die Enddichte der kogsinterten Folie die der freitragenden, was auf eine Komprimierung der Schicht durch das ebenfalls während des Kosinterprozesses schwindende Substrat zurückgeführt wurde.

In der Literatur sind jedoch kaum Arbeiten zu finden, die sich mit keramischen, foliengegossenen Lagen auf Basis nanoskaliger Ausgangsstoffe beschäftigen und eine derartige Feinskaligkeit (Teilchengröße < 20 nm) aufweisen wie diese, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kamen. Demzufolge ist auch nur wenig über deren Schwindungs- bzw. Sinterverhalten, Gefügeentwicklung und die realisierbaren Schichtstärken bekannt. Ebenso finden sich auch kaum Daten, wie sich formstabile keramische Substrate auf die Gefügeentwicklung sowie das Verdichtungs- und Sinterverhalten von foliengegossenen nanoskaligen Schichten beim Sinterprozess auswirken. Solche Untersuchungen sind neben ihrer Bedeutung für die Grundlagenforschung auch für die Applikation sowie die thermische Verdichtung funktioneller Schichten (z.B. Sensor-, Membranschichten) auf keramischen Trägern von außerordentlichem Interesse.

2.4.4 Freies Sintern von keramischen Schichtsystemen

Risse bzw. rissähnliche Schichtdefekte treten in keramischen Mehrlagensystemen in erster Linie als Folge von Mismatch-Spannungen auf. Diese Spannungen können aus zwei unterschiedlichen Quellen herrühren [160-162]:

- unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten (während der Abkühlphase)
- verschiedene Verdichtungskinetiken (Verdichtungsraten, Sintertemperaturen) der einzelnen Schichten (beim Sinterprozess).

Von besonderem Interesse sind hierbei die unterschiedlichen Verdichtungskinetiken der einzelnen Lagen in keramischen Schichtverbunden, die beim Kosintern Beschädigungen in Form von Rissen, Delaminationen oder auch Wölbungen im System hervorrufen können.

Das Verdichtungsverhalten der einzelnen Schichten wird dabei durch deren spezifische Werkstoffeigenschaften (Diffusionskoeffizienten, Oberflächenenergie, Verdichtungsraten), Mikrostruktur der Schichten (Packungsdichte, Korngröße) sowie durch die gegenseitigen Wechselwirkungen der einzelnen Lagen untereinander (thermische und mechanische Verbundspannungen) stark beeinflusst. Zur quantitativen Beschreibung des Verhaltens von keramischen Verbundstrukturen unter mechanischer und thermischer Belastung wurden zahlreiche Berechnungsmodelle entwickelt, denen häufig ein viskoelastisches bzw. viskoses Materialverhalten zugrunde liegt [163,164].

Unterliegt eine Schicht mit homogenem Gefüge beim Sinterprozess keinerlei äußeren Spannungseinflüssen, z.B. durch ein vorhandenes Substrat, dann ist eine freie, ungehinderte Schwindung der Schicht in allen Dimensionen gewährleistet. Aus thermodynamischer Sicht hängt die Änderung der freien Gibbs-Energie dG mit den Oberflächen- und Grenzflächenenergien der Poren bzw. Teilchen γ_s und der Korngrenzen γ_b sowie einem etwaigen äußeren Druck p folgendermaßen zusammen [165].

$$dG = \gamma_b dA_b + \gamma_s dA_s - p dV \quad (\text{Gl. 8})$$

Hierin bedeuten dV die Volumenänderung des Körpers, dA_b und dA_s die Änderung der Korngrenzenfläche bzw. der Oberfläche. Die treibende Kraft für die Sinterung ist die Reduktion der gesamten im Pulverhaufwerk gespeicherten Energie. Die chemische Potentialdifferenz (Sinterpotential) $\Delta\mu$ ist die Änderung von dG pro Anzahl Atome ζ , welche am Prozess beteiligt sind [166]. Sintern findet nur dann statt, wenn gilt:

$$\Delta\mu = \frac{dG}{d\zeta} < 0 \quad (\text{Gl. 9})$$

Das Bestreben zur Reduzierung der Oberflächenenergie übt einen Druck auf das Teilchengerüst aus. Die Verdichtung des Pulvers wird einer hydrostatischen Druckspannung Δp oder auch einer Sinterspannung σ_s als treibende Kraft zugeschrieben. Raj geht in [167] von einem thermodynamische Ansatz für die Sintertriebkraft Δp aus:

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma_s}{r} + 2 \frac{\gamma_b}{d} \quad (\text{Gl. 10})$$

Hierbei bedeuten r die Porengröße und d die Korngröße. Der erste Term stellt die Sintertriebkraft dar und der zweite die Triebkraft für Kornwachstum. Bei kleinen, offenen Poren überwiegt demnach die Tendenz zum Sintern; wenn sich Korngrenzen bereits ausgebildet haben und die Korngröße noch gering ist, tritt Kornwachstum in den Vordergrund.

Weitere Modelle von Ashby [168], McMeeking [169] und Olevsky [170] beschreiben den Zusammenhang zwischen der Sinterspannung und der relativen Dichte einer Schicht ρ bzw. der Porosität θ sowie des mittleren Teilchenradius r . ρ_0 bezeichnet die Dichte einer Zufallspackung und wird von Ashby mit dem Wert 0,64 angegeben.

$$\sigma_s = \frac{3\gamma_s}{r} \rho^2 \frac{2\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \quad (\text{Ashby}) \quad (\text{Gl. 11})$$

$$\sigma_s = \frac{12\gamma_s}{r} \rho^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{McMeeking}) \quad (\text{Gl. 12})$$

$$\sigma_s = \frac{3\gamma_s}{r} (1 - \theta)^2 \quad (\text{Olevsky}) \quad (\text{Gl. 13})$$

Eine freisinternde keramische Schicht kann nach Svoboda und Riedel [165,171] als ein lineares, viskoses und kompressibles System betrachtet werden. Das Verdichtungsverhalten lässt sich über die Verdichtungsrate $(\dot{\rho}/\rho)_{\text{frei}}$ als das Verhältnis von Sinterspannung σ_s zur Kompressionsviskosität K_p beschreiben.

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{\sigma_s}{K_p} \quad (\text{Gl. 14})$$

Für Verdichtung und Kornwachstum sind unterschiedliche Diffusionsmechanismen verantwortlich. Der Transport von Materie von den Korngrenzen entlang derer sowie durch das Volumen der Körner zu den Kornoberflächen führt zur Verdichtung des Gefüges. Die Korngrenzendiffusion und die Volumendiffusion laufen parallel und unabhängig voneinander ab, wobei die Verdichtungskinetik durch den jeweils schneller ablaufenden Diffusionsmechanismus bestimmt wird. Die Volumendiffusion benötigt eine etwa doppelt so hohe Aktivierungsenergie wie die Korngrenzendiffusion, was auch für nanoskalige Teilchen gilt [172]. Die Diffusion von Materie aus kleineren Körnern hin zu größeren (Volumendiffusion senkrecht zur Korngrenze, Oberflächen- und Gasphasendiffusion) bedingt Kornwachstum [173]. Beim

freien Sintern ist der die Verdichtungskinetik bestimmende Prozess der Atom- bzw. Leerstellenfluss entlang der Korngrenzen sowie durch das Gitter zu den Poren bzw. zur Oberfläche, was eine Annäherung der Körner und somit deren Verdichtung zur Folge hat.

Neben der Verlangsamung der Kornwachstumskinetik durch Teilchenausscheidungen bewirken auch im Gefüge viele kleine Poren mit einer engen Größenverteilung eine Verminderung des Kornwachstums, da sie die Korngrenzenbeweglichkeit reduzieren und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Verdichtungsrate beitragen.

Falls die Korngrenzendiffusion schnell ablaufen kann, können die Poren eliminiert werden, bevor ein starkes Kornwachstum einsetzt, so dass daraus eine feinkörnige, dichte Keramik resultiert. Wenn sich jedoch die Korngrenzenmobilität im Sinterendstadium so stark beschleunigt, dass die Poren dieser nicht mehr folgen können, werden diese von der Korngrenze separiert und im Korn eingeschlossen. Solche Poren können somit lediglich über Volumendifusionsprozesse abgebaut werden, welche deutlich langsamer als Korngrenzendifusionsprozesse ablaufen. Da in diesem Fall die Korngrenzenbeweglichkeit nicht mehr durch Poren begrenzt wird, erhöht sich deren Mobilität, woraus eine grobkörnige, poröse Keramik resultiert.

2.4.5 Gehemmtes Sintern von keramischen Schichtsystemen

Bleibt die keramische Schicht während des Brennprozesses fest mit einem dimensionsstabilen Substrat verbunden, so kann deren Schwindung hauptsächlich nur in senkrechter Richtung zur Substratebene erfolgen. Der Sintervorgang der keramischen Schicht kann unter diesen einschränkenden Bedingungen durch eine gleichzeitig stattfindende Scherung und Verdichtung beschrieben werden. Raj und Hsueh [174,175] gingen von einem linear viskoelastischen Modell bei der Beschreibung der Verbundspannungen in substratgebundenen Schichten aus. Damit wurden hohe hydrostatische Spannungswerte, die mindestens 60 bis 90 % der Sinterspannungen betragen, vorausgesagt. Infolgedessen wurde die Reduzierung der Verdichtungsrate einer spannungsinduzierten Verringerung des Sinterpotentials zugeschrieben. Durch die Anwesenheit des Substrats werden Zugspannungen in der keramischen Schicht induziert, welche die Sinterspannungen, die für eine laterale Schwindung verantwortlich sind, reduzieren oder sogar nahezu kompensieren. Diese Theorie führte jedoch zu einem negativen Poisson-Verhältnis, was thermodynamisch erlaubt ist [176], jedoch in Sinterexperimenten noch nie beobachtet wurde. Daraus lässt sich folgern, dass entweder die inneren Spannungen klein sind, oder die Annahmen der Linearität und der Isotropie bei diesen Arbeiten nicht korrekt waren. Jedoch muss hier ausdrücklich erwähnt werden, dass vis-

koelastische oder gar viskose Sintermodelle nur schwierig und fehlerbehaftet auf Festphasensinterprozesse anwendbar sind.

Nach dem viskosen Modellansatz für lineare, isotrope Materialien von Scherer [177] verringern die Verbundspannungen die Verdichtungsrate $(\dot{\rho}/\rho)_{\text{substr}}$ der gestützten keramischen Schicht gegenüber der Verdichtungsrate $(\dot{\rho}/\rho)_{\text{frei}}$ der freisinternden Folie um einen Faktor, der nur vom viskosen Poisson-Verhältnis ν_p abhängt [178,179]:

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_{\text{substr}} / \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_{\text{frei}} = \frac{1 + \nu_p}{3(1 - \nu_p)} = \frac{3K_p}{3K_p + 4G_p} \quad (\text{Gl. 15})$$

$$\text{mit} \quad \nu = 0,5 \left(\frac{\rho}{3 - 2\rho} \right)^{1/2}$$

Dabei ist ν von der relativen Dichte ρ sowie von der Gefügegeometrie abhängig. Für den Fall, dass die relative Dichte eins wird (falls $\nu = 0,5$), erreichen beide Verdichtungsraten den gleichen Wert. Folgende Gleichungen geben den Zusammenhang zwischen dem Poisson-Verhältnis ν_p bzw. der uniaxialen Viskosität E_p und der Kompressionsviskosität K_p sowie der Scherviskosität G_p an [180,181].

$$E_p = \frac{9 K_p G_p}{3 K_p + G_p} \quad (\text{Gl. 16})$$

$$\nu_p = \frac{3 K_p - 2 G_p}{2 (3 K_p + G_p)} \quad (\text{Gl. 17})$$

Infolge des Sinterverzuges bzw. der eingeschränkten Sinterschwindungen kann nach Bordia [182] folgender Ausdruck für den resultierenden Sinterdruck p angegeben werden.

$$p = \Delta p - \frac{2}{3} \sigma \quad (\text{Gl. 18})$$

σ beschreibt eine Zugspannung in der Schicht, die parallel zum Substrat wirkt, hervorgerufen durch den Sintermismatch zwischen sinteraktiver Schicht und formstabilem Substrat. Diese Zugspannung wirkt der Verdichtung bzw. der Schwindung des Schichtmaterials in der Verbundebene entgegen. Δp ist die Sintertriebkraft der sinteraktiven Schicht. Die Zugspannung

σ kann als Funktion der Scherviskosität und der relativen Dichte folgendermaßen ausgedrückt werden [181]:

$$\sigma = 2G_p \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho} \right)_{\text{substr}} \quad (\text{Gl. 19})$$

Dabei erhöht sich die freie Schwindungsrate senkrecht zum Substrat $[\dot{\epsilon}_z]_{\text{substr}}$, was sich durch folgende Gleichung anschaulich darstellen lässt ($v_p \approx 0,3 - 0,5$) [181].

$$[\dot{\epsilon}_z]_{\text{substr}} = \frac{(1 + v_p) \dot{\epsilon}_{\text{frei}}}{1 - v_p} \quad (\text{Gl. 20})$$

Die Zugspannung ist zeitabhängig und eine Funktion des dimensionslosen Parameters β , der das Verhältnis von der Scherrate zur Verdichtungsrate angibt [174]. Um den Substrateinfluss auf das Verdichtungsverhalten der Schicht möglichst gering zu halten, muss $\beta \gg 1$ sein (\rightarrow freies Sintern). Für den Fall, dass $\beta < 1$ ist, wird die Verdichtung der Schicht durch das Substrat enorm verzögert. Die Temperatur- und Teilchengrößenabhängigkeit von β wird deutlich, wenn das Scherverhalten durch die Gitterdiffusion und das Verdichtungsverhalten durch die Korngrenzendiffusion bestimmt werden. Dann gilt [182]:

$$\beta \propto (d/\delta) \exp(-\Delta Q/RT) \quad (\text{Gl. 21})$$

δ gibt hierbei die Breite der Korngrenze an. ΔQ ist größer als Null, da die Aktivierungsenergie für Gitterdiffusion höher ist als für Korngrenzendiffusion [182]. Sowohl eine größere Partikelgröße d , die jedoch die intrinsische Sinterrate reduziert, als auch eine Temperaturerhöhung vergrößern den Parameter β , was für den Verdichtungsprozess von Vorteil ist. Die Verdichtung von keramischen Schichten aus sehr kleinen Teilchen wie nanokristalline Pulver in Verbindung mit formstabilen Substraten, erfordert demnach höhere Sintertemperaturen als die, welche für vergleichbare freisinternde Systeme nötig sind.

In Bezug auf die Gefügeentwicklung wird in einigen Arbeiten gezeigt, dass in keramischen Schichten auf einem Substrat ein stärkeres Kornwachstum als in entsprechenden freisinternden Keramiken vorliegt. Diesbezügliche Beobachtungen wurden u.a. von Stech [183] bei nanokristallinem TiO_2 sowie von Garino [178] bei Al_2O_3 und ZnO gemacht.

3 Zielsetzung und Lösungsansatz

Die Nanotechnologie wird neben der Bio- und Informationstechnologie unbestritten als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts angesehen. Insbesondere im Bereich keramischer Funktionswerkstoffe können mittels nanoskaliger Rohstoffe deren technischer Nutzen erweitert sowie deren Eigenschaften erheblich verbessert werden. Ein wichtiges Segment technischer Anwendungen von nanoskaligen, keramischen Rohstoffen bildet die Herstellung von planaren Folien- und Schichtstrukturen, die vor allem für funktionelle Anwendungen in elektro- und sensortechnischen Bereichen, in der Brennstoffzellentechnik sowie in der Membrantechnologie interessant sind. Als ein für planare Schichtsysteme geeignetes Formgebungsverfahren hat sich Foliengießen bewährt. Foliengießen ist hierbei ein industrieerprobter und maßgenauer Prozess. Als keramische Ausgangspulver eignen sich für diesbezügliche Einsatzgebiete aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften, die bereits ausführlich im Kapitel Stand der Technik erörtert wurden, stabilisierte und unstabilisierte ZrO_2 -Pulver. Zur Realisierung und Gestaltung von Film- und Schichtsystemen auf Basis nanokristalliner Zirkondioxidpulver ist jedoch noch ein erheblicher Forschungsaufwand erforderlich, wozu die vorliegende Arbeit ihren Teil beitragen soll.

Wie aus dem Kenntnisstand zu foliengegossenen keramischen Schichten auf Basis nanokristalliner ZrO_2 -Pulver hervorgeht, existieren dazu bisher nur wenige Literaturdaten. Demzufolge gibt es auch, insbesondere für wässrige Systeme, kaum Angaben in Bezug auf Gießschlickerentwicklung, sowie zu den Folien- bzw. Schichteigenschaften wie realisierbare Schichtdicken, Schwindungseigenschaften, Sinterverhalten und Gefügeausbildung. Auch konnten in diesem Zusammenhang keine konkreten Daten über den Einfluss von formstabilen, nichtschwindenden Substraten auf die Sintereigenschaften sowie die Gefügeausbildung darauf applizierter Schichten gefunden werden. Solche Erkenntnisse bzgl. Substrateinflüsse sind vor allem für die Herstellung von Membrantrennschichten, Sensor- oder Elektrolytschichten oder auch für die Realisierung von Wärmedämmschichten auf steifen Substraten von Interesse.

Aufgrund dieser Ausgangssituation setzt sich diese Arbeit zum Ziel, wasserbasierte Foliengießschlicker auf Basis nanokristalliner Y- ZrO_2 - und ZrO_2 -Pulver zu entwickeln und daraus sowohl freisinternde Folien als auch an steife formstabile Substrate gebundene Schichten herzustellen und anschließend vor dem Hintergrund werkstoffspezifischer und prozessrelevanter Einflussfaktoren grundlegend zu charakterisieren und diesbezüglich miteinander zu vergleichen. Als Formgebungsverfahren zur Herstellung keramischer Folien und Schichten wird aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes sowie aus wirtschaftlichen Aspek-

ten ein wasserbasiertes Foliengießverfahren eingesetzt, welches jedoch noch speziell an das Nanoprocessing anzupassen ist. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf einlagigen, freitragenden Folien sowie substratgebundenen Einschichtsystemen.

Daraus abgeleitete Arbeitsfenster können als Bearbeitungsgrundlage zur Verifizierung von keramischen Mehrschichtsystemen dienen. Die zuvor erwähnten Abhängigkeitsstrukturen zwischen den einzelnen Werkstoff- und Prozessparametern einerseits sowie den Schlicker- und Schichteigenschaften andererseits wurden zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 8 als Graphik aufgearbeitet.

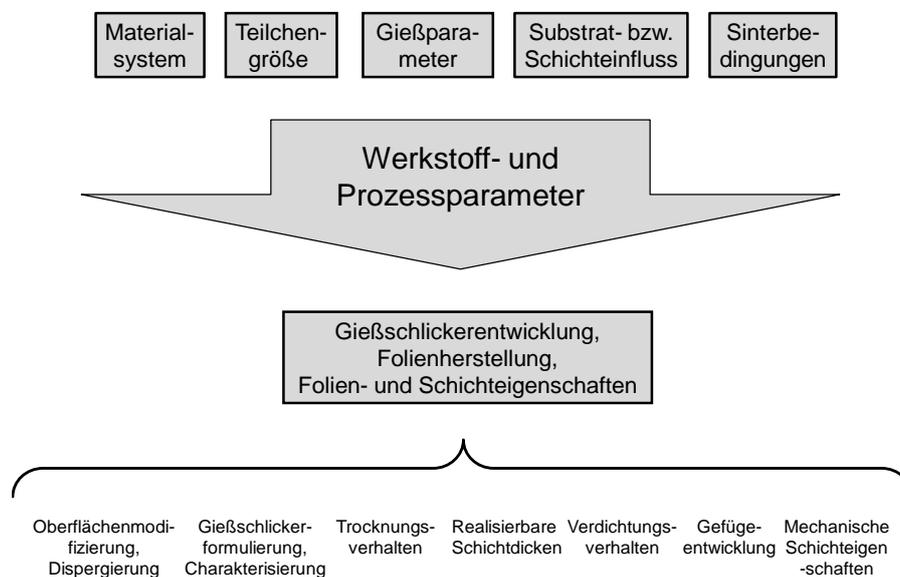


Abbildung 8: Visualisierung der komplexen Abhängigkeitsstrukturen zwischen Schlickerentwicklung, Folienherstellung und deren Eigenschaften einerseits sowie werkstoff- und prozessspezifischen Parametern andererseits.

Im Folgenden wird kurz die Strategie zur Umsetzung der zuvor genannten Ziele vorgestellt, wobei das nachfolgende Flussdiagramm in Abbildung 9 schematisch den geplanten Verlauf der Arbeiten zeigt.

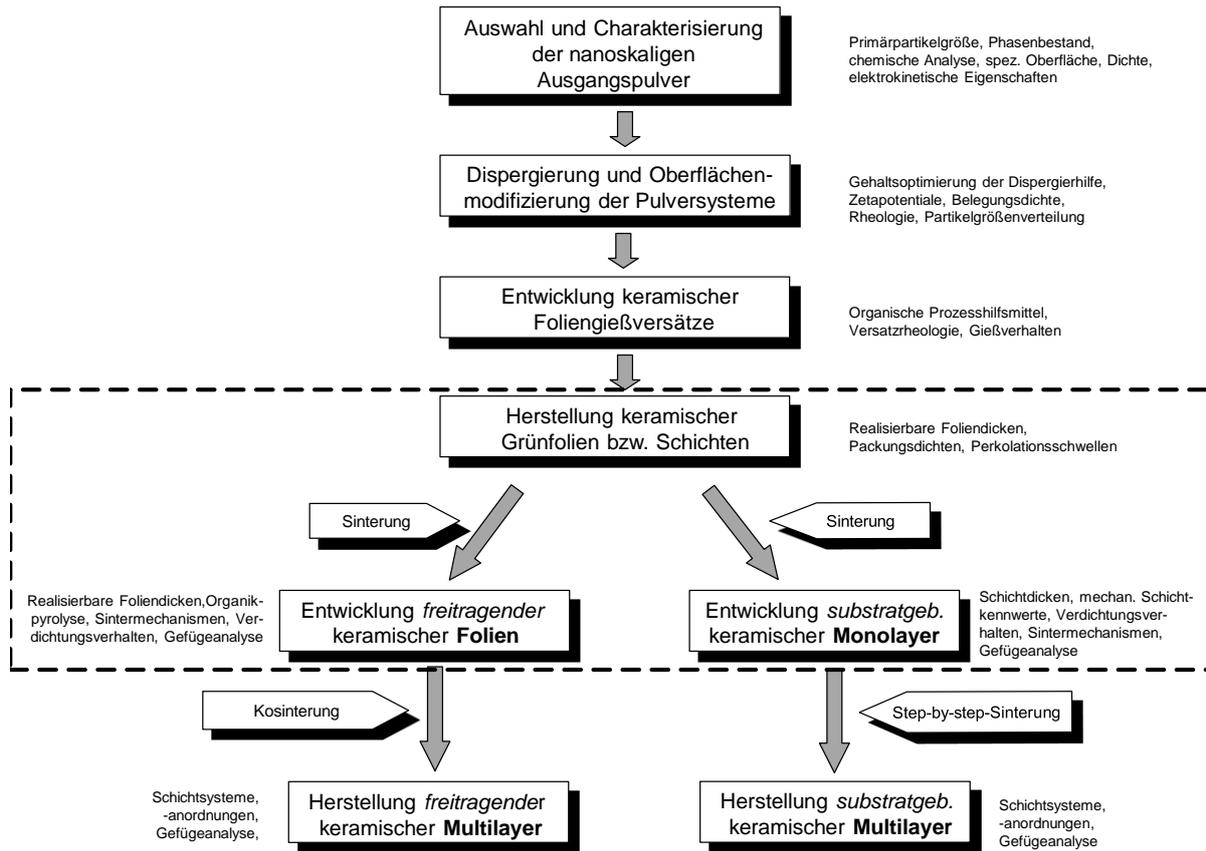


Abbildung 9: Flussdiagramm zum Ablauf der durchgeführten Arbeiten bzgl. Herstellung und Analyse von keramischen Schichtsystemen auf Basis nanoskaliger Keramikpulver. Der Hauptfokus der Arbeit ist durch den gestrichelt umrahmten Bereich gekennzeichnet.

Suspensions- und Gießschlickerentwicklung

Zur Bearbeitung dieser Aufgabenstellung müssen zunächst über eine nasschemische Route aus den zur Verfügung stehenden nanoskaligen Pulversystemen (Y-ZrO_2 und ZrO_2 (beide am INM synthetisiert) sowie ein kommerzielles Zirkondioxidpulver von Degussa mit der Bezeichnung VP ZrO_2) geeignete wasserbasierte Foliengießversätze entwickelt werden, was vor allem im Hinblick auf Gesundheits- und Umweltaspekte einen Vorteil gegenüber den üblicherweise auf organischen Lösungsmittel basierenden Systemen darstellt. Dabei gehört die Formulierung von Gießschlickern auf Basis der beiden nanokristallinen INM-Pulvern nicht zum Stand der Technik. Stabile, agglomeratfreie Suspensionen setzen eine geeignete chemische Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen in Verbindung mit einem wirkungsvollen mechanischen Dispergiervorgang voraus. Hierzu soll auf ein am INM entwickeltes Verfahren zurückgegriffen werden. Für die beiden nanokristallinen ZrO_2 -Pulver wurde die Wirkungsweise des Oberflächenmodifikators in den bisherigen Arbeiten am INM hauptsächlich in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht und charakterisiert. Insbesondere für das tetragonale Y-ZrO_2 -Pulver wurden diesbezüglich nur sehr wenige Untersuchungen

durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die elektrostatisch wirksamen Stabilisierungsmechanismen der nanokristallinen Oxidpulver näher spezifiziert werden. Aus den homogenen, langzeitstabilen Suspensionen auf Basis der jeweils eingesetzten nanokristallinen Keramikpulver sollen unter Zuhilfenahme organischer Binderkomponenten Versätze formuliert und bzgl. ihrer Eignung als Foliengießschlicker untersucht werden.

Freitragende keramische Folien

Auf Grundlage der aus den unterschiedlichen Pulvertypen entwickelten Schlickersysteme sollen die Auswirkungen der Versatz- und Prozessparameter auf die Eigenschaften der Grünfolien sowie gebrannter Folien herausgearbeitet werden. Die Folien sollen hierbei auf die maximal realisierbaren Grün- und Sinterdicken in Abhängigkeit von der eingesetzten Organikmenge und von der jeweiligen Pulvergröße spezifiziert werden. Wichtige Aussagen bzgl. der Packungsdichten von keramischen Folien sollen aus der Ermittlung der Schwindung beim Binderausbrand unterschiedlich gefüllter Grünkörper erhalten werden. Die Charakterisierung des Sinterverhaltens (Schwindung, Sintermechanismen) und die damit zusammenhängende Gefügeentwicklung sollen anhand von Dichte- sowie Dilatometermessungen erfolgen. Weitere Untersuchungen zum Gefüge, in Abhängigkeit von Sinterbedingungen und Packungsdichten, erfolgen anhand von Porositätsbestimmungen sowie Untersuchungen der spezifischen Oberflächen. Auf Grundlage der Ergebnisse bzgl. freitragender Monolayer-Systeme sollten die Zusammenhänge zwischen Schwindung, Schichtporosität und -dicke bzgl. Teilchengröße, eingesetzter Organikmenge sowie Sinterprofil klar hervorgehen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen bilden die Ausgangsbasis zur Realisierung von freitragenden Mehrlagensystemen.

Substratgebundene keramische Folien

Im direkten Vergleich zu freitragenden Schichten soll der Einfluss formstabiler, planarer Korundsubstrate auf das Verdichtungsverhalten, die Gefügeentwicklung, die Verdichtungsmechanismen, die Porosität und die realisierbare Schichtdicke sowie auf die mechanischen Eigenschaften einzelner Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Teilchengröße, dem Organikgehalt und der Glüh Temperatur untersucht werden. Hierzu müssen die jeweiligen foliengegossenen Grünsichten auf die Substrate appliziert und danach als gemeinsame Einheit der entsprechenden thermischen Behandlung zugeführt werden.

Keramische Mehrschichtsysteme

Der Aufbau einer keramischen Mehrlagenstruktur auf einem Substrat (Step-by-step-Sinterung) sowie als ein freitragendes Mehrlagensystem ohne Substrateinfluss (Co-firing) soll am Ende der Arbeit durch das Aufzeigen der prinzipiellen Machbarkeit exemplarisch mit einigen ausgewählten Schichtkombinationen erfolgen.

4 Experimenteller Teil

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung aller experimentellen Arbeiten, die Gegenstand der vorliegenden Dissertation waren. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die Pulveraufbereitung, die Suspensions- und Versatzherstellung sowie deren Charakterisierung und Weiterverarbeitung. Des Weiteren werden die verschiedenen Verfahren vorgestellt, mit denen die Charakterisierung der Ein- bzw. Mehrlagensystemen durchgeführt wurde.

4.1 Herstellung und Verarbeitung der keramischen Gießversätze und Folien

4.1.1 Pulveraufbereitung

Als keramische Pulverrohstoffe wurden die drei in Tabelle 1 näher spezifizierten Produkte eingesetzt.

Tabelle 1: Überblick über die verwendeten Pulverrohstoffe.

Pulverrohstoff	Hersteller	Bezeichnungen in der Arbeit
ZrO ₂ (nanoskalig)	INM	IZC0, INM-ZrO ₂ oder ZrO ₂ (INM)
ZrO ₂ mit 4 Mol-% Y ₂ O ₃ stabilisiert (Tetragonal Zirconia Polycrystal) (nanoskalig)	INM	IZC4, INM-Y-ZrO ₂ oder Y-ZrO ₂ (INM)
ZrO ₂ (nanoskalig)	Degussa AG	VP ZrO ₂ , Degussa-ZrO ₂ oder ZrO ₂ (kom.)

4.1.1.1 Waschprozess der ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulver

Das kommerzielle, nanoskalige ZrO₂, vom Hersteller in Pulverform bezogen, musste vor der Weiterverarbeitung einem Waschprozess unterzogen werden, um die auf der Pulveroberfläche adsorbierten Chloridionen zu entfernen, welche vom Herstellungsprozess (→ Flammpy-

rolyse) herrühren. Dazu wurden 800 g Pulver in ein Gefäß gegeben und mit 16 l deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Unter ständigem Rühren mit einem KPG-Rührwerk wurde mit Hilfe von NH_3 ein pH-Wert eingestellt, der dem isoelektrischen Punkt der reinen Pulver ($\text{pH}_{\text{IEP, ZrO}_2} = 8,4$; $\text{pH}_{\text{IEP, INM-ZrO}_2} = 6,8$; $\text{pH}_{\text{IEP, INM-Y-ZrO}_2} = 6,1$) entspricht. Dies bewirkte innerhalb von 12 h eine Sedimentation der Pulverteilchen, so dass der Wasserüberstand abgepumpt sowie frisches Wasser zugeführt werden konnte. Erreichte der Überstand nach mehreren Waschzyklen (4 - 6) eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit auf Werte kleiner $10 \mu\text{S/cm}$, konnte davon ausgegangen werden, dass auf der Pulveroberfläche keine nennenswerten löslichen Verunreinigungen mehr vorhanden waren, so dass das Pulver der Weiterverarbeitung zugeführt werden konnte.

Die Waschvorgänge für die INM-ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulver verliefen nach dem gleichen Verfahren. Das Ausgangsmaterial lag hierbei jedoch herstellungsbedingt als wässrige Teilchensuspension vor.

Nach dem Absaugen des wässrigen Überstandes wurde das Sediment aus Pulver und Restwasser 20 min bei 4000 U/min in einer Zentrifuge vom Typ Megafuge 2.0 R der Firma Heraeus Sepatech zentrifugiert, um einen weiteren Teil des Wassers abzuscheiden. Man erhielt ein Sediment aus einer zähen Masse, bestehend aus den Keramikpartikeln und Wasser.

4.1.1.2 Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Pulver

Zur Ermittlung der optimalen Dispergator Mengen bzgl. der verwendeten nanoskaligen Pulversysteme wurden in dieser Arbeit Viskositäts- und Strömungspotentialmessungen herangezogen, die in den Kapiteln 4.2.4 und 4.2.2.2 näher beschrieben sind.

Um das Pulver mit der jeweils optimalen Menge an Oberflächenmodifikatoren (3,6,9-Trioxadecansäure) belegen zu können, wurde zuerst der Feststoffgehalt der feuchten Masse bestimmt. Dazu musste einer Pastenprobe durch eine einstündige Glühbehandlung bei 600 °C im Ofen das restliche Wasser entzogen und durch Differenzwägung vor und nach der thermischen Behandlung der Feststoffgehalt ermittelt werden. Der durchschnittliche Feststoffanteil der Massen lag für ZrO₂ (kom.) bei 38,1 Gew.-%, für Y-ZrO₂ (INM) bei 45,7 Gew.-% und für ZrO₂ (INM) bei 41,7 Gew.-%. Die jeweilige optimale Dispergierhilfsmenge wurde der entsprechenden Paste zugegeben und das gesamte System 6 bis 12 h lang gerührt, bis die gesamte Paste in eine flüssige, niedrigviskose Suspension überging. In einem Gefrier-trockner vom Typ Gamma 2-20 der Firma Christ (Betriebsbedingungen: -20 °C, 0,01 mbar, je nach Inhaltsmenge 24 bis 72 h) wurde der Suspension das Wasser entzogen. Bei der Ge-

friertrocknung treten im Gegensatz zur Verdampfungstrocknung keine Kapillarkräfte auf, so dass sich keine harten Trockenmassen bilden, sondern lockere, weiche Feststoffgerüste entstehen.

4.1.1.3 Dispergierung der nanoskaligen Pulver

Die mechanische Dispergierung im Knetaggregat erfolgte ausschließlich mit Pulversystemen, die bereits mit Oberflächenmodifikatoren versehen waren, deren optimale Gehalte zuvor durch entsprechende Methoden (siehe Kapitel 4.2.2.2 und 4.2.4) ermittelt wurden.

Zur Dispergierung wurden 100 g des entsprechenden, bereits mit der optimalen Menge versetzten, gefriergetrockneten Pulvers (siehe Kapitel 4.1.1.2) unter Zugabe von deionisiertem Wasser auf einen volumetrischen Feststoffanteil von 53 - 56 Vol.-% eingestellt und in einem Laborknetter vom Typ Rheomix 600 der Firma Haake für ca. 100 min geknetet, wobei durch die dabei auftretenden hohen Scherkräfte die vorhandenen Agglomerate aufgebrochen wurden. Nach dem Kneten der hochgefüllten Pulverpasten wurden diese zu 50 gew.-%igen Suspensionen aufgeschlämmt und 30 min bei 4000 U/min in einer Zentrifuge vom Typ Megafuge 2.0 R der Firma Heraeus Sepatech zentrifugiert, um verbliebene Teilchenagglomerate abzutrennen. Der Überstand, eine wässrige Pulverdispersion, wurde wiederum in einem Gefriertrockner vom Typ Gamma 2-20 der Firma Christ getrocknet. Danach war das redispergierbare, oberflächenmodifizierte Nanopulver zur Weiterverarbeitung einsetzbar.

4.1.2 Herstellung der Binderlösungen

Als Binder wurden teilhydrolysierte Polyvinylalkohole (PVAL) der Fa. Hoechst AG mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und Molmassen eingesetzt. Die Bindertypen lagen in Granulatform vor. Zur Herstellung der Binderlösungen wurde eine der jeweiligen Stammlösung entsprechende Granulatmenge in deionisiertes Wasser (pH 5 - 6) eingerührt. Eine Homogenisierungsdauer von bis zu 72 h führte zu transparenten Polymerlösungen. Um Überreste von nicht vollständig gelöstem Bindergranulat aus den Polymerlösungen zu entfernen, wurden diese in einer Druckfiltrationsapparatur mit einem Druck von 5 bar (Pressluft) durch ein Nylogewebe der Maschenweite 0,6 µm gedrückt.

Die Konzentrationen der eingesetzten Stammlösungen wurden in Gewichtsprozent Polymergranulat, bezogen auf die Binderlösungen, angegeben. Tabelle 2 zeigt die Kenndaten

der Binderpolymere und die im weiteren Verlauf verwendeten Bezeichnungen der Binderlösungen.

Tabelle 2: Überblick über die in der Arbeit eingesetzten organischen Bindemittel und deren Eigenschaften.

Polymer	PVAL	
Typ ¹	Mowiol 4-88	Mowiol 18-88
Bezeichnung	M4-88 [30]	M18-88 [15]
Viskosität [mPa·s] ^{1,2}	4 ± 0,5	18 ± 1,5
Hydrolysegrad [%] ¹	88	88
Molmasse M _w [g/Mol] ¹	31000	130000
Dichte [g/cm ³]	1,24	1,25
Konzentration der wässrigen Binderlösungen [Gew.-%]	30	15
pH-Wert der Binderlösungen (5 Gew.-% in H ₂ O)	4,60	3,77

¹ Herstellerangaben

² Viskosität einer 4 %igen wässrigen Lösung bei 20 °C

4.1.3 Herstellung der Teilchensuspensionen

Die bereits durch ein vorausgegangenes Verfahren (Kapitel 4.1.1) oberflächenmodifizierten Keramikpulver (INM-ZrO₂ und Y-ZrO₂ sowie kommerzielles ZrO₂) konnten direkt zur Solherstellung eingesetzt werden. Das jeweilige bereits mit 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) modifizierte Pulver wurde sukzessive in deionisiertes Wasser eingerührt, bis der jeweilige gewünschte Feststoffgehalt im Versatz vorlag. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Suspensionen, die als Ausgangsdispersionen für weiterführende Versuche und Untersuchungen dienen, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Teilchensuspensionen. Alle Angaben sind in Gew.-% angegeben.

System	Bezeichnung	Feststoffgehalt	TODS	H ₂ O
Y-ZrO ₂ (INM)	IZC4 [50]	50	7,50	42,5
	IZC4 [55]	55	8,25	36,75
	IZC4 [58]	58	8,70	33,3
ZrO ₂ (INM)	IZC0 [50]	50	6,25	43,75
	IZC0 [55]	55	6,88	38,12
	IZC0 [58]	58	7,25	34,75
ZrO ₂ (kom.)	ZrO ₂ [50]	50	2,00	48,00
	ZrO ₂ [60]	60	2,40	37,60
	ZrO ₂ [70]	70	2,80	27,20

4.1.4 Formulierung der Gießversätze

Die jeweiligen Teilchensele und Binderlösungen sowie teilweise auch Glycerin (Fa. Merck) als Weichmacher wurden nach den Vorgaben in Tabelle 4 unter Rühren (Magnetrührer) miteinander vermischt. Auf entschäumungsfördernde Additive wie z.B. 1-Octanol konnte aufgrund der raschen selbständigen Auflösung teilweise auftretender Schäume verzichtet werden. Vor der Weiterverarbeitung wurden die Formulierungen für die Dauer von bis zu 24 h mit Hilfe eines Magnetrührers unter leichtem Rühren homogenisiert, so dass keine Trombenbildung auftrat.

Da mit dem größeren Degussa-ZrO₂ größere Schichtdicken als mit den beiden INM-Pulvern realisierbar sein sollten, wurde eine 1:1 Mischung der beiden Bindertypen Mowiol 4-88 und Mowiol 18-88 gewählt, um die Kantenschärfe des Schlickers bei gleichzeitiger Minimierung der Binderkonzentration zu erhöhen. Um eine ausreichende Flexibilität bzw. Plastifizierung dieser dickeren Folien zu gewährleisten und dadurch ein unkontrolliertes Abplatzen von der flexiblen PET-Trägerfolie zu verhindern, wurde in den entsprechenden Formulierungen Glycerin als Weichmacher in einer Konzentration von 40 Gew.-% bezogen auf die Bindergranulatmenge eingesetzt.

Tabelle 4: Zusammensetzungen der in der Arbeit verwendeten Gießschlicker sowie der darauf basierenden Grünkörper. Alle Angaben sind in Gew.-% angegeben.

Gießschlickerbezeichnung	Suspension		Binderlösung			Grünkörper			
	Bezeichnung	Menge	M4-88 [30]	M18-88 [15]	Glycerin	Feststoffgehalt	TODS-Gehalt	Bindergehalt	Glycerin-gehalt
IZC4-1	IZC4 [50]	81,05	18,95	0	0	77,50	11,62	10,88	0
IZC4-2	IZC4 [50]	80,14	19,86	0	0	77,00	11,55	11,45	0
IZC4-3	IZC4 [50]	78,35	21,65	0	0	76,00	11,40	12,60	0
IZC4-4	IZC4 [50]	76,59	23,41	0	0	75,00	11,25	13,75	0
IZC4-5	IZC4 [50]	74,02	25,98	0	0	73,50	11,02	15,48	0
IZC4-6	IZC4 [50]	71,76	28,24	0	0	72,00	11,00	17,00	0
IZC4-7	IZC4 [50]	68,29	37,71	0	0	70,00	10,5	19,50	0
IZC4-8	IZC4 [50]	82,88	17,12	0	0	78,50	11,77	9,73	0
IZC4-9	IZC4 [50]	81,97	18,03	0	0	78,00	11,70	10,30	0
IZC0-1	IZC0 [50]	83,65	16,35	0	0	80,50	10,06	9,44	0
IZC0-2	IZC0 [50]	82,78	17,22	0	0	80,00	10,00	10,00	0
IZC0-3	IZC0 [50]	80,99	19,01	0	0	79,00	9,87	11,13	0
IZC0-4	IZC0 [50]	79,26	20,74	0	0	78,00	9,75	12,25	0
IZC0-5	IZC0 [50]	76,71	23,29	0	0	76,50	9,56	13,94	0
IZC0-6	IZC0 [50]	74,23	25,77	0	0	75,00	9,37	15,63	0
IZC0-7	IZC0 [50]	70,23	29,77	0	0	72,50	9,06	18,44	0
IZC0-8	IZC0 [50]	59,21	40,79	0	0	65,00	8,12	26,88	0
IZC0-9	IZC0 [50]	89,21	10,79	0	0	83,50	10,44	6,06	0
IZC0-10	IZC0 [50]	87,31	12,69	0	0	82,50	10,31	7,19	0
IZC0-11	IZC0 [50]	84,56	15,44	0	0	81,00	10,12	8,88	0
DZ-1	ZrO ₂ [60]	76,19	7,35	14,70	1,76	85,00	3,40	8,20	3,40
DZ-2	ZrO ₂ [60]	71,52	8,79	17,58	2,11	82,50	3,30	10,14	4,06
DZ-3	ZrO ₂ [60]	67,29	10,09	20,19	2,42	80,00	3,20	12,00	4,80

Gießschlickerbezeichnung	Suspension		Binderlösung			Grünkörper			
	Bezeichnung	Menge	M4-88 [30]	M18-88 [15]	Glycerin	Feststoffgehalt	TODS-Gehalt	Bindergehalt	Glycerin-gehalt
DZ-4	ZrO ₂ [60]	59,55	12,48	24,86	3,00	75,00	3,00	15,72	6,28
DZ-5	ZrO ₂ [60]	52,68	14,60	29,60	3,52	70,00	2,80	19,40	7,80
DZ-6	ZrO ₂ [60]	40,87	18,25	36,51	4,37	60,00	2,40	26,80	10,80
DZ-7	ZrO ₂ [60]	85,81	4,38	8,77	1,03	90,00	3,60	4,60	1,80

4.1.5 Gießen der Folien

Das Ausziehen der Folienschlicker erfolgte sowohl manuell als auch mit Hilfe verschiedener Rakelsysteme auf Trägerfolien aus Polyethylenterephthalat (PET) mit definierten Geschwindigkeiten. Mit den Spiralrakeln der Firma Erichson konnten Nassschichtdicken von 10 µm, 40 µm, 120 µm und 200 µm realisiert werden. Der ebenfalls benutzte Gießschuh der Firma Erichson besitzt Abstrichkanten von 30 µm, 60 µm, 90 µm und 120 µm Höhe. Weiterhin wurde ein Filmziehgerät des Typs Multicator, Modell 411, der Firma Erichson benutzt, dessen Höhe der Abstrichkante im Bereich von 1 µm bis 1000 µm stufenlos variiert werden konnte. Zur Umsetzung definierter Ziehgeschwindigkeiten wurden die Spiralrakeln an einer Linear-einheit der Laborgießanlage (Eigenbau) befestigt, wobei Gießgeschwindigkeiten von 5 bis 20 mm/s hier möglich waren. Die Gießgeschwindigkeit wurde bei diesen Versuchen auf konstant 10 mm/s eingestellt. Spiralrakel haben gegenüber einem Blade den Vorteil, dass eine genauere Dosierung der Schlickermenge möglich ist, was insbesondere bei sehr dünnen Folien für das Erzielen gleichmäßiger Foliendicken notwendig ist. Der Schlicker muss dafür jedoch passende Fließeigenschaften in Form eines Newtonschen Fließverhaltens auf niedrigem Viskositätsniveau aufweisen.

Bei den Trägerfolien handelte es sich um Polyethylenterephthalat (PET) der Dicken 50 µm (Typ Hostaphan RN 50, Hersteller Hoechst Diafoil GmbH) und 58 µm (Typ Hostaphan BN 58, Hersteller Hoechst Diafoil GmbH).

4.1.6 Folienapplikation und Herstellung substratgebundener Mehrlagensysteme

Zur Applikation von keramischen Schichten auf gesinterte, planare Korundplättchen (Rubalit[®] 710, Fa. Ceramtec) mit den Abmessungen 50,8 x 50,8 x 0,63 mm³ kamen in dieser Arbeit, in Abhängigkeit von der jeweiligen Schichtdicke, zwei verschiedene Techniken zur Anwendung. Zum einen wurde eine Transfermethode von Grünfolien und zum anderen ein direktes Aufra-keln der Gießschlicker auf die Korundplättchen angewendet.

Beim Transferverfahren wurde eine bereits getrocknete, auf einer flexiblen PET-Trägerfolie gegossene Schicht in einer Wasserdampf-atmosphäre 10-12 cm über einem bei konstant 95 °C gehaltenem Wasserbad für eine Dauer von 10-30 s aktiviert und danach sofort auf die formstabilen Keramikplättchen transferiert. Um eine blasenfreie und gleichmäßige Applikation der durch die Wasserdampfaktivierung klebrig gewordenen Grünfolien auf die Keramiksubstrate zu gewährleisten, wurde zum Andrücken der Folie eine Schaumstoffwalze mit glatter Oberfläche eingesetzt. Die Trocknung der gestützten Schichten erfolgte anschließend im Wärmeschrank bei 60 bis 80 °C für die Dauer von 5 bis 24 h. Danach konnte die PET-Trägerfolie rückstandsfrei von der keramischen Grünschicht abgezogen werden. Für sehr dünne Grünfolien (< 5 µm) ist diese noch nicht optimierte Applikationsmethode in ihrem jetzigen Entwicklungsstadium kritisch zu betrachten, da in manchen Fällen die Grünfolien durch den wasserdampfunterstützten Aktivierungsvorgang lokal so stark angelöst werden, dass dort ein Verlaufen der Schicht auftritt. Daher kam vor allem bei sehr dünnen Filmen (< 5 µm) auf formstabilen, planaren Keramikträgern eine direkte Schichtapplikation zur Anwendung. Dabei wurden die Schlicker direkt händisch mit Spiralrakeln auf die Keramiksubstrate aufgezogen.

Die Realisierung von Bi- bzw. Trilayer-Strukturen, deren Zusammensetzungen auf nanoskali- gen ZrO₂- bzw. Y-ZrO₂-Pulvern beruhen, erfolgte ebenfalls auf Korundplättchen gleichen Typs (Rubalit[®] 710). Hierzu wurde jede Schicht einzeln appliziert, getrocknet und anschließend gemäß dem entsprechenden Temperaturprogramm verfestigt. Erst danach wurde in einem weiteren Schritt die nächste Schicht aufgetragen und gebrannt. Dieses Herstellungsverfahren für Mehrschichtsysteme wird hier als Step-by-step-Sinterverfahren bezeichnet.

Beim Sintervorgang wurden die Proben mit 1 K/min bis 600 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 h gehalten. Die weitere Temperaturerhöhung erfolgte mit 5 K/min bis zur jeweiligen Zieltemperatur mit versuchsspezifischen Haltezeiten. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug 10 K/min.

4.1.7 Herstellung freitragender keramischer Ein- und Mehrschichtsysteme

Die freitragenden Ein- und Mehrschichtsysteme wurden über ein Einlagen- bzw. Mehrlagen-Foliengießverfahren hergestellt. Einschichtsysteme wurden durch Ausziehen des entsprechenden Gießschlickers mit einem Filmziehgerät (Spiralraker, Gießschuh) auf einer geeigneten Gießunterlage wie beispielsweise einer PET-Folie hergestellt, getrocknet und danach gesintert.

Zur Realisierung freitragender Mehrschichtsysteme wurden Folienschlicker unterschiedlicher oder auch gleicher Zusammensetzung jeweils nach der vollständigen Trocknung der vorherigen Schicht auf einer PET-Trägerfolie übereinander gerakelt. Durch die Anwesenheit der anlösbaren Binderphasen wurden die einzelnen Lagen zu einer Vielschichtstruktur miteinander fest verklebt. Vor dem Sinterprozess des Grünfolienpakets wurde die PET-Trägerfolie entfernt. Danach erfolgte die gemeinsame Verdichtung in einem einzigen Sinterschritt (Kosintern).

Zum Eindämmen bzw. zur Vermeidung von Sinterverzügen in einlagigen Keramikfolien bzw. in freisinternden Mehrlagenverbundstrukturen wurden diese für die Dauer des Sintervorgangs zwischen zwei planare und offen poröse Al_2O_3 -Plättchen (Fa. Kerafol) platziert. Die offene Porosität in den Plättchen gewährleistet den ungehinderten Abtransport der Zersetzungsprodukte während des Organikausbrandes.

Die Heizrate betrug bei allen Systemen 1 K/min bis 600 °C mit 1 h Haltezeit. Die weitere Aufheizung erfolgte mit 5 K/min bis zu den jeweiligen Endtemperaturen. Die Abkühlung erfolgte jeweils mit 10 K/min.

4.2 Experimentelle Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Chemische Pulveranalyse

Qualitative und quantitative Elementbestimmungen der nanoskaligen INM-Pulver wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt (Gerätetyp ICP-JY24 der Firma Jobin Yvon). Dazu wurden 150 mg Pulver mit 3 g Lithiumtetraborat verrieben, in eine Platinokille überführt und bei 1050 °C für 45 min erschmolzen. Nach dem Abschrecken der Schmelze durch Ausgießen auf eine Graphitplatte wurde diese in ein Druckaufschlussgefäß eingewogen, mit 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 h bei 120 °C belassen. Nach

dem Abkühlen wurde die Lösung in einen Messkolben (100 ml) überführt und mit zweifach deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die so erhaltene Messlösung wurde anschließend mittels Atomabsorptionsspektrometrie analysiert.

Die Daten der qualitativen und quantitativen Elementbestimmungen des Degussa-ZrO₂-Pulvers sind Herstellerangaben und wurden dem technischen Produktdatenblatt entnommen.

4.2.2 Untersuchung der oberflächenchemischen Eigenschaften der Pulver

4.2.2.1 Messung der Zetapotentiale

Zur Bestimmung des vom pH-Wert abhängigen Verlaufs des Zetapotentials und des isoelektrischen Punktes der Pulver wurde ein Zeta-Potentiometer der Firma Malvern Instruments (Typ: Zeta-Sizer 4 PCS) eingesetzt. Der Zeta-Sizer arbeitet nach dem Prinzip der Laser-Doppler-Elektrophorese. Dabei wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen mit diffuser Doppelschicht in der Suspension, in einem angelegten makroskopischen elektrischen Feld E über den Doppler-Effekt eines rückgestreuten Laserstrahls gemessen. Aus der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit v der Partikel lässt sich nach Reed [184] das Zetapotential berechnen.

$$\zeta = \frac{v \cdot \eta}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E} \quad (\text{Gl. 22})$$

η : dyn. Viskosität

ε_r : rel. Dielektrizitätskonstante

ε_0 : elektr. Feldkonstante

Die Messung des ζ -Potentials erfolgte an hochverdünnten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 0,05 Gew.-% in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dazu wurde mittels Zugabe von Salpetersäure ein Anfangs-pH-Wert von 3 eingestellt und mit 0,1 molarer Natronlauge bis zu pH 10 titriert.

4.2.2.2 Messung des Strömungspotentials

Die Bestimmung des Oberflächenpotentials der Pulver in Abhängigkeit von der Dispergierhilfekonzentration erfolgte mit einem Partikelladungsdetektor (PCD) PCD 02 der Firma Müttek GmbH.

Mit den zu untersuchenden Pulvern wurden 5 gew.-%ige wässrige Teilchensole hergestellt und jeweils 10 ml dieser Suspension mit einer Pipette des Typs Pipetman der Firma Gilson in ein zylindrisches Probengefäß aus Teflon gegeben, in dem sich ein Kolben periodisch in vertikaler Richtung mit einer Frequenz von 4 Hz bewegte. Der Oberflächenmodifikator wurde mit einer Pipette des Typs Pipetman der Firma Gilson je nach Probe und Dispergiermittelkonzentration in 20 bis 100 µl Schritten zu der Kolloidsuspension titriert. Die gemessenen Potentiale und Dispergiermittelmengen wurden von einem angeschlossenen Rechner gespeichert und graphisch aufbereitet.

Die Bewegung des Kolbens erzeugt eine Flüssigkeitsströmung, welche die diffuse, bewegliche Ladungswolke in der Umgebung der Teilchen abschert, nicht jedoch den fest gebundenen Teil der Doppelschicht. Dies führt zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Teilchen, wodurch eine Potentialdifferenz über den Strömungsbereich aufgebaut wird. Diese Potentialdifferenz kann über Messelektroden abgegriffen werden und wird Strömungspotential U genannt. Den Zusammenhang zwischen Strömungs- und Zetapotential zeigt Gleichung 23 [185].

$$U = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \Delta p \cdot \zeta}{\eta \cdot \lambda_0} \quad (\text{Gl. 23})$$

η : Viskosität der flüssigen Phase

λ_0 : Leitfähigkeit der Suspension

Δp : Druckdifferenz

ε_r : rel. Dielektrizitätskonstante

ε_0 : elektr. Feldkonstante

ζ : Zetapotential der sedimentierten Partikel

Der pH-abhängige Verlauf des Strömungspotentials ist proportional zu dem des entsprechenden Zetapotentials mit identischer Lage des isoelektrischen Punktes.

4.2.2.3 Messung der Oberflächenladungsdichte

Zur Bestimmung der oberflächenaktiven Gesamtladung der verwendeten Keramikpulver wurde an 1 gew.-%igen wässrigen Kolloidsuspensionen eine Polyelektrolyttitration durchgeführt, wobei das Strömungspotential zur Erkennung des Endpunktes (PCD-Messwert = 0 mV) genutzt wurde. Das Vorzeichen des Potentialwertes gibt an, ob eine positive (kationische) oder negative (anionische) Ladung vorliegt. Als Messgerät diente ein Partikkelladungsdetektor PCD 02 der Firma Müttek Analytik GmbH.

Als Polyelektrolyte eignen sich hierfür besonders wässrige, 0,001 N Lösungen von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-Dadmac, kationischer Polyelektrolyt) bzw. polyethensulfonsaures Natrium (Pes-Na, anionischer Polyelektrolyt), da deren Ladungsdichten vom pH-Wert (im pH-Bereich 2 - 12) weitgehend unabhängig sind. Um den exakten Polyelektrolytverbrauch (= Titriermittel) bis zum Erreichen des Ladungsnullpunktes (= isoelektrischer Punkt) zu ermitteln, musste berücksichtigt werden, dass die Gleichgewichtseinstellungen eine gewisse Zeit in Anspruch nehmen können (bis zu einigen Stunden).

Die keramischen 1 gew.-%igen Kolloidsuspensionen wurden ca. 18 h vor der Messung hergestellt und unter ständigem Rühren (Magnetrührer) bis zu ihrer Verwendung belassen. Zur Vermessung wurden 10 ml dieser Teilchensuspension mit einer Pipette des Typs Pipetman der Firma Gilson in das zylindrische Probengefäß aus Teflon gegeben, wobei der Polyelektrolyt mit einer Pipette des Typs Pipetman der Firma Gilson je nach Probe und Dispergiermittelkonzentration in 20 bis 100 µl Schritten zum Sol titriert wurde, bis der Endpunkt von 0 mV erreicht war.

Die Gesamtladung Q (in C) der Probe konnte aus dem Polyelektrolytbedarf nach folgender Gleichung berechnet werden [186].

$$Q = V \cdot c \cdot f \cdot F \quad (\text{Gl. 24})$$

V : Polyelektrolytbedarf in l

c : Polyelektrolytkonzentration in mol / l

f : Faktor der Polyelektrolytlösung ($f = 1$ für Pes-Na, $f = 1,24$ für Poly-Dadmac)

F : Faraday-Konstante (96485 C/mol)

Daraus ergibt sich die Oberflächenladungsdichte σ_0 (in C/m²) zu:

$$\sigma_0 = \frac{Q}{m \cdot A_{\text{BET}}} \quad (\text{Gl. 25})$$

m: Masse der Wirksubstanz (in g)

A_{BET} : BET-Oberfläche (in m^2/g) der Probe

Die effektive Anzahl positiver bzw. negativer Ladungsträger Γ_{H^+} bzw. Γ_{OH^-} pro Fläche (in $1/\text{nm}^2$) lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Gamma_{\text{H}^+ / \text{OH}^-} = \frac{\sigma_0}{e \cdot 10^{18}} \quad (\text{Gl. 26})$$

e: Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

4.2.2.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten mit einem Messgerät des Typs Conductivity Meter LF 2000 des Herstellers WTW. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter des Typs pH Meter 535 der Firma WTW erfasst. In Versuchsreihen wurden die Leitfähigkeit und der pH-Wert von 5 gew-%igen wässrigen Keramiksolen in Abhängigkeit von der jeweiligen Dispergierhilfsmenge bestimmt. Es wurden auch diesbezüglich Nullmessungen am reinen Lösungsmittel (H_2O) durchgeführt, welches mit der entsprechenden Menge an Dispergiermittel titriert wurde.

4.2.3 Partikelgrößenanalyse

Die Partikel- bzw. Agglomeratgröße der keramischen Pulver in wässrigen Suspensionen wurde mit einem Ultrafine Particle Analyser (UPA 400) der Firma Grimm Labortechnik GmbH (Messbereich 3 nm bis 6 μm) gemessen.

Die teilstabilisierten und nichtstabilisierten Zirkondioxidpulver wurden nach ihrer Dispergierung und Oberflächenmodifizierung zu je 1 Gew.-% in deionisiertes Wasser eingebracht, 2 h durch Rühren homogenisiert und anschließend vermessen. Die eingesetzte TODS-Menge betrug beim Y-ZrO₂ (INM) 15 Gew.-%, beim ZrO₂ (INM) 12,5 Gew.-% und beim kommerziellen ZrO₂ 4 Gew.-%. Zur Unterstützung der Dispergierung wurden die Suspensionen 10 min mit einem Ultraschalldesintegrator (Branson Sonifier) behandelt. Anschließend erfolgte eine

zweistündige Homogenisierung der Sole unter Rühren. Danach wurden die aufbereiteten Suspensionen in die Messzelle des Gerätes eingebracht und vermessen. Im Bedarfsfall musste durch Verdünnung eine Anpassung der Pulverkonzentration an die Messbedingungen des Gerätes vorgenommen werden (Einstellung des „Loading Index“ zwischen 0,1 und 0,3).

Das Messprinzip des UPA beruht auf der größenabhängigen Brownschen Wärmebewegung der Pulverteilchen in der Suspension, die aus der Stoßenergie der Lösemittelmoleküle herrührt. Dabei bewegen sich kleine Teilchen schneller als große, was eine Geschwindigkeitsverteilung der Partikel zur Folge hat. Ein eingestrahelter und von einem Pulverpartikel reflektierter Laserstrahl erfährt durch den Doppler-Effekt eine Frequenzverschiebung, wobei sich aus der Summe der Partikel unterschiedlicher Größe eine Frequenzverteilung des reflektierten Lichtes ergibt.

Die Auswerte-Software errechnet aus dieser Frequenzverteilung eine Partikelgrößenverteilung, die in d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werten der Volumenverteilung d_{Vol} und Anzahlverteilung d_{Anz} angegeben wird. Diese Verteilungswerte geben die Partikelgröße an, unterhalb der 10 %, 50 % bzw. 90 % der Teilchen erfasst werden.

4.2.4 Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Teilchensolen und Gießversätzen

Rheologische Untersuchungen liefern wichtige Informationen sowohl über den optimalen Dispergierzustand von Suspensionen als auch über die Gießereigenschaften der Schlicker.

Alle Rheologiemessungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter des Typs Rheolab MC20 der Firma Physica bei konstant 20 °C durchgeführt.

Zur Ermittlung der optimalen Dispergiermittelmenge für die nanoskaligen Pulversysteme wurden Viskositätsmessungen der verschiedenen Teilchensole in Abhängigkeit von der jeweiligen Menge an Oberflächenmodifikator mit einem Doppelspalt Messsystem Z1 (DIN 54453) bei einer konstanten Scherrate von 200 s^{-1} durchgeführt. Hierzu wurden zuvor die Suspensionen über Nacht gerührt und anschließend zur Dispergierung mit einem Ultraschall-Desintegrator (Branson Sonifier 450) für die Dauer von 20 min bei einer Leistung von 200 W bei 30 %igem Arbeitspuls und 70 % Ruhezeit behandelt. Um eine Überhitzung der Suspension zu vermeiden, wurde diese während der Ultraschall-Behandlung in einem Eiswasserbad gekühlt.

Zur rheologischen Charakterisierung der Teilchensuspensionen aus Tabelle 3 in Abhängigkeit vom Feststoffanteil sowie der gießfähigen Folienschlickersysteme wurden neben dem

Doppelspalt Messsystem Z1 ($D_{\max} = 4031 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{\max} = 67 \text{ Pa}$, $\eta_{\min} = 0,001 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{\max} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) auch die Kegel-Platte-Messsysteme der Typen KP23 ($D_{\max} = 2400 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{\max} = 1528 \text{ Pa}$, $\eta_{\min} = 0,06 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{\max} = 408 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) und KP25 ($D_{\max} = 2400 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{\max} = 453 \text{ Pa}$, $\eta_{\min} = 0,02 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{\max} = 120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) eingesetzt. Alle Fließkurven wurden für Schergeschwindigkeiten im Bereich von $D = 20$ bis 2000 s^{-1} aufgenommen.

4.2.5 Thermische Analyse (DTA / TG)

In freitragenden Keramikfolien wurden die Phasenumwandlungen und Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur mit thermoanalytischen Verfahren detektiert. Dazu wurden simultan DTA / TG Analysen in einem Thermoanalysator vom TYP STA 501 der Fa. Bähr Thermoanalyse sowie in einer DTA/TG des Typs L75/74 der Fa. Linseis unter synthetischer Luft durchgeführt. Die Probenmengen für die Grünfolien lagen zwischen 87 und 135 mg. Die Heizrate betrug 2 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur von 600 °C bzw. ca. 1390 °C . Für die Untersuchungen wurden Al_2O_3 -Tiegel sowie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenzsubstanz verwendet.

4.2.6 Dichtemessungen

Zur Dichtemessung der keramischen Pulver wurde ein Helium-Gaspyknometer des Typs AccuPyk 1330 der Firma Micromeritics verwendet. Die Proben wurden zuvor bei 150 °C 24 bis 48 h getrocknet. Das Volumen der auf $1/1000$ Gramm genau eingewogenen getrockneten Proben wird vollautomatisch durch das Gerät bestimmt. Das Gaspyknometer hat eine Probenkammer bekannten Volumens, die mit einer Expansionskammer bekannten Volumens über ein Ventil verbunden ist. Nachdem die Probenkammer, deren Luftvolumen durch die eingebrachte Probe verändert wird, mit Helium auf einen Druck p_1 gebracht wurde, wird das Gas in die zweite Kammer expandiert. Aus der Druckdifferenz zwischen p_1 und dem expandierten Druck p_2 bestimmt das Gerät das Probenvolumen.

$$V_{\text{Probe}} = V_{\text{Probenkammer}} - \frac{V_{\text{Expansionskammer}}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad (\text{Gl. 27})$$

Aus 5 Einzelmessungen wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt.

Mit dem Helium-Gaspyknometer kann neben dem Volumen auch die geschlossene Porosität bestimmt werden. Mit diesem Verfahren wurde in gesinterten keramischen Folien das Auftreten sowie, durch Vergleich mit der theoretischen Dichte, auch die prozentuale Menge an geschlossener Porosität bestimmt.

Die Gründichten der Keramikfolien und der Pulverpresslinge wurden aufgrund ihrer symmetrischen Gestalt geometrisch bestimmt. Mit Hilfe eines Messschiebers sowie eines Foliendickenmessers (Typ 497 von Fa. Erichsen) wurden deren Volumina ermittelt. Durch anschließendes Auswiegen der Grünlinge konnten deren Gründichten berechnet werden.

4.2.7 Porositätsmessungen und Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit Stickstoffadsorptions-Messungen gemäß der BET-Methode (Brunauer, Emmett und Teller) [187]. Die Berechnung des offenen Porenvolumens und der Porengrößenverteilung der Proben wurde mittels Stickstoffdesorptions-Messungen nach der von Barrett, Joyner und Halenda entwickelten BJH-Methode [188] durchgeführt. Alle diesbezügliche Messungen und Berechnungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Micromeritics (ASAP 2400). Mit dem Gerät können Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 100 nm vermessen werden. Alle zu vermessenden Proben wurden vor der Messung bei 120 °C und 50 mbar 18 h evakuiert. Um nicht unterhalb des Gerätemessbereiches von 5 m² Probenoberfläche zu gelangen, wurden, abhängig von der vorliegenden spezifischen Probenoberfläche, zwischen 1 und 30 g Probenmasse eingesetzt.

Mit Stickstoffadsorptions- bzw. -desorptions-Messungen der Keramikpulver wurde die spezifische Pulveroberfläche und zusätzlich von den gesinterten Keramikfolien, zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Glüh Temperatur und Haltedauer auf deren Gefüge bzw. Porosität, noch das offene Porenvolumen bestimmt. Hierzu wurden die Gießschlicker auf Grundlage der zu charakterisierenden Formulierungen mit Nassschichtdicken von 200 µm auf PET-Trägerfolien aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden die entsprechenden Grünfolien vom Substrat abgezogen und gebrannt. Die Heizrate betrug bei allen Systemen 1 K/min bis 600 °C mit 1 h Haltezeit. Die weitere Aufheizung erfolgte mit 5 K/min bis zu den jeweiligen Endtemperaturen und Haltezeiten. Die Abkühlung erfolgte jeweils mit 10 K/min.

4.2.8 Untersuchung der Schwindung freitragender Keramikfolien beim Organikausbrand

Zur Untersuchung der Schwindung als Folge der Organikextraktion in Abhängigkeit von Feststoff- bzw. Organikgehalt wurden Gießschlicker (gemäß Tabelle 4) auf Basis der eingesetzten nanoskaligen Pulver und unterschiedlichen Bindemittelgehalten auf eine PET-Trägerfolie gegossen und 3 h bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurden die Proben rechteckförmig zugeschnitten und geometrisch der Länge und Breite nach vermessen. Nach 2 h im Wärmeschrank bei 80 °C konnten die Grünfolien vom Trägermaterial entfernt werden. Das Ausheizen der Folien zur Entfernung der organischen Bestandteile erfolgte für die Dauer von 1 h bei 550 °C, wobei die Proben zur Vermeidung von Wölbungserscheinungen zwischen zwei planparallelen Korundplättchen platziert wurden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K/min. Nach dem Organikausbrand wurden die Länge und Breite vermessen und aus der Messdifferenz zum entsprechenden Grünling die relative lineare Schwindung errechnet. Alle Schichten wurden manuell mit einer Spiralarakel (200 µm) gezogen.

4.2.9 Bestimmung des Sinterverhaltens

Die thermisch verursachte lineare Längenänderung von keramischen Folien sowie von Pulverpresslingen als Funktion der Temperatur wurde mit einem Dilatometer des Typs L 75/42 C der Firma Linseis gemessen. Vor der Schwindungsmessung wurden die Grünfolien 16 h unter Raumbedingungen getrocknet. Die Aufheizrate betrug im Messgerät 2 K/min bis 600 °C mit einer Haltezeit von 1 h, danach erfolgte das Aufheizen mit 5 K/min bis zur Endtemperatur von ca. 1390 °C. Die Abkühlung erfolgte bei allen Proben mit 10 K/min bis 200 °C. Sämtliche Messungen wurden an Luftatmosphäre durchgeführt.

Zur Herstellung der zu vermessenden keramischen Folien wurde der Gießversatz auf Basis des kommerziellen ZrO₂-Pulvers mit einer Spiralarakel (200 µm) auf Floatglasplatten aufgerakelt und unter Laborbedingungen 24 h getrocknet. Anschließend wurden die freitragenden Grünfolien von der Glasplatte abgelöst und so zugeschnitten, dass daraus Hohlzylinder mit Durchmessern von 3,0 bis 5,0 mm und Längen im Bereich von 5,0 bis 10,0 mm gerollt werden konnten. Da die gewählten Zusammensetzungen der Folien, basierend auf den nanokristallinen INM-Pulvern, lediglich die Realisierung rissfreier Grünfolien mit Dicken kleiner als 4 µm erlauben, konnten diese aufgrund mangelnder mechanischer Stabilität nicht als freitragende Folien hergestellt werden. Um dennoch solche Grünfolien dilatometrisch vermessen zu können, wurden aus den entsprechenden Gießversätzen kleine Proben mit einer Länge von 2,0 bis 4,0 mm und einer Dicke im Bereich von 0,6 bis 0,7 mm gegossen. Diese kleindi-

mensionierten Grünkörper zeigten keine Trocknungsdefekte, so dass sie der Länge nach im Dilatometer in gleicher Weise wie die zylinderförmigen Folien bzw. die nachfolgend beschriebenen Pulverpresslinge vermessen werden konnten.

Die keramischen Ausgangspulver wurden in einer Uniaxialpresse unter einem Druck von 1000 MPa zu Zylindern mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe zwischen 3 und 5 mm verdichtet. Die so erhaltenen Proben wurden dilatometrisch vermessen. Die Pulverpresslinge waren nicht oberflächenmodifiziert und enthielten keine organischen Zusätze wie beispielsweise Bindemittel.

4.2.10 Schichtdickenanalyse

Die Dicken der auf dimensionsstabilen Substraten applizierten Schichten wurden mit Hilfe eines Profilometers des Typs P10 des Herstellers Tencor gemessen. Dazu wurde die Schicht je nach Härte mit einem Stahlstift oder einer Diamantspitze bis zur Oberfläche des Substrats an drei verschiedenen Stellen eingeritzt. Die Messstrecke betrug, je nach Ritzbreite, zwischen 0,5 und 1 mm, die Geschwindigkeit 10 $\mu\text{m/s}$ und die Auflagekraft der Messspitze 15 mg.

Zur Bestimmung der Trockenschichtdicke von Grünfolien wurde der Foliendickenmesser 497 der Firma Erichsen eingesetzt. Damit können Schichtdicken zwischen 1 bis 1000 μm mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ (Herstellerangabe) vermessen werden. Die Folie wird im Gerät zwischen einer starren Auflage und einem anhebbaren, unter Federdruck stehenden Taster mechanisch abgegriffen. Das Resultat wird auf eine Messuhr übertragen und dort direkt angezeigt.

4.2.11 Ermittlung der mechanischen Kennwerte über die kontinuierliche Eindringtieftmessung (Universalhärte und Elastizitätsmodul)

Mit Hilfe eines Mikrohärtemesssystems des Typs Fischerscope H 100 des Herstellers Fischer wurden die mechanischen Eigenschaften wie Universalhärte und reduzierter Elastizitätsmodul der gesinterten gestützten Keramiksichten bestimmt. Analysiert wurden jeweils 20 Stellen auf einer Fläche von 20 mm^2 . Aus diesen Einzelmessungen wurden jeweils ein Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung durch die Auswertesoftware ermittelt.

Die registrierende Eindringtiefmessung, die auch als Ultramikrohärtemessung bezeichnet wird, basiert auf der kontinuierlichen und zeitgleichen Erfassung von Last und Eindringtiefe des Prüfkörpers (Vickers-Diamant mit 136° Öffnungswinkel).

Nachdem der Prüfkörper die Probenoberfläche detektiert hatte, wurde die Last innerhalb von 30 s mit einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit bis zur Maximallast L_{\max} (INM-Systeme 3 mN, kommerzielles ZrO_2 -System 10 mN) erhöht. Nach einer Haltezeit von 10 s (Kriechbereich) wurde in gleicher Weise wieder entlastet, wie zuvor belastet worden war. Dabei nahm die Eindringtiefe aufgrund der elastischen Rückfederung des Eindruckes und seiner Umgebung bis auf die verbleibende Eindrucktiefe h_t (plastische Verformung) ab.

Nach dem Modell von Oliver [189] lassen sich mit Hilfe der experimentell bestimmbaren Größen der Maximallast L_{\max} , der Gesamteindringtiefe h_t und der Kontaktsteifigkeit zu Beginn der Entlastung S_{\max} die Härte H und der reduzierte Elastizitätsmodul E_r bestimmen. Das Modell beinhaltet folgende mathematische Zusammenhänge:

$$H = \frac{L_{\max.}}{K(h_c)} \quad (\text{Gl. 28})$$

und

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{K(h_c)}} \quad (\text{Gl. 29})$$

mit
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_0^2}{E_0}$$

$K(h_c)$: Kontaktfläche zwischen Indenter und Probenoberfläche bei Maximallast

E : Elastizitätsmodul der Probe

v : Poissonzahl der Probe

E_0 : Elastizitätsmodul des Indenters

v_0 : Poissonzahl des Indenters

Infolge des sehr hohen Elastizitätsmoduls E_0 des Prüfkörpers (Diamant), im Vergleich zur Probe, kann der Term $\frac{1-v_0^2}{E_0}$ vernachlässigt werden.

Zur Probenherstellung wurden Grünfolien auf Basis des kommerziellen ZrO_2 -Pulvers auf PET-Trägerfolien hergestellt und nach dem Trocknen, mittels Aktivieren unter Wasserdampf (Kapitel 4.1.6), auf die Korundsubstrate appliziert. Die Applikation der Schichten, basierend auf den beiden INM-Pulvern, erfolgte durch direktes Aufrakeln der Gießschlicker auf die pla-

naren Korundplättchen. Die Nassschichtdicken wurden systemspezifisch eingestellt und betragen für die beiden nanoskaligen INM-Pulver 10 μm und für das kommerzielle ZrO_2 -System 60 μm , was Sinterdicken im Bereich von 0,6 bis 10 μm entsprach. Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 1 K/min bis zu einer Haltestufe bei 600 °C. Nach einer Haltezeit von 1 h erfolgte die weitere Aufheizung mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur. Die Haltezeit bei der Endtemperatur wurde für die drei nanoskaligen Schichtsysteme auf 3 h festgelegt. Nach dem Brennvorgang und der Abkühlung mit 10 K/min auf Raumtemperatur erfolgte die Analyse der Elastizitätsmoduli und Universalhärten für die diversen Schichtsysteme über die Methode der kontinuierlichen Eindringtiefmessung.

4.2.12 Strukturanalyse

4.2.12.1 Analyse der kristallographischen Phasen und Kristallitgrößen mittels Röntgendiffraktometrie

Die kristallographischen Daten, mikrostrukturellen Eigenschaften sowie die quantitative Phasenbestimmung der untersuchten Proben wurden mit dem Programm Topas R der Firma Bruker axs bestimmt. Bei den Proben handelte es sich sowohl um die verwendeten Ausgangspulver als auch um die darauf basierende, freitragende sowie substratgebundene, gesinterte Schichten. Die Pulverproben wurden zuvor gewaschen und gefriergetrocknet.

Zur Ermittlung der Linienbreite der gemessenen Peaks und somit zur Trennung von Kristallitgröße und Mikrospannungen wurde die direkte Transformation angewendet. Zur Berechnung der Form des beobachteten Linienprofils wurden neben dem Emissionsprofil der Röntgenquelle auch instrumentelle Komponenten und die Aberration der Quelle berücksichtigt.

Es wurde zwischen Einflüssen des Instruments, der gesamten Probe und phasenabhängigen mikrostrukturellen Einflüssen auf das Linienprofil unterschieden. Während die Instrumentenparameter und Einflüsse der Probe auf das gemessene Profil berechnet wurden (Fundamentalparameter), wurden die mikrostrukturellen Beiträge durch empirische Funktionen modelliert (Kristallitgröße: Lorentz-Funktion, Mikrospannungen: Gauß-Funktion).

Bei Anwendung der Methode der Fundamentalparameter wurde die beste Anpassung an die gemessenen Messpunkte durch die Anwendung der Bragg-Brentano (BB) Messgeometrie erreicht. Für Pulverproben und freitragende Keramikfolien konnte diese Anforderung erfüllt werden.

Alle Proben wurden mit $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ Strahlung gemessen, wobei das Röntgendiffraktometer X'Pert der Firma Philips verwendet wurde. Die Pulverproben wurden zwischen 15 und 135° 2θ gemessen, $0,02^\circ$ / Schritt im Continuous Scan Mode, wobei die Messgeschwindigkeit je nach Probe zwischen 3 und 9 s / Schritt eingestellt wurde.

Durch Überlagerung der Röntgendiffraktogramme mit entsprechenden JCPDS-Dateien ließ sich der Phasenbestand eindeutig identifizieren.

Die beschichteten Korundplättchen lieferten in BB-Messgeometrie zu niedrige Intensitäten für eine zuverlässige Analyse der Messergebnisse. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung des Phasenbestandes der Keramiksichten auf den Al_2O_3 -Substraten ein Röntgendiffraktometer D 500 des Herstellers Siemens unter einem festen Einstellwinkel ($\Omega = 1^\circ$) und im streifenden Einfall gemessen.

Aus jeder Probengruppe wurde jeweils die Probe mit der am stärksten gemessenen Intensität zusätzlich in BB-Messgeometrie (Philips X'Pert) gemessen. Diese Messungen wurden zur Bestimmung der kristallographischen Daten und der Kristallitgröße der Phasen sowie zur Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung herangezogen. Die so berechneten Resultate wurden zur Verfeinerung der Geräteparameter (Dimension der Divergenz-Blende, der Detektor-Blende und der Röntgenquelle) der gleichen im streifenden Einfall gemessenen Proben herangezogen. Die angepassten Geräteparameter wurden dann zur Ermittlung der kristallographischen und mikrostrukturellen Daten der restlichen im streifenden Einfall gemessenen Proben verwendet. Durch Überlagerung der Röntgendiffraktogramme ließ sich anhand geeigneter JCPDS-Dateien der Phasenbestand eindeutig identifizieren.

Durch die Methode der Fundamentalparameter wurde eine standardlose Kristallitgrößenbestimmung durchgeführt. Die Kristallitgröße kann mit Röntgendiffraktometrie nicht direkt gemessen werden. Mit der Pulverdiffraktometrie kann nur die Säulenhöhe der Kristallite bestimmt werden. Der gemessene Kristallit setzt sich aus Säulen zusammen, die alle senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen stehen. Da die Streuintensität der Säulen von deren Volumen abhängt, wurde die volumengewichtete Säulenhöhe verwendet. Um die tatsächliche Kristallitgröße zu bekommen, sollte die Form der Kristallite bekannt sein. So kann die Säulenhöhe einzelner (hkl)-Reflexe korrigiert werden.

Alle analysierten gebrannten Keramikproben wurden vor der XRD-Untersuchung gemörsert. Die Primärkristallitgrößen der Proben aus Y-ZrO₂-Pulvern wurden durch Auswertung der Halbwertsbreite des Peaks bei $30,15^\circ$ ermittelt. Im Falle der ZrO₂-Schichten wurden zur Berechnung der Primärkristallitgrößen der monoklinen Phase die Signale bei $28,16$ und $31,46^\circ$ herangezogen sowie durch Analyse des Peaks bei $30,17^\circ$ die Kristallitgröße der tetragonalen Phase ermittelt.

4.2.12.2 Charakterisierung von Schichten mittels Röntgenreflektometrie

Röntgenreflektometrie ist mittlerweile eine etablierte analytische Methode, die eine zerstörungsfreie Untersuchung der Struktur und Morphologie von Oberflächen sowie oberflächennahen Gebieten bei einkristallinen, polykristallinen und amorphen Proben sowie Polymeren, organischen Proben und Flüssigkeiten erlaubt. Eine Messung der Totalreflexion ermöglicht die Bestimmung der Oberflächendichte, der Dicke und der Interfacerauigkeit von Schichten und Schichtsystemen. Die Auswertung basiert auf dem Vergleich der Messkurve mit dem Verlauf einer aufgrund eines angenommenen Schichtenmodells berechneten Kurve. Da Materialien Röntgenstrahlen geringer als Vakuum brechen, wird beim Übergang des einfallenden Strahles vom Vakuum in ein weniger brechendes Medium der Röntgenstrahl von der Richtung der Oberflächennormalen weg gebrochen. Es existiert ein kritischer Winkel ϑ_c , für welchen $\vartheta_t = 0$ wird. Es kommt zur externen totalen Reflexion. Bei Nichtberücksichtigung der Absorption gilt [190]:

$$\vartheta_c = \sqrt{2 \cdot \delta} \cong 1,64 \cdot 10^{-3} \rho^{-1/2} \lambda \quad (\text{Gl. 30})$$

δ : Dispersion

λ : Wellenlänge

Dabei sind ϑ_i ($< 0,5^\circ$) sowie ϑ_t der einfallende und der transmittierte Strahl.

Der exakte Wert des kritischen Winkels für totale Reflexion ϑ_c kann somit genutzt werden, um die Dichte ρ der Oberfläche einer Probe zu bestimmen. Der kritische Winkel und der Verlauf der Reflektivitätskurve in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung sind ausschließlich durch die Elektronendichte bestimmt und unabhängig von der amorphen oder kristallinen Struktur oder Orientierung der Kristallite an der Oberfläche bzw. in der Schicht.

4.2.12.3 Mikroskopische Charakterisierungsverfahren für Struktur und Gefüge

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurde zur Bestimmung der Partikelgröße der nanoskaligen Pulver herangezogen. Diese wurden von herstellungsbedingten Oberflächenverunreinigungen durch einen Waschprozess befreit. Zur Probenpräparation wurden 1 gew.-%ige wässrige Suspensionen der oberflächenmodifizierten Pulver hergestellt und mit einem Ultraschalldesintegrator dispergiert (Bedingungen wie bei der Probenpräparation für UPA und PCD). Danach wurde ein mit Graphitfolie überzogenes Kupfernetz mit dieser Suspension benetzt. Dieses Kupfernetz wurde dann in den Strahlengang des

Transmissionselektronenmikroskops eingebracht. Eingesetzt wurde ein Gerät der Firma JEOL (JEM-200CX) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Es wurden Hellfeldaufnahmen gemacht und Elektronenbeugungsbilder aufgenommen.

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie und der Schichtdicke der freisinternden und gestützten keramischen Folien wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM) der Firma JEOL (JSM 6400 F) eingesetzt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV wurden Sekundärelektronenbilder aufgenommen. Auch die Probenoberflächen bzw. die Bruchflächen der Keramiken wurden ebenfalls mit einer elektrisch leitenden, sehr dünnen Goldschicht besputtert, um Bildstörungen durch Aufladungen der nichtleitenden Probe zu vermeiden. Die leitfähigen Goldschichten wurden mit einer Anlage der Firma Balzers (SCD 030) aufgebracht.

Des Weiteren wurden die Grünfilme sowie die gesinterten freitragenden und applizierten keramischen Folien mit einem Auflichtmikroskop PMG 3 der Firma Olympus bei maximal 1000-facher Vergrößerung untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil der Arbeit wurden zunächst die verwendeten keramischen Pulver einer Eingangskarakterisierung unterzogen. Die dadurch gewonnenen Ergebnisse sind für die optimale Dispergierung und Weiterverarbeitung der Pulver von entscheidender Relevanz.

Auf Basis der gewonnenen vorangegangenen Ergebnisse wurden im nächsten Schritt stabile, wässrige Suspensionen und darauf basierende keramische Schlicker entwickelt und bzgl. ihrer Eignung zum Foliengießen analysiert. Durch entsprechende Variationen von Versatz- und Gießparametern konnten diesbezügliche Einflüsse auf die Eigenschaften und Merkmale daraus resultierender freitragender, keramischer Folien im Hinblick auf das thermische Verdichtungsverhalten und die resultierenden Gefügeeigenschaften untersucht werden.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Untersuchung des Einflusses von dimensionsstabilen Keramiksubstraten auf mechanische Eigenschaften, Schichtdicke sowie auf Sinterverhalten und Gefügeausbildung darauf applizierter nanoskaliger Keramikschichten.

Ausgehend von den gewonnenen Ergebnissen soll die prinzipielle Machbarkeit sowohl von freitragenden als auch von substratgebundenen Mehrlagenstrukturen gezeigt werden.

5.1 Charakterisierung der verwendeten keramischen Pulver

Als Ausgangsmaterialien wurden drei verschiedene keramische Oxidpulver eingesetzt. Im Einzelnen handelte es sich dabei um ein kommerzielles, nanoskaliges Zirkondioxid der Degussa AG sowie am INM synthetisierte, nanokristalline ZrO_2 - sowie mit Yttrium dotierte ZrO_2 -Pulver.

5.1.1 Festkörperphysikalische Charakterisierung der Pulver

Am hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HTEM) wurden die Pulver im Hellfeld abgebildet, um deren Partikelgröße und Morphologie zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 bis Abbildung 12 dargestellt.

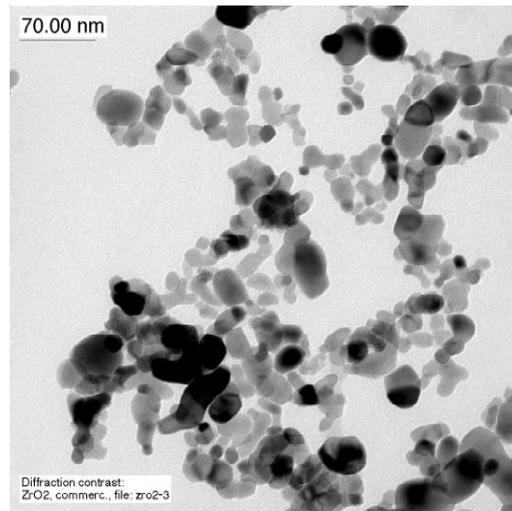


Abbildung 10: Hellfeldaufnahme (HTEM) des Degussa-ZrO₂-Pulvers mit Primärpartikelgrößen im Bereich von 10 bis 70 nm.

Die kristallinen Primärpartikel des kommerziellen ZrO₂ liegen gemäß der Hellfeldaufnahme im Bereich von etwa 10 bis 70 nm. Diese sind zum Teil zu 200 nm großen Teilchen agglomeriert. Die Pulverpartikel zeigen eine sphärische bis ellipsoide Korngeometrie.

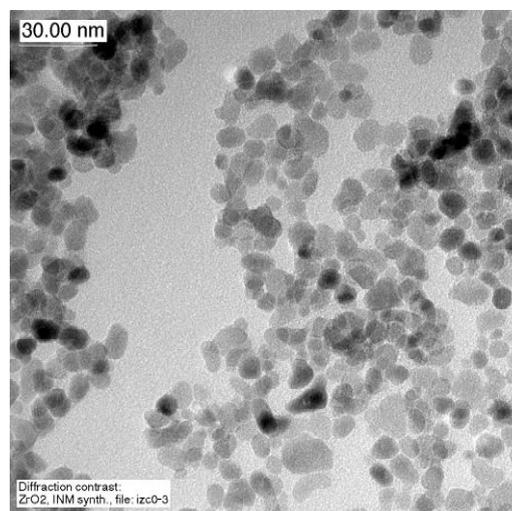


Abbildung 11: Hellfeldaufnahme (HTEM) des INM-ZrO₂-Pulvers. Die Primärpartikelgröße beträgt zwischen 3 und 15 nm.

Anhand der HTEM-Hellfeldaufnahme des INM-ZrO₂ wird eine Primärpartikelgröße zwischen 3 und 15 nm ermittelt. In den Aufnahmen sind nur vereinzelte Teilchenagglomerate mit einem maximalen Durchmesser von 30 nm zu beobachten. Die Morphologie der Primärpartikel reicht von einer sphärischen bis zur ovalen Gestalt.

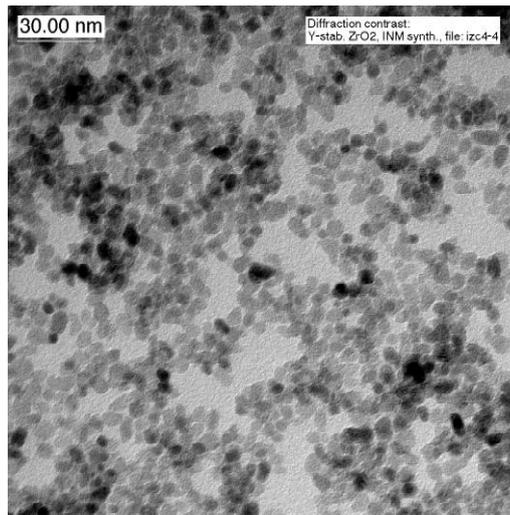


Abbildung 12: Hellfeldaufnahme (HTEM) des mit 4 Mol-% Y_2O_3 dotierten ZrO_2 -Pulvers. Die Primärpartikelgröße beträgt zwischen 3 und 10 nm.

Die optische Auswertung der HTEM-Aufnahme (Hellfeld) des Y- ZrO_2 -Pulvers ergibt für die Primärpartikelgröße Werte von 3 bis 10 nm. Ebenso wie bei allen anderen verwendeten Keramikpulvern tritt auch bei diesem Pulver eine geringe Zahl von Partikelverwachsungen mit einem Durchmesser bis zu 20 nm auf, die durch den Dispergierprozess nicht aufgebrochen werden konnten. Die Partikelform reicht von sphärischer bis zu ellipsoider Geometrie.

Die beiden am INM synthetisierten Zirkondioxidpulver gehören aufgrund ihrer Primärpartikelgröße von 3 - 15 nm zu Nanopulvern im engeren Sinne (Primärpartikelgröße < 20 nm). Somit schaffen diese Pulver aufgrund der vorliegenden Partikeldimensionen und -morphologie ideale Voraussetzungen für die Realisierung nanoskaliger Keramikgefüge. Das kommerzielle ZrO_2 stellt aufgrund seiner deutlich größeren Primärpartikel und festen, teilweise submikroskaligen Partikelverwachsungen lediglich eine Pulverqualität im oberen Nanometerbereich dar.

Die Kenntnis der spezifischen Oberfläche der Keramikpulver erlangt eine außerordentliche Bedeutung für die weitere Prozessführung, da diese die Wechselwirkungen zwischen Pulveroberfläche, Prozessadditiven sowie Lösungsmittel entscheidend beeinflusst. Die spezifische Pulveroberfläche beeinflusst sowohl die Sinteraktivität des Materials als auch das Agglomerationsbestreben der Partikel. Die Untersuchung der Proben bzgl. ihrer spezifischen Oberfläche wurde mit Hilfe von N_2 -Adsorptions-Messungen gemäß der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) durchgeführt. Zwecks der Spezifizierung von Sinterdichten wurden die spezifischen Rohdichten der eingesetzten Pulver mit einem Gaspyknometer bestimmt. Diese Messergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Für die Entwicklung von keramischen Folien oder substratgebundenen Schichten ist es im Falle von Zirkondioxid wichtig, die Phasenbestandteile bzw. deren Anteile in den Ausgangspulvern zu analysieren, da bestimmte kristallographische Phasenübergänge beim ZrO_2 mit Volumenänderungen verbunden sind und somit zu Defekten wie z.B. Rissen im keramischen Endprodukt führen können. Des Weiteren ermöglichen röntgenographische Methoden die Bestimmung der Primärkristallitgröße der Pulver. Die Ergebnisse dieser Analysen können ebenfalls Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse, Primärkristallit- und Partikelgröße sowie der spezifischen Oberfläche und Dichte der verwendeten Keramikpulver. Die Identifizierung der einzelnen Phasen der Pulver erfolgte mit entsprechenden JCPDS-Dateien [191].

Pulver	Y-ZrO ₂ (INM)	ZrO ₂ (INM)	ZrO ₂ (kom.)
Phase	tetragonal	monoklin / tetragonal	monoklin / tetragonal
Phasenanteil [%]	100	22 / 78	89 / 11
JCPDS Datei	48-0224	83-0940 / 80-0784	83-0940 / 79-1769
Primärkristallitgröße [nm] (Röntgendiffraktometrie)	7	8 / 9	25 / 17
Primärpartikelgröße [nm] (HTEM)	3 - 10	3 - 15	10 - 70
spezifische Oberfläche (BET) [m²/g]	196 ± 3	132 ± 2	40 ± 1
spezifische Rohdichte [g/cm³]	6,00 ± 0,02	5,80 ± 0,02	5,40 ± 0,02

Die beiden am INM synthetisierten Nanopulver besitzen gemäß der BET-Messung die größten spezifischen Partikeloberflächen. Die dotierten und nichtdotierten nanokristallinen Zirkondioxidpulver haben mit fast 200 m²/g bzw. 130 m²/g eine ca. fünf- bzw. dreimal größere Oberfläche als das Degussa-ZrO₂.

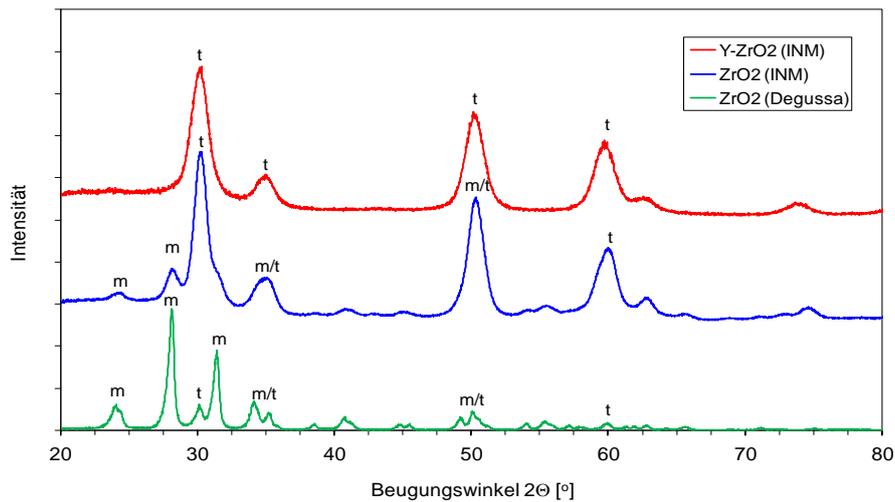


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme der verwendeten stabilisierten und nichtstabilisierten ZrO_2 -Pulver im Ausgangszustand. Die Phasenidentifikation erfolgte über die in Tabelle 5 angegebenen JCPDS Karteien.

Nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme aus Abbildung 13 bestehen die beiden nicht-stabilisierten ZrO_2 -Pulver jeweils aus monoklinen und tetragonalen Phasenanteilen. Die beiden Hauptreflexe der monoklinen Phase liegen bei Beugungswinkel von $28,1^\circ$ und $31,4^\circ$. Die Phasenanteile variieren jedoch erheblich in den beiden untersuchten ZrO_2 -Pulvern. Beide Phasenmodifikationen lassen sich anhand des 100 % Peaks der tetragonalen Phase bei $2\Theta = 30,2^\circ$ eindeutig unterscheiden. Die im Ausgangszustand des Pulvers vorliegende tetragonale Phase ist bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht stabil. Ihr Auftreten ist auf die jeweilige Herstellungsmethode zurückzuführen, wobei die kinetischen Größen der Phasenumwandlung nicht ausreichen, um ein thermodynamisches Gleichgewicht in den Pulverphasen einzustellen. Die Ursache für das Auftreten der bei Raumtemperatur metastabilen tetragonalen Modifikation ist auf einen intrinsischen Teilchengrößeneffekt zurückzuführen. Danach transformieren feinere ZrO_2 -Partikel bei niedrigeren Temperaturen als größere. Die hohe Oberflächenenergie nanoskaliger Teilchen bewirkt hierbei eine Stabilisierung der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur [192]. Das ist auch eine Erklärung dafür, dass das feinere INM- ZrO_2 im Ausgangszustand 78 % tetragonale Phasenanteile aufweist, wohingegen das gröbere Degussa-Pulver lediglich 11 % dieser Modifikation zeigt. Die Berechnung der Kristallitgröße anhand der Röntgenreflexe ergibt für das kommerzielle Zirkondioxidpulver eine mittlere Primärkristallitgröße von 25 nm für die monokline und 17 nm für die tetragonale Phase. Die mittlere Kristallitgröße des INM- ZrO_2 -Pulvers beträgt für die monokline und tetragonale Phase etwa 8 bzw. 9 nm. Die HTEM-Hellfeldaufnahmen geben Aufschluss über die Größenverteilungen der jeweiligen Primärpartikel der beiden ZrO_2 -Pulver. Sie stimmen mit den röntgenographisch ermittelten Werten für die mittlere Kristallitgröße gut überein.

Beim Y-ZrO₂-Pulver kann erwartungsgemäß nur eine tetragonale Phase nachgewiesen werden. Die röntgenographische Bestimmung der mittleren Kristallitgröße ergab für dieses Pulver einen Wert von etwa 7 nm, was ebenfalls gut mit der ermittelten Partikelgrößenverteilung aus den HTEM-Untersuchungen korreliert.

Abschließend ist festzustellen, dass gemäß den Röntgenspektren alle verwendeten Pulver eine kristalline Struktur ohne amorphe Anteile besitzen.

Die für nichtdotiertes ZrO₂ sehr geringe Dichte von 5,40 g/cm³ beim kommerziellen Degussa-Pulver ist vermutlich, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, auf dessen höheren Verunreinigungsgrad zurückzuführen.

5.1.2 Chemische Pulveranalyse

Der Reinheitsgrad der eingesetzten Pulver kann sowohl die Suspensionsherstellung als auch den Sinterprozess im Hinblick auf die Ausbildung von möglichen Zweitphasen und Ausscheidungen in den Korngrenzflächen beeinflussen. Die Ergebnisse der chemischen Elementanalyse der Pulverrohstoffe sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Chemische Analyse der Keramikpulver. Die gefundenen Verunreinigungen der beiden INM-Pulver sind als Elemente aufgeführt. Die Daten des Degussa-Pulvers sind Herstellerangaben und beziehen sich auf Oxide.

Typenbezeichnung	Bestandteile	Hersteller
IZCO	ZrO ₂ > 99 Gew.-% Al < 0,1352 Gew.-% K < 0,00002 Gew.-% Fe < 0,0127 Gew.-% Ti < 0,0242 Gew.-% Ca < 0,0006 Gew.-% Mg < 0,0001 Gew.-% Si < 0,0508 Gew.-%	INM

Typenbezeichnung	Bestandteile	Hersteller
IZC4	$\text{Y-ZrO}_2 > 99 \text{ Gew.-%}$ $\text{Al} < 0,4677 \text{ Gew.-%}$ $\text{Fe} < 0,0073 \text{ Gew.-%}$ $\text{Ti} < 0,1343 \text{ Gew.-%}$ $\text{Si} < 0,0164 \text{ Gew.-%}$ $\text{Mg} < 0,00003 \text{ Gew.-%}$ $\text{Ca} < 0,0002 \text{ Gew.-%}$ $\text{K} < 0,00001 \text{ Gew.-%}$	INM
VP ZrO_2 , Chargen 2454, 2560- 2586	$\text{ZrO}_2 > 97 \text{ Gew.-%}$ $\text{SiO}_2 < 0,02 \text{ Gew.-%}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5 \text{ Gew.-%}$ $\text{HfO}_2 < 0,2 \text{ Gew.-%}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1 \text{ Gew.-%}$ $\text{TiO}_2 < 0,02 \text{ Gew.-%}$ $\text{HCl} < 0,1 \text{ Gew.-%}$	Degussa AG

Die beiden INM-Pulver weisen mit ZrO_2 - bzw. Y-ZrO_2 -Gehalten von $> 99\%$ einen hohen Reinheitsgrad auf, was die Verwendung sehr reiner Ausgangsstoffe bei der Pulversynthese belegt. Hingegen ist das kommerzielle ZrO_2 von Degussa mit einem Reinheitsgrad von $> 97\%$ mit deutlich mehr Fremdstoffen behaftet.

5.1.3 Oberflächenchemische Pulvereigenschaften

Die Kenntnis von oberflächenchemischen Pulvereigenschaften ist wichtig für die Auswahl der Oberflächenmodifikatoren, die für eine erfolgreiche Dispergierung bzw. Stabilisierung der Ausgangspulver in wässrigen Medien nötig sind. Die Charakterisierung der Oberflächenchemie umfasst insbesondere die elektrokinetischen Eigenschaften der jeweiligen Pulver wie den pH-abhängigen Verlauf des Zetapotentials und die Lage des isoelektrischen Punktes. Das Zetapotential stellt ein indirektes Maß für die Höhe der Oberflächenladungsdichte der Partikel dar. Diese ist einer der wesentlichen Faktoren, welche die Effizienz der elektrostati-

schen Stabilisierung bestimmen. Die pH-abhängigen Verläufe der Zetapotentiale der eingesetzten Pulver sind in Abbildung 14 dargestellt. Damit das Zetapotential nicht durch Syntheserückstände auf der Pulveroberfläche beeinflusst wird, d.h. dass annähernd vergleichbare oberflächenchemische Verhältnisse herrschen, wurden die Fremdionen auf der Pulveroberfläche zuvor durch einen Waschprozess (Kapitel 4.1.1.1) entfernt.

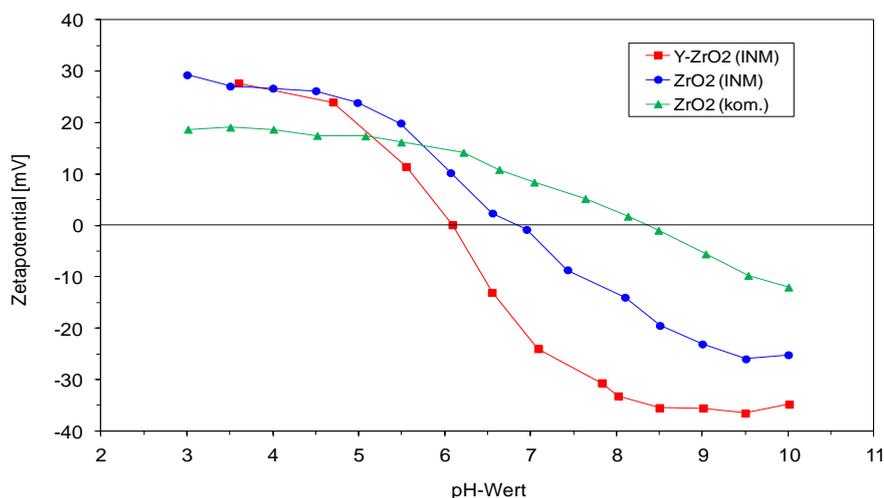


Abbildung 14: Verlauf der Zetapotentiale der verwendeten ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulver in Abhängigkeit vom pH-Wert. Alle Pulver besitzen eine amphotere Oberfläche.

Die isoelektrischen Punkte befinden sich bei pH 6,1 für das stabilisierte und bei pH 6,8 für das unstabilisierte ZrO₂-Pulver. Der Verlauf des Zetapotentials des kommerziellen Zirkondioxidpulvers ergibt einen isoelektrischen Punkt bei pH 8,4.

Der Verlauf der Zetapotentiale unterstreicht den amphoteren Charakter der verwendeten INM-Pulver, d.h. es existieren etwa äquimolare Mengen saurer und basischer Hydroxylgruppen auf den Pulveroberflächen. Anhand dieser Ergebnisse käme für das Erreichen hoher Dispersionsgrade der Pulver eine elektrostatische Stabilisierung sowohl durch saure als auch durch basische Oberflächenmodifikatoren in Betracht. Die pH-Bereiche in der Nähe der jeweiligen isoelektrischen Punkte müssen dabei jedoch gemieden werden. Nach dem Verlauf des pH-abhängigen Zetapotentials eignet sich für das Degussa-Pulver ein saurer Oberflächenmodifikator.

Die Pulverfeinheit stellt hier die notwendige Grundvoraussetzung zur Realisierung von Schichtstrukturen mit nanoskaligen Gefügen dar. Nanokristalline Pulver mit derartig großer spezifischer Teilchenoberfläche stellen besondere Anforderungen an deren Weiterverarbeitung. Hierzu sind spezielle Teilchenstabilisierungsmethoden erforderlich, welche in der Lage sein müssen, die starken anziehenden Wechselwirkungskräfte der Partikel untereinander zu

kontrollieren und zu reduzieren, um so disperse Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten realisieren zu können.

5.2 Untersuchungen zur Stabilisierung und Dispergierung der Pulversysteme

Insbesondere bei der Verarbeitung nanoskaliger Pulver zu ultradünnen (0,5 - 10 μm) Folien bzw. Schichten können neben Gefügeinhomogenitäten die Pulveragglomerate auch makroskopische Schichtdefekte verursachen, wodurch deren Funktionstauglichkeit beeinträchtigt werden kann.

Um den Anforderungen einer kontrollierten Prozessführung gerecht zu werden, wurde für jedes Pulver die Menge der einzusetzenden Dispergierhilfe optimiert sowie der Dispergierzustand der Pulverteilchen mit Hilfe geeigneter, analytischer Methoden beurteilt. Zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Keramikpulver (Y-ZrO₂ und ZrO₂) wurde 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) (CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₂COOH, Molmasse: 178 g/mol) der Fa. Hüls AG eingesetzt. TODS hat sich als Dispergiermittel bzw. Oberflächenmodifikator für eine Vielzahl nanokristalliner Oxidpulver bereits bewährt [96,97].

In welchem Rahmen eine Chemisorption der TODS-Moleküle die Ladungsbildung auf der Partikeloberfläche beeinflusst bzw. überlagert, konnte anhand der durchgeführten Messungen nicht näher geklärt werden. Diverse Modellvorstellungen über die Anbindungsmechanismen der 3,6,9-Trioxadecansäure und ihrer sterischen Wirkung wurden in den Arbeiten von Knoll und Gossmann [96,97] ausführlich behandelt. Diesbezügliche Untersuchungen sind nicht Ziel dieser Arbeit.

5.2.1 Oberflächenmodifizierung der keramischen Pulver

Die Menge des zu einer wirksamen Stabilisierung benötigten Oberflächenmodifikators wird durch Messung der Strömungspotentiale (PCD-Signal) von Teilchensuspensionen in Abhängigkeit vom Dispergierhilfegehalt bestimmt. Dabei zeigt die Lage des Potentialmaximums die optimale Menge an Dispergiermittel an. Da das Strömungspotential proportional zum Zetapotential ist, entspricht ein Extremum in der Strömungspotentialkurve (Maximalwert bzw. Plateau der Potentialkurve) einem maximal erreichbaren Zetapotential und somit einer entsprechend hohen elektrostatisch bedingten gegenseitigen Abstoßung der Teilchen.

Die Potentialverläufe sowie die pH-Werte der eingesetzten nanoskaligen Pulversuspensionen in Abhängigkeit von der Menge an 3,6,9-Trioxadecansäure sind in Abbildung 15 dargestellt. Die wässrigen Suspensionen enthielten jeweils 5 Gew.-% der entsprechenden Keramikpulver.

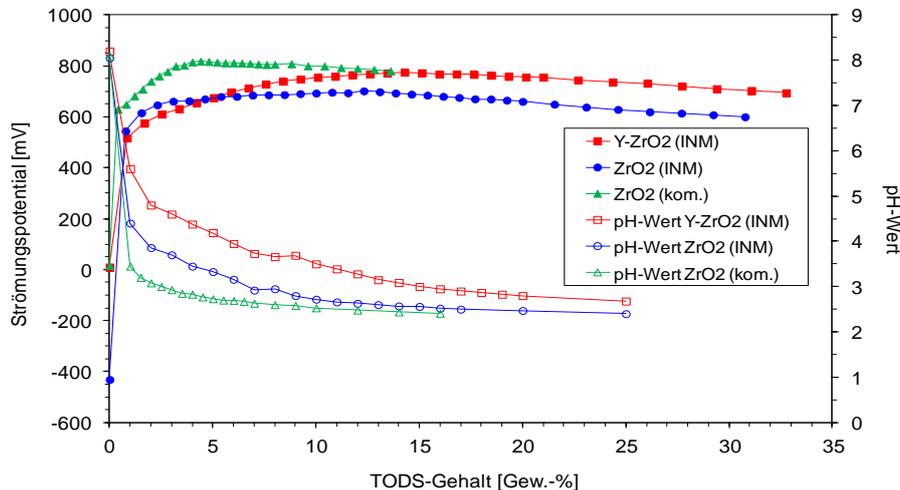


Abbildung 15: Verlauf der Strömungspotentiale und pH-Werte von 5 gew.-%igen Suspensionen auf Basis von nanoskaligen ZrO_2 - und $Y-ZrO_2$ -Pulvern bei steigender Konzentration des Oberflächenmodifikators TODS. Die Strömungspotentialkurven gehen abhängig vom jeweiligen Pulversystem ab bestimmten Säuremengen in ein Plateau über.

Wie aus Abbildung 15 ersichtlich ist, weisen alle eingesetzten nanokristallinen Pulvertypen einen ähnlichen Potentialverlauf bei der Titration mit TODS auf. Der positive Potentialwert zeigt, dass die Teilchen positive Oberflächenladungen tragen. Die Kurven steigen bei einer Modifikatorzugabe von bereits unter 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt in der Suspension, rasch auf positive Potentialwerte von über 500 mV an, was einer schlagartigen Protonierung der jeweiligen Pulveroberfläche zuzuschreiben ist. Im weiteren Verlauf der Säurezugabe erhöhen sich die elektrokinetischen Potentiale zwar stetig, jedoch vergleichsweise moderat und zeigen ab einer bestimmten Konzentration an Oberflächenmodifikatormolekülen die Ausbildung eines Plateaus. Damit einhergehend ist auch ein Anstieg des Protonierungsgrades der funktionellen Oberflächengruppen verbunden. Erst bei relativ hohen TODS-Gehalten ist ein leichter Potentialabfall zu erkennen, wobei jedoch sehr breite Konzentrationsbereiche existieren, in denen sich die positiven Oberflächenladungen der Pulver nur sehr geringfügig ändern. Die jeweiligen schwach ausgeprägten Kurvenmaxima für wässrige Degussa- ZrO_2 -, INM- ZrO_2 - bzw. $Y-ZrO_2$ -Suspensionen liegen bei einem Gehalt von etwa 4, 12,5 und 15 Gew.-% 3,6,9-Trioxadecansäure, bezogen auf den Pulveranteil. Die pH-Werte der entsprechenden Suspensionen bei diesen Dispergiermittelgehalten liegen bei 2,8, 2,6

und 3. Die Oberflächenladungsdichte des Degussa-ZrO₂ beträgt bei einer TODS-Modifizierung von 4 Gew.-% 198 mC/m², beim INM-ZrO₂ bei 12,5 Gew.-% TODS 197 mC/m², und beim INM-Y-ZrO₂ führen 15 Gew.-% 3,6,9-Trioxadecansäure zu einer Ladungsdichte auf der Pulveroberfläche von 210 mC/m². Daraus errechnen sich für die beiden nichtstabilisierten ZrO₂-Pulver etwa 1,23 positive Ladungsträger pro Quadratnanometer und für die Belegungsdichte der Y-ZrO₂-Pulveroberfläche ergibt sich ein Wert von 1,31/nm². Die optimalen Dispergierhilfegehalte führen zu einer Maximierung des Protonierungsgrades auf der Pulveroberfläche. Überschüssige TODS (pK_S = 3,4) führt lediglich zu sehr geringen Potentialerniedrigungen und wirkt sich somit nicht negativ auf die elektrostatischen Abschirmungskräfte aus, da aufgrund der pH-Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von Säuren nur noch eine geringe Eigendissoziation in den entsprechenden sauren pH-Bereichen stattfindet. Aus diesem Grund sind keine Nachteile für die Stabilität der Suspensionen infolge eines starken Anstiegs der Gegenionenkonzentration zu erwarten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die 3,6,9-Trioxadecansäure zur Stabilisierung für wässrige Suspensionen auf Basis nanoskaliger ZrO₂-Pulver, unter Erhöhung des Protonierungsgrades der funktionellen Oberflächengruppen, geeignet ist. Des Weiteren ergibt diese Säure, aufgrund ihrer geringen Eigendissoziation im sauren pH-Bereich, breite Arbeitsbereiche für die Suspensionsstabilisierung, woraus auch breite Stabilitätsbereiche der mit TODS modifizierten Suspensionen resultieren.

Da, wie aus dem Kenntnisstand (Kapitel 2.3.7.3) hervorgeht, kaum Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der TODS auf die elektrochemischen Oberflächeneigenschaften des INM-Y-ZrO₂-Pulvers existieren, soll hier exemplarisch untersucht werden, in welchem Maße Ladungen durch die Zugabe der Säure auf der Pulveroberfläche aufgebracht werden. Dazu werden sowohl der Verlauf des Zetapotentials als auch die Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit der TODS-Menge untersucht. Nähere Informationen hinsichtlich des Anbindungsmechanismus der TODS an der Pulveroberfläche sowie über die Wirkungsweise der sterischen Abschirmungsmechanismen können anhand der durchgeführten Analysemethoden jedoch nicht erwartet werden.

Die Zetapotentiale der Pulver wurden mit unterschiedlichen Gehalten an TODS in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser gemessen, wobei die Ergebnisse mit einer entsprechenden Messung ohne Oberflächenmodifikator verglichen wurden. Alle Teilchensole enthielten einen Feststoffanteil von 5 Gew.-%. Die Messergebnisse werden in Abbildung 16 aufgezeigt.

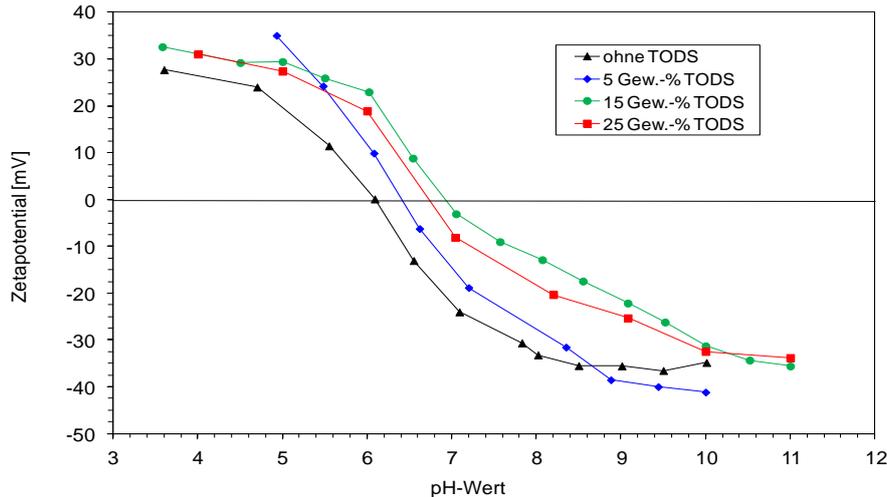


Abbildung 16: Verlauf der Zetapotentiale von Y-ZrO₂-Solen als Funktion des pH-Wertes in Abhängigkeit unterschiedlicher TODS-Gehalte im Vergleich zum Teilchenzol ohne Zusatz. Die Anwesenheit der TODS führt zu einer Verschiebung der isoelektrischen Punkte zu höheren pH-Werten.

Die Anfangs-pH-Werte der mit TODS versetzten Teilchensole lagen zu Beginn der Messung bei 3, 3,5 und 4,8 für Säuregehalte von 25, 15 sowie 5 Gew.-%. Sowohl der Verlauf des pH-abhängigen Zetapotentials als auch die Lage des isoelektrischen Punktes (IEP) des Y-ZrO₂-Pulvers wird durch die Zugabe von TODS zu höheren pH-Werten verschoben, was auf eine Erhöhung der positiven Ladung auf der Pulveroberfläche (Oberflächenprotonierung) zurückzuführen ist. Der isoelektrische Punkt verlagert sich von pH = 6,09 für das nichtmodifizierte Y-ZrO₂-Pulver auf pH = 6,77 für entsprechendes Y-ZrO₂-Pulver mit einer Säurebeladung von 15 Gew.-%. Eine Oberflächenbelegung mit 5 Gew.-% TODS führt zu einem IEP bei pH = 6,41. Ein Modifikatoranteil von 25 Gew.-% bewirkt hingegen im Vergleich zu 15 Gew.-% kaum noch weitere Veränderungen im Verlauf der Zetapotentialkurve sowie in der Lage des isoelektrischen Punktes, woraus keine zusätzliche Beeinflussung der elektrokinetischen Eigenschaften der Y-ZrO₂-Teilchen herrührt. Da sowohl der pH-Wert des IEP als auch die Ladungsmenge auf den Partikeln ab einer Säurekonzentration von 15 Gew.-% nahezu konstant bleiben, spricht dies für einen mit dieser Säure maximal erzielbaren Protonierungsgrad der Teilchenoberfläche.

Um den quantitativen Protonierungsgrad der Partikeloberfläche am Beispiel des Y-ZrO₂ als Funktion der zugesetzten 3,6,9-Trioxadecansäure zu studieren, wurden 0,5 gew.-%ige wässrige Teilchensole mit 5, 10, 15, 20 und 25 Gew.-% TODS bezogen auf den Feststoffgehalt hergestellt. Die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte erfolgte durch Polyelektrolyttitration in einem Ladungsdetektor PCD 02. Die Auswertung der Messergebnisse ist in Abbildung 17 dargestellt.

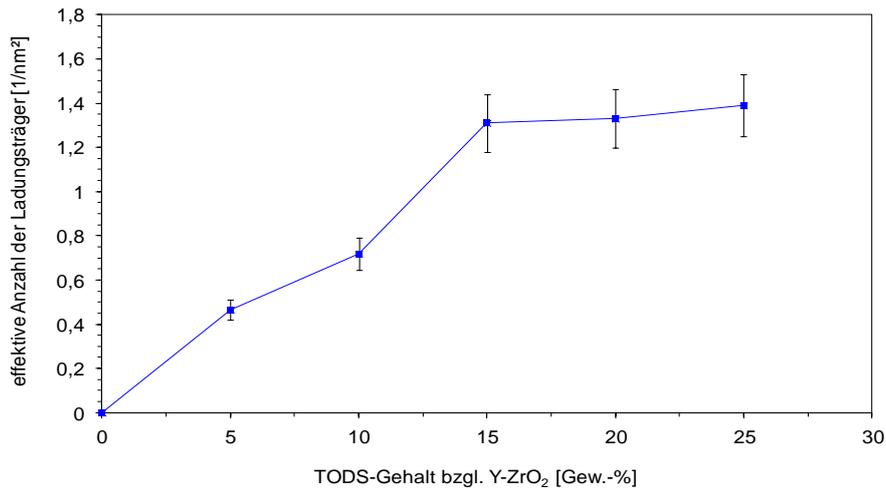


Abbildung 17: Positive Ladungsträgermenge / nm² auf nanoskaligem Y-ZrO₂ in Abhängigkeit von der TODS-Menge. Ab einem Säuregehalt von 15 Gew.-% bleibt die Oberflächenladungsdichte nahezu konstant.

Ein TODS-Gehalt von 5 Gew.-% bzgl. der Pulvermenge erzeugt auf der Pulveroberfläche eine Oberflächenladungsdichte von etwa 75 mC/m², was einer Ladungsträgerdichte von etwa 0,46 Ladungsträger / nm² entspricht. Ein Modifikatorgehalt von 15 Gew.-% generiert 1,31 positive Ladungsträger / nm² bzw. eine Oberflächenladungsdichte von 210 mC/m². Die Zugabe von 25 Gew.-% des Oberflächenmodifikators führt gegenüber einem Gehalt von 15 Gew.-% nur noch zu einer geringen Steigerung der Oberflächenladungsdichte um lediglich ca. 6 %. Es zeigt sich, dass die Oberflächenladungsmenge pro nm² etwa linear mit der Dispergierhilfemenge ansteigt, bis im Bereich von etwa 15 Gew.-% die Möglichkeiten der TODS, eine weitere Erhöhung der positiven Ladungsträgermenge auf der Partikeloberfläche zu bewirken, stark eingeschränkt werden. Mögliche Erklärungen hierfür resultieren aus der bereits erwähnten pH-Abhängigkeit bei der Adsorption schwächerer Säuren sowie aus dem Mangel freier Protonierungsstellen auf der Partikeloberfläche infolge einer möglichen sterischen Anbindung der TODS-Moleküle.

Die bisherigen Charakterisierungsmethoden bzgl. der Oberflächenmodifizierung keramischer Pulver waren lediglich auf niedrigkonzentrierte Teilchensole anwendbar. Deshalb werden im Folgenden Rheologieuntersuchungen zur Optimierung der Dispergiermittelgehalte an kolloidalen Systemen durchgeführt, deren Feststoffgehalte sich an denen realer Foliengießversätze orientieren. Hierbei entspricht, nach theoretischen Betrachtungen, ein Minimum in der Viskositätskurve der Teilchensuspension der optimalen eingesetzten Oberflächenmodifikatormenge. Hierzu wurden höher gefüllte, wässrige Keramiksuspensionen in Abhängigkeit von der Modifikatormenge bzgl. ihrer rheologischen Eigenschaften am Rotationsviskosimeter mit einem zylindrischen System bei Temperaturen von jeweils 20 °C und einer konstanten

Scherrate von 200 s^{-1} analysiert. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Die Feststoffgehalte der verschiedenen Suspensionen wurden teilchenspezifisch ausgewählt, so dass damit auch noch bei niedrigen Dispergierhilfekonzentrationen die Fließfähigkeit der jeweiligen Solsysteme gewährleistet werden konnte. Dennoch war eine gewisse Anfangsdispergiermittelmenge notwendig, insbesondere für die beiden sehr feinen INM-Systeme, um überhaupt eine Suspension mit einer gewissen Fließfähigkeit zu erhalten. Die Feststoffkonzentrationen betragen 50 Gew.-% bzw. 35 Gew.-% bei Suspensionen mit kommerziellem sowie INM-ZrO₂ und 30 Gew.-% bei Y-ZrO₂-Suspensionen.

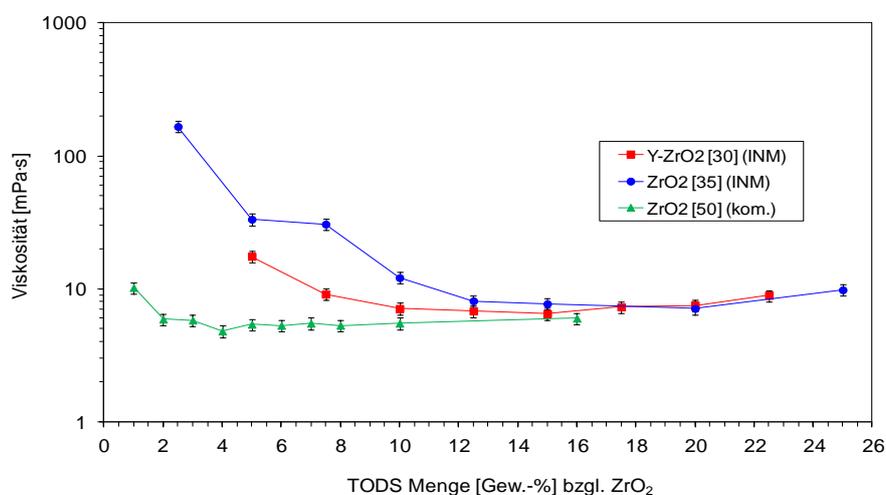


Abbildung 18: Viskosität von ZrO₂- und Y-ZrO₂-Suspensionen als Funktion der Dispergierhilfekonzentration. Die jeweiligen optimalen TODS-Gehalte ergeben sich gemäß dieser Messungen zu etwa 4 Gew.-% bei der Suspension mit 50 Gew.-% kommerziellen ZrO₂, ca. 12 Gew.-% beim 35 gew.-%igen INM-ZrO₂- und zu etwa 15 Gew.-% beim 30 gew.-%igen Y-ZrO₂-Sol.

Die Anfangsviskositäten aller untersuchten Teilchensuspensionen wurden durch Zusatz der Dispergierhilfe deutlich abgesenkt. Die Rheologieuntersuchungen ergeben bei den mit TODS modifizierten Suspensionen teilweise relativ breite Viskositätsminima über Konzentrationsbereiche von bis zu 3 Gew.-%. Die Ursache hierfür liegt, wie auch schon bei der Diskussion der Strömungspotentiale deutlich wurde, an dem relativ geringen Eigendissoziationsgrad der verwendeten Carbonsäure. Das Viskositätsminimum liegt bei der Suspension mit Degussa-ZrO₂ bei 4 Gew.-% TODS und bei den beiden INM-Systemen jeweils zwischen 12 und 15 Gew.-% TODS.

In Suspensionen ohne bzw. mit nur geringen Dispergiermittelzusätzen ziehen sich die einzelnen Partikel aufgrund eines zu niedrigen Oberflächenpotentials und, damit verbunden, einer Dominanz der anziehenden Van-der-Waals- Wechselwirkungskräfte an und koagulier-

ren. Dies führt zu instabilen, aggregierten Solsystemen, deren Viskosität aufgrund der vorherrschenden interpartikulären Anziehungskräfte gegenüber kolloiddispersen Systemen stark erhöht ist. Eine Erhöhung der Dispergierhilfekonzentration führt zu dispers verteilten Partikeln im Sol, wobei die abstoßenden Kräfte zwischen den Teilchen überwiegen (repulsive Potentialbarriere). Dies bewirkt eine deutliche Erniedrigung der Solviskosität (Viskositätsminimum). Aus einer weiteren Erhöhung der Dispergierhilfemenge resultiert wieder ein Anstieg der Viskosität, da die Ionenstärke in der Lösung erhöht wird, was eine Verringerung der Debye-Länge sowie des primären Maximums nach sich zieht. Hierbei kann sich im Potentialverlauf ein flaches Sekundärminimum ausbilden, das die Teilchen in der Suspension flokkulieren lassen kann.

Die notwendigen TODS-Gehalte für eine optimale Oberflächenmodifizierung sowie Stabilisierung der jeweiligen Pulver in wässrigem Medium ergeben sich in Verbindung mit den Resultaten, welche bereits aus den Messungen von Strömungs- bzw. Zetapotentialen sowie der Oberflächenladungsdichte hervorgingen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Oberflächenmodifikatormenge für eine optimale Dispergierung der verwendeten nanokristallinen Pulversysteme in Wasser.

Pulver	Dispergierhilfe	Menge bzgl. des Pulvers [Gew.-%]
ZrO ₂ (INM)	TODS	4
Y-ZrO ₂ (INM)	TODS	12,5
ZrO ₂ (kom.)	TODS	15

5.2.1.1 Teilchengrößen und Größenverteilungen der verwendeten Pulver

Unter Einbeziehung der ermittelten optimalen Oberflächenmodifikatormengen sowie der in Kapitel 4.1.1.3 beschriebenen mechanischen Dispergierung wurden aus den vorliegenden nanoskaligen Pulvern Teilchensuspensionen hergestellt. Diese wurden mit dem Ultrafine Particle Analyser (UPA) bzgl. Partikelgröße und Verteilung analysiert. Die Ergebnisse einer Mittelung aus je 3 Messungen bzgl. Anzahl- und Volumenverteilung der Partikel in den drei Pulversystemen sind in Abbildung 19 bis Abbildung 21 sowohl in differenzieller als auch in integraler Form dargestellt. Die Volumenverteilung der Teilchengrößenanalyse wichtet die Präsenz großer Teilchen bzw. Agglomerate stärker als es bei der Analyse der Teilchenan-

zahl der Fall ist. Aus diesem Grund ist hierbei insbesondere die Volumenverteilung der Teilchen von Interesse.

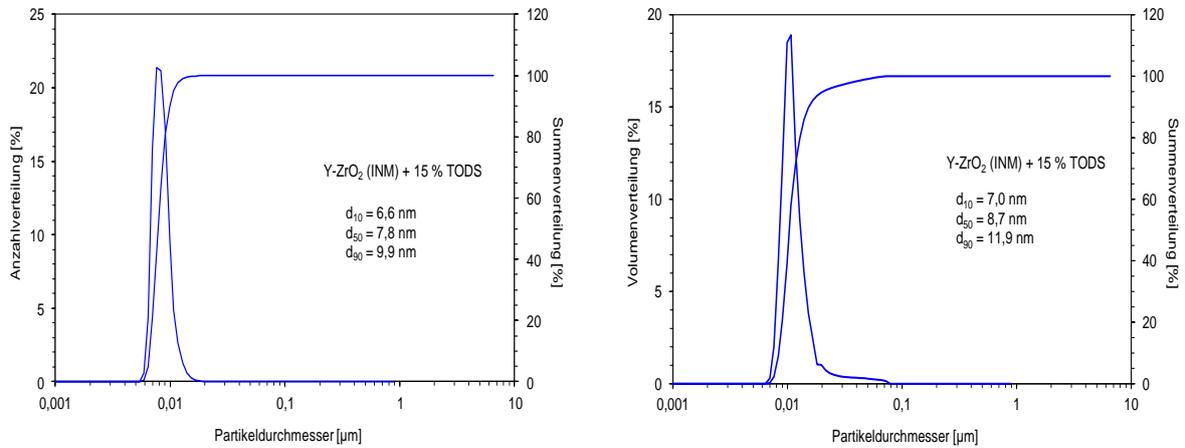


Abbildung 19: Anzahl- und Volumenverteilung der Partikelgröße des mechanisch dispergierten und mit 15 Gew.-% TODS modifizierten INM-Y-ZrO₂-Pulvers in H₂O.

Die dispergierten Y-ZrO₂-Teilchen zeigen eine Größenverteilung von 6 bis 30 nm. Hierbei wird deutlich, dass ein großer Teil der Partikel bis auf Primärpartikelgröße redispersiert werden können. Es sind jedoch auch einige wenige Agglomerate mit etwa fünffacher Primärpartikelgröße vorhanden. Die volumetrische Größenverteilung reicht von 6 bis 51 nm. Nur etwa 1 % des gesamten Teilchenvolumens liegt zwischen 30 und 51 nm.

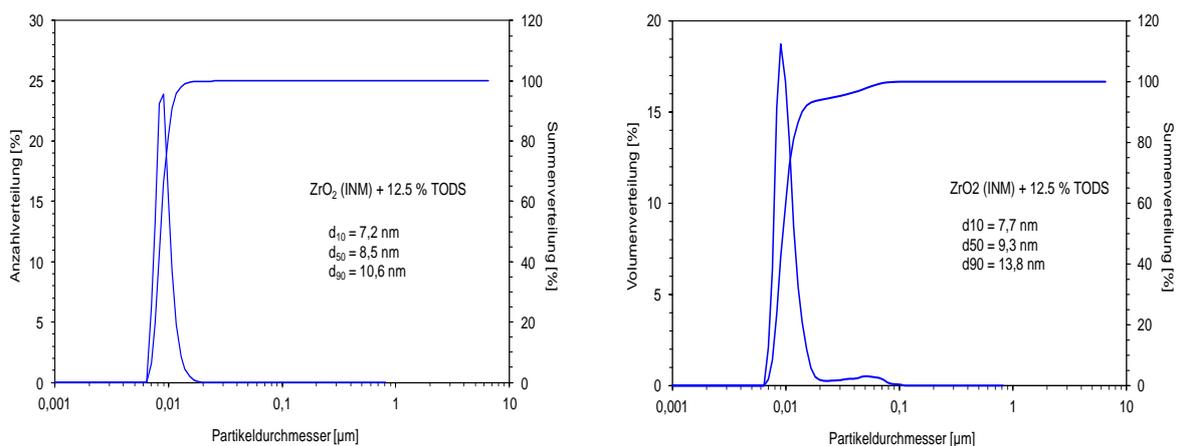


Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung nach Anzahl und Volumen des mechanisch dispergierten INM-ZrO₂. Die Oberflächenmodifizierung erfolgte mit 12,5 Gew.-% TODS.

Die anzahlgewichtete Größenverteilung des dispergierten und oberflächenmodifizierten INM-ZrO₂-Pulvers liegt zwischen 7 und 40 nm. 10 % dieses Pulvers lassen sich gemäß der durchgeführten Analyse bis auf Primärpartikelgröße redispersieren. Auch anhand der Volumenverteilung zeigt dieses Pulvers einen hervorragenden Dispersionsgrad. Die Volumenverteilung der Teilchengröße umfasst dabei den Bereich von 7 bis 102 nm, wobei lediglich 2,6 % des Gesamtvolumens größer als 51 nm sind.

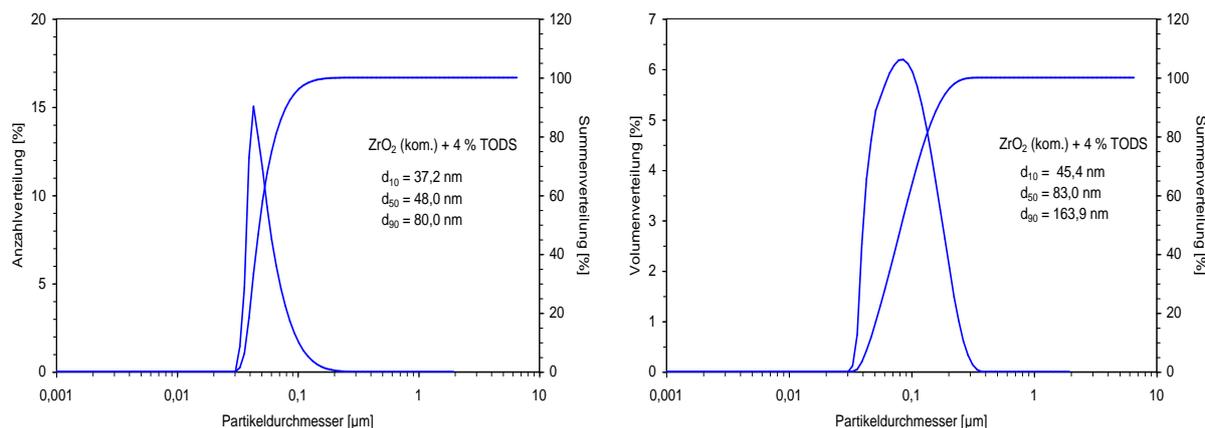


Abbildung 21: Anzahl- und volumengewichtete Verteilung der Partikelgröße des kommerziellen ZrO₂-Pulvers in H₂O. Das Pulver wurde über einen mechanischen Prozess dispergiert und mit 4 Gew.-% TODS modifiziert.

Das kommerzielle, nanoskalige Zirkondioxidpulver zeigt, wie aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen zu erwarten war, gegenüber den nanoskaligen INM-Pulvern einen deutlich gröberen Zustand. Die Verteilungsbreite der Partikelanzahl reicht hierbei von 33 bis zu 265 nm, wobei jedoch nur etwa 5,4 % der Teilchen größer als 100 nm sind. Die Teilchengrößenverteilung des kommerziellen ZrO₂-Pulvers nach dem Volumen ergibt einen d₉₀-Wert von 164 nm und einen d₁₀-Wert von etwa 45 nm. Die volumetrische Bandbreite der Teilchengröße erstreckt sich von 33 bis 344 nm. Etwa 65 % der Teilchen liegen bzgl. der Volumenverteilung unter 100 nm. Im direkten Vergleich der gemessenen Volumenverteilung mit dem Ergebnis der Anzahlverteilung treten bei der Dispergierung des Degussa-Zirkondioxidpulvers wesentlich größere Unterschiede (mehr als das Doppelte beim d₉₀-Wert) auf, als es bei den beiden nanoskaligen INM-Pulvern (ca. 20 %) der Fall ist, was auf das Vorliegen von Agglomeraten bzw. Aggregaten hindeutet. Diese Partikelverwachsungen konnten während des Knetprozesses nicht vollständig aufgebrochen werden.

Die aufgearbeiteten und oberflächenmodifizierten INM-Y-ZrO₂- und INM-ZrO₂-Pulver erlauben eine Dispergierung im wässrigen Medium von nahezu 50 % der Teilchen auf Primärkris-

tallitgröße. Dabei betragen die d_{90} -Werte der Volumenverteilung für Y-ZrO₂ und ZrO₂ 12 bzw. 14 nm, was etwa dem 1,7 bzw. 1,8-fachen Wert der entsprechenden mittleren Primärkristallitgröße entspricht. Diese Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung im dispergierten Zustand machen deutlich, dass dabei deren Nanoskaligkeit und die damit verbundenen Eigenschaften erhalten bleiben. Die Dispergierbarkeit des Degussa-Pulvers weist im Vergleich dazu deutlich größere Partikeldurchmesser auf. Aufgrund der Anzahlverteilung liegen 96 % der dispergierten Teilchen unter einer Größe von 100 nm und sind demnach noch als nanoskalige Partikel anzusehen.

5.2.2 Entwicklung und Charakterisierung der Teilchensole

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, dass eine sehr gute Dispergierung der nanoskaligen Partikelsysteme im wässrigen Medium erzielt werden konnte. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung zur Herstellung stabiler Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten, welche wiederum die Grundlage für homogene und hohe Packungsdichten in den Gießfolien darstellen. Eine Optimierung der Feststoffkonzentration in den Grundsuspensionen erfolgte im Hinblick auf einen Kompromiss zwischen bestmöglichem Dispergierzustand, möglichst hohen Feststoffgehalten sowie guten Gieß- und Verlaufseigenschaften darauf basierender Gießschlicker. Hierzu wurden Viskositätsmessungen an entsprechenden Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen durchgeführt (Abbildung 22 bis Abbildung 24). Da in der vorliegenden Arbeit systembedingt das Hauptaugenmerk auf sehr dünnen Schichten bzw. Folien mit Nassschichtdicken von teilweise < 10 µm liegt, müssen sich die Gießschlicker vor allem durch gute Fließ- und Verlaufseigenschaften als durch etwaige hohe Kantenschärfen auszeichnen.

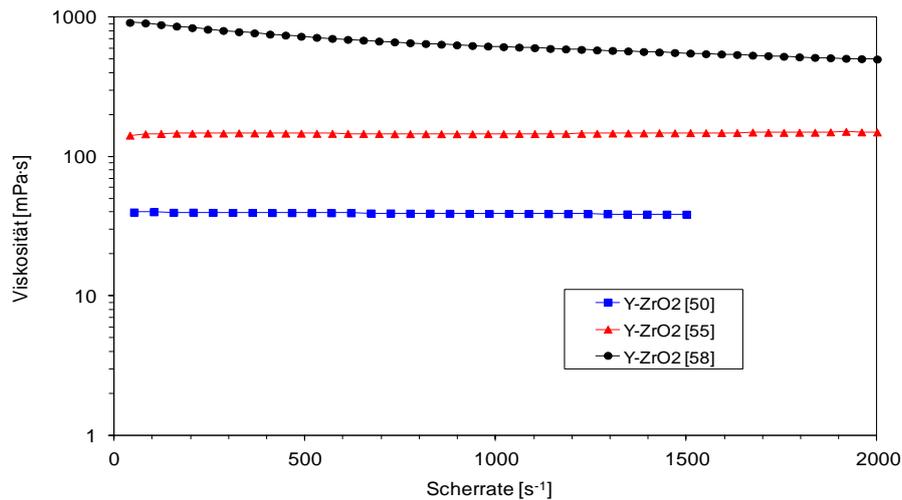


Abbildung 22: Viskositätskurven von wässrigen INM-Y-ZrO₂-Versätzen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (50, 55, 58 Gew.-%). Es zeigt sich ein starker Einfluss der Feststoffkonzentration auf die rheologischen Eigenschaften, gekennzeichnet durch einen Übergang vom Newtonschen (bis einschließlich 55 Gew.-% Y-ZrO₂) zum strukturviskosen Fließverhalten der Suspensionen.

Die Suspensionen von 50 und 55 Gew.-% Y-ZrO₂ zeigen eine von der Schergeschwindigkeit unabhängige Viskosität η von 39 bzw. 147 mPa·s, was einem Newtonschen Fließverhalten entspricht. Der Verlauf der Viskosität der 58 gew.-%igen Y-ZrO₂-Suspension hingegen impliziert eine starke Abhängigkeit von der Scherrate und lässt sich mit einem strukturviskosen Verhalten beschreiben. Der Wert der Viskosität beträgt bei einer Schergeschwindigkeit von 40 s⁻¹ 917 mPa·s und bei 2000 s⁻¹ 500 mPa·s. Die Teilchensole zeigen kein thixotropes Fließverhalten. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Suspension mit einem Feststoffanteil von 50 bzw. 55 Gew.-% Y-ZrO₂ als die für Foliengießzwecke am besten geeignet ist. Die geringen interpartikulären Wechselwirkungen erlauben ein Newtonsches Fließverhalten, was den guten Dispergierzustand der Teilchen widerspiegelt. Die Gießschlicker auf Basis von 58 gew.-%igen Suspension zeigen aufgrund ihres hohen Viskositätsniveaus, vor allem beim Ziehen von Folien mit Spiralarakeln, dahinter ungenügende Verlaufseigenschaften. Im Hinblick darauf, dass den Teilchensole bei der Herstellung zum gießfähigen Schlicker noch höherviskose organische Bindemittel beigefügt werden müssen, wurde bei der Versatzentwicklung auf 50 gew.-%ige Basissuspensionen zurückgegriffen.

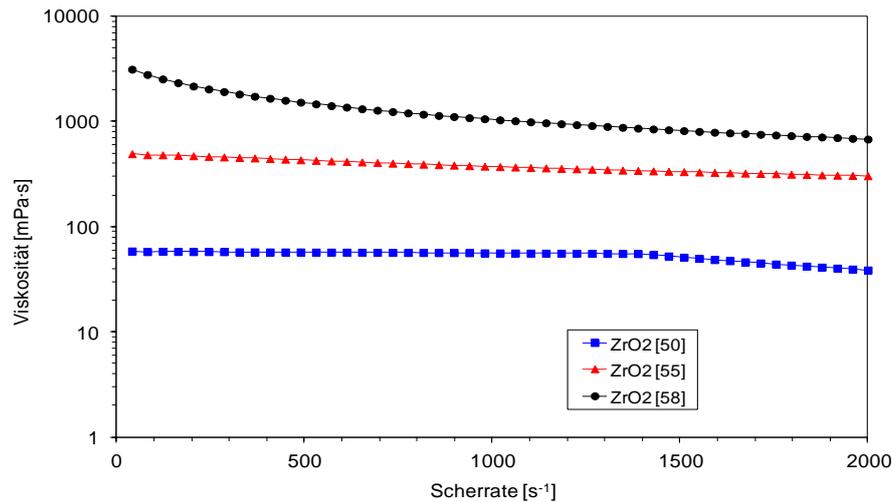


Abbildung 23: Auswirkungen der Feststoffmenge (50, 55, 58 Gew.-%) auf den Viskositätsverlauf von wässrigen INM-ZrO₂-Solen als Funktion der Deformationsgeschwindigkeit. Es ist ein zunehmend strukturviskoses Verhalten mit steigendem dispersem Feststoffanteil (ab 55 Gew.-% ZrO₂) in der Suspension zu beobachten.

Die wässrige Suspension mit 50 Gew.-% ZrO₂ (INM) zeigt einen Newtonschen Viskositätsverlauf, jedoch liegt deren Viskosität mit 57 mPa·s um 46 % über der des Y-ZrO₂-Sols mit gleichem Feststoffgehalt. Beim System mit 55 Gew.-% ZrO₂ wurde hingegen eine Strukturviskosität mit einer Anfangsviskosität von 493 mPa·s bei 40 s⁻¹ festgestellt. Bei der maximalen Deformationsgeschwindigkeit von 2000 s⁻¹ beträgt die Viskosität 304 mPa·s. Eine noch ausgeprägtere Strukturviskosität wurde in dem Versatz mit 58 Gew.-% Feststoffgehalt gemessen. Die maximale Viskosität im Bereich der Anfangsscherrate liegt bei 3134 mPa·s, der niedrigste Wert der Viskosität von 679 mPa·s ergibt sich für die höchste hier verwendete Schergeschwindigkeit. Die 58 %ige Suspension konnte nach der Zugabe von PVAL-Bindern aufgrund des hohen Viskositätsniveaus den Gießanforderungen ebenso wie im Falle der analogen Y-ZrO₂-Suspension nicht genügen. Auch in diesem Fall wurde das ZrO₂-Sol mit 50 Gew.-% Feststoffanteil als Basissuspension für die Entwicklung von Gießversätzen gewählt.

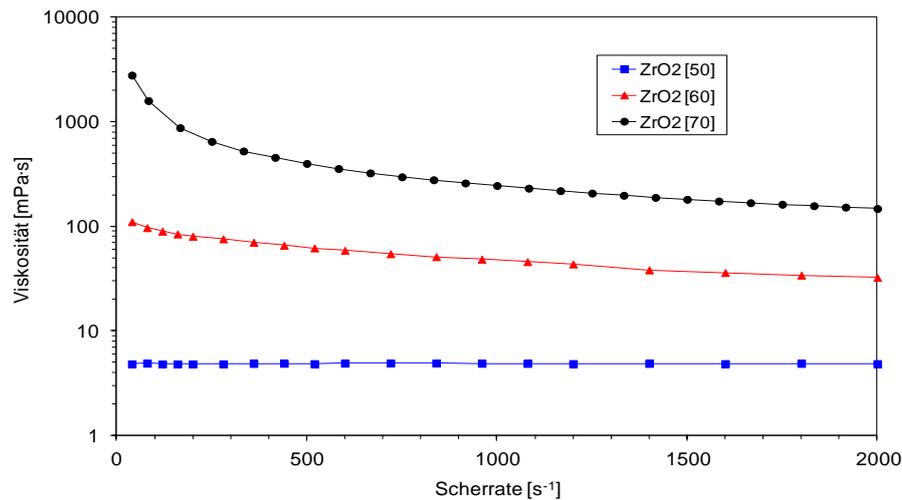


Abbildung 24: Viskositätskurven von wässrigen Suspensionen aus Degussa-ZrO₂ mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (50, 60, 70 Gew.-%). Das strukturviskose Verhalten steigt ab einem Feststoffgehalt von 60 Gew.-% an.

Die rheologischen Untersuchungen der Versätze aus kommerziellem ZrO₂-Keramikpulver zeigen ähnliche Ergebnisse wie bei den Solen auf Basis der INM-Pulver. Die Viskositätsmessung einer 50 gew.-% igen ZrO₂-Suspension ergibt ein Newtonsches Fließverhalten mit einer Viskosität von 4,8 mPa·s. Die vermessenen 60 und 70 gew.-%igen Suspensionen sind beide durch ein strukturviskoses Verhalten charakterisiert. Der Versatz mit 60 Gew.-% disperser Phase hat eine Anfangsviskosität von 110 mPa·s und eine Viskosität von 32 mPa·s bei einer Scherrate von 2000 s⁻¹. Ein Gehalt von 70 Gew.-% ZrO₂-Pulver im System erhöht den Anfangswert der Viskosität auf 2786 mPa·s, und der Endwert beläuft sich auf 147 mPa·s. Da die Gießfähigkeit des 70 gew.-%igen Sols auf Basis des kommerziellen, nanoskaligen ZrO₂-Pulvers aus bereits bekannten Gründen ebenfalls sehr stark eingeschränkt war, wurden zur Herstellung von Folienversätzen Teilchensole mit 60 % Feststoffanteil verwendet. Diese Suspension zeigte eine geeignete Ausgangsviskosität mit guten Verlaufs- und Gießeigenschaften.

Der Einfluss des Feststoffgehaltes sowie indirekt die Auswirkung der Partikelgröße, aufgrund der teilweise beträchtlichen Größenunterschiede der Partikel der jeweiligen Systeme, auf die Suspensionsviskosität bei einer konstanten Scherrate (200 s⁻¹) sind in Abbildung 25 dargestellt.

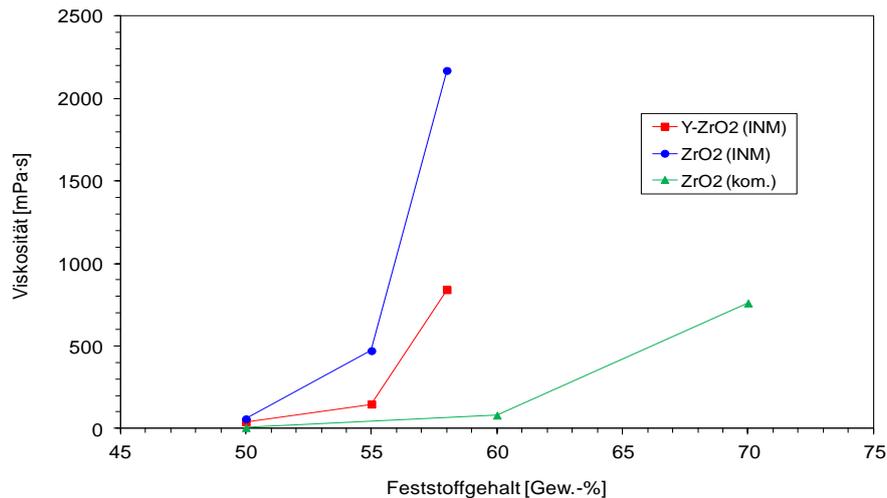


Abbildung 25: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Suspensionsviskosität bei einer konstanten Scherrate von 200 s^{-1} .

Alle in Abbildung 25 dargestellten Systeme zeigen eine deutliche Zunahme der Viskosität mit ansteigender Feststoffkonzentration. Aufgrund des mit der Zunahme der Feststoffkonzentration verbundenen abnehmenden Teilchenabstandes treten unter Scherbeanspruchung verstärkt interpartikuläre Wechselwirkungen auf. Diese energiedissipativen Wechselwirkungen reichen von direkter Partikelkollision über energieaufwendiges aneinander vorbei Gleiten von Teilchen infolge der Überwindung der abstoßenden Kräfte bis hin zur Störung der Fließbewegung der Flüssigphase durch die Erhöhung der Partikeldichte [193]. Diese Wechselwirkungen führen in jedem Fall zu einem Anstieg der Suspensionsviskosität.

Aus dem Vergleich der rheologischen Eigenschaften der untersuchten keramischen Sole sowie aus Abbildung 25 geht auch eine Abhängigkeit der Solviskosität von der Teilchengröße hervor. So übersteigt die Viskosität eines 50 gew.-%igen Sols auf Basis des nanoskaligen INM-ZrO₂-Pulvers diejenige eines Sols aus dem kommerziellen ZrO₂ gleicher Feststoffkonzentration um das nahezu zwölfwache. Der Vergleich der übrigen Systeme untereinander bestätigt diese Beobachtung gleichermaßen.

Die Ursache für dieses rheologische Verhalten ist im Stabilisierungsmechanismus der nanoskaligen Partikel zu suchen. Da die elektrische Doppelschicht und somit der effektive Teilchendurchmesser (hydrodynamischer Radius) bei Nanopartikeln im Vergleich zum eigentlichen Partikeldurchmesser überproportional vergrößert ist, hat dies negative Auswirkungen auf den damit erzielbaren Feststoffgehalt im Sol. Die disperse Phase eines nanoskaligen Pulvers nimmt demnach, bei gleicher Feststoffkonzentration, ein größeres Volumen in der Suspension ein als ein gröberes Pulver mit entsprechend kleinerem $d_{\text{Doppelschicht}} / d_{\text{Partikel}}$ -Verhältnis. Das dadurch hervorgerufene Absinken der mittleren freien Weglänge der Teil-

chen impliziert somit einen höheren Füllgrad der Suspension. Damit erklärt sich der Umstand, dass mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser der verifizierbare Feststoffgehalt dispergierter Teilchen in der Suspension abnimmt. Der Anstieg der Viskosität bei steigendem Feststoffgehalt ist auf die damit einhergehende Annäherung der dispersen Teilchen und der dadurch stattfindenden Wechselwirkungen und Durchdringungen der Doppelschichten der Partikel zurückzuführen.

Zusammenfassend sind in Tabelle 8 die wichtigsten Daten bzgl. Herstellung der Grundsuspension nochmals dargestellt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der relevanten Ergebnisse bzgl. Dispergierung der keramischen Pulver sowie zur Solherstellung.

Pulversystem	Oberflächenmodifikatormenge	Teilchengröße d_{90Vol} [nm]	Feststoff im Grundsol [Gew.-%]	Fließverhalten der Dispersion
Y-ZrO ₂ (INM)	15 Gew.-% TODS	11,9	50	Newtonsches
ZrO ₂ (INM)	12,5 Gew.-% TODS	13,8	50	Newtonsches
ZrO ₂ (kom.)	4 Gew.-% TODS	80	60	strukturviskos

5.2.3 Entwicklung und Charakterisierung der keramischen Foliengießschlicker

Da foliengegossene Schichten auf Basis nanoskaliger Pulver, aufgrund der sehr hohen Trocknungsspannungen, starke Risstendenzen aufweisen, können damit in der Regel nur dünne Nassschichtdicken im unteren Mikrometerbereich hergestellt werden. Zur Realisierung solcher dünner Schichten müssen die Schlicker, neben guten Benetzungseigenschaften der Gießunterlage, vor allem ein niedriges Viskositätsniveau sowie ein ausgezeichnetes Fließverhalten aufweisen. Dies wird durch ein Newtonsches bzw. schwach ausgeprägtes strukturviskoses Fließverhalten erreicht. Die für dickere Gießschichten wichtige Kantenschärfe, die durch eine ausgeprägte Strukturviskosität des Schlickers erreicht wird, tritt bei extrem dünnen Schichten daher in den Hintergrund.

Zur Formulierung gießfähiger Versätze müssen den zuvor entwickelten, nanoskaligen Ausgangssolen geeignete Prozesshilfsmittel zugesetzt werden. Es handelt sich hierbei um orga-

nische Bindemittel, welche eine zusammenhängende, defektfreie Film- bzw. Schichtausbildung ermöglichen und der Grünfolie eine gewisse mechanische Festigkeit geben.

Als industrieerprobte organische Bindemittel für wässrige keramische Foliengießsysteme haben sich Polyvinylalkohole (PVAL) bereits seit vielen Jahren bewährt. Infolge der guten Kaltwasserlöslichkeit sowie hervorragenden Filmbildungseigenschaften, ihrer Kompatibilität mit oxidischen Keramikpulvern und insbesondere wegen ihrer guten Verträglichkeit mit sauren Medien [194] wurde auch in dieser Arbeit auf teilhydrolysierte Polyvinylalkohole (PVAL) als Bindemittel zur Herstellung keramischer Folien zurückgegriffen. Hierzu wurden PVAL-Binder mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen (Kettenlängen) eingesetzt. Die ausgewählten teilhydrolysierten Bindersysteme Mowiol 4-88 sowie Mowiol 18-88 zeichnen sich durch ihre relativ geringe Eigenviskosität in Verbindung mit guten Schichtfestigkeiten aus. Zudem stellen sie ein gutes Benetzungsverhalten verschiedener Gießunterlagen sicher wie PET-Folie, Floatglas und Al_2O_3 -Substrat.

Das rheologische Verhalten ist eine der wichtigsten Eigenschaften keramischer Schlicker bzgl. ihrer Eignung für den Foliengießprozess. So muss zum einen das Viskositätsniveau niedrig genug sein, damit der Schlicker durch den Gießspalt fließen kann, zum andern jedoch groß genug, so dass der Schlicker nach dem Gießen seine eingenommene Form beibehält und es zu keiner Entmischung der Versatzbestandteile kommt. Somit stellt die Untersuchung der Schlickerrheologie, in Kombination mit praktischen Gießversuchen, eine geeignete Methode dar, um das Gießverhalten der keramischen Formulierungen zu charakterisieren und zu beurteilen.

Da für zahlreiche Anwendungen möglichst hohe Feststoffgehalte bzw. Packungsdichten in den keramischen Folien angestrebt werden, beziehen sich die folgenden rheologischen Untersuchungen auf Schlickersysteme, deren Zusammensetzungen bzgl. des Feststoffgehaltes den jeweiligen Perkolationsgrenzen (siehe Kap. 5.3.2) entsprechen. In Abbildung 26 sind die dazugehörigen Viskositätskurven dargestellt.

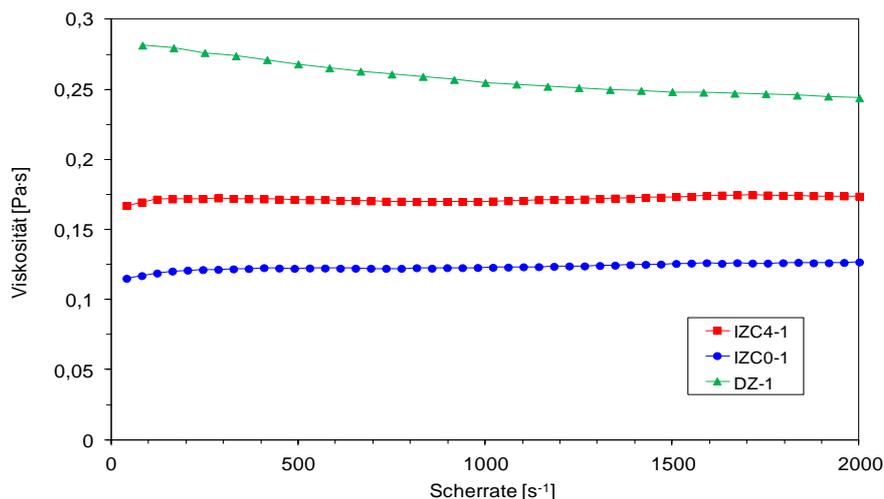


Abbildung 26: Viskositätsverlauf gießfähiger Schlicker auf Basis der verwendeten nanoskaligen Pulverteilchen als Funktion der Schergeschwindigkeit. Die Gießversätze auf Basis der beiden nanokristallinen INM-Pulver Y-ZrO₂ (IZC4-1) und ZrO₂ (IZC0-1) zeigen ein Newtonsches, diejenigen auf Basis des kommerziellen Pulvers (DZ-1) ein leicht strukturviskoses Fließverhalten. Die Schlickerrezepturen gehen aus Tabelle 4 hervor.

Die charakterisierten Foliengießversätze auf Basis der nanoskaligen INM-Y-ZrO₂- und INM-ZrO₂-Pulver weisen ebenso wie die reinen Teilchensole ein nahezu Newtonsches Fließverhalten auf. Dies stellt eine notwendige Voraussetzung für die Verwendung von Spiralrakeln und den dazu erforderlichen guten Verlaufseigenschaften dar. Das scherunabhängige Verhalten bei den INM-Systemen lässt darauf schließen, dass der PVAL-Typ Mowiol 4-88 nahezu keine Wechselwirkungen mit den keramischen Partikeln eingeht. Auch die relativ geringe Konzentration des niedermolekularen Binders im Gesamtsystem führt zu keinerlei erkennbaren strukturviskosen Eigenschaften. Die gemessenen Viskositäten liegen bei 170 mPa·s (INM-Y-ZrO₂-System) bzw. 120 mPa·s (INM-ZrO₂-System) und zeichnen sich einerseits durch hervorragende Verlaufsfähigkeiten sowie andererseits aufgrund des Viskositätsniveaus durch eine ausreichende Formstabilität für Nassschichtdicken unter 50 µm nach dem Gießvorgang aus. Obwohl das reine 50 gew.-%ige INM-ZrO₂-Teilchensol eine höhere Viskosität (57 mPa·s) besitzt als das Sol basierend auf Y-ZrO₂-Pulver (39 mPa·s), zeigt sich bei den jeweiligen Gießversätzen ein umgekehrtes Bild. Dies ist auf die höhere Bindermenge im Y-ZrO₂-Schlicker verglichen mit dem ZrO₂-System zurückzuführen.

Die Fließkurve des Gießschlickers auf Basis des kommerziellen ZrO₂-Pulvers zeigt hingegen einen leicht strukturviskosen Verlauf. Ein möglicher Grund dafür ist, dass bereits das 60 %ige Ausgangssol eine leichte Strukturviskosität aufweist, die zusätzlich durch die Ausrichtung der Makromoleküle des länger-kettigen PVAL-Bindertyps Mowiol 18-88 unter Scherbeanspruchung unterstützt wird. Die Anfangsviskositäten bei einer Deformationsrate von

20 s^{-1} betragen $281 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei diesem ZrO_2 -Versatz. Die Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 2000 s^{-1} fällt mit $244 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ entsprechend niedriger aus. Das leicht strukturviskose Verhalten dieses Gießschlickers erlaubt, aufgrund der damit verbundenen, verbesserten Kantenschärfe, die Herstellung von Nassschichtdicken bis in den Bereich von etwa $120 \mu\text{m}$.

Der Einfluss der Bindermenge (PVAL-Typ M 4-88) auf die Rheologie von Schlickersystemen wird exemplarisch am Beispiel identischer Y- ZrO_2 -Ausgangssole aufgezeigt (Abbildung 27).

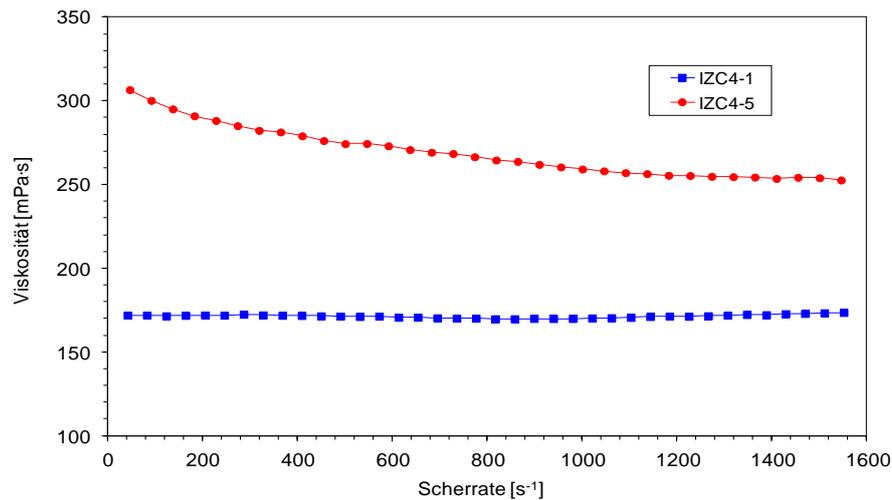


Abbildung 27: Einfluss der Bindermenge (10,9 bzw. 15,5 Gew.-% PVAL-Typ Mowiol 4-88) auf den Verlauf der Viskositätskurve am Beispiel von Y- ZrO_2 -Suspensionen. Eine Erhöhung des Binderanteils führt zu einer Steigerung der Viskosität und zu einem Übergang von Newtonschem zu strukturviskosem Fließverhalten. Die Schlickerformulierungen sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Eine Erhöhung des Binderanteils von 10,9 Gew.-% (IZC4-1) auf 15,5 Gew.-% (IZC4-5) im Schlicker, basierend auf einem 50 gew.-%igen Y- ZrO_2 -Teilchensol, führt im Falle der untersuchten Y- ZrO_2 -Versätze zu einem höheren Viskositätsniveau sowie zu einer Änderung der Verlaufeigenschaften. Die Schlickerrheologie wechselt von einem Newtonschem Verhalten mit einer Zähigkeit von $170 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ zu einer Strukturviskosität mit einer Anfangs- und Endviskosität von $307 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bzw. $253 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 1550 s^{-1} . Durch die höhere Binderkonzentration wird die Viskosität der fluiden Phase erhöht sowie durch Ausrichten der Makromoleküle unter Scherbeanspruchung das strukturviskose Verhalten erklärt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es auf Basis der nanoskaligen Pulver gelungen ist, homogene und stabile wässrige Versätze mit unterschiedlichen Organikgehalten herzustellen. Die Formulierungen genügen in hohem Maße den Anforderungen an Folien-gießsysteme (Gieß- und Verlaufeigenschaften, Formstabilität der Nassschichten, Benet-

zung der Gießunterlage, Schichthomogenität) insbesondere zur Herstellung sehr dünner Schichten mit Dicken teilweise im unteren einstelligen Mikrometerbereich.

5.3 Realisierung freisinternder keramischer Folien

Die kritische Schichtdicke wird vor allem sowohl durch die Feinheit der Pulver als auch durch die organischen Bestandteile der Gießschlicker beeinflusst, weshalb zunächst diesbezüglich relevante Daten ermittelt werden. Das eingesetzte Applikationsverfahren wurde in Kapitel 4.1.7 ausführlich dargestellt. Durch die Entkopplung der keramischen Folien von ihrer polymeren Trägerfolie können deren Eigenschaften nach dem Binderausheiz- bzw. Sinterprozess unabhängig von Substrateinflüssen studiert werden. Gemäß der Zielsetzung erfolgen weitere Analysen der keramischen, freitragenden Folien bzgl. ihres Schwindungs- und Sinterverhaltens sowie der Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von Organikgehalt und Brenntemperatur.

5.3.1 Kritische Gründicken der keramischen Folien

Die kritische Schichtdicke cct (critical cracking thickness) der getrockneten keramischen Grünfolien kann u.a. über die Menge der eingesetzten Binderphase gesteuert werden. Aus diesem Grund soll experimentell die maximale Dicke einer Grünfolie, ab der Risse als Folge zu hoher Trocknungsspannungen entstehen, in Abhängigkeit von der zugrunde gelegten Partikelgröße und der eingesetzten Bindermenge, bestimmt werden.

Bei der Trocknung von Nassschichten, bestehend aus nanoskaligen Partikeln, treten aufgrund der vorliegenden engen Kapillarquerschnitte und der hohen Oberflächenspannung von Wasser entsprechend große Trocknungsspannungen auf, weshalb nur sehr geringe Schichtstärken realisierbar sind. Bei Sol-Gel Filmen liegen die kritischen Schichtdicken erfahrungsgemäß im Bereich von etwa maximal 400 nm [195-197].

Mit Hilfe des Binderanteils im Gießversatz kann die rissfreie Foliendicke deutlich heraufgesetzt werden, wobei jedoch ein Konsens zwischen großen Schichtdicken, d.h. hohem Binderanteil, und möglichst hochgefüllten keramischen Systemen gefunden werden muss, um hohe Gründicken, verbunden mit geringerem Schrumpf nach dem Organikausbrand, realisieren zu können.

Da die getrockneten Schichten auf den PET-Trägerfolien noch transparent waren, konnten auftretende Trocknungsrisse bei Betrachtung im Gegenlicht leicht registriert werden. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein mechanisches Foliendickenmessgerät eingesetzt (Kapitel 4.2.10).

Die jeweiligen Zusammensetzungen der Grünfolien zur Analyse der kritischen Schichtdicke gingen aus Tabelle 4 in Kapitel 4.1.4 hervor. Die Trocknung erfolgte 18 h lang bei 20 bis 25 °C im Labor. Daran schloss sich eine einstündige Trocknung im Wärmeschrank bei 120 °C an. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 28 dargestellt.

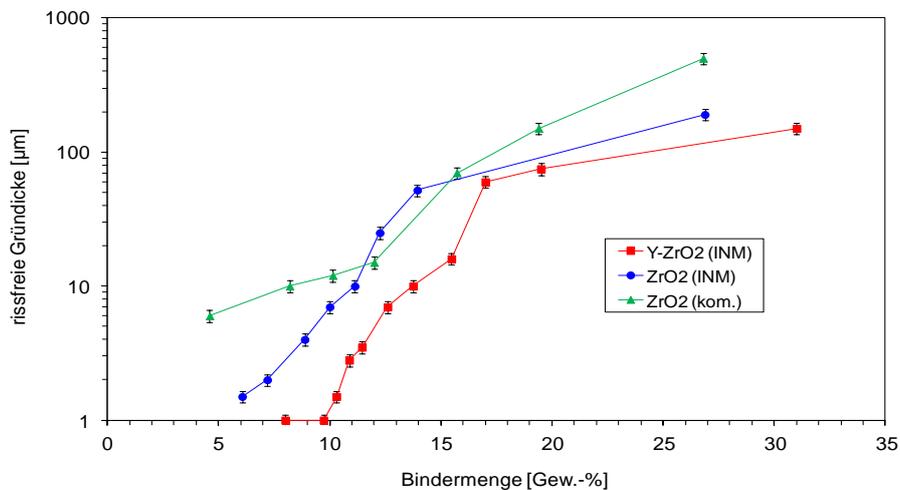


Abbildung 28: Abhängigkeit der kritischen Schichtdicke der getrockneten Grünfolien vom Bindemittelgehalt. Die Folienformulierungen sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Eine Verdoppelung der PVAL-Bindermenge von 10 auf 20 Gew.-% führt bei diesen nanoskaligen Systemen zu einer nahezu Verzehnfachung der realisierbaren Schichtdicken.

Ein Binderanteil vom PVAL-Typ Mowiol 4-88 von 8 Gew.-% in einer Grünfolie aus Yttrium-dotiertem Zirkondioxid lässt eine rissfreie Schichtdicke von 1 µm zu, wobei beim nichtstabilisierten ZrO₂ (INM) bereits 7,2 Gew.-% des gleichen Binders genügen, um doppelt so dicke Schichten herzustellen. Grünsichten auf Basis von kommerziellem Zirkondioxidpulver, welches in diesem Vergleich die größte Primärpartikelgröße besitzt, sind bereits durch 4,6 Gew.-% PVAL-Bindemittel mit einer Dicke von 6 µm rissfrei herstellbar. Hierbei wurde jedoch ein 1:1 Bindergemisch aus dem kurzkettigen Typ Mowiol 4-88 und dem längerkettigen Typ Mowiol 18-88 eingesetzt. Um Grünsichten von 150 µm Dicke zu realisieren, sind bei Y-ZrO₂-Versätzen 31 Gew.-% PVAL-Binder vom Typ Mowiol 4-88 notwendig. Bei Schichten aus nanoskaligem INM-ZrO₂-Pulver sind bei einem Bindergehalt von 26,9 Gew.-% Gründicken von etwa 190 µm zu verwirklichen. Bei gleichem Bindemittelanteil sind mit dem Degussa-ZrO₂-Pulver Grünsichten mit Dicken im Bereich von etwa 500 µm realisierbar.

Ausgehend von diesen Versuchen ist festzuhalten, dass sich im betrachteten Bereich der eingesetzten Organikmengen die größten Schichtdicken, unabhängig vom etwaigen Pulversystem, mit den jeweils höchsten Bindemittelgehalt auf Basis von PVAL-Polymeren erzielen lassen. Die Ursachen liegen einerseits in einer Reduzierung der Trocknungsspannungen durch die organischen Bindemittel in den Gießschichten, aufgrund von Relaxationsprozessen der Binderpolymere, sowie in einem Aufweiten der Porenkanäle. Andererseits vernetzen sich die Polymere und tragen somit zu einer Erhöhung des Bruchwiderstandes der Folie bei, woraus sich auch die innere Festigkeit sowie mechanische Stabilität der getrockneten Keramikfolie ableiten lassen.

Die durchgeführten Analysen belegen zudem eine eindeutige Abhängigkeit der kritischen Schichtdicke, bei jeweils gleicher Organikmenge, von der Größe der verwendeten keramischen Pulverteilchen, da sich die Höhe der Trocknungsspannungen umgekehrt proportional zu den vorliegenden Porendurchmessern verhalten.

5.3.2 Packungsdichte der Pulverteilchen in freisinternden Folien in Abhängigkeit vom Organikanteil

Zwar können mit Hilfe höherer Binderkonzentrationen in den Gießversätzen dickere Grünschichten hergestellt werden, doch ist dies andererseits mit daraus resultierenden geringeren Feststoffgehalten und somit stärkeren Schwindungen sowie mit einem poröseren Grün- bzw. Sintergefüge verbunden. Ein idealer Packungszustand der Pulverteilchen und damit eine hohe Dichte im keramischen Grünkörper sowie im Sinterprodukt werden erreicht, wenn lediglich der zur Verfügung stehende Porenraum im Gefüge mit Binderphase ausgefüllt ist. Im Idealfall befindet sich die Binderphase nur in den Teilchenzwischenräumen und nicht zwischen den eigentlichen Kontaktstellen der Pulverpartikel. Das günstigste Teilchen-Binder-Verhältnis im Hinblick auf eine möglichst hohe Packungsdichte im Grünkörper lässt sich anhand der Schwindung der Folien aufgrund des Organikausbrandes ermitteln.

Die Zusammensetzungen der Folienversätze der jeweiligen Pulversysteme entsprechen denen aus Tabelle 4. Die Ergebnisse der linearen Schwindungen dieser Systeme sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Ausheizung des Binders erfolgte bei einer Temperatur von 550 °C für 1 h. Die Heizrate betrug 1 K/min.

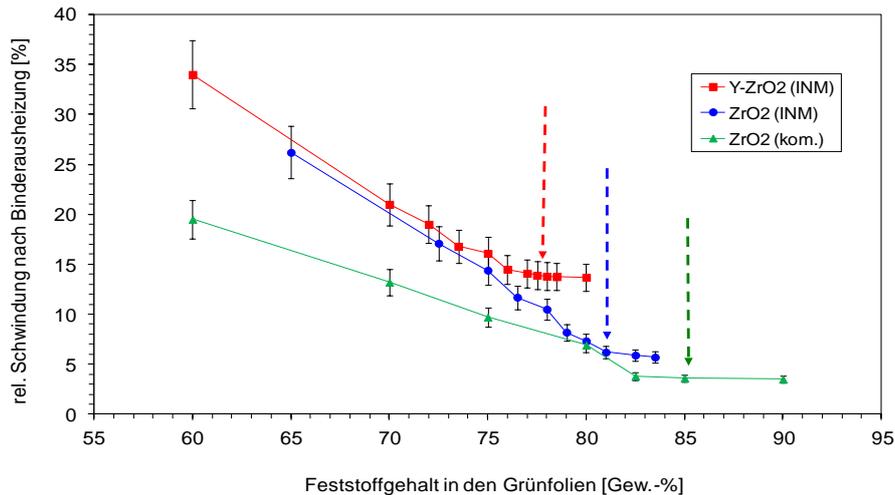


Abbildung 29: Relative lineare Schwindung von keramischen Folien mit variierenden Bindergehalten auf Basis von kommerziellem nanoskaligen ZrO_2 -Pulver sowie INM-Y- ZrO_2 - und INM- ZrO_2 -Pulvern. Die Pfeile markieren die Perkolations-schwellen der jeweiligen Foliensysteme.

Bei allen Foliensystemen lassen sich zwei unterschiedliche Bereiche des relativen Schrumpfes als Funktion der Bindermenge erkennen. Bis zu einem bestimmten Volumenanteil ist eine deutliche Abhängigkeit der auftretenden Folienschwindungen vom Feststoffgehalt zu erkennen. Ab diesem Wert kann keine Änderung der relativen Schwindung in Abhängigkeit vom Binder-gehalt mehr detektiert werden. Dieser Übergangspunkt wird als Teilchenperkolations-schwelle bezeichnet. Im Idealfall entspricht dieses Volumen der Packungsdichte der getrockneten Grünfolien.

Um bei der Verdichtung von keramischen Folien eine möglichst geringe Schwindung bei hohen Packungsdichten zu erreichen, muss die jeweilige Versatzzusammensetzung gemäß dem Feststoffgehalt der entsprechenden Perkolationsgrenze bzw. darüber formuliert werden. Aus Abbildung 29 lassen sich für die einzelnen Pulversysteme diesbezüglich Arbeitsbereiche angeben. Danach liegt die Perkolations-schwelle der Teilchen aus nanoskaligem Degussa- ZrO_2 bei einem Feststoffanteil von ca. 85,0 Gew.-% in der Grünfolie. Die Teilchenperkolation der Y- ZrO_2 -Systeme sowie der ZrO_2 -Folien setzt bei etwa 77,5 Gew.-% bzw. 80,5 Gew.-% ein.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird ein Großteil der Untersuchungen an Folien- und Schichtsystemen auf Basis von Versatzrezepturen durchgeführt, deren Feststoffgehalte den hier ermittelten Perkolationsgrenzen entsprechen. Genaue Angaben zu den entsprechenden Formulierungen finden sich in Tabelle 4, wobei diese dort mit IZC4-1 für das INM-Y- ZrO_2 -System, mit IZC0-1 für das INM- ZrO_2 -System sowie mit DZ-1 für das Degussa- ZrO_2 -System bezeichnet wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine Abhängigkeit bzgl. des Auftretens von der Partikelgröße der Perkolationsschwellen nachgewiesen werden. Die Perkolationsschwelle als Maß für die Packungsdichte der Pulverpartikel sinkt mit kleiner werdender Teilchengröße. Die realisierbare Packungsdichte im Grünkörper sinkt, da mit zunehmender Feinheit der Pulver der Einfluss des Oberflächenmodifikators im Hinblick auf den Anteil der Abschirmlänge beim effektiven Teilchendurchmesser (Partikeldurchmesser + Abschirmlänge) größer wird.

5.3.3 Schwindungs- und Verdichtungsverhalten von Pulverpresslingen beim Sintervorgang

Bei der thermischen Verdichtung von keramischen Folien können sich Schwindungsprozessen überlagern, die sowohl aus der Organikextraktion als auch von pulverspezifischen Verdichtungsprozessen herrühren. Um diese voneinander unterscheiden zu können, werden zunächst die Schwindungen sowie die Verdichtungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur reiner nanoskaliger Rohpulver mit Hilfe von Dilatometermessungen untersucht. Die organikfreien Rohpulver wurden hierzu in einer Uniaxialpresse mit 1000 MPa zu Zylindern gepresst.

Die Ergebnisse der Dilatometermessungen sowie die daraus errechneten Sinterraten für die Pulverpresslinge sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt. Die Aufheizrate betrug bei allen Proben 5 K/min bis zur Endtemperatur von ca. 1390 °C.

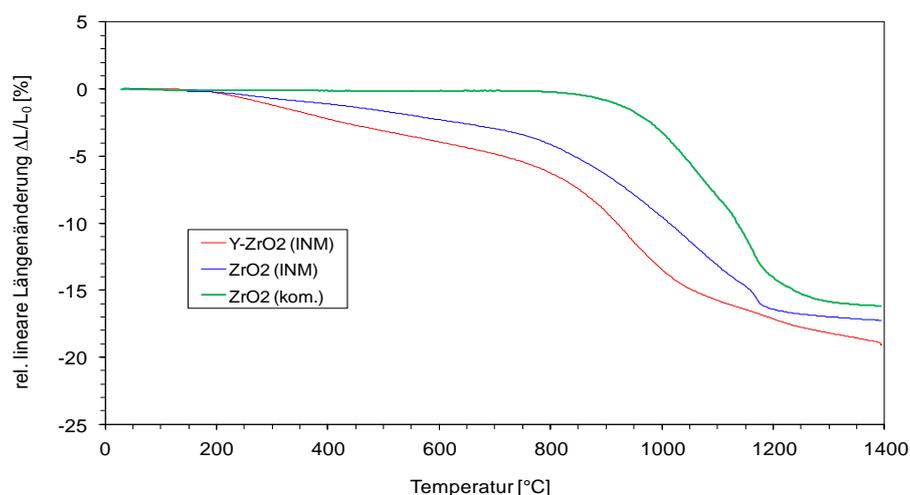


Abbildung 30: Lineare Sinterschwindungen von uniaxialgepressten (1000 MPa) INM- und De-gussa-Rohpulvern.

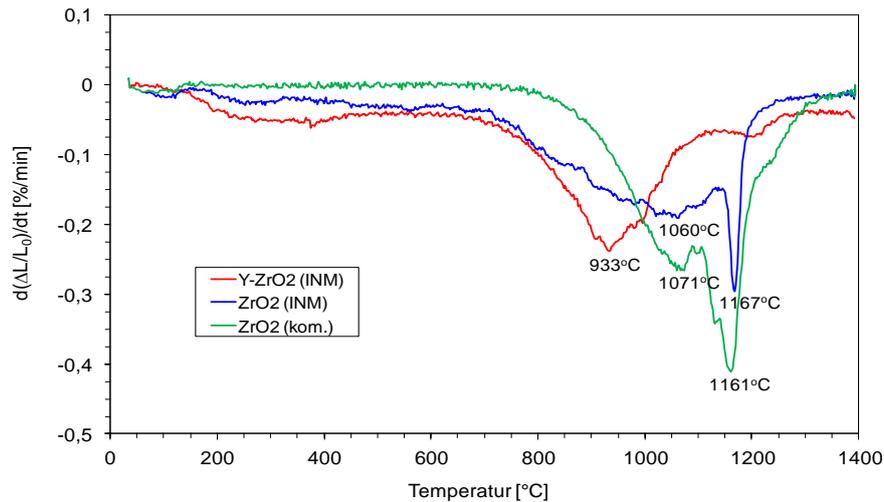


Abbildung 31: Verdichtungsraten von uniaxialgepressten (1000 MPa) INM- und Degussa-Rohpulvern.

Um weitere Informationen über das Sinterverhalten der Pulverpresslinge zu erhalten, sind in Abbildung 32 die relativen Sinterdichten als Funktion der Sinter Temperatur aufgetragen. Die Dichten wurden unter der Annahme einer isotropen dreidimensionalen Schwindung der Pulverpresslinge nach Gleichung 31 aus den Dilatometerdaten berechnet.

$$\rho_s = \left(\frac{1}{1 - \Delta L/L_0} \right)^3 \rho_G \quad (\text{Gl. 31})$$

ρ_s : Gesinterte Dichte

ρ_G : Dichte des nichtgesinterten Körpers

$\Delta L/L_0$: rel. Schwindung

Die relative Dichte ρ_{rel} ergibt sich aus dem Quotienten der Sinterdichte ρ_s und der theoretischen Dichte ρ_{theo} .

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_s}{\rho_{\text{theo}}} \quad (\text{Gl. 32})$$

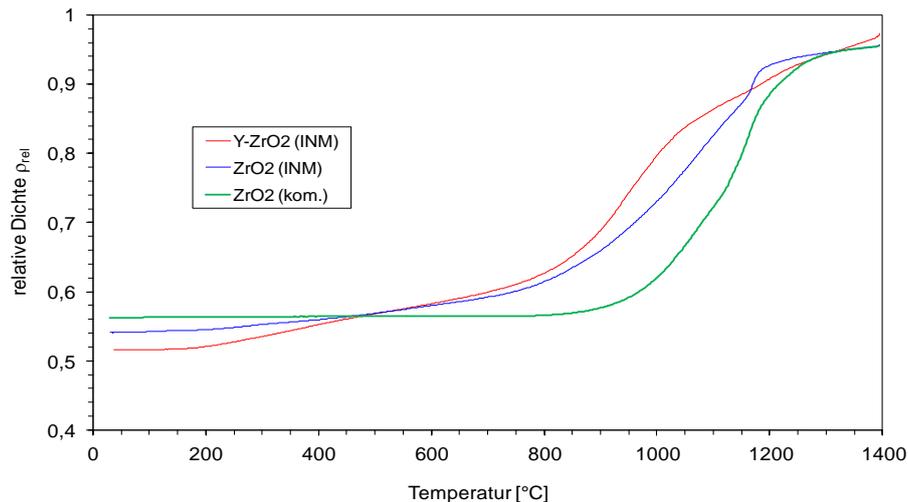


Abbildung 32: Aus den Dilatometerdaten der Pulverpresslinge (Abbildung 30) berechnete relativen Dichten.

Bereits bei einer Temperatur von ca. 200 °C setzt beim Pulverpressling aus Y-ZrO₂ eine messbare Verdichtung ein. Die maximale Sintergeschwindigkeit von 0,24 %/min ist bei 933 °C erreicht, wobei die relative Dichte etwa 72 % beträgt. Die Verdichtung setzt sich bis zur Endtemperatur von 1390 °C weiter fort, wobei die Gesamtschwindigkeit 18,9 % und die erreichbare Enddichte ca. 97 % (~5,9 g/cm³) der theoretischen Dichte von 6,1 g/cm³ betragen.

Auch beim INM-ZrO₂-Pulverpressling beginnt die Schwindung bei ca. 200 °C. Der Kurvenverlauf der Sinterrate weist zwei Extrema auf, bei 1060 °C sowie bei 1167 °C, mit Sintergeschwindigkeiten von 0,19 %/min bzw. 0,30 %/min. Die relativen Dichten betragen bei diesen Sinter Temperaturen ca. 78 % bzw. 89 %. Die Gesamtschwindigkeit bei 1390 °C beträgt 17,3 % bei einer relativen Dichte von ca. 96 % (~5,7 g/cm³).

Die Verdichtung des Pulverpresslings aus Degussa-ZrO₂ beginnt ab ca. 870 °C. Wie beim INM-ZrO₂ zeigt auch die Sinterrate beim Degussa-Pulver zwei Extrema, bei 1071 °C sowie bei 1161 °C, wobei die relativen Dichten ca. 69 % bzw. 82 % betragen. Die bei diesen Temperaturen auftretenden Sintergeschwindigkeiten erreichen 0,27 %/min bzw. 0,41 %/min. Nach einer Gesamtschwindigkeit von 16,2 % bei 1390 °C beträgt die relative Dichte etwa 96 % (~5,6 g/cm³).

Die Zunahme der Gesamtschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feinskaligkeit der Partikel resultiert aus einer geringeren Anfangspackungsdichte bzw. höheren Porosität im Pulverpressling aufgrund höherer Agglomerationsgrade. Dies korreliert auch, wie aus Abbildung 32 hervorgeht, mit den festgestellten relativen Dichten der nichtgesinterten Pulverpresslinge. Das Auftreten mehrerer Extrema im Kurvenverlauf der Sinterraten sowie die erreichbaren

Enddichten von lediglich etwa 96 - 97 % der theoretischen Dichten resultieren aus den inhomogenen Ausgangsgefügen.

Die Ergebnisse aus Abbildung 30 bis Abbildung 32 zeigen für die feineren INM-Pulver deutlich höhere Sinteraktivitäten im Vergleich zu dem etwas größeren kommerziellen ZrO_2 -Pulversystem, was auf die kleineren Ausgangspartikel bzw. höheren spezifischen Teilchenoberflächen der beiden INM-Pulver zurückzuführen ist.

Die Sinterkurven in Abbildung 30 verdeutlichen, dass die Verdichtung der beiden nanoskalierten INM-Pulver in vier Stadien unterteilt werden kann, wohingegen das kommerzielle nanokristalline ZrO_2 die üblichen drei Sinterstufen bzw. Verdichtungsbereiche aufweist.

Das erste Sinterstadium der beiden INM-Systeme erstreckt sich in einem Temperaturintervall von etwa 200 bis 600 °C bei einem linearen Schrumpfung von 2,3 % (INM- ZrO_2) bis 3,9 % (INM- $Y-ZrO_2$). Die relativen Dichten steigen dabei von ca. 55 % auf ca. 58 % beim INM- ZrO_2 und von ca. 52 % auf ebenfalls ca. 58 % beim INM- $Y-ZrO_2$ an. Da die Verdichtungsexperimente mit Presslingen aus nichtmodifizierten Rohpulvern durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass bei allen Presslingen inhomogene Gefüge mit sehr hoher Agglomeratdichte vorliegen. Die einzelnen Nanopartikel dieser Agglomerate haben eine wesentlich höhere Packungsdichte bzw. Koordinationszahl als die sie umgebende Matrix und können sich somit wesentlich schneller verdichten. Dies äußert sich makroskopisch in der beobachteten geringen Schwindung bei niedrigen Temperaturen. Diese Sinterstufe ist bei dem kommerziellen nanoskalierten Pulver nicht zu beobachten. Das zweite Sinterstadium liegt bei den INM-Pulvern zwischen 600 und 900 °C. Die relativen Dichten betragen bei 900 °C etwa 66 % (INM- ZrO_2) bzw. 69 % (INM- $Y-ZrO_2$). Belastbare Aussagen bzgl. der hierbei ablaufenden Verdichtungsmechanismen können erst nach Ermittlung der Sinteraktivierungsenergien im weiteren Verlauf dieses Kapitels gemacht werden. Eine weitere Sinterstufe erstreckt sich im Bereich von ca. 900 bis etwa 1100 °C. In diesem Temperaturintervall läuft, wie aus den Schwindungs- und Verdichtungskurven in Abbildung 30 und Abbildung 32 hervorgeht, die stärkste Verdichtung ab. Als dominierender Verdichtungsmechanismus wird hierbei Korngrenzendiffusion angenommen, da das Gefüge bei den vorliegenden Temperaturen eine hohe Korngrenzendichte aufweisen sollte [198]. Die vierte Verdichtungsstufe, die sich aus der Sinterkurve ergibt, beginnt bei etwa 1100 °C, wobei die relativen Dichten etwa 83 % (INM- ZrO_2) sowie 86 % (INM- $Y-ZrO_2$) betragen, und reicht bis zur nahezu vollständigen Verdichtung der INM-Systeme. Hierbei ist davon auszugehen, dass die Volumendiffusion als dominierender Verdichtungsmechanismus gegenüber der Korngrenzendiffusion an Einfluss gewinnt.

Obwohl erst ab etwa 750 °C eine makroskopisch messbare Verdichtung festgestellt werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass ähnlich wie bei den INM-Pulvern sich die im

Pulverpressling aus nanoskaligem Degussa-ZrO₂ enthaltenen Agglomerate bereits unterhalb von 750 °C zu verdichten beginnen. Das erste Sinterstadium erstreckt sich bei dem Pulverpressling aus Degussa-ZrO₂ bis etwa 1000 °C. Dabei erreicht der Pressling eine relative Dichte von ca. 62 %. Die dabei ablaufenden Verdichtungsmechanismen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels herausgearbeitet. Die zweite Sinterstufe reicht bis etwa 1150 °C, wo der Pulverpressling auf etwa 80 % der theoretischen Dichte verdichtet ist. Der Verdichtungsprozess dieser Stufe basiert wahrscheinlich vor allem auf Korngrenzendiffusion. Danach beginnt das Sinterendstadium, welches zur fast vollständigen Verdichtung des ZrO₂-Pulverpresslings führt. Als wichtigster Verdichtungsmechanismus der letzten Stufe wird Volumendiffusion angenommen.

Um die Aktivierungsenergien der zuvor diskutierten Sintermechanismen in den anfänglichen Sinterstadien der keramischen Pulver zu berechnen und somit Rückschlüsse auf die dort ablaufenden Verdichtungsmechanismen ziehen zu können, wird auf eine Gleichung von Young und Cutler [199] zurückgegriffen, welche die temperaturabhängige Verdichtung der Pulverpresslinge beschreibt:

$$\left(\frac{\Delta L/L_0}{T}\right) = \text{const.} \cdot \exp\left(\frac{-mQ_a}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 33})$$

$\Delta L/L_0$: rel. Schwindung

Q_a : Aktivierungsenergie für die Verdichtung

m : charakt. Konstante des Sintermechanismus

T : Temperatur [K]

R : Universelle Gaskonstante 8,31446 J/mol/K

Eine Linearisierung der Gleichung ergibt:

$$\ln\left(\frac{\Delta L/L_0}{T}\right) = \frac{-mQ_a}{RT} + \text{const.} \quad (\text{Gl. 34})$$

Beim Auftragen von $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$ als eine Funktion von $1/T$ erhält man eine Gerade mit der Steigung mQ_a/R unter der Bedingung, dass nur ein Verdichtungsmechanismus im betrachteten Temperaturbereich wirksam ist. Unter der Annahme eines bestimmten Sintermechanismus kann daraus die entsprechende Aktivierungsenergie berechnet werden. Damit kann der jeweils ablaufende Verdichtungsmechanismus charakterisiert werden. Diese Arrhenius-Plots sowie die aus den Geradensteigungen berechneten Aktivierungsenergien sind in Abbildung 33 bzw. in Tabelle 9 dargestellt.

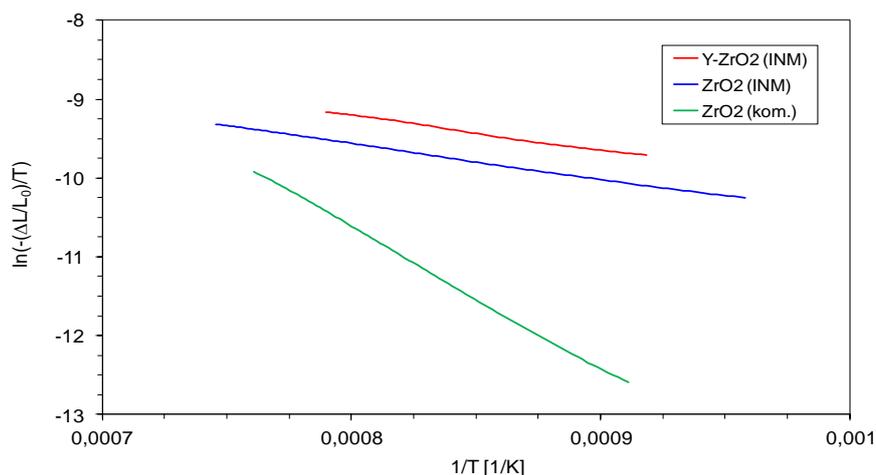


Abbildung 33: Arrhenius-Plots von Pulverpresslingen aus nanoskaligen INM-ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulvern sowie aus kommerziellem ZrO₂-Pulver.

Tabelle 9: Zusammenstellung der aus den Arrhenius-Plots berechneten Aktivierungsenergien sowie die Temperaturbereiche für die linearen Kurvenverläufe.

Pulvertyp	Temperaturbereiche der linearen Verläufe der Arrhenius-Kurven	Aktivierungsenergie [kJ/mol] für Korngrenzendiffusion $m=1/3$
Y-ZrO ₂ (INM)	810 - 987 °C	111,8
ZrO ₂ (INM)	765 - 1062 °C	112,7
ZrO ₂ (kom.)	818 - 1035 °C	454,8

Wie aus der Darstellung in Abbildung 33 ersichtlich ist, zeigen die Plots aller Pulvertypen im jeweils betrachteten Temperaturbereich einen streng linearen Bereich. Legt man für die anfänglichen Sinterstadien Korngrenzendiffusion ($m = 1/3$) als Verdichtungsmechanismus zugrunde, so ergeben sich daraus Aktivierungsenergien von 112 ± 10 kJ/mol (Y-ZrO₂) bzw. 113 ± 10 kJ/mol (ZrO₂) sowie für das etwas gröbere, kommerzielle nanoskalige ZrO₂ 455 ± 40 kJ/mol.

Die für das Degussa-ZrO₂ bestimmte Aktivierungsenergie korreliert gut mit dem Wert von 485 ± 12 kJ/mol, welche von Mazaheri [200] für nanoskaliges, mit Yttrium dotiertem ZrO₂ mit einer Partikelgröße von 75 nm ermittelt wurde. Die Tatsache, dass das Degussa-ZrO₂ eine ähnlich hohe Aktivierungsenergie wie ein noch gröberes Y-ZrO₂-Pulver sowie eine viermal so

hohe Sinteraktivierungsenergie wie das INM-ZrO₂ benötigt, spricht dafür, dass, wie zuvor vermutet wurde, sich bereits unterhalb von 750 °C die Partikel innerhalb der Agglomerate stark verdichtet haben. Im betrachteten Temperaturbereich vollzieht sich daher die weitere Verdichtung überwiegend über interagglomeräre Korngrenzendiffusion, womit die höhere Aktivierungsenergie erklärt werden kann.

Trotz der auch bei den beiden INM-Pulvern festgestellten ausgeprägten Agglomeratstruktur sind die Sinteraktivierungsenergien, im Gegensatz zum kommerziellen ZrO₂-System, äußerst niedrig, was auf das Vorhandensein sehr kleiner Agglomerate schließen lässt. Die Aktivierungsenergien der beiden INM-Pulverpresslinge können keinem konventionellen, diffusionsbasierten Verdichtungsmechanismus zugeordnet werden. Sie sprechen für einen, durch Oberflächendiffusion unterstütztes Korngrenzengleiten, hervorgerufenen Umordnungsprozess der einzelnen Teilchen bzw. Agglomerate, wodurch eine Verdichtung des Gefüges erfolgt. Im Hinblick auf die Schwindungscharakteristik entspricht Korngrenzengleiten der Charakteristik von viskosen Fließvorgängen. Derartige niederenergetische Verdichtungsmechanismen werden auch in Arbeiten von Theunissen [201] und Duran [202] diskutiert. Dort werden Aktivierungsenergien von lediglich 100 kJ/mol bzw. 130 kJ/mol für isostatisch gepresste Körper auf Basis nanoskaliger Y-ZrO₂-Pulver mit einer Ausgangspartikelgröße von 8 – 10 nm angegeben. Im Gegensatz dazu fand Maca [203] für eine angenommene Korngrenzendiffusion hingegen bei einem isostatisch gepresste Körper aus Y-ZrO₂ mit einer Primärpartikelgröße von unter 10 nm eine Aktivierungsenergie von 237 kJ/mol sowie von 550 kJ/mol bei einem submikroskaligen Y-ZrO₂-Pulver.

Im Gegensatz zum Sinterverhalten von konventionellen Pulvern können bei ultrafeinen Materialien darüber hinaus die anfänglichen Sinterstadien von zusätzlichen Verdichtungsmechanismen begleitet sein. Neben Korngrenzengleiten werden hierfür in der Literatur Verdichtungsmechanismen wie Teilchenrotationen bzw. Teilchendrehungen und Versetzungsbewegung [204,205,206] sowie viskose Fließvorgänge [207] genannt.

Die Arrhenius-Plots in Abbildung 33 zeigen, dass sich die niedrigen Aktivierungsenergien noch bis weit in die dritte Sinterstufe mit der stärksten Verdichtung erstrecken, obwohl dort am wahrscheinlichsten die Korngrenzendiffusion als maßgeblicher Verdichtungsmechanismus angenommen wird. Da jedoch die Gleichung von Young und Cutler streng genommen nur für die anfänglichen Sinterstadien gültig ist, werden die scheinbar niedrigen Aktivierungsenergien für das dritte Sinterstadium an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

5.3.4 Schwindungs- und Verdichtungsverhalten von freisinternden keramischen Folien

Um das Sinterverhalten der Grünfolien auf Basis der nanokristallinen Pulver zu studieren, wurden zunächst thermoanalytische Verfahren eingesetzt. Die DTA / TG Messungen erfolgten simultan in einem Thermoanalysator vom TYP STA 501 der Fa. Bähr Thermoanalyse sowie in einer DTA/TG des Typs L75/74 der Fa. Linseis unter synthetischer Luft. Damit können sowohl Phasenumwandlungen (DTA-Signal) als auch thermisch bedingte Massenänderungen (TG-Signal) im Probekörper während des Sintervorgangs aufgezeigt werden.

Die thermogravimetrischen Analysen geben Aufschluss über das Ausbrennverhalten der organischen Folienbestandteile und zeigen somit an, ob Verbrennungsrückstände im Gefüge zurückbleiben, wodurch Inhomogenitäten und Defekte im Endgefüge verursacht werden könnten. Die TG-Analysen der keramischen Folien sind in Abbildung 34 zusammengefasst. Die Aufheizrate für die TG-Analysen betrug bei allen untersuchten Proben 2 K/min (synthetische Luftatmosphäre) bis zur Endtemperatur von 600 °C.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Foliensysteme, die in diesem Kapitel untersucht werden, sind in Tabelle 4 aufgelistet und wurden so gewählt, dass deren Feststoffgehalte an der jeweiligen Perkolationsschwelle liegen.

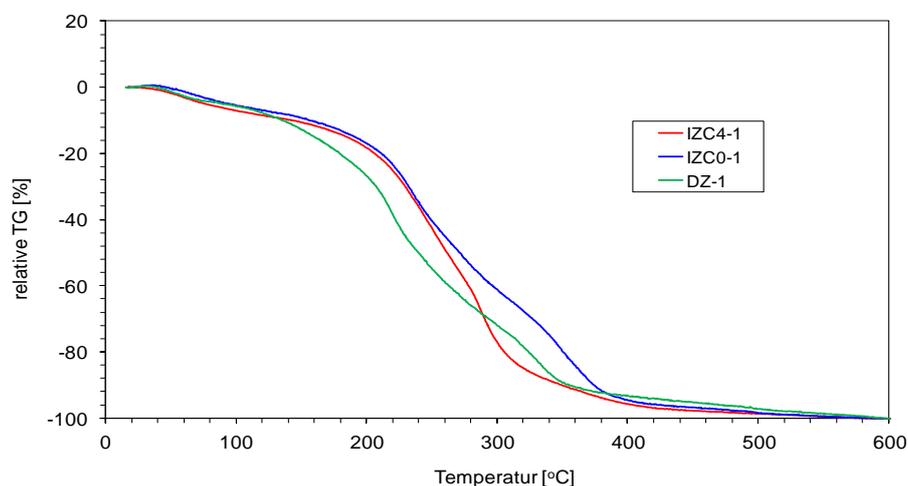


Abbildung 34: Darstellung der thermogravimetrischen Analysen der Foliensysteme, deren Zusammensetzungen aus Tabelle 4 hervorgehen. Der relative Gewichtsverlust wurde auf den Gesamtorganikgehalt (Binder, evtl. Weichmacher und Oberflächenmodifikator) im jeweiligen System normiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits bei Temperaturen von 500 °C maximal 1 % an Pyrolyserückständen in den keramischen Folien verblieben ist. Bei den Glührückständen handelt es sich möglicherweise, herstellungsbedingt, um Natriumverbindungen aus den PVAL-Bindern. Ab 600 °C sind keine Rückstände aus den organischen Folienbestandteilen thermogravimetrisch nachweisbar. Somit können in diesem Temperaturbereich Folien aus nanoskaligen Pulvern mit einem geeigneten Temperaturprofil vollständig entbindert werden.

Um in den weiteren Sinterexperimenten einen vollständigen und defektfreien Organikausbrand sicherzustellen, wurden die Grünfolien bzw. -schichten bis zu einer Temperatur von 600 °C mit einer niedrigen Rate von 1 K/min aufgeheizt.

In Abbildung 35 sind die DTA-Kurven der Untersuchung an keramischen Folien dargestellt. Sowohl Aufheiz- als auch Abkühlrate betragen bei allen Proben 2 K/min (synthetische Luftatmosphäre) bis zur Endtemperatur von ca. 1390 °C bzw. ca. 280 °C in der Abkühlphase.

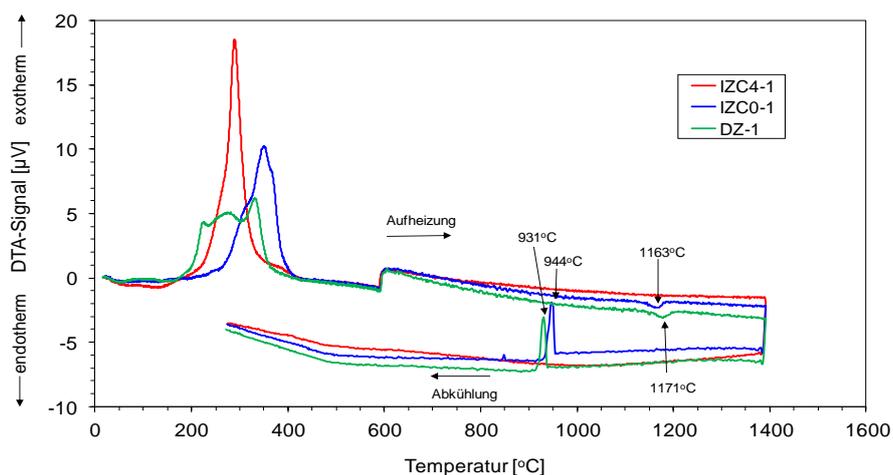


Abbildung 35: DTA-Kurven von keramischen Folien auf Basis von INM-Y-ZrO₂ und ZrO₂ sowie von kommerziellem ZrO₂. Die Zusammensetzungen der Folien gehen aus Tabelle 4 hervor.

Die ersten ausgeprägten DTA-Peaks im Temperaturbereich von 222 °C bis 347 °C zeigen eine starke exotherme Reaktion, gleichermaßen für alle drei untersuchten Foliensysteme an, die aus der thermischen Zersetzung bzw. Verbrennung der organischen Zusätze wie PVAL-Binder und 3,6,9-Trioxadecansäure resultiert. Diese DTA-Peaks stimmen mit dem Temperaturbereich der stärksten Massenänderung in den Thermogravimetrie-Kurven (Abbildung 34) überein.

Im weiteren Temperaturverlauf zeigt die DTA-Kurve für die Folie aus tetragonal stabilisiertem Y-ZrO₂, wie zu erwarten war, keine weiteren relevante Verlaufsänderungen an. Die beiden

nichtstabilisierten ZrO_2 -Systeme weisen bei Temperaturen von 1163 °C (INM- ZrO_2) bzw. 1171 °C (Degussa- ZrO_2) jeweils einen endothermen Peak auf, der die Umwandlung der monoklinen Phasenanteile in die in diesem Temperaturbereich thermodynamisch stabile tetragonale Phase andeutet. Beim Abkühlen weisen exotherme Peaks auf eine stattfindende Rückumwandlung in die monokline Phase hin. Eine Rückumwandlung in die monokline Phase findet für das INM- ZrO_2 bei 944 °C und beim Degussa- ZrO_2 bei 931 °C statt. Diese Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin ist mit einer Volumenzunahme verbunden, was zu Rissen, insbesondere bei dreidimensionalen Formkörpern, führen kann. In den in dieser Arbeit hergestellten dünnen Foliensystemen auf Basis der nichtdotierten ZrO_2 -Pulver konnten nach der Sinterung trotz der mit einer Volumenzunahme verbundenen Phasenumwandlung keine darauf zurückzuführenden Risse oder Defekte festgestellt werden.

Da die keramischen Grünfolien von den entsprechenden Pulverpresslingen abweichende Packungsdichten sowie Gefügemorphologien aufweisen, werden im Folgenden ebenfalls deren Schwindungs- sowie Sinterverhalten anhand von Dilatometermessungen untersucht. Dabei führen zwei unterschiedliche Mechanismen zu verschiedenen Packungsdichten. Zum einen verringert der teilweise hohe Organikanteil die Packungsdichte, zum anderen ist jedoch aus der Literatur [208,209] bekannt, dass eine bessere anfängliche Teilchenanordnung, welche durch eine gute Benetzung infolge nasschemischer Formgebungsverfahren (Gleitmedium) erleichtert bzw. erst hervorgerufen wird, die Sinterfähigkeit des Grünlings verbessert, ohne dabei jedoch die Gründichte zu erhöhen. Darüber hinaus liegen die Pulverpartikel in den vorliegenden Grünfolien, im Gegensatz zu den Pulverpresslingen aus den Rohpulvern, aufgrund der Oberflächenmodifizierung und Dispergierung in einer homogenen Verteilung vor, so dass kaum Pulveragglomerate vorhanden sein dürften. Die Dilatometerkurven der keramischen Grünfolien sind zusammen mit den dazugehörigen Sinterraten in Abbildung 36 bis Abbildung 38 dargestellt. Die Feststoffgehalte aller dilatometrisch untersuchten Folien entsprechen den im Kapitel 5.3.2 herausgearbeiteten Perkolationsschwellen der jeweiligen Foliensysteme. Bei den Dilatometermessungen wurden für alle untersuchten Proben identische Aufheizprofile gewählt (2 K/min bis 600 °C , 60 min Haltezeit, 5 K/min bis 1390 °C , 10 K/min bis Raumtemperatur).

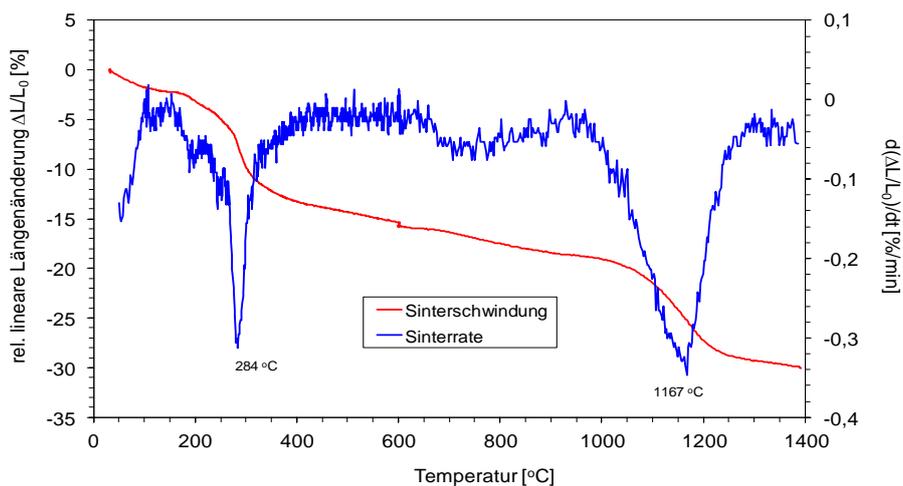


Abbildung 36: Lineare Sinterschwindung und Verdichtungsrate einer keramischen Folie auf Basis von INM-Y-ZrO₂-Pulver gemäß Rezeptur IZC4-1. Die Gesamtschwindung beträgt ca. 30 % und die maximale Sintergeschwindigkeit wird bei 1167 °C erreicht.

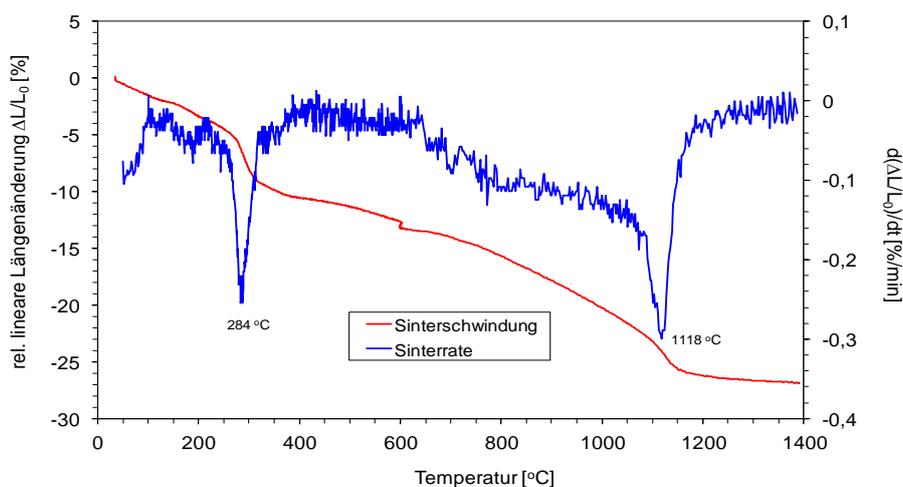


Abbildung 37: Lineare Sinterschwindung und Verdichtungsrate einer keramischen Folie auf Basis von INM-ZrO₂-Pulver gemäß Rezeptur IZC0-1. Die Gesamtschwindung beträgt ca. 27 % und die maximale Sintergeschwindigkeit wird bei 1118 °C erreicht.

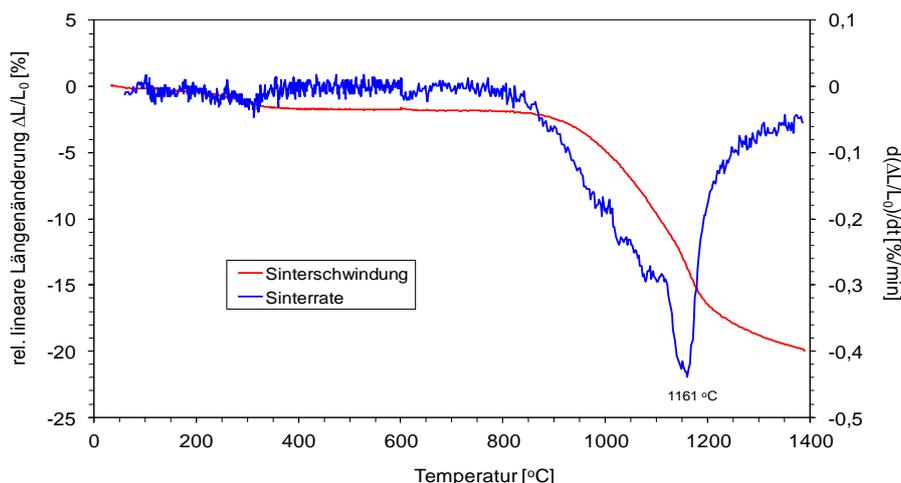


Abbildung 38: Lineare Sinterschwindung und Verdichtungsrate einer keramischen Folie auf Basis von Degussa-ZrO₂-Pulver gemäß Rezeptur DZ-1. Die Gesamtschwindung beträgt ca. 20 % und die maximale Sintergeschwindigkeit wird bei 1161 °C erreicht.

Um weitere Informationen über das Sinterverhalten der Keramikfolien zu erhalten, sind in Abbildung 39 die relativen Sinterdichten als Funktion der Sinter Temperatur aufgetragen. Die relativen Dichten wurden analog zur Vorgehensweise bei den Pulverpresslingen unter der Annahme einer isotropen dreidimensionalen Schwindung der Folien nach Gleichungen 31 und 32 aus den Dilatometerdaten berechnet.

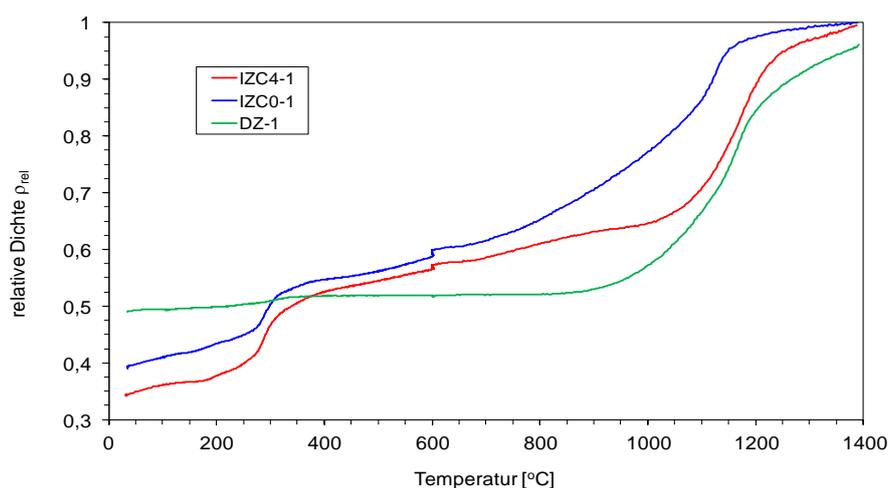


Abbildung 39: Aus den Dilatometerdaten (Abbildung 36 bis Abbildung 38) der freitragenden Foliensysteme berechnete relative Dichten. Die genauen Rezepturen der hier untersuchten Folien können Tabelle 4 entnommen werden.

Die Dilatometermessungen an Grünfolien auf Basis der beiden nanoskaligen INM-Pulver (Abbildung 36 und Abbildung 37) zeigen bereits im unteren Temperaturbereich ($< 400\text{ °C}$) jeweils eine starke lineare Schwindung von ca. 13 % (IZC4-1) bzw. 10 % (IZC0-1), was mit einer rel. Dichte von etwa 52 % ($\sim 3,17\text{ g/cm}^3$) sowie 55 % ($\sim 3,27\text{ g/cm}^3$) korreliert. Die maximale Schwindungsrate für diesen Bereich liegt bei beiden Systemen übereinstimmend bei 284 °C und korreliert in guter Übereinstimmung mit der Lage der exothermen Peaks des Organikausbrandes (PVAL-Binder und TODS) in den DTA-Messungen (Abbildung 35). Somit kann die wesentliche Ursache für den Schrumpf dem Ausbrennprozess der organischen Folienbestandteile zugeschrieben werden, zumal die Schwindungen der reinen Pulver in diesem Temperaturbereich lediglich ca. 1 % bzw. 2 % betragen (Abbildung 30). Im weiteren Verlauf der Dilatometermessungen an Folien aus INM-Pulvern ist eine stetige Schwindung wie auch schon im Falle der Pulverpresslinge zu beobachten, deren maximale Sinterraten bei ca. 1167 °C (IZC4-1) sowie 1118 °C (IZC0-1) erreicht werden, was einer jeweiligen rel. Dichte von ca. 82 % bzw. 89 % entspricht. Daran ist zu erkennen, dass bis dahin die Sinterkinetik den Verdichtungsprozess dominiert hat, wohingegen ab diesem Stadium der Einfluss von Kornwachstum verstärkt wirksam wird. Dass das Sintermaximum des eigentlich sinteraktiveren Y-ZrO₂-Pulvers bei einer höheren Temperatur liegt, ist auf die geringere Packungsdichte, aufgrund des höheren Gesamtorganikanteils der IZC4-1-Folie zurückzuführen. Die beobachteten Gesamtschrumpfungen der beiden Grünfolien erreichen Werte von etwa 30 % (IZC4-1) bzw. 27 % (IZC0-1), was nach Abbildung 39 im Rahmen der Messgenauigkeit eine Verdichtung größer 99 % der theoretischen Dichte bedeutet.

Wie aus der Dilatometermessung der Grünfolie aus Degussa-ZrO₂ in Abbildung 38 hervorgeht, beträgt deren lineare Schwindung, aufgrund des wesentlich geringeren Gesamtorganikgehaltes, bei 400 °C nur 1,7 %. Der Verdichtungsprozess beginnt erst bei ca. 930 °C , und die maximale Verdichtungsrate wird bei 1161 °C und einer relativen Dichte von ca. 77 % erreicht. Die gesamte lineare Schwindung für die Grünfolie aus kommerziellem ZrO₂ liegt im betrachteten Temperaturintervall bei etwa 20 %, was ca. 96 % ($\sim 5,64\text{ g/cm}^3$) der theoretischen Dichte entspricht.

Beim Vergleich des Verdichtungs- bzw. Sinterverlaufs von keramischen Folien und Pulverpresslingen, basierend auf den beiden nanoskaligen INM-Systemen, zeigt sich, dass sich sowohl die Intervallgröße als auch deren Temperaturlage insbesondere der mittleren Sinterstufen sowie der Sinterendstadien deutlich unterscheiden. Dies ist eine Folge des hohen Organikanteils in den Folien auf Basis der INM-Pulver, wodurch die Gründichte der Folie gegenüber den entsprechenden Pulverpresslingen reduziert wird, und somit die Sinteraktivitäten der Keramikfolien herabgesetzt werden.

Die Folie auf Basis des kommerziellen ZrO₂-Pulvers zeigt im Gegensatz zu den beiden INM-Systemen deutlich geringere Unterschiede in der Temperaturlage der jeweiligen Sintermaxi-

ma verglichen mit den entsprechenden Pulverpresslingen, was vor allem auf die deutlich höheren Feststoffgehalte der Folien aus Degussa-ZrO₂ zurückzuführen ist.

In Tabelle 10 sind die Temperaturen der maximalen Verdichtungsraten von foliengesessenen und gepressten Proben nochmals zusammengefasst.

Tabelle 10: Temperaturen der maximalen Sintergeschwindigkeiten für Pulverpresslinge und Folien.

System	Feststoffgehalt im Grünkörper	Temperatur der max. Sintergeschw. [°C]
Y-ZrO ₂ (INM)	77,5 Gew.-% (IZC4-1-Folie)	1167
	100 Gew.-% (Pulverpressling)	933
ZrO ₂ (INM)	80,5 Gew.-% (IZC0-1-Folie)	1118
	100 Gew.-% (Pulverpressling)	1060
ZrO ₂ (kom.)	85,0 Gew.-% (DZ-1-Folie)	1161
	100 Gew.-% (Pulverpressling)	1071

Um die Aktivierungsenergien der vorliegenden Sintermechanismen für die anfänglichen bzw. mittleren Sinterstadien abschätzen zu können, wird auf eine nichtisotherme Methode zurückgegriffen, die von Wang und Raj [210] vorgeschlagen wurde und in Gleichung 35 dargestellt ist. Auf der Grundlage der Dilatometermessungen werden ausgehend von einer konstanten Heizrate die relativen Schwindungsraten bestimmt. Diese konstante Heizraten-Methode wurde u.a. von Batista [211] zur Bestimmung der Sinteraktivierungsenergie von 8YSZ-Pulver angewendet. Lahiri [212] und Dehaut [213] benutzten ebenfalls diese nichtisotherme Methode zur Ermittlung der Sinteraktivierungsenergie von UO₂.

$$\ln \left(aT \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} \right) = \frac{-Q_a}{RT} + \ln(k_0) + \ln(G^\alpha) + \ln(f(\Delta L/L_0)) \quad (\text{Gl. 35})$$

$\Delta L/L_0$: rel. Schwindung

Q_a : Aktivierungsenergie für die Verdichtung

a : konstante Heizrate [K/min]

α : Konstante (abhängig von der Geometrie der Partikel)

k_0 : Stoffspezifische Konstante

G : Korngröße

Unter der Annahme, dass $\ln(G^a)$ und $\ln(f(\Delta L/L_0))$ in Gleichung 35 im betrachteten Temperaturbereich konstant sind, erhält man beim Auftragen von $\ln\left(aT \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ aus der Geradensteigung den Wert für Q_a/R , woraus sich die Aktivierungsenergie Q_a einfach berechnen lässt. Diese Annahmen treffen für die hier betrachteten relativ kleinen Temperaturintervalle (siehe Tabelle 11) näherungsweise zu. Die Arrhenius-Plots der jeweiligen Systeme sind in Abbildung 40 dargestellt. In den linearen Bereichen dominiert jeweils ein Verdichtungsmechanismus.

Um den Aktivierungsenergien den zugrunde liegenden Verdichtungsmechanismen zuordnen zu können, wird Gleichung 36, die von Woolfrey und Bannister [214] entwickelt wurde, verwendet. Diese erlaubt, bei bekannter Aktivierungsenergie, die Berechnung von n , was den aktiven Sintermechanismus repräsentiert. Das Modell von Woolfrey und Bannister basiert wie die Methode von Wang und Raj ebenfalls auf dilatometrischen Schwindungsmessungen mit konstanter Aufheizrate. Die Aufheizbedingungen und Schwindungsdaten für beide nicht-isotherme Methoden resultieren aus den in Abbildung 36 bis Abbildung 38 dargestellten Dilatometermessungen.

$$T^2 \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} = \left(\frac{a Q_a}{(n+1)R} \right) \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (\text{Gl. 36})$$

T: Temperatur [K]

n: Sinterkoeffizient (Kennzahl für Verdichtungsmechanismus)

n=0: viskoses Fließen

n=1: Volumendiffusion

n=2: Korngrenzendiffusion

Beim Auftragen von $T^2 \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT}$ gegen $\frac{\Delta L}{L_0}$ erhält man einen Arrhenius-Plot (Abbildung 41),

woraus aus der Steigung $\frac{a Q_a}{(n+1)R}$ der linearen Bereiche $\frac{Q_a}{(n+1)}$ sowie bei bekanntem Q_a

auch der wirksame Sintermechanismus n ermittelt werden kann. Auch dieses Modell gilt ebenso wie das von Wang und Raj nur, wenn kein Kornwachstum stattfindet, wovon in den untersuchten engen Temperaturintervallen näherungsweise ausgegangen werden kann.

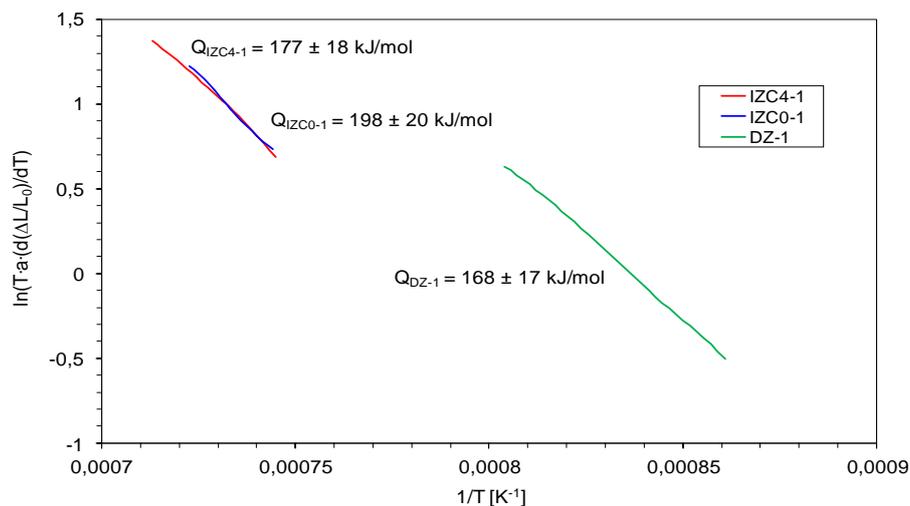


Abbildung 40: Arrhenius-Plots gemäß Gl. 35 zur Berechnung der Aktivierungsenergie der anfänglichen bzw. mittleren Sinterstadien für die freitragenden nanoskaligen Foliensysteme nach der Methode von Wang und Raj. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die jeweils ausgewerteten Kurvenbereiche dargestellt. Die Aufheizrate betrug bei allen Proben im betrachteten Temperaturbereich 5K/min.

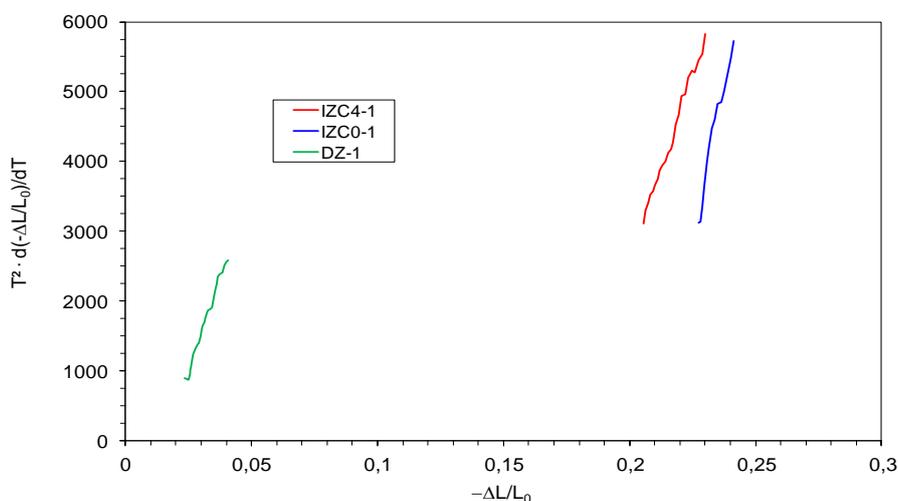


Abbildung 41: Arrhenius Plots gemäß Gl. 36 zur Ermittlung der Verdichtungsmechanismen der freitragenden nanoskaligen Foliensysteme nach der Methode von Woolfrey und Bannister.

Die aus den Arrhenius Plots gemäß Gleichung 35 ermittelten Aktivierungsenergien sowie die zugrundeliegenden Sinterkoeffizienten aus Gleichung 36 sind in Tabelle 11 für die verschiedenen Foliensysteme zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der aus den Arrhenius-Plots aus Abbildung 40 und Abbildung 41 berechneten Aktivierungsenergien und Kennzahlen der Sintermechanismen sowie die korrespondierenden Temperaturintervalle mit den resultierenden relativen Dichten.

Folien-system	Temperatur-bereiche für Aktivierungs-energien	Rel. Dichte [%]	Aktivierungs-energie [kJ/mol]	Temperatur-bereiche für Sinterko-effizienten	Sinterko-effizient n
IZC4-1	1070 - 1129 °C	68 - 75	177,5	1070 - 1125 °C	0,0043
IZC0-1	1071 - 1111 °C	83 - 88	198,5	1081 - 1113 °C	0,3440
DZ-1	889 - 971 °C	52 - 55	168,0	889 - 971 °C	0,0779

Die Aktivierungsenergien für die Verdichtung der Foliensysteme wurden für die anfänglichen bzw. mittleren Sinterstadien berechnet. Die Aktivierungsenergien liegen für alle Systeme mit Werten von 168 ± 17 kJ/mol bis 198 ± 20 kJ/mol auf ähnlichem Niveau. In Übereinstimmung mit der Literatur [200,203] zeigen die hier ermittelten Sinteraktivierungsenergien um Faktor zwei bis vier niedrige Werte als die, die für entsprechende submikroskalige oder mikroskalige Pulver gefunden wurden, was auf die hier verwendeten sehr kleinen Partikel- bzw. Korngrößen im Nanometerbereich mit erhöhter Sinteraktivität („Nanoeffekt“) zurückzuführen ist.

Diese scheinbare Abhängigkeit der Sinteraktivierungsenergie von der Ausgangsteilchengröße resultiert im Gegensatz zum konventionellen Sintern indirekt aus einer Änderung der Sintermechanismen bei Teilchen- bzw. Korngrößen im Nanometerbereich. Die größten Unterschiede zu konventionellen Sintermechanismen treten dabei vor allem in den anfänglichen Sinterstadien nanoskaliger Teilchen auf [200,215], was bereits in Kapitel 5.3.3 diskutiert wurde. Mit zunehmenden Verdichtungsgraden in den späteren Sinterstadien nähern sich die Aktivierungsenergien wiederum an die von größeren konventionellen Pulvern an. Dann verlieren nanospezifische Verdichtungsmechanismen vor allem aufgrund von Kornwachstum an Bedeutung [215]. Des Weiteren besteht bei Nanopulvern auch eine direkte Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Teilchengröße infolge einer Partikelgrößenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, in der Art, dass dieser mit abnehmender Teilchengröße ansteigt [216,217] und somit die Aktivierungsenergie für Diffusion sinkt [218]. Eine wesentliche Konsequenz der erhöhten Diffusivität bei Nanopulvern zeigt sich in erheblich niedrigeren Sinter-temperaturen im Vergleich zu größeren Pulvern.

Die untersuchten Sinterstadien der beiden Systeme auf Basis der nanoskaligen INM-Systeme sind im Vergleich zu den entsprechenden Pulverpresslingen, aufgrund der hohen

Organikanteile in den Foliengrünlingen, zu höheren Temperaturen sowie zu höheren Werten der Schwindungen verschoben. Der Vergleich mit den Aktivierungsenergien der INM-Pulverpresslinge zeigt hier fast doppelt so hohe Aktivierungsenergien für die foliengegossenen Systeme, was nicht alleine auf die zugrunde gelegten, unterschiedlichen Berechnungsmodelle zurückgeführt werden kann. Auch gravierende Unterschiede im Gefüge zwischen Folien und Pulverpresslingen sowie die unterschiedlichen Verdichtungsgrade in den jeweils betrachteten Temperaturbereichen tragen zu den erwähnten Abweichungen in den Aktivierungsenergien bei. Derartige Feststellungen wurden auch von Aminzare [219] getroffen. Er fand bei nanoskaligen Al_2O_3 -Pulvern, dass das Sinterverhalten und die Sinteraktivierungsenergie durch die Feinheit der Ausgangspulver, durch Ausgangsgefüge bzw. -dichte, den Formgebungsprozess sowie durch die Sinterparameter beeinflusst werden.

Die ermittelten Sinterkoeffizienten n zeigen für die untersuchten Sinterbereiche aller Folien-systeme Werte, die nahe bei null liegen. Dies weist auf Verdichtungsprozesse mit niedrigen Aktivierungsenergien hin, welche die Charakteristik von viskosen oder plastischen Fließvorgängen besitzen. Zur Charakteristik viskoser Fließvorgänge passen auch, wie bereits in Kapitel 5.3.3 bei Pulverpresslingen diskutiert wurde, durch Korngrenzgleiten hervorgerufene Teilchenumordnungsprozesse, die im Degussa- ZrO_2 -Foliensystem mit dem geringen Verdichtungsgrad von 52 % – 55 % sowie auch noch teilweise bei einer Dichte von 68 % – 75 % in der INM-Y- ZrO_2 -Folie auftreten dürften. Von Korngrenzgleiten als Verdichtungsmechanismus kann dann ausgegangen werden, wenn kleine Korngrößen in Verbindung mit hoher Porosität und geringen Aktivierungsenergien vorliegen [201].

Die Aktivierungsenergie der Systeme auf Basis des Degussa- ZrO_2 hat sich im Vergleich zum Pulverpressling, trotz des nahezu gleichen Temperatur- und Schrumpfungsbereichs, hingegen mehr als halbiert. Als wahrscheinlich erscheint hier die Ursache, dass im Foliensystem, im Vergleich zum Pressling, die Partikel gut dispergiert in einem homogeneren Gefüge vorliegen. Somit kann hierbei die Verdichtung neben Korngrenzdiffusion auch über energetisch begünstigte Teilchenumordnungsprozesse infolge von Korngrenzgleiten ablaufen.

Im Falle der beiden höher verdichteten nanoskaligen INM-Foliensysteme ist davon auszugehen, dass trotz der modellbasierten Vorgabe von $n \approx 0$ für viskose oder plastische Fließvorgänge, aufgrund der zunehmenden Korngrenzen- und Tripelpunktdichte im Gefüge, auch vermehrt Korngrenzdiffusionsprozesse zur Gefügeverdichtung beitragen. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die für die Y- ZrO_2 -Folie (IZC4-1) ermittelte Aktivierungsenergie von 177 kJ/mol für Dichten von 68 % - 75 % der Theorie gut mit dem Wert von 157 kJ/mol korreliert, wovon Cruz [220] berichten. Dort wurde die Aktivierungsenergie für ein gegossenes dispergiertes Y- ZrO_2 -System mit einer mittleren Ausgangspartikelgröße von 12 nm unter der Annahme von Korngrenzdiffusion berechnet.

Für die freitragende Folie aus INM-ZrO₂ mit einer berechneten Sinteraktivierungsenergie von 198 ± 20 kJ/mol dürfte, trotz des gefundenen Sinterkoeffizienten von $n = 0,3$, aufgrund des Verdichtungsgrades zwischen 83 % und 88 %, neben Teilchenumordnungsprozessen auch verstärkt Korngrenzendiffusion als zusätzlicher Verdichtungsmechanismus eine Rolle spielen. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch von Costa [221] für das mittlere Sinterstadium bei Sinterversuchen mit Ni-Zn-Ferrit-Nanopulvern gemacht, wo trotz eines errechneten Sinterkoeffizienten für viskoses Fließverhalten von Korngrenzendiffusion ausgegangen wurde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die errechneten Werte der Sinteraktivierungsenergien keinen eindeutigen Schluss auf einzelne ablaufende Sintermechanismen zulassen. Es ist vielmehr von einer Überlagerung verschiedener Mechanismen bei der Verdichtung in den betrachteten Temperaturbereichen auszugehen, so dass von gemittelten Aktivierungsenergien für sich überlagernde Sintermechanismen ausgegangen werden muss.

In Kapitel 5.4.5 wird am Beispiel des Y-ZrO₂-Systems der Einfluss eines formstabilen, nicht-schwindenden Substrates auf das Sinter- und Verdichtungsverhalten näher untersucht.

5.3.5 Gefügeanalyse freitragender keramischer Folien

Die Gefügemorphologie und Porosität von gebrannten keramischen Folien werden neben dem verwendeten keramischen Rohstoff sowie der Teilchengröße vor allem durch die jeweiligen Sinterbedingungen und die Mengen an organischen Bestandteilen im Grünkörper bzw. durch die Packungsdichte des Grünkörpers beeinflusst. Zur Charakterisierung des Temperatureinflusses und der Auswirkungen von organischen Versatzkomponenten auf die Mikrostruktur bzw. Porenbildung beim Brennprozess wurden neben der Dichtebestimmung auch das offene Porenvolumen und die Porenverteilung sowie die spezifische Oberfläche der keramischen Folien in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur bzw. der Organikmenge untersucht.

5.3.5.1 Dichte keramischer Folien in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur

Die Dichtemessung mittels eines Gaspyknometers beruht auf der Erfassung des Feststoffvolumens eines Körpers inklusive geschlossener Poren, jedoch ausschließlich des freien Porenvolumens. Zusammen mit der Masse lässt sich somit die Reindichte inkl. geschlossener Porosität der freitragenden Keramikfolien bestimmen. Die gemessenen Dichtewerte sind in

Abbildung 42 wiedergegeben. Die Zusammensetzungen der einzelnen Folienversätze sind in Tabelle 4 aufgelistet und wurden so gewählt, dass deren Feststoffgehalt an der jeweiligen Perkolationschwelle liegt. Die Proben wurden unter Atmosphärenbedingungen 3 h lang bei den jeweiligen Endtemperaturen gebrüht.

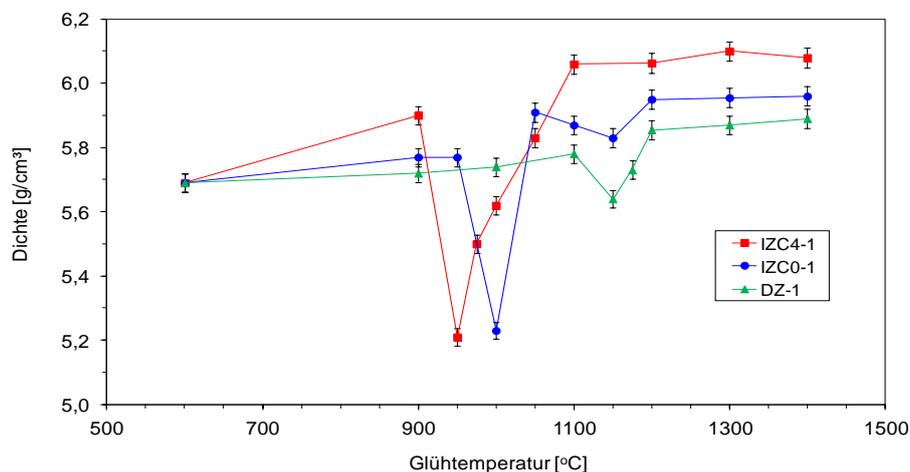


Abbildung 42: Reindichtemessungen (inkl. geschlossener Poren) von keramischen Folien auf Basis nanoskaliger Pulversysteme in Abhängigkeit von der Glühtemperatur. Anhand der Dichteminima können das Auftreten von geschlossenen Poren sowie Phasenänderungen detektiert werden.

Die Dichtewerte der Folie aus kommerziellem ZrO_2 steigen zwischen 600 und 1100 °C von 5,69 auf 5,78 g/cm³ leicht an, was durch ein Ausheilen von Gitterstörungen sowie durch kleine geschlossene Poren begründet sein kann. Bei 1150 °C zeigt die Dichtekurve ein Minimum von 5,64 g/cm³. Eine der Ursachen hierfür kann die Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase sein, die eine etwa 10 % geringere Dichte als die tetragonale Struktur aufweist [222]. Diese Phasenumwandlung ist auch als endothermer Peak bei 1163 °C in der DTA Kurve in Abbildung 35 zu erkennen. Außerdem können durch fortschreitende Sinterung weiterhin geschlossene Poren auftreten, was sich in einer Reduzierung der gemessenen Dichte ausdrückt, da eine offene Porosität, im Gegensatz zu einer geschlossenen, nicht vom gewählten Messverfahren (Gaspyknometer) detektiert werden kann. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1200 °C führt aufgrund von Diffusionsprozessen zum Verschwinden geschlossener Poren, wobei die Dichtewerte auf 5,86 g/cm³ ansteigen.

Eine ähnliche Interpretation erlauben auch die Ergebnisse der Dichtebestimmung für die Folien aus den nanoskaligen INM- ZrO_2 -Pulvern. Nach einem geringen Anstieg der Dichte der IZC0-1-Folien von 5,70 g/cm³ bei einer Temperaturbehandlung von 600 °C auf 5,77 g/cm³ bei 900 °C ist bei einer Sintertemperatur von 1000 °C ein starker Einbruch des Dichtewertes

auf $5,23 \text{ g/cm}^3$ festzustellen, was lediglich noch 88,5 % der theoretischen Dichte entspricht. Die Erniedrigung der Dichte in diesem Temperaturbereich kann vor allem dem Auftreten einer geschlossenen Porosität zugeschrieben werden. Da geschlossene Poren üblicherweise jedoch maximal im Bereich von 7 - 8 Vol.-% liegen, kann die hier festgestellte geschlossene Porosität von 11,5 % nicht alleine auf die Bildung von isolierten Poren zurückgeführt werden. Da die offene Porosität dieser Probe bei 1000 °C gerade noch 0,65 % beträgt (Abbildung 45) muss davon ausgegangen werden, dass sich auf der Folienoberfläche eine nahezu gasdichte Gefüge (Außenhaut) gebildet hat, so dass das Probeninnere nicht dem Messgas des Pyknometers zugänglich ist. Innerhalb der Folie können neben bereits isolierten Poren auch miteinander verbundene Porenvolumina vorliegen, welche jedoch allesamt nach außen hin durch eine geschlossene, gasdichte Außenschicht isoliert sind. Diese Hypothese wird durch die Gefügaufnahmen in der Abbildung 43 bestätigt.

Bei 1050 °C liegt der Dichtewert bereits wieder bei $5,91 \text{ g/cm}^3$, wobei hier die Folie nahezu dichtgesintert vorliegt. Danach ist mit $5,8 \text{ g/cm}^3$ bei 1150 °C ein weiteres Dichteminimum im Kurvenverlauf vorhanden. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Phasenumwandlung von tetragonalen in die monokline Struktur zurückzuführen, was auch als endothermer Peak in Abbildung 35 zu erkennen ist. Aufgrund der höheren Sinteraktivität des INM- ZrO_2 -Pulvers gegenüber dem kommerziellen können hierbei die Dichteschwankungen aufgrund ihrer Ursachen (Bildung einer geschlossenen Porosität bzw. Phasenumwandlungen) im Temperaturverlauf unterschieden werden.

Die Dichtewerte der Y- ZrO_2 -Folien vergrößern sich ebenfalls mit steigender Sinter Temperatur, bevor sie im Bereich zwischen 900 und 950 °C von $5,9$ auf $5,2 \text{ g/cm}^3$ fallen, was 96,7 % bzw. 85,2 % der theoretischen Dichte entspricht. Da beim stabilisierten ZrO_2 im gesamten betrachteten Temperaturbereich nur die tetragonale Phase vorhanden ist, wird dieser Dichtesprung alleine auf die Bildung von geschlossenen Poren zurückgeführt. Die geschlossene Porosität wird in diesem Fall im Vergleich zu den ZrO_2 -Folien schon bei 50 °C niedrigeren Temperaturen detektiert, was der höheren Sinteraktivität des Y- ZrO_2 -Pulvers zugeschrieben und durch dessen geringere Teilchengröße sowie größere spezifische Oberfläche hervorgerufen wird. Die in der Y- ZrO_2 -Folie eingeschlossene Porosität beträgt bei 950 °C 14,8 %. Die Erklärung beruht auf den gleichen Überlegungen wie für die Folien aus nichtstabilisiertem ZrO_2 . In Abbildung 43a ist im Folieninneren eine geschlossene Porosität, mit in erster Linie isolierten Poren, mit einer Gesamtporosität von 8,2 % nach einer Sinterung bei 1000 °C und 3 h Haltedauer zu erkennen. Die HREM-Aufnahme in Abbildung 43b zeigt bei diesen Sinterbedingungen eine bereits nahezu vollständig verdichtete Folienoberfläche. Das Auftreten der geschlossenen Porosität bei den Foliensystemen auf Basis der beiden dotierten und nichtdotierten INM- ZrO_2 -Pulver korreliert sehr gut mit dem Verschwinden der offenen Porosität, was aus den BET-Messungen im folgenden Kapitel hervorgeht.

Bei 1100 °C wird ein Dichtewert von annähernd 6,1 g/cm³ erreicht, welcher der theoretischen Dichte des eingesetzten Pulvers entspricht. Trotz der höheren Sinteraktivität des tetragonalen Y-ZrO₂-Pulvers sind zur vollständigen Verdichtung um ca. 50 °C höhere Brenntemperaturen als bei den INM-ZrO₂-Folien nötig. Dieser Temperaturunterschied ist auf die etwas geringere Packungsdichte infolge des höheren Organikanteils (Binder und Oberflächenmodifikator) im Y-ZrO₂-Versatz zurückzuführen.

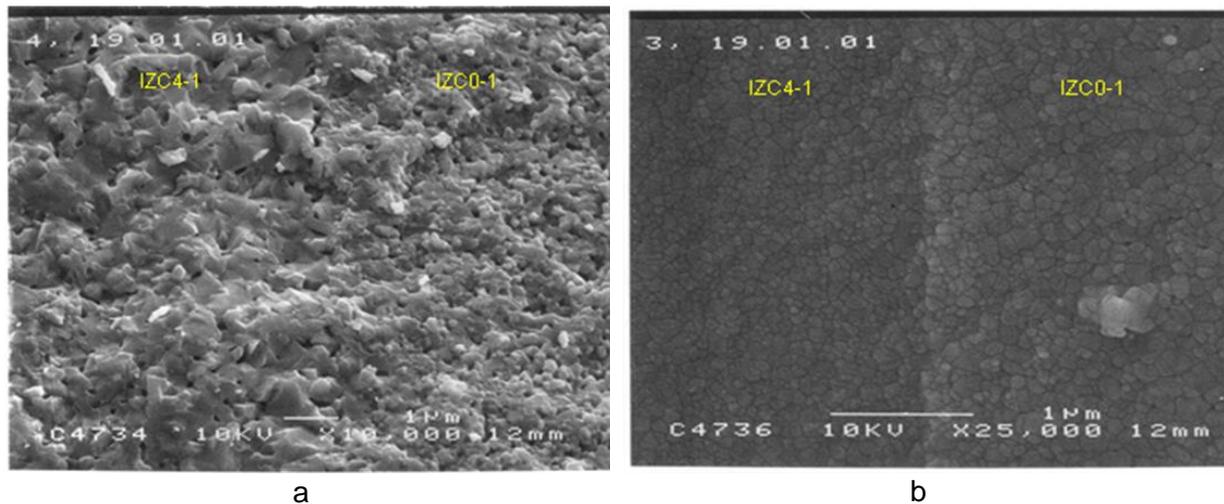


Abbildung 43: a) Bruchfläche (10.000 fach) einer freisinternden INM-Y-ZrO₂- und ZrO₂-Folie gemäß den Formulierungen IZC4-1 und IZC0-1 nach einer Sinterung bei 1000 °C für 3 h. Zu erkennen sind die isolierten Poren in der Y-ZrO₂-Folie (8,2 % Porosität) sowie die noch teilweise miteinander verbundenen Poren in der ZrO₂-Folie (11,5 % Porosität). b) Folienoberfläche (25.000 fach) einer freisinternden INM-Y-ZrO₂- und ZrO₂-Folie gemäß den Formulierungen IZC4-1 und IZC0-1 nach gleichen Sinterbedingungen wie unter a). Beide Folienoberflächen zeigen ein nahezu vollständig dichtgesintertes Gefüge.

Die maßgeblichen Gründe für die zwischen den einzelnen Folientypen stark variierenden geschlossenen Porenvolumina resultieren aus Teilchengrößeneffekten (Sinteraktivitäten) sowie aus differierenden Packungsdichten aufgrund unterschiedlicher Organikmengen in den Ausgangsschlickern der jeweiligen Foliensysteme.

5.3.5.2 Offene Porosität und Porengrößenverteilung keramischer Folien in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Im vorherigen Kapitel wurde der sintertemperaturabhängige Verlauf der Foliendichte diskutiert, wobei aufgrund der Messmethode nur geschlossene Porosität berücksichtigt wurde. Um weiterführende Gefügeuntersuchungen der Folien bzgl. der Brenntemperaturen durchzuführen, werden sowohl die spezifischen Materialoberflächen als auch die offenen Porenvolumi-

na herangezogen und diskutiert. Die hierbei charakterisierten Keramikfolien basieren ebenfalls auf den Versatzsystemen aus Tabelle 4. Die Schlickerzusammensetzungen orientieren sich jeweils an den entsprechenden Teilchenperkolationsschwellen. Sowohl die Bestimmung der spezifischen Oberflächen (nach BET-Methode) als auch der offenen Porositäten (nach BJH-Methode) der jeweiligen Keramikfolien wurden mittels Stickstoffadsorptions- bzw. -desorptions-Messungen durchgeführt. Aus dem Porenvolumen $V_{\text{offenePoren}}$ kann anhand der entsprechenden Foliendichten ρ_{Probe} , die zuvor ermittelt wurden, mit nachfolgender Gleichung die Folioporosität P berechnet werden.

$$P = \frac{V_{\text{offenePoren}}}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{V_{\text{offenePoren}}}{V_{\text{offenePoren}} + \frac{m_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{Probe}}}} \quad (\text{Gl. 37})$$

V_{gesamt} : gesamtes Probenvolumen

m_{Probe} : Probenmasse

Die spezifischen Oberflächen und Porositäten der untersuchten Foliensysteme sind in Abbildung 44 bis Abbildung 46 dargestellt.

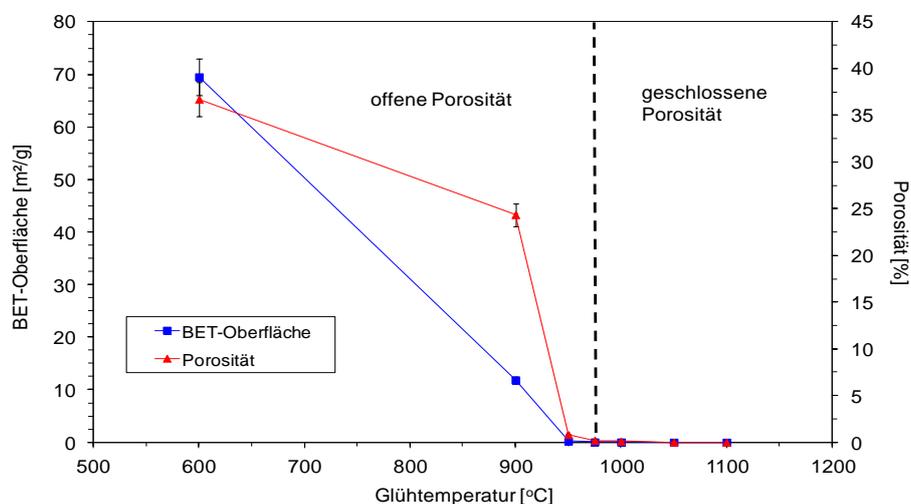


Abbildung 44: Spezifische Oberfläche und offene Porosität freitragender Folien (IZC4-1) aus nanokristallinem Y-ZrO₂-Pulver als Funktion der Glühtemperatur. Der Feststoffgehalt der entsprechenden Grünschlitz betrug 77,5 Gew.-%. Bei einer Sintertemperatur von 950 °C ist das offene zugängliche Porenvolumen nahezu verschwunden, wobei die eingeschlossene Porosität ca. 14,8 % beträgt.

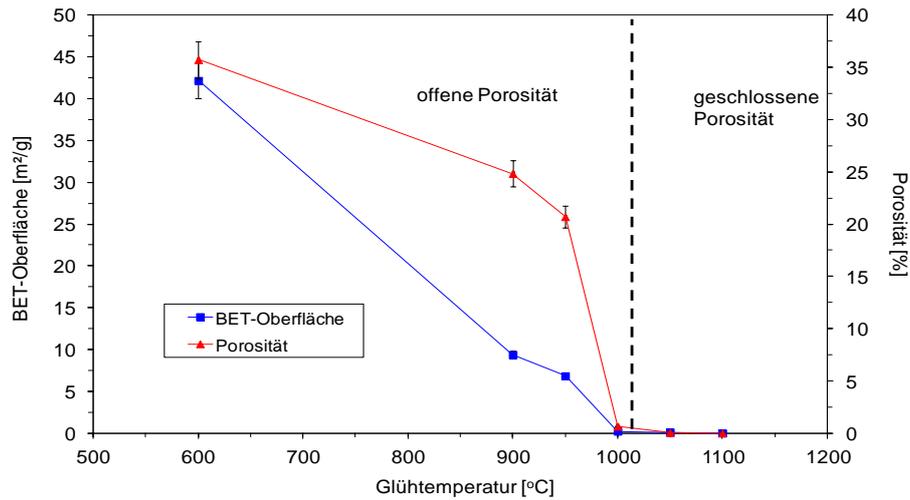


Abbildung 45: Spezifische Oberfläche und offenes Porenvolumen freitragender Folien (IZC0-1) aus nanoskaligem ZrO_2 -Pulver (INM) als Funktion der Glühtemperatur. Der Feststoffgehalt der entsprechenden Grünschlicht betrug 80,5 Gew.-%. Ab einer Brenntemperatur von 1000 °C ist demnach kein offenes Porenvolumen mehr nachweisbar. Das geschlossene nicht zugängliche Porenvolumen beträgt hierbei noch 11,5 %.

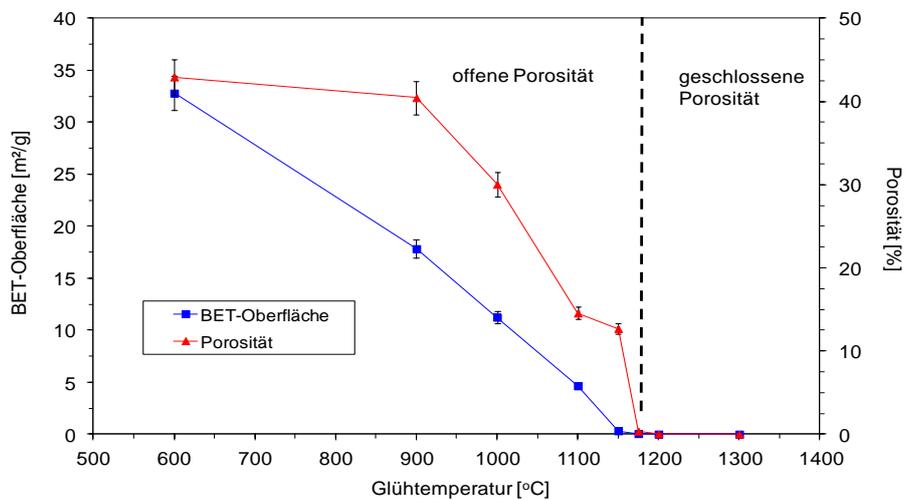


Abbildung 46: Spezifische Oberfläche und offene Porosität freisinternder Folien (DZ-1) aus nanoskaligem Degussa- ZrO_2 -Pulver als Funktion der Glühtemperatur. Der Feststoffgehalt der entsprechenden Grünschlicht betrug 85 Gew.-%. Nach einer Sintertemperatur von 1175 °C reduziert sich die offene Porosität unter 1 %, der Anteil der geschlossenen Poren liegt bei dieser Temperatur jedoch noch bei etwa 4,4 %.

Die spezifische Oberfläche der freitragenden Y- ZrO_2 -Folien liegt nach einer dreistündigen thermischen Auslagerung bei 600 °C bei 69 m²/g, die Porosität bei 36 %. Die Absenkung der spezifischen Oberfläche um 65 % gegenüber der Ausgangspulveroberfläche unterstreicht

wiederum die bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Sinteraktivität des Pulvers. Bei einer Sinter Temperatur von 900 °C sinken die Werte drastisch auf ca. 12 m²/g bzw. 24 % offene Porosität. Nach 950 °C beträgt die offene Porosität noch 0,8 % und die spezifische Oberfläche liegt gerade noch bei 0,2 m²/g.

Unter den gleichen Randbedingungen zeigen die Folien auf Basis des INM-ZrO₂-Pulvers bei 600 °C eine spezifische Oberfläche von 42 m²/g, was einem Rückgang um 68 % gegenüber der ursprünglichen Pulveroberfläche entspricht, bei einer gleichzeitig verbleibenden Restporosität von ebenfalls 36 %. Nach der Sinterung der ZrO₂-Folien bei 950 °C betragen die BET-Oberfläche noch 6,8 m²/g und die Porosität noch knapp 21 %. Bei 1000 °C ist die offene Porosität bereits bis auf 0,7 % und die BET-Oberfläche bis auf 0,2 m²/g abgesunken.

Im Temperaturintervall zwischen 600 und 900 °C reduzierte sich in diesem System die spezifische Folienoberfläche um 77 % und die Porosität um 30 %. Bei den Y-ZrO₂-Folien verringert sich die BET-Oberfläche um 87 % und die Porosität entsprechend um 46 %. Dieser Unterschied in der Oberfläche und der Porosität der beiden Foliensysteme beruht hauptsächlich auf Abweichungen in der Sinteraktivität der Ausgangspulver. Im Vergleich zu den Y-ZrO₂-Folien sind beim ZrO₂-System aufgrund der niedrigeren Sinteraktivität höhere Temperaturen nötig, um zu vergleichbaren Verdichtungen zu gelangen.

Die Charakterisierung des thermischen Verdichtungsverhaltens der freitragenden Folien basierend auf dem Degussa-Zirkondioxidpulver weist noch deutlichere Unterschiede zu den bereits untersuchten Schichtsystemen auf. Bei 600 °C beträgt die Folienoberfläche 33 m²/g, was einem leichten Rückgang von 17,5 % bzgl. der Oberfläche des Ausgangspulvers entspricht. Bei der gleichen Temperatur betragen die Reduzierungen der spezifischen Oberflächen der INM-ZrO₂- und Y-ZrO₂-Folien im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangspulvern bereits 68 bzw. 66 %, was wiederum auf die hohen Sinteraktivitäten der beiden INM Pulver zurückzuführen ist. Bei 900 °C liegen die BET-Oberfläche bei 18 m²/g und die Porosität nur wenig verändert bei 40,5 % im Vergleich zu 43 % bei 600 °C. Erst ab Temperaturen von 1100 °C sinkt die freie spezifische Oberfläche unter 5 m²/g und die dazugehörige Porosität auf 15 %. Im Bereich von 1175 °C kann anhand der BET-Messergebnisse keine offene Porosität mehr nachgewiesen werden.

Die spezifischen Oberflächen und offenen Porositäten erreichen ihre Minima ebenfalls bei den gleichen Temperaturen, bei denen auch für die Foliendichten, infolge geschlossener Porositäten, Tiefstwerte festgestellt wurden.

In Tabelle 12 sind die das Verdichten beschreibenden Daten der zuvor untersuchten Foliensysteme zusammengefasst.

Tabelle 12: Folienfüllgrade an der Perkolationsschwelle in Verbindung mit den notwendigen Brenntemperaturen für geschlossene Porosität sowie für dichte Gefüge.

	Foliensystem / Rezeptur		
	Y-ZrO ₂ (INM)/ IZC4-1	ZrO ₂ (INM)/ IZC0-1	ZrO ₂ (kom.)/ DZ-1
Folienfüllgrad [Gew.-%] an Perkolationsschwelle	77,5	80,5	85
Brenntemp. [°C] für geschl. Porosität (Bildung von dichter Außenschicht)	950	1000	1150
Geschl. Porosität [%] (nach Bildung von dichter Außenschicht)	14,8	11,5	4,4
Brenntemp. [°C] für dichtes Gefüge	1100	1050	1200

Weiterführende Informationen zu Porenverteilung sowie Porenvolumen der nanoskaligen Foliensysteme (Versatzzusammensetzungen gemäß der Perkulationsgrenze) in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur werden ebenfalls nach der BJH-Methode aus Stickstoffdesorptions-Messungen erhalten. Die entsprechenden Messresultate sind in Abbildung 47 bis Abbildung 49 dargestellt.

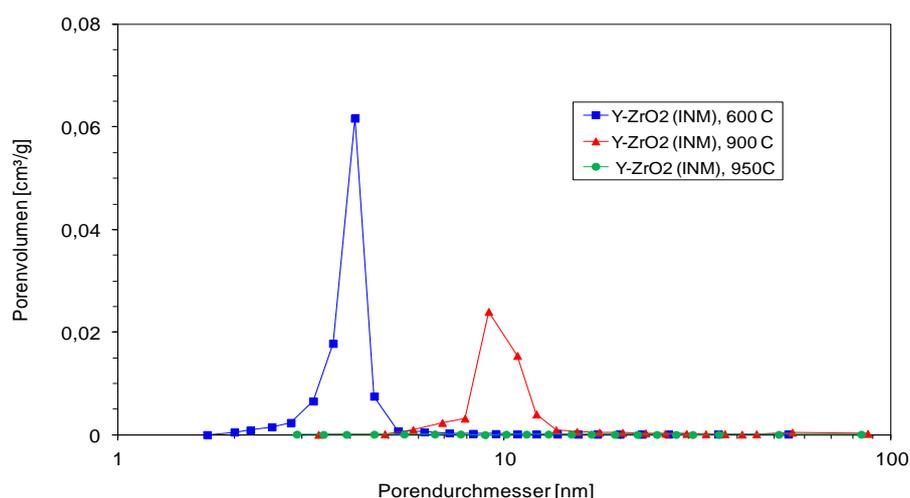


Abbildung 47: Porenverteilung in keramischen Folien (IZC4-1) auf Basis von nanoskaligem Y-ZrO₂ nach Glüh Temperaturen von 600 und 900 °C. Die Haltezeit betrug jeweils 3 h. In beiden Fällen liegt eine enge Porenverteilung vor, wobei das Porenvolumen bei zunehmender Glüh Temperatur stark abnimmt. Eine Brenntemperatur von 600 °C führt zu kleineren Porendurchmessern als eine Glühbehandlung bei 900 °C.

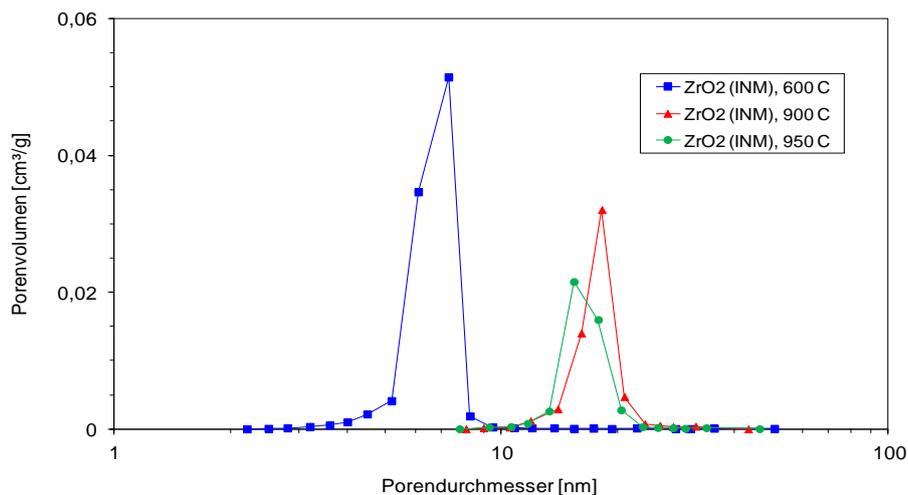


Abbildung 48: Porenverteilung von nanoskaligen INM-ZrO₂-Folien (IZC0-1) nach Glühtemperaturen von 600 bis 950 °C. Die Haltedauer betrug jeweils 3 h. In allen Proben liegt eine enge Porenverteilung vor, wobei sich das vorhandene Porenvolumen bei zunehmender Glüh Temperatur stark reduziert. Eine Brenntemperatur von 600 °C führt auch hier zu kleineren Porendurchmessern als eine Glühbehandlung bei 900 bzw. 950 °C.

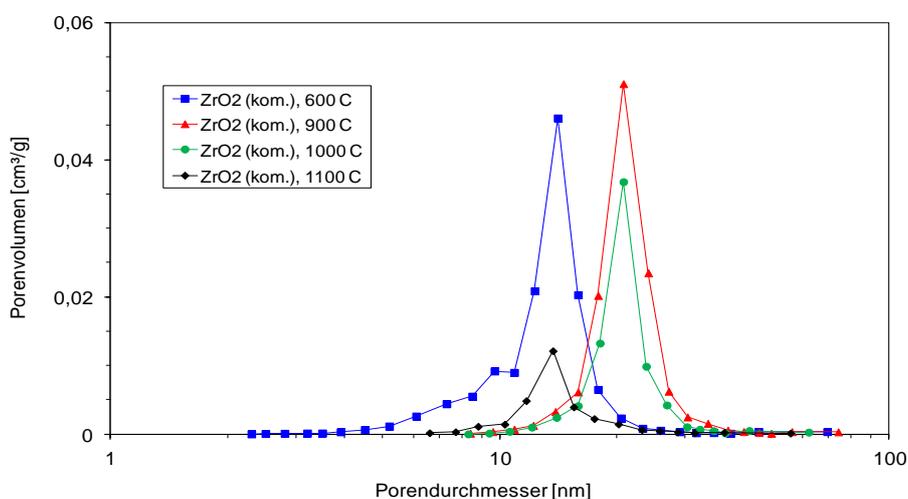


Abbildung 49: Porenverteilung in Folien aus Degussa-ZrO₂ (DZ-1) nach Glühtemperaturen von 600 bis 1100 °C. Die Haltedauer betrug jeweils 3 h. In allen Proben liegt verglichen mit den Folien aus INM-Pulvern eine deutlich breitere Porenverteilung vor, wobei sich auch hierbei das vorhandene Porenvolumen mit zunehmender Glüh Temperatur stark verringert. Brenntemperaturen von 600 °C und 1100 °C führen zu ähnlichen Porendurchmessern, jedoch zu unterschiedlichen Porenvolumina.

In INM-Y-ZrO₂-Folien betragen die Porendurchmesser nach Brenntemperaturen von 600 bzw. 900 °C im Durchschnitt 3,9 nm und 9,8 nm. Die mittleren Porendurchmesser bei INM-ZrO₂-Folien liegen bei 6,5 nm, 17,4 nm und 16,2 nm nach Glühtemperaturen von 600, 900

sowie 950 °C. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Folien aus kommerziellem ZrO_2 . Die mittleren Porendurchmesser liegen bei 12,2 nm, 20,5 nm, 20,2 nm sowie 13,7 nm. Die zugehörigen Sintertemperaturen betragen 600, 900, 1000 und 1100 °C. In allen Foliensystemen nimmt das Porenvolumen erwartungsgemäß mit steigenden Brenntemperaturen ab. Nach Glühtemperaturen von 600 °C zeigen die Y- ZrO_2 -Folien die höchsten absoluten Porenvolumina gefolgt von INM- ZrO_2 - und Degussa- ZrO_2 -Folien. Diese Reihenfolge der Porenvolumina korreliert mit den ursprünglich in den jeweiligen Foliensystemen enthaltenen Organikmengen. Im Gegensatz dazu führt eine weitere Erhöhung der Glühtemperaturen auf 900 °C bzgl. der absoluten Porenvolumina zu einem umgekehrten Verhalten. Bei diesen Brenntemperaturen zeigen die Folien aus nanoskaligem Y- ZrO_2 ein geringeres Porenvolumen als Schichten aus INM- ZrO_2 . Unter vergleichbaren Sinterbedingungen entwickelt sich das größte Porenvolumen bei Folien auf Basis von Degussa- ZrO_2 , was aus dem geringeren Verdichtungsbestreben bzw. der niedrigeren Sinteraktivität dieses, im Vergleich zu den INM-Systemen, etwas gröberen Pulvers resultiert.

Die Messergebnisse belegen, dass die kleinsten Porendurchmesser sowie die engsten Porenverteilungen bereits bei niedrigen Glühtemperaturen (600 °C) erreicht werden. Jedoch treten hierbei erwartungsgemäß, aufgrund des geringen Verdichtungsgrades, auch die größten Porenvolumina auf. Dieses Verhalten ist insbesondere dann von Interesse, wenn hochporöse Schichten mit entsprechend kleinen Poren und enger Porenverteilung realisiert werden sollen, wie es beispielsweise bei der Herstellung von keramischen Membranen beabsichtigt ist. Die engen Porenradien resultieren aus kleinen Körnern, deren Wachstum bei Glühtemperaturen von 600 °C noch nicht nennenswert fortgeschritten ist. Im weiteren Verlauf des Verdichtungsvorgangs findet ein Porenwachstum statt, welches neben einem zunehmendem Kornwachstum auch auf ein Wachsen großer Poren auf Kosten kleinere zurückzuführen ist. Diese Art des Porenwachstums, auch als Ostwaldreifung bezeichnet, geschieht durch die Diffusion (Korngrenzen- und Volumendiffusion) von Leerstellen um die kleinen Poren in Richtung der größeren Poren, wo sie deren Oberfläche vergrößern und die entgegengesetzt wandernden Atome den Raum der kleinen Poren auffüllen. Demnach kann eine weitere Porenverkleinerung nur noch durch Schrumpfung der großen Poren bei steigenden Sintertemperaturen realisiert werden.

5.3.5.3 Einfluss der Organikmenge auf das Gefüge am Beispiel von freitragenden Y- ZrO_2 -Folien

Wie aus vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, kann der Bindemittelgehalt zur Steuerung der realisierbaren Foliendicken herangezogen werden. In diesem Kapitel soll am Beispiel

von Y-ZrO₂-Folien die Auswirkung der Organikmenge bzw. des Feststoffgehaltes auf das Sintergefüge daraus hergestellter Keramikfolien untersucht werden. Hierzu wurden gemäß den in Tabelle 4 aufgeführten Rezepturen Foliengießschlicker mit PVAL-Gehalten (Typ M 4-88) im Konzentrationsbereich von 10,3 bis 15,5 gew.-% auf Basis von nanokristallinem Y-ZrO₂-Pulver hergestellt und mit einer Nassschichtdicke von 200 µm auf eine PET-Trägerfolie aufgetragen. Die gesamte Organikmenge (Binder und TODS) in den jeweiligen vermessenen Grünfolien reicht demnach von 22 bis 26,5 Gew.-%. Nach der Trocknung wurden die Grünfolien bei 900 °C für die Dauer von 3 h gegläht. Die Messungen der spezifischen Oberflächen sowie der Porengrößen der gesinterten Y-ZrO₂-Folien wurden ebenfalls mittels Stickstoffadsorptions- bzw. -desorptions-Messungen durchgeführt. Die offenen Porositäten der Folien wurden nach der gleichen Methode (BJH) errechnet wie im vorausgegangenen Teilkapitel. Die Untersuchungsergebnisse werden in Abbildung 50 und Abbildung 51 wiedergegeben.

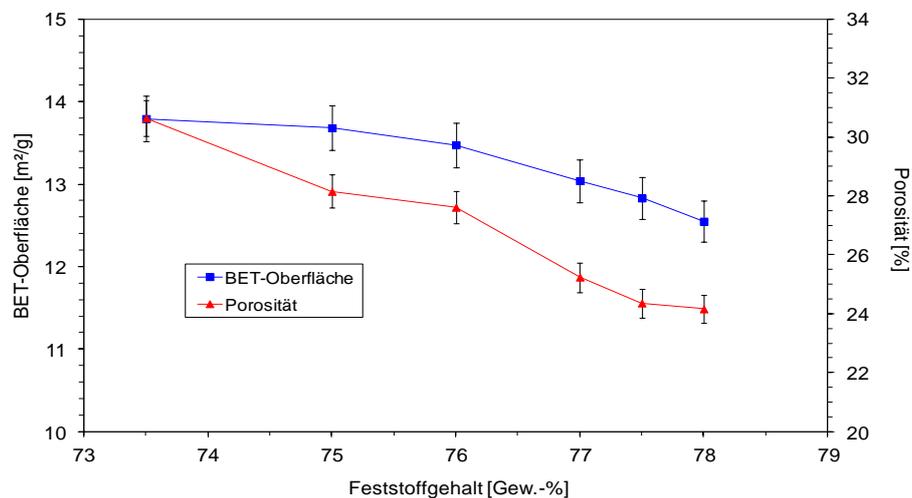


Abbildung 50: BET-Oberfläche und offene Porositäten von nanoskaligen Y-ZrO₂-Folien als Funktion des Feststoffgehalts in der Grünfolie. Die Sinterbedingungen wurden für alle Foliensamensetzungen konstant gehalten. Die Endtemperatur lag bei 900 °C mit einer Haltezeit von 3 h. Mit zunehmendem Feststoffgehalt von 73,5 % auf 78,0 %, d.h. mit abnehmender Organikmenge, in den keramischen Folien sinkt die Porosität der Sinterkörper von 31 % auf 24 %.

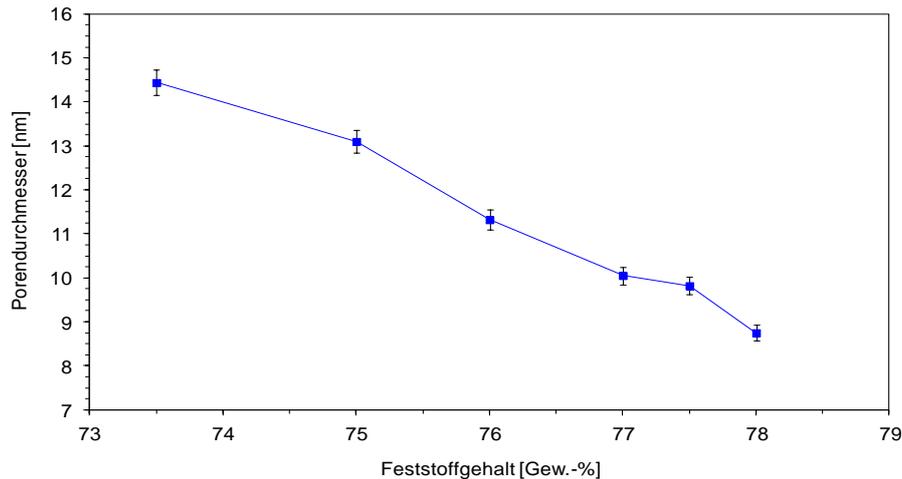


Abbildung 51: Mittlerer Porendurchmesser von Y-ZrO₂-Folien als Funktion des Feststoffgehalts. Die Glüh­temperatur betrug jeweils 900 °C mit einer Haltezeit von 3 h. Mit zunehmendem Feststoffgehalt von 73,5 % auf 78 % im Grünkörper sinkt der Porendurchmesser in den gesinterten Folien von 14,4 nm auf 8,7 nm.

Bei einem Feststoffgehalt von 73,5 Gew.-% liegen die spezifische Oberfläche der gesinterten Folien bei 13,8 m²/g und die entsprechende Porosität bei 30,6 %. Mit abnehmender Organikmenge bzw. steigendem Feststoffgehalt in der Grünschicht sinken sowohl die spezifische Oberfläche als auch die dazugehörigen Porositäten und Porengrößen stetig, so dass ein Feststoffgehalt im Grünkörper von 78 Gew.-% unter den vorgegebenen Sinterbedingungen nur noch zu einem Wert der BET-Oberfläche von 12,5 m²/g bzw. der Porosität von 24 % führt. Die mittleren Porendurchmesser der gebrannten Folien reduzieren sich dabei annähernd um die Hälfte auf einen Wert von 8,7 nm gegenüber 14,4 nm bei einem Feststoffgehalt in der Grünfolie von 73,5 Gew.-%. Infolge der in den Folien durch den Organikausbrand zurückbleibenden Poren wird die Sinteraktivität der Keramikpartikel beeinträchtigt, da durch die zusätzlichen Freiräume die Kontaktflächen der Teilchen untereinander reduziert werden.

Diese Untersuchungen belegen, dass mittels Regulierung des Organikgehalts in den Grünfolien eine bestimmte Porosität sowie Porengröße in der gebrannten Keramikmatrix eingestellt werden kann, was vor allem bei der Herstellung funktioneller Schichten wie z.B. Membranschichten genutzt werden kann. Durch gezielte Einstellung der Porosität über die Organikmenge, können auftretende Spannungen im Sinterkörper beeinflusst sowie das Kornwachstum kontrolliert werden.

Gemäß der Zielsetzung dieser Arbeit wurden die komplexen Zusammenhänge zwischen Partikelgröße, Versatzzusammensetzung sowie Brenntemperatur und deren Einflüsse auf die daraus resultierenden Folieneigenschaften wie Schichtdicke, Sinterschwindung, Sinterverhalten sowie Gefügeausbildung untersucht, quantifiziert und diskutiert.

5.4 Herstellung und Charakterisierung von keramischen Monolayern auf dichtgesinterten Korundsubstraten und Vergleich der Gefügeentwicklung zu freisinternden Systemen

Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel verfolgt dieser Teil der Arbeit das Ziel, die mechanischen und strukturellen Eigenschaften sowie das Sinterverhalten von keramischen Schichten auf dimensionsstabilen Substraten unter Variation verschiedener Werkstoff- und Prozessparameter herauszuarbeiten und zu quantifizieren. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse bilden die notwendigen Grundlagen für die künftige, technische Realisierung gestützter, keramischer Mehrlagenstrukturen.

5.4.1 Charakterisierung des keramischen Substratmaterials

Da die nanoskaligen, keramischen Folien oftmals nur sehr dünne Schichtdicken von wenigen Mikrometern aufweisen, darf die Oberflächenrauheit der Korundsubstrate die Foliendicke nicht übersteigen, um eine defektfreie Schichtapplikation zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden die verwendeten Keramikplättchen der Firma Ceramtec (Rubalit® 710) aus α - Al_2O_3 gemäß ihrer Oberflächengüte, ihrem Gefüge und ihrem thermischen Verhalten charakterisiert. Die Substratabmessungen betragen $50,8 \times 50,8 \times 0,63 \text{ mm}^3$ und zeichnen sich lt. Herstellerangaben [223] durch eine extrem feine Oberfläche für höchste Anforderungen in der Dünnschichttechnologie aus. Die Mittenrauwerte R_a des Substratmaterials wurden mit Hilfe von Profilometermessungen erfasst und sind zusammen mit den Herstellerangaben bzgl. der Materialeigenschaften in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Charakteristische Kennwerte der beiden verwendeten kommerziellen, keramischen Substratmaterialien.

Eigenschaften	Rubalit® 710
Reinheitsgrad	99,6 % Al_2O_3
Mittlere Korngröße d_{50} [μm]	2
Oberflächenrauigkeit R_a [μm]	0,1
Max. Rautiefe R_t [μm]	0,6
Dichte [g/cm^3]	3,9

Eigenschaften	Rubalit® 710
Wasseraufnahmevermögen [%]	0
Längenausdehnungskoeffizient 20-1000 °C [1/K]	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Elastizitätsmodul [GPa]	370

Das Substratgefüge des Korundplättchens wurde am hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop analysiert. Eine repräsentative Aufnahme der Oberfläche ist in Abbildung 52 dargestellt.

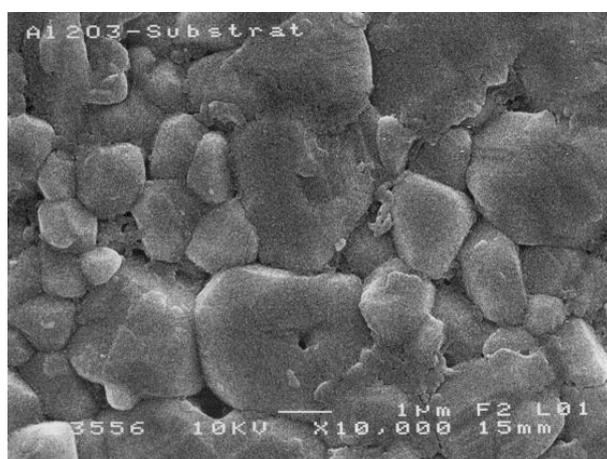


Abbildung 52: HREM-Aufnahme (Vergrößerung: 10.000) der Oberfläche der als Trägermaterial verwendeten α - Al_2O_3 -Plättchen. Es handelt hierbei sich um eine dichtgesinterte Korundkeramik.

Das Substrat besitzt ein dichtes Gefüge ohne offene Porosität mit Gefügekörnern in einem Größenbereich von 0,5 bis 5 μm . Die Mittenrauwerte R_a der Oberfläche mit 0,1 μm und die maximale Rautiefe R_t mit 0,6 μm liegen unter der minimalen Gründicke der Folien, so dass bei der Applikation der Grünfolien auf die Substratoberfläche keine Schichtdefekte aufgrund der Topographie des Untergrundes entstehen dürften. Die Planarität der Plättchen entspricht derjenigen der Floatglasunterlage, welche als Gießunterlage bei der Laborgießanlage fungiert. Somit sind keine Schwankungen in den Nassschichtdicken bei direktem Aufrakeln der Gießschlicker aufgrund von makroskopischen Unebenheiten bzw. wegen Wellungen der Substrate zu erwarten.

5.4.2 Kritische Dicke der Schichten auf dimensionsstabilen Korundsubstraten als Funktion des Organikanteils sowie der Teilchengröße nach dem Ausheizprozess

Wie in Kapitel 5.3.2 bereits ausführlich diskutiert wurde, steigt der Schrumpf von keramischen Folien mit der Organikmenge nach dem Ausheizen an. Damit verbunden kommt es zum Anstieg der Gefügeporosität. Die freisinternden Folien unterliegen bei der Schwindung keinen äußeren Kräften, welche den Schrumpf der Keramikmatrix behindern könnten, so dass diesbezüglich auch keine Spannungen auftreten, die zu Defekten in der Folie führen könnten. Schränkt jedoch ein steifes Substrat die Ausheiz- bzw. Sinterschwindung in der Verbundebene ein, entstehen Spannungen, welche Risse oder auch Schichtablösungen verursachen können. Zur Untersuchung dieser Phänomene wurden Folien der verschiedenen Pulversysteme mit variierenden Feststoff- bzw. Organikgehalten sowie unterschiedlichen Schichtdicken gemäß den Zusammensetzungen aus Tabelle 4 hergestellt, auf Korundsubstrate appliziert und anschließend bei 550 °C 1 h lang geätzt. Die Defektanalyse der Schichten erfolgte mit einem Lichtmikroskop bei 1000-facher Vergrößerung. Die rissfreien Schichtdicken der nanoskaligen Folien nach dem Ausheizen der Organik sind als Funktion des Füllgrades der Grünfolien in Abbildung 53 dargestellt.

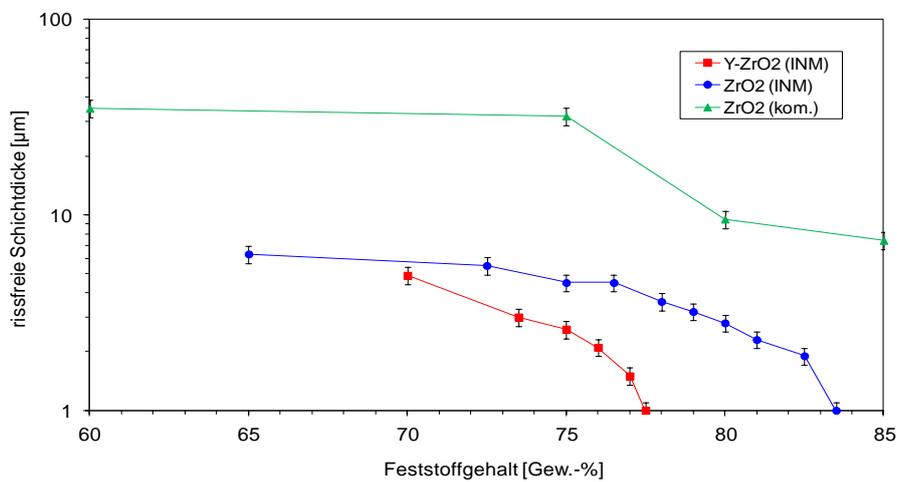


Abbildung 53: Abhängigkeit der rissfreien Schichtdicke vom Feststoffgehalt nach dem Ausheizen der Organik bei 550 °C in substratgebundenen Folien auf Basis der nanoskaligen Keramikpulver. Ein steigender Feststoffgehalt in der Grün-schicht, d.h. eine abnehmende Organikmenge, ist mit einer drastischen Reduzierung der verifizierbaren Schichtdicke verbunden.

Gemäß den durchgeführten Untersuchungen ist die Ausbildung von Schichtdefekten in Form von Rissen beim Entbindern eine Funktion der Schichtdicke, des Feststoffgehalts sowie der Teilchengröße. Die rissfrei ausheizbare Schichtdicke sinkt mit steigendem Feststoffgehalt sowie mit der Feinheit der verwendeten Pulver bzw. steigt mit höheren Bindemittelmengen in der Grünschicht an. Die Schichtporosität wird jedoch mit abnehmendem Feststoffgehalt bzw. steigender Organikmenge entsprechend erhöht. Bei den Schichten, die aus kommerziellem Zirkondioxidpulver hergestellt wurden, sinkt die kritische Schichtdicke auf den Korundsubstraten von 35 auf 7 μm bei einem Anstieg des Feststoffgehalts von 60 auf 85 Gew.-%. Die INM-ZrO₂-Systeme zeigen dagegen keine Schichtdefekte bei Dicken von 6 bis 1 μm bei Feststoffgehalten von 65 bis 83,5 Gew.-%. Bei den Y-ZrO₂-Schichten sinkt die kritische Dicke von 5 auf 1 μm bei einer Erhöhung des Feststoffgehaltes in den entsprechenden Grünschichten von 70 auf 77,5 Gew.-%. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Eigenschaft der thermoplastischen Bindemittel, welche vor ihrer thermischen Zersetzung in einen weichen, plastischen Zustand übergehen (flüssigkeitsähnlicher Zustand) [224], als Fließmittel in der Pulvermatrix wirken und dadurch, entsprechend ihrem Volumen, die Partikelmatrix mehr oder weniger aufweiten. Infolge der auf diese Weise hervorgerufenen höheren Porenvolumina sowie Porengrößen in den Schichten reduzieren sich beim Brennvorgang die Sinterraten im Vergleich zu dichter gepackten Gefügen. Dadurch treten in den substratgebundenen Schichten geringere Spannungen auf, so dass größere Schichtdicken realisierbar sind. Darüber hinaus können in einem hoch porösen Gefüge Schichtspannungen, die während des Ausheiz- bzw. Sintervorgangs auftreten, teilweise durch Relaxationsprozesse abgebaut werden, was ebenfalls zur Realisierung dickerer Schichten beiträgt.

Geringere Feststoffgehalte bzw. höhere Organikmengen, als in Abbildung 53 angegeben, führen beim Brennen aufgrund der zu geringen Packungsdichten und dadurch bedingten niedrigen Zahl der nächsten Nachbarn zu einer unzureichenden Anzahl an Teilchenkontakten. So kann keine stabile dreidimensionale, keramische Struktur über größere Bereiche ausgebildet werden kann. Daraus resultierende Schichten zeigen nach dem Brennen eine instabile Struktur mit schlechten mechanischen Eigenschaften, welche darüber hinaus mit Löchern und Rissen behaftet ist.

Neben dem Feststoffgehalt wird die realisierbare Schichtdicke auch stark von der vorliegenden Teilchengröße beeinflusst. Die Abhängigkeit der realisierbaren Schichtdicke von der Partikelgröße wird in Abbildung 54 aufgezeigt. Die unterschiedlichen Partikelgrößen beziehen sich auf die jeweils gemessenen d_{90} -Anzahlverteilungen der drei verwendeten Pulversysteme gemäß Abbildung 19 bis Abbildung 21.

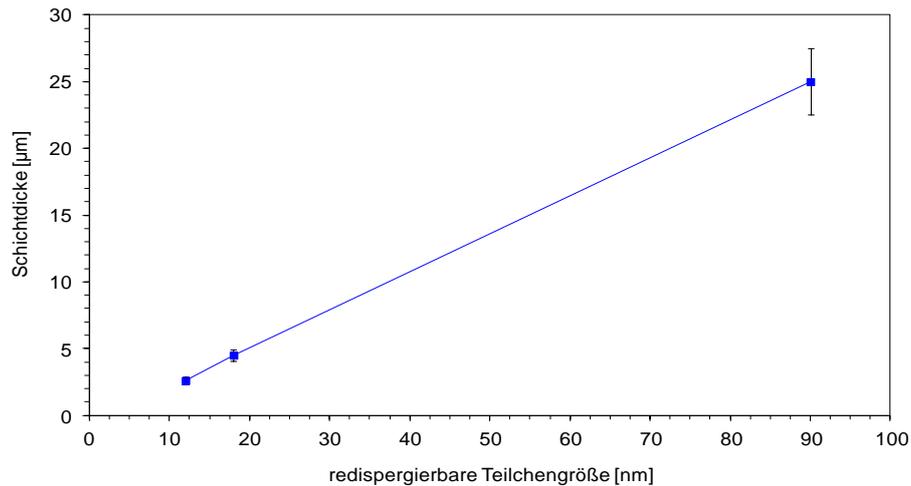


Abbildung 54: Einfluss der redispersierbaren Teilchengröße der keramischen Pulver auf die damit erzielbare rissfreie Schichtdicke nach dem Ausheizen der Organik bei gleichen Feststoffgehalten von 75 Gew.-% in der Grünschlicht (vgl. Abbildung 53). Eine Verzehnfachung der Teilchengröße resultiert in einer etwa 13-fach höheren maximalen Schichtdicke.

Diese Untersuchungen quantifizieren den Einfluss der Teilchengröße auf die rissfrei herstellbare Schichtdicke nach dem Organikausbrand. Mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-% lassen sich beim feinsten Pulver ($Y-ZrO_2$) Schichtdicken von etwa $2,5 \mu\text{m}$ und beim $INM-ZrO_2$ von $4,5 \mu\text{m}$ realisieren. Schichtsysteme auf Basis des gröberen Degussa- ZrO_2 ergeben rissfreie Schichtdicken von maximal $32 \mu\text{m}$. Ein potentieller Ansatzpunkt einer Interpretation dieses Verhaltens ist in dem von der Teilchengröße abhängigen Porendurchmesser in der Keramikmatrix zu sehen. Infolge der ultrafeinen Pulver und den damit zusammenhängenden engen Poren in der Gefügematrix resultieren beim Ausheiz- sowie beim Brennprozess hohe Schichtspannungen. Diese Spannungen können hierbei nur in geringem Maße durch Teilchenumordnungsprozesse bzw. durch horizontale Schwindungserscheinungen der Schicht abgebaut werden, da diese durch die Anwesenheit eines nichtschumpfenden Substrats in horizontaler Richtung stark eingeschränkt bzw. gänzlich verhindert werden. Wegen der Abhängigkeit zwischen Spannungen und Schichtdicke können nur entsprechend dünne Schichten auf dimensionsstabilen Substraten rissfrei ausgeheizt werden. Bei freitragenden Keramikfolien können, im Vergleich zu den substratgebundenen Schichten, größere Dicken defektfrei ausgeheizt bzw. gesintert werden. Bei freisinternden Systemen treten aufgrund der ungehinderten Schwindungsmöglichkeiten kaum Schichtspannungen auf.

Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse des Organikanteils und der Sintertemperatur auf das Gefüge der Schichten, die auf Aluminiumoxidplättchen thermisch verfestigt wurden, mit

Hilfe von mechanischen Schichtkennwerten und elektronenmikroskopischen Oberflächen- bzw. Querschnittsaufnahmen diskutiert.

5.4.3 Einfluss von Werkstoff- und Verarbeitungsparametern auf die mechanischen Eigenschaften sowie auf das Gefüge gestützter Keramiksichten

Um den Einfluss eines formstabilen Substrats auf die mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der transferierten Schichten zu quantifizieren, wurden zunächst die reduzierten Elastizitätsmoduli und Universalhärten der einzelnen Schichten aufgenommen. Hierfür erwies sich die kontinuierliche Eindringtiefmessung als eine geeignete Messmethode.

5.4.3.1 Einfluss der Glühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften der foliengegossenen Schichten

Die mechanischen Materialeigenschaften der Schichtsysteme, repräsentiert durch Universalhärte und reduzierten E-Modul, wurden nachfolgend zur Charakterisierung von Struktur und Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur herangezogen.

Die Formulierungen der Schichtsysteme orientieren sich an jeweiligen systemspezifischen Perkolationsgrenzen. Die Universalhärte und der reduzierte Elastizitätsmodul der Korundsubstrate betragen 10460 MPa bzw. 347 GPa. Um sowohl den Substrateinfluss als auch den Schichtdickeneinfluss bei der Ermittlung von Universalhärte und reduziertem E-Modul auszuschließen, darf die Eindringtiefe des Prüfkörpers 1/10 der Schichtdicke nicht überschreiten. Aus diesem Grund betrug die Maximallast 3 mN bei den Schichten auf Basis der beiden INM-Systeme und 10 mN bei Schichtsystemen aus kommerziellem ZrO₂. Die Ergebnisse der mechanischen Kennwerte sind in Abbildung 55 bis Abbildung 57 dargestellt.

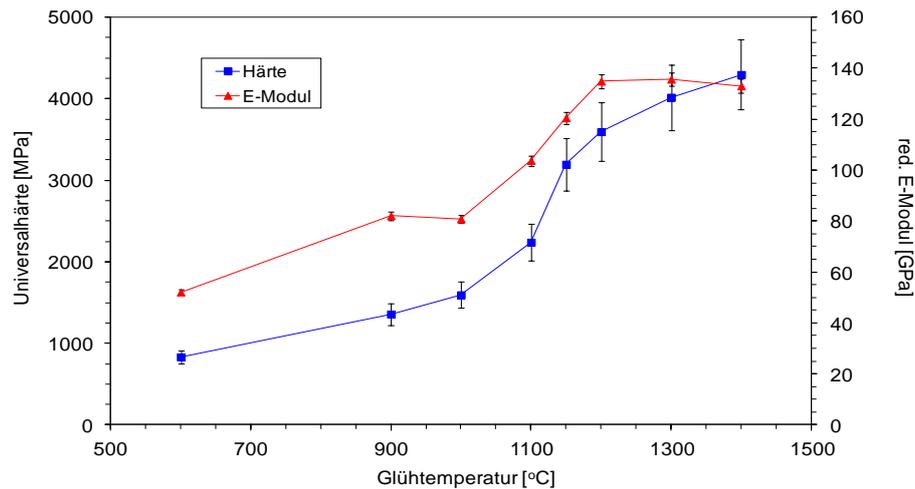


Abbildung 55: Reduzierter Elastizitätsmodul und Universalhärte substratgebundener, foliengegossener Schichten (DZ-1) auf Basis von Degussa-ZrO₂-Pulver als Funktion der Sinter-temperatur. Die Haltedauer betrug jeweils 3 h.

Ein leichter Anstieg der Härtewerte der Schichten basierend auf kommerziellem ZrO₂ von 833 bis 1595 MPa kann im Temperaturintervall von 600 bis 1000 °C detektiert werden. Danach erfolgt bis 1200 °C ein wesentlich stärkerer Härteanstieg, was in einer fortschreitenden Versinterung einzelner Körner und dadurch steigender Anzahl der Verbindungen zwischen den Partikeln begründet liegt. Bei einer Sinter-temperatur von 1400 °C wird eine Universalhärte von 5500 MPa erreicht. Der reduzierte E-Modul kommt bei einer Glühtemperatur von 600 °C auf einen Wert von 52 GPa. Nach der Sinterung bei 1400 °C steigt er auf 133 GPa an.

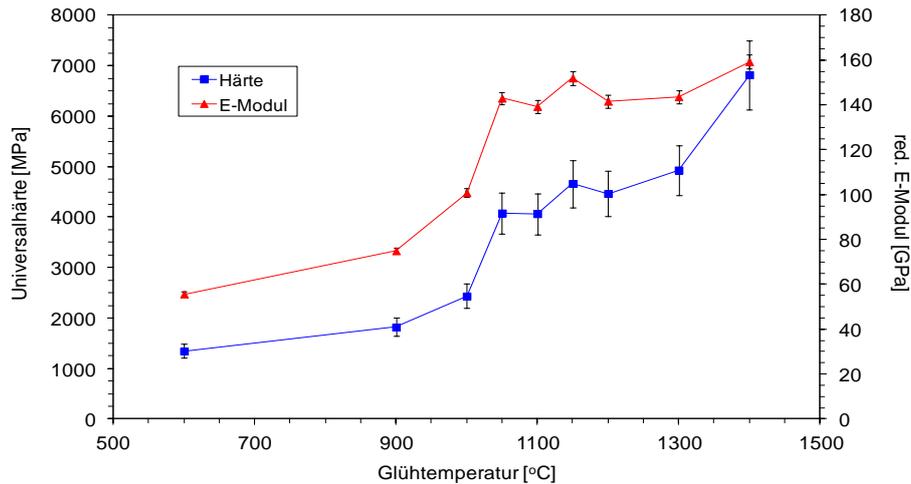


Abbildung 56: Mechanische Eigenschaften substratgebundener, foliengegossener Schichten (IZC0-1) aus nanoskaligem ZrO_2 -Pulver aus INM-Herstellung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Die Haltedauer betrug jeweils 3 h.

Die Schichten aus INM- ZrO_2 weisen nach einer Glüh-temperatur von 600 °C eine Anfangshärte von 1346 MPa und einen reduzierten E-Modul von 56 GPa auf, wobei die Universalhärte moderat auf 1820 MPa bei 900 °C zunimmt. Ein sehr starker Anstieg von Universalhärte und reduzierter Elastizitätsmodul ist im Temperaturintervall zwischen 900 und 1050 °C zu verzeichnen, wobei bei 1050 °C bereits eine Universalhärte von 4080 MPa bzw. ein E-Modul von 143 GPa gemessen wurden. Nach einer Brenntemperatur von 1400 °C liegt eine Härte von 6819 MPa vor, der reduzierte E-Modul erreicht einen Wert von 159 GPa.

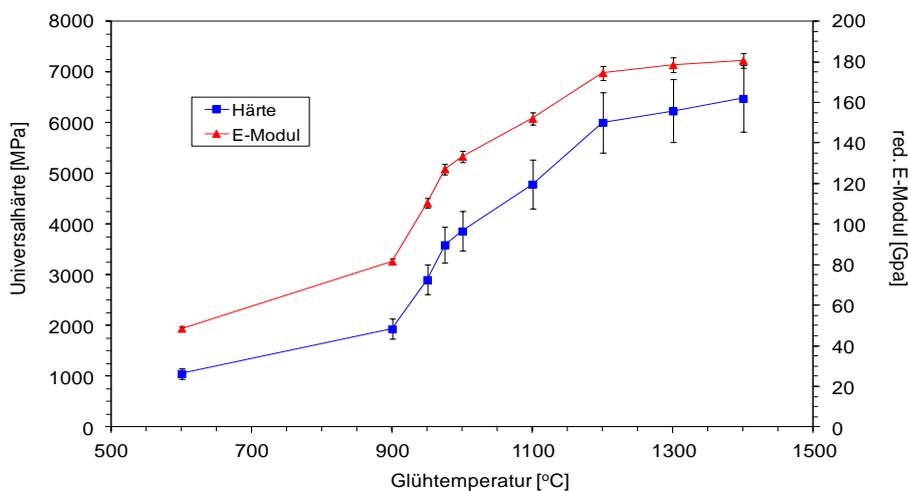


Abbildung 57: Entwicklung von reduziertem E-Modul und Universalhärte substratgebundener, foliengegossener INM-Y- ZrO_2 -Schichten (IZC4-1) als Funktion der Sintertemperatur. Die Haltedauer betrug jeweils 3 h.

Ein ähnliches Verhalten im Härte- bzw. Elastizitätsmodulverlauf als Funktion der Glühtemperatur zeigen die Schichten, die mit Y-ZrO₂-Pulver hergestellt wurden. Nach Temperaturbehandlungen zwischen 600 und 900 °C steigen die Universalhärte und der reduzierte E-Modul der Schichten von 1054 bis auf 1935 MPa bzw. von 49 auf 82 GPa moderat an. Höhere Sintertemperaturen führen zu einem drastischen Anstieg der mechanischen Kennwerte. Nach einer Glühtemperatur von 1200 °C zeigen die Schichten Härtewerte von 6006 MPa und ein reduzierter Elastizitätsmodul von 175 GPa. Bei weiter steigenden Brenntemperaturen ist nur noch eine geringe Zunahme von Härte- und E-Modulwerten zu beobachten.

Der Verlauf der mechanischen Kennwerte zeigt sowohl eine starke Abhängigkeit von der Glühtemperatur als auch von der Teilchengröße der Ausgangspulver. Bei allen Systemen steigen die Werte von Universalhärte und reduziertem E-Modul bis zu Beginn der Verfestigung der Schichten (Sinterhalsbildung, nur geringe Reduzierung der Porosität) nur moderat an. In den Temperaturintervallen, wo die höchsten Sintergeschwindigkeiten auftreten, ist sowohl für die Universalhärten als auch für die Elastizitätsmoduli ein starker Anstieg zu verzeichnen.

Die mechanischen Kennwerte der Schichten auf den Korundsubstraten werden insbesondere auch von der Feinheit und damit von der Sinteraktivität der verwendeten Pulversysteme beeinflusst. Bei vergleichbaren Materialsystemen, wie es für die beiden verwendeten ZrO₂-Pulver zutrifft, erhöhen sich Universalhärte und reduzierter E-Modul nach Glühtemperaturen von beispielsweise 1000 °C um 34 % bzw. 20 % zugunsten des deutlich feineren INM-ZrO₂-Pulvers, obwohl diese Schichten im Grünzustand einen um 5,3 % niedrigeren Feststoffanteil enthielten. Nach diesen Untersuchungen sind diejenigen Glühtemperaturen, wo der steilste Anstieg der mechanischen Kenndaten der Schichten zu verzeichnen ist, und somit die höchsten Verdichtungsdaten vorliegen, direkt von der Feinheit der verwendeten Keramikpulvern abhängig. Bei den Schichtsystemen aus den nanoskaligen INM-Pulvern beginnen jene Verfestigungsstadien bei etwa 900 °C, wohingegen solche Anstiege in den mechanischen Werten bei Schichten aus kommerziellen ZrO₂-Pulvern erst bei um etwa 100 °C höher liegenden Temperaturen zu verzeichnen sind.

5.4.3.2 Auswirkung des Organikanteils auf die mechanischen Kennwerte der gesinterten Schichten

Das Verhältnis von Feststoffanteil zu Organikmenge ermöglicht eine gezielte Einstellung der Versatz- und Folieneigenschaften. Um die Auswirkung des Feststoff- bzw. Organikanteils in den applizierten Grünsichten auf die mechanischen Kennwerte der gesinterten Schichten herauszuarbeiten, wurde in gleicher Weise wie im vorangegangenen Kapitel 5.4.3.1 verfahren.

ren. Die mechanischen Kennwerte der Schichten werden vom Zustand der Verfestigung geprägt. Dieser hängt wiederum von den Brenntemperaturen und Organikgehalten der Grünlinge ab. Die entsprechenden Versatzzusammensetzungen zur Herstellung der Grünfolien wurden gemäß Tabelle 4 ausgewählt. Die Resultate der Untersuchungen sind in Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt.

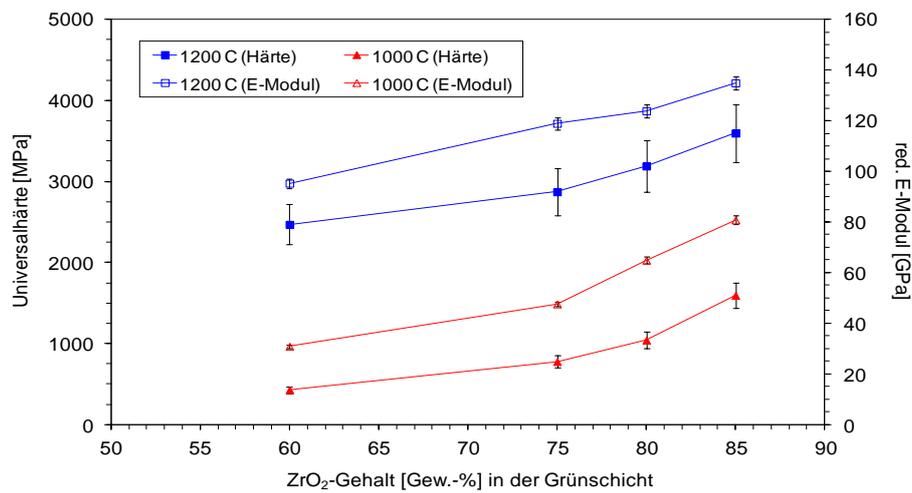


Abbildung 58: Einfluss des Feststoffgehaltes bei unterschiedlichen Brenntemperaturen auf die mechanischen Kennwerte von substratgebundenen Schichten aus Degussa-ZrO₂. Die mechanischen Kennwerte der gesinterten Schichten steigen sowohl mit wachsendem Feststoffgehalt im Grünkörper als auch mit zunehmender Sintertemperatur an.

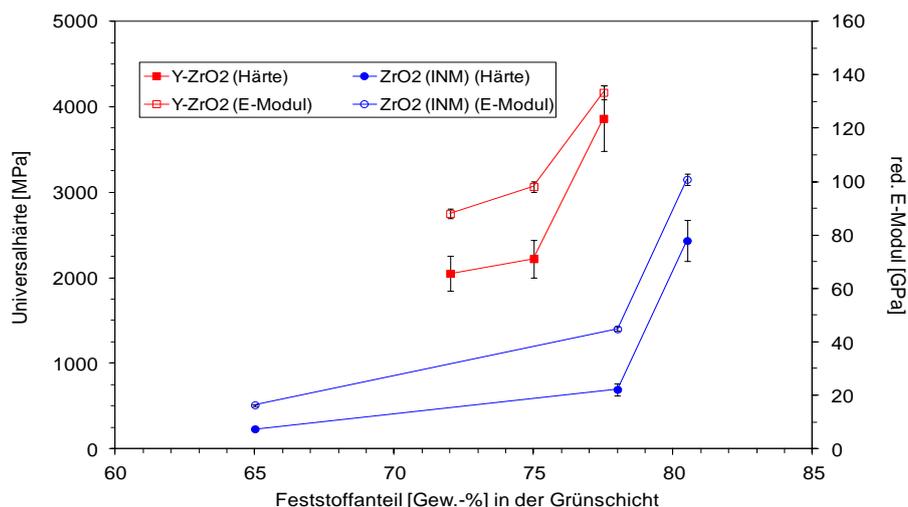


Abbildung 59: Elastizitätsmoduli und Universalhärten von substratgebundenen Schichten aus den beiden INM-Pulvern in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünschlachten nach einer Sintertemperatur von 1000 °C. Die stärkste Zunahme der mechanischen Werte der gesinterten Schichten erfolgt bei Feststoffgehalten im Bereich der Perkolationsschwelle.

Die in Abbildung 58 dargestellten Ergebnisse lassen eine deutliche Abhängigkeit zwischen Universalhärte und Elastizitätsmodul sowie den Feststoffgehalten in den Grünschlachten erkennen. Beide mechanischen Kenndaten nehmen für alle hier betrachteten Sintertemperaturen mit steigendem Feststoffgehalt zu. Im Gegensatz dazu resultieren aus steigenden Organikgehalten in den transferierten Schichten nach dem Pyrolyseschritt zunehmend poröse Gefüge, welche während des anschließenden Sinterprozesses nicht mehr vollständig verdichtet werden können. Dies impliziert wiederum ein Absinken der mechanischen Kennwerte im Vergleich zu Systemen mit geringeren Organikgehalten. So führen Feststoffgehalte von 60 Gew.-% in der ZrO₂-Grünschlacht zu Härtewerten von 429 MPa bei einer Sintertemperatur von 1000 °C, wohingegen ein Feststoffgehalt von 85 Gew.-% die Härte unter gleichen Sinterbedingungen um das 3,7-fache auf 1595 MPa ansteigen lässt. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei Sintertemperaturen von 1200 °C. Hierbei ist ein Anstieg von 2470 MPa auf 3596 MPa festzustellen. Dies entspricht einem Härtezuwachs um das fast 1,5-fache bei einer Temperatur von 1200 °C. Einen vergleichbaren Verlauf zeigen auch die reduzierten E-Moduli der jeweiligen Schichten. Mit Zunahme der Sintertemperaturen verringern sich die vom Feststoffgehalt abhängigen Unterschiede dieser Kennwerte, welche jedoch nicht durch eine alleinige Temperaturerhöhung beim Brennprozess zu kompensieren sind, da die Gefüge bzw. die Porositäten der gesinterten Schichten aufgrund der unterschiedlichen Organikmengen in der Grünschlacht zu stark differieren.

Auch die Auswertung der Ergebnisse aus Abbildung 59 zeigt, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Schichten bzgl. ihrer Universalhärte und ihres reduzierten E-Moduls mit steigendem Feststoffgehalt bei konstanten Sinterbedingungen (1000 °C, 3 h) deutlich verbessern lassen. Bei den Y-ZrO₂-Schichten erhöhen sich deren Härte und E-Moduli von 2050 auf 3865 MPa bzw. von 88 auf 133 GPa bei einer Erhöhung der Feststoffgehalte von 72,0 auf 77,5 Gew.-%, was einer Steigerung von 89 und 51 % gleichkommt. Die transferierten Schichten, die aus INM-ZrO₂-Pulvern hergestellt wurden, zeigen bei einer Erhöhung des Feststoffgehalts von 78,0 auf 80,5 % einen starken Anstieg in der Universalhärte von 693 auf 2432 MPa, was einer Erhöhung um das 3,5-fache bedeutet. Eine Abnahme der Härte auf 231 MPa wird bei einem Feststoffanteil von 65 Gew.-% festgestellt. Der reduzierte Elastizitätsmodul erhöht sich von 16,4 GPa bei einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% auf 100,8 GPa bei Schichten basierend auf einem ZrO₂-Gehalt von 80,5 Gew.-%.

Die stärksten Anstiege der mechanischen Schichtparameter erfolgen bei Feststoffgehalten im Bereich der jeweiligen Teilchenperkolationsschwellen (siehe Kapitel 5.3.2). Mit derartigen Schlickerformulierungen können die höchsten Packungsdichten und zugleich die geringsten Porenvolumina im Grünkörper erzielt werden. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die mechanischen Gefügeeigenschaften sowie die Porositäten der Schichten durch die entsprechende Dosierung der Organikmenge gezielt eingestellt werden können.

5.4.4 Gefügeporositäten von freitragenden und substratgebundenen Keramikschichten

Da wichtige Gefügeeigenschaften wie die Porosität von substratgebundenen dünnen Schichten nur schwierig oder nur mit hohem technischem bzw. präparativen Aufwand zu erfassen sind, wird in dieser Arbeit auf eine indirekte Methode zur Charakterisierung der Gefügeentwicklung zurückgegriffen. Über die kontinuierliche Eindringtiefmessung können, wie bereits in Kapitel 5.4.3.1 gezeigt wurde, Materialkennwerte wie der reduzierte Elastizitätsmodul, der direkt von der Porosität bzw. vom Versinterungsgrad der Schicht beeinflusst wird, ermittelt werden.

Mit Hilfe der Gleichung 38 von Boccaccini [225] kann ein analytischer Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und Porosität der keramischen Schichten hergestellt werden. Durch einen Vergleich mit den Porositäten analoger freitragender Keramikfolien kann somit der Einfluss steifer Substrate auf die jeweilige Porosität der Schichten aufgezeigt werden.

Demnach gilt für die Schichtporosität [225]:

$$P = \left(1 - \left(\frac{E_P}{E_0} \right)^{1/S} \right)^{3/2} \quad (\text{Gl. 38})$$

$$\text{mit } S = 1,21 \left(\frac{z}{x} \right)^{1/3} \left(1 + \left(\left(\frac{z}{x} \right)^{-2} - 1 \right) \cos^2(\phi) \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 39})$$

P: Porosität

E_P : Elastizitätsmodul des porösen Werkstoffs

E_0 : Elastizitätsmodul des porenfreien Werkstoffs

z/x : Formfaktor für die Porengeometrie ($z/x = 1$ für sphärische Poren, $z/x = 1,5$ für zylindrische Poren)

$\cos^2(\phi)$: Faktor für Porenorientierung ($\cos^2(\phi) = 1/3$ für isotrope Medien)

Für die vorliegenden keramischen Schichten wurde von einer überwiegend zylindrischen Porengeometrie ($z/x = 1,5$) sowie von einer isotropen Porenorientierung ($\cos^2(\phi) = 1/3$) ausgegangen.

Der reduzierte Elastizitätsmodul, welcher in dieser Arbeit über die Methode der Eindringtiefmessung ermittelt wurde, hängt folgendermaßen mit dem E-Modul zusammen [189].

$$E = E_r(1 - \nu^2) \quad (\text{Gl. 40})$$

E_r : reduzierter E-Modul

ν : Querkontraktionszahl (Poissonzahl)

Für die substratgebundenen Schichtsysteme aus INM-Y-ZrO₂, INM-ZrO₂ sowie aus dem kommerziellen ZrO₂ wurden anhand der nach unterschiedlichen Glühtemperaturen gemessenen reduzierten E-Moduli die Porositäten der entsprechenden Schichten über die zuvor beschriebenen Ansätze (Gleichungen 38 bis 40) berechnet und mit den Porositäten vergleichbarer, freitragend verfestigter Foliensysteme verglichen. Die offenen Porositäten der freisinternden Keramikfolien wurden nach der BJH-Methode aus Stickstoffdesorptionsmessungen berechnet. Da damit jedoch lediglich offene Poren detektiert werden können, wurden die geschlossenen Porositäten über Dichtemessungen mit dem Gaspyknometer (vgl. Kapitel 5.3.5.1) ermittelt. Die Gesamtporosität ergibt sich durch Addition von offener und geschlossener Porosität.

Die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen müssen jedoch unter diversen Vorbehalten gesehen werden. In erster Linie existieren in der Realität verschiedene Porenformen im Gefüge nebeneinander. Des Weiteren handelt es sich bei den verwendeten Gleichungen zur

Berechnung der Porosität um semi-empirische Formeln, die den wahren Gegebenheiten nur näherungsweise gerecht werden können. Um dennoch die Eignung dieser Methode bzgl. der Porositätsbestimmung aufzuzeigen, bietet sich der Vergleich mit einer röntgenreflektometrischen Porositätsbestimmung der substratgebundenen keramischen Schichten an. Mit diesem Verfahren können die Dichten der Schichten ρ_{Schicht} mittels Röntgenreflektometrie zerstörungsfrei bestimmt und daraus nach folgender Gleichung die Porosität P berechnet werden.

$$P = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Schicht}}} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Schicht}}} - \frac{1}{\rho_{\text{porenfreiesMaterial}}}}{\frac{1}{\rho_{\text{Schicht}}}} \quad (\text{Gl. 41})$$

V_{Schicht} : gesamtes Schichtvolumen

V_{Poren} : Porenvolumen in der Schicht

$\rho_{\text{porenfreies Material}}$: Dichte des porenfreien Schichtwerkstoffs

Mit dieser Methode steht neben der Porositätsberechnung durch die mechanischen Kennwerte eine weitere Möglichkeit zur Dichte- bzw. Porositätsbestimmung von gestützten Filmen zur Verfügung. Das röntgenreflektometrische Verfahren wurde exemplarisch für Schichten, basierend auf INM und Degussa-ZrO₂, angewendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bzgl. der Schichtporositäten als Funktion der Sinter Temperaturen sowie in Abhängigkeit von Substrateinflüssen sind in Abbildung 60 bis Abbildung 62 aufgezeigt.

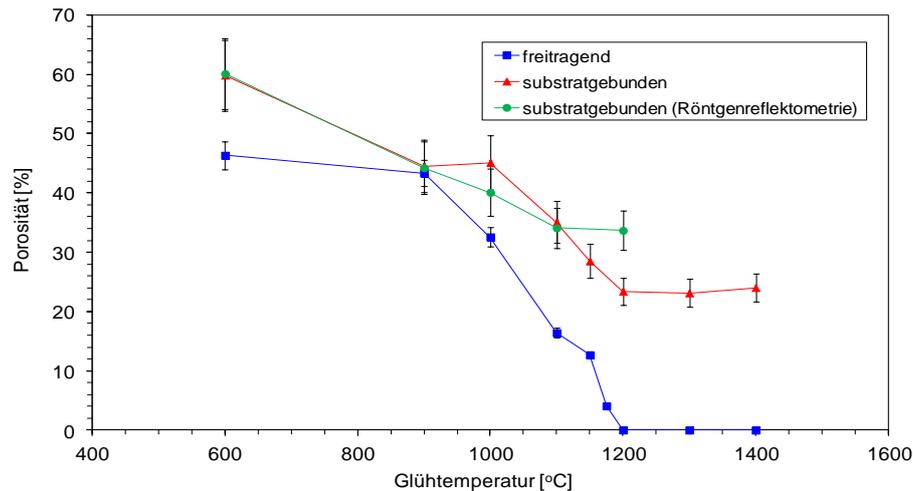


Abbildung 60: Vergleich der Porositäten von freitragenden und substratgebundenen Folien aus Degussa-ZrO₂ gemäß der Zusammensetzung DZ-1 als Funktion der Glühtemperatur. Der E-Modul E_0 von dichtem Zirkondioxid beträgt etwa 220 GPa und der Wert der Querkontraktionszahl ν wird mit 0,32 angenommen [226]. Sowohl die röntgenreflektometrisch gemessenen als auch die über E-Moduli berechneten Porositäten der gestützten Schichten liegen teilweise deutlich über denen von freitragenden Folien. Die Schichten können im untersuchten Temperaturbereich nicht dichtgesintert werden.

Die Porositäten der substratgebundenen ZrO₂-Folien ergaben für den Temperaturbereich von 600 bis 1400 °C für beide Untersuchungsmethoden deutlich höhere Werte als für freitragend gebrannte Folien. Dabei stimmen die über Röntgenreflektometrie und über die E-Moduli berechneten Porositäten bis zu einer Temperatur von 1100 °C sehr gut überein. Die Porosität der substratgebundenen Folien betragen bei 600 °C etwa 60 % und bei 1100 °C noch ca. 34 %, wohingegen die Gesamtporositäten der freisinternden Folien nach analogen Sinterbedingungen ca. 46 % bzw. 16 % betragen. Bei einer Brenntemperatur von 1200 °C können mit den eingesetzten Messverfahren (BJH-Methode aus Stickstoffdesorptions-Messungen und Gaspyknometer-Messungen) bei den freigesinterten Keramikfolien keine Porositäten mehr nachgewiesen werden. Die substratgebundenen Systeme können nicht vollständig verdichtet werden, so dass selbst nach einer Sinterterperatur von 1400 °C noch eine hohe Restporosität von 24 % vorliegt.

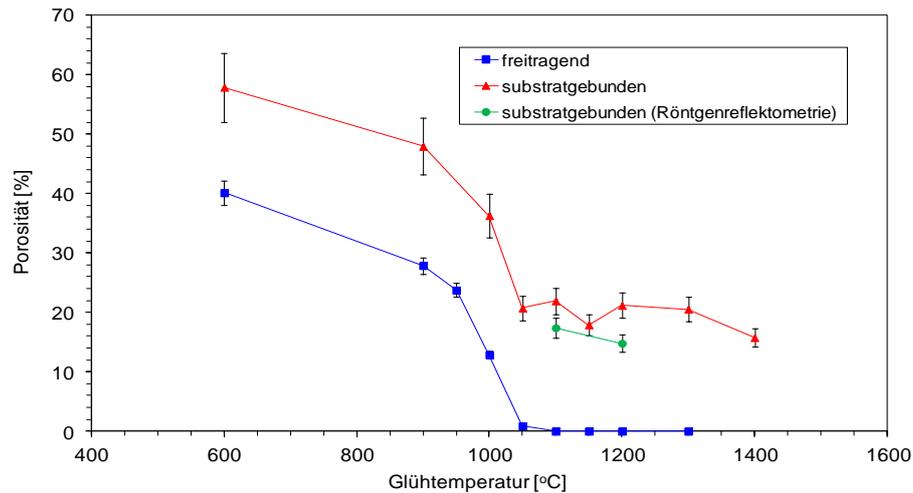


Abbildung 61: Darstellung der Porenvolumina von substratgebundenen und freitragenden INM-ZrO₂-Folien (gemäß Rezeptur IZC0-1) als Funktion der Glüh Temperaturen. Der E-Modul E_0 liegt bei etwa 220 GPa und der Wert der Querkontraktionszahl ν wird mit 0,32 angenommen [226]. Die Schichtporositäten übersteigen diejenigen der freisinternden Systeme deutlich, wobei die gestützten Folien nicht vollständig verdichtet werden können.

Die Porositätswerte der INM-ZrO₂-Schichten auf dimensionsstabilen Substraten übersteigen im gesamten betrachteten Temperaturbereich die Porositäten der freisinternden Systeme ebenfalls deutlich. Nach Sintertemperaturen von 600 °C bzw. 1000 °C zeigen die substratgebundenen Schichten Porositäten von ca. 58 % bzw. 36 %, wohingegen entsprechende freitragende Folien Porositäten von etwa 40 % sowie 13 % aufweisen. Ab Brenntemperaturen von 1100 °C können in den freisinternden Folien mit den eingesetzten Messverfahren keine Porositäten mehr nachgewiesen werden, wohingegen die Porosität von substratgebundenen Schichten noch ca. 22 % aufweist. Die röntgenreflektometrisch gemessenen Porositäten (ca. 17 % bzw. ca. 15 %) bei 1100 °C und 1200 °C unterschieden sich nur wenig von den über die E-Moduli berechneten Porositäten (ca. 22 % bzw. ca. 21 %). Selbst bei Temperaturen von 1400 °C kann die ZrO₂-Schicht auf dem Korundsubstrat nicht vollständig verdichtet werden. Es bleibt eine Restporosität von nahezu 16 % bestehen.

Die Ergebnisse der beiden verwendeten Verfahren (Röntgenreflektometrie, Berechnung über E-Modul-Messung) zur Bestimmung der Schichtporositäten zeigen, dass beide Messmethoden vergleichbare, gut übereinstimmende Resultate liefern. Alle weiteren Porositäten der substratgebundenen Schichten werden deshalb lediglich analytisch, anhand der gemessenen Elastizitätsmoduli, ermittelt.

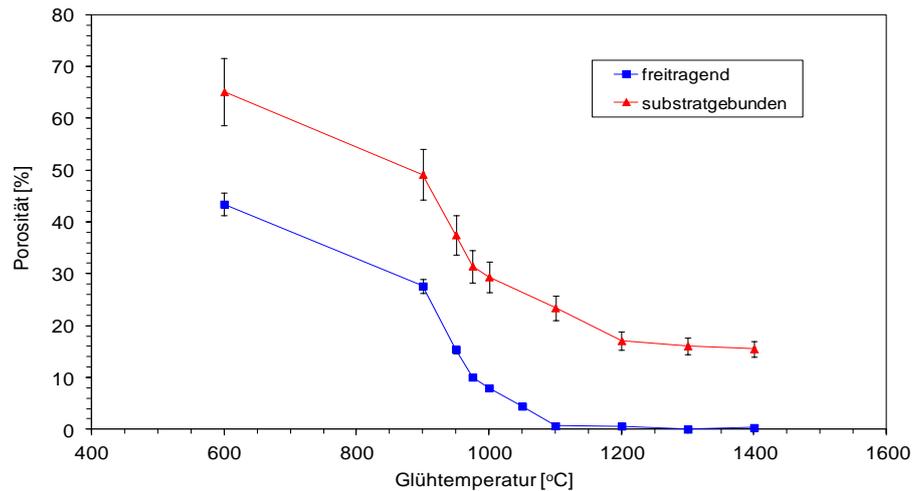


Abbildung 62: Vergleichende Darstellung der Porositäten zwischen Y-ZrO₂-Schichten auf Korundsubstraten und freitragenden Folien (nach Rezeptur IZC4-1). Auch hierbei führt der Substrateinfluss zu porösen Schichtgefügen, die nicht vollständig verdichtet werden können. Der E-Modul E_0 von Y-ZrO₂ beträgt etwa 250 GPa, wobei der Wert der Querkontraktionszahl ν mit 0,31 angenommen wird [226].

Ebenso deutliche Unterschiede im Verdichtungsverhalten zwischen freisinternden keramischen Folien und applizierten Schichten zeigen auch Systeme aus INM-Y-ZrO₂-Pulver. Nach Sinteremperaturen von 600 °C bzw. 1000 °C liegen in den substratgebundenen Schichten Porositäten von etwa 65 % sowie 29 % vor, wohingegen in entsprechenden freitragenden Systemen die Gesamtporositäten etwa 43 % bzw. 8 % betragen. Bei Brenntemperaturen von 1100 °C ergibt sich für die Y-ZrO₂-Folien mit den eingesetzten Messverfahren im Rahmen der Messgenauigkeit eine Restporosität von ca. 0,7 %. Im Vergleich dazu beträgt die Porosität der analogen substratgebundenen Schicht noch bei etwa 23 %. Nach Sinteremperaturen von 1300 °C ist eine berechnete Schichtporosität von ungefähr 16 % zu beobachten.

Diese Untersuchungen belegen die erhebliche Verringerung der Verdichtungsrate von keramischen Schichten im Beisein dimensionsstabiler Substrate. Die Verdichtungsstadien werden dabei um mehrere hundert Grad Celsius zu höheren Temperaturen hin verschoben. Ab einer gewissen Restporosität in der Schicht, die vom jeweiligen eingesetzten Versatzsystem abhängt, gelingt es nicht mehr, trotz hoher Sinteremperaturen, diese vollständig zu verdichten. Das formstabile Substrat behindert die freie Sinterschwindung der Schicht in lateraler Richtung, reduziert die Verdichtungsrate und verlangsamt den Abbau der Porosität. Hingegen können alle untersuchten freisinternden, keramischen Foliensysteme auf Basis nanokristalliner ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulver zu mehr als 99 % der jeweiligen theoretischen Dichten thermisch verdichtet werden.

Die Untersuchung der Mechanismen, die für das unterschiedliche Verdichtungsverhalten von freitragenden und gestützten keramischen Folien verantwortlich sind, ist daher von besonderem Interesse. Mit dieser zentralen Fragestellung befasst sich das folgende Kapitel 5.4.5.

Neben der Sintertertemperatur wird das Verdichtungsverhalten der Grünsichten vor allem durch deren Feststoff- bzw. Organikgehalt beeinflusst. Abbildung 63 zeigt die Porositäten von substratgebundenen Schichten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der jeweiligen Grünsicht. Die entsprechenden Formulierungen zur Herstellung der Schichten sind Tabelle 4 zu entnehmen. Auch in diesem Fall wurden die Schichtporositäten, wie bereits zu Anfang des Kapitels ausführlich beschrieben, auf Basis von gemessenen E-Moduli (Abbildung 58 und Abbildung 59) nach der Gleichung von Boccaccini [225] berechnet.

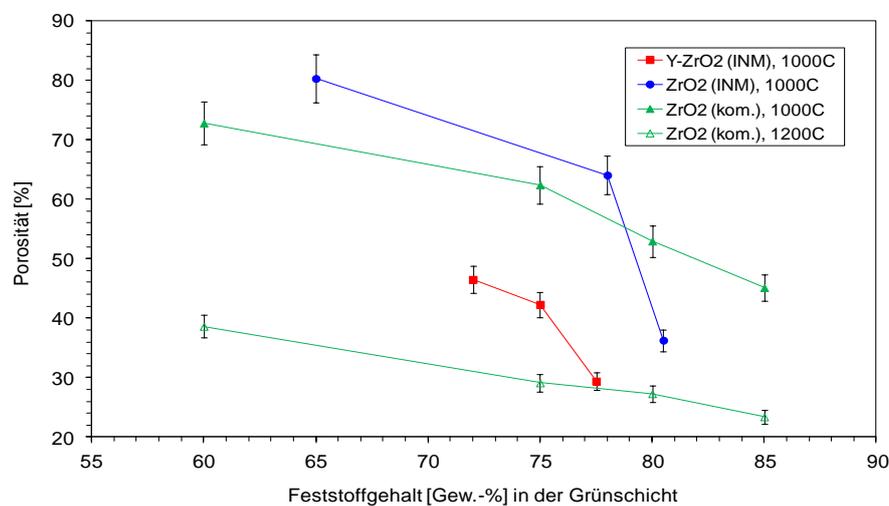


Abbildung 63: Darstellung der Schichtporositäten bei konstanter Sintertertemperatur in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in substratgebundenen Grünsichten.

Wie aus Abbildung 63 hervorgeht, führen höhere Feststoffgehalte in den Schichten erwartungsgemäß zu höheren Dichten bzw. zu niedrigeren Schichtporositäten. Eine Steigerung des Feststoffgehaltes in substratgebundenen Y-ZrO₂-Grünsichten von 72 % auf 77,5 % resultiert in einer Porositätsabnahme von 46 % auf 29 % nach einer Sintertertemperatur von 1000 °C für 3 h. Aus INM-ZrO₂-Schichten mit Feststoffgehalten von 65 % bzw. 80,5 % resultieren nach 1000 °C und 3 h Haltezeit Gefüge mit Porositäten von 80 % bzw. 36 %, was einer Verdreifachung der relativen Dichte entspricht. Die Schichten auf Basis von Degussa-ZrO₂ zeigen bzgl. ihrer Porosität eine weniger starke Abhängigkeit vom Feststoffgehalt als die beiden INM-Systeme. Im Bereich von 60 % bis 85 % Feststoffmenge in der Grünsicht sinkt die Porosität von 73 % auf 45 % nach Sintertemperaturen von 1000 °C sowie von 39 % auf 24 % nach 1200 °C. Die Resultate aus Abbildung 63 zeigen in Übereinstimmung mit den

zugrundeliegenden mechanischen Kennwerten aus Kapitel 5.4.3.2, dass insbesondere bei den Schichten auf Basis der beiden INM-Pulver die stärksten Dichtezunahmen im Bereich der jeweiligen Teilchenperkolationsschwellen als Folge der höheren Packungsdichten in den Grünfolien auftreten. Die Unterschiede in den absoluten Porositätswerten der verschiedenen Schichtsysteme bei gleichen Feststoffgehalten sind auf die unterschiedlich hohen Sinteraktivitäten der eingesetzten Pulver zurückzuführen, wobei das INM-Y-ZrO₂-System aufgrund der höchsten Sinteraktivität die geringste Porosität bzw. höchste Dichte aufweist.

5.4.5 Mikrostruktur und Sinterverhalten der keramischen Schichten

In diesem Kapitel werden die Einflüsse formstabiler Substrate auf das Verdichtungsverhalten sowie die Gefügeentwicklung keramischer Schichten in direktem Vergleich zu analogen freitragenden Foliensystemen diskutiert. Dabei stehen Analysen zu Sinterkinetik, Sintermechanismen und Kornwachstum sowie deren Einflüsse auf die Verdichtung bzw. Mikrostruktur der Schichten im Vordergrund der Arbeiten. Die hierbei eingesetzten Untersuchungsmethoden basieren sowohl auf der röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Analytik als auch auf Messungen der mechanischen Eigenschaften.

5.4.5.1 Kornwachstum und Kornwachstumsmechanismen in freisinternden und substratgebundenen Systemen

Um das im Zuge der Sinterung stattfindende Kristallitwachstum und die entsprechenden ZrO₂-Phasenmodifikationen von Schichten zu bewerten und diesbezüglich potentielle Substrateinflüsse zu detektieren, wurden sowohl freitragende als auch auf Korundplättchen applizierte Schichten mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Bei der über Röntgendiffraktometrie ermittelten Kristallitgröße handelt es sich jeweils um einen über das gesamte bestrahlte Probenvolumen gemittelten Wert. Dabei tragen Gitterfehler, die in einem Korn auftreten können, zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Beugungsreflexe bei, was bei der Berechnung der Kristallitgröße zu kleineren Werten führt.

Die Y-ZrO₂- und ZrO₂-Folien bzw. Schichten wurden auf Grundlage der in Tabelle 4 aufgelisteten Versatzzusammensetzungen mit einem jeweiligen Feststoffgehalt in der Grünschicht von 77,5 Gew.-% (IZC4-1), 80,5 Gew.-% (IZC0-1) und 85,0 Gew.-% (DZ-1) hergestellt.

Das temperaturabhängige Kristallitwachstum in freisinternden und substratgebundenen keramischen Folien ist in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt.

Alle untersuchten Proben wurden mit gleichen Aufheizbedingungen von 1 K/min bis 600 °C und einer Haltedauer von 1 h und danach mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur wärmebehandelt. Die Haltezeit der Proben bei den jeweiligen maximalen Temperaturen betrug 3 h. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde mit 10 K/min festgesetzt.

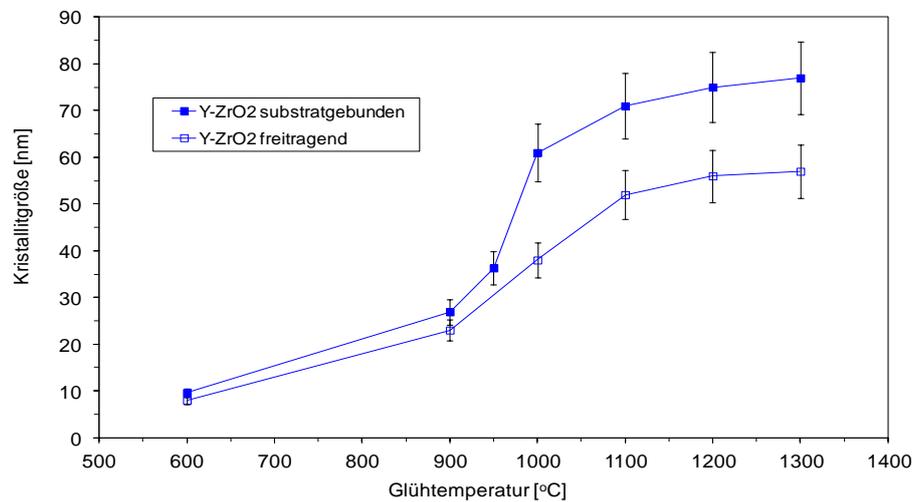


Abbildung 64: Kristallitgrößen der tetragonalen Phase freitragender und gestützter Folien auf Basis des INM-Y-ZrO₂-Pulvers nach Formulierung IZC4-1 als Funktion der Glühtemperatur gemessen bei Raumtemperatur. Neben der Sintertemperatur trägt auch das steife Korundsubstrat zum Kristallitwachstum bei.

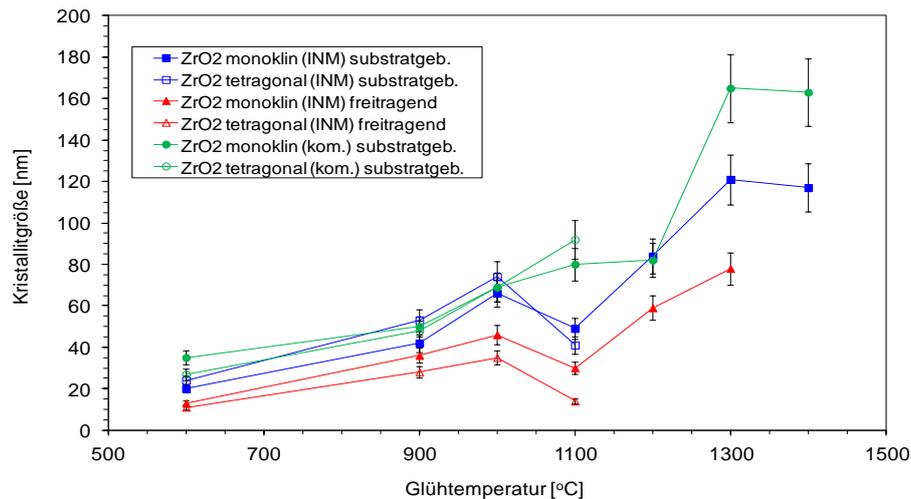


Abbildung 65: Bei Raumtemperatur gemessene Kristallitgrößen der monoklinen und tetragonalen Phasen von freisinternden sowie substratgebundenen Folien auf Basis des nanoskaligen INM-ZrO₂-Pulvers nach Rezeptur IZC0-1 als Funktion der Glühtemperatur. Zusätzlich ist der Kristallitgrößenverlauf von substratgebundenen Schichten aus Degussa-ZrO₂ (Rezeptur DZ-1) dargestellt. Freisinternde Folien auf Basis von Degussa-ZrO₂ wurden diesbezüglich nicht untersucht. Neben der Sintertemperatur trägt auch das steife Korundsubstrat zum Kristallitwachstum bei.

Die Größe der Kristallite in den Y-ZrO₂-Folien steigt bis zu einer Brenntemperatur von 900 °C moderat an und unterscheidet sich für freisinternde und substratgebundene Systeme nur gering. Erst ab 950 °C, d.h. bei der Temperatur, wo bei den freisinternden Folien eine geschlossene Porosität auftritt (Abbildung 44), tritt in beiden Systemen ein verstärktes Kristallitwachstum auf, wobei die Körner in der substratgebundenen Schicht etwas stärker wachsen. Eine mögliche Erklärung hierfür liefern Bordia und Scherer [227], die das verstärkte Kornwachstum in substratgebundenen Schichten auf Spannungen zurückführen, welche während des Sintervorgangs durch das steife Substrat induziert werden.

Ein vergleichbares Verhalten ist bei den Schichten aus nichtstabilisiertem INM-ZrO₂ festzustellen. Demnach steigt auch hier die Kristallitgröße bis etwa 1000 °C nur moderat an. Die Unterschiede zwischen substratgebundenen und freitragenden Systemen sind in diesem Temperaturbereich ebenfalls gering. Sobald die offene Porosität verschwindet und geschlossene Poren (Abbildung 45) auftreten, ist nach einem scheinbar leichten Rückgang der Korngröße (evtl. wegen der Umwandlung von tetragonalen in monokline Phase) ein deutlich zunehmendes Kornwachstum der monoklinen Modifikation zu beobachten. Dabei ist ebenso wie bei den Y-ZrO₂-Systemen das Kristallitwachstum in den freisinternden Folien schwächer ausgeprägt als in den substratgebundenen Schichten. Bei dem substratgebundenen System aus kommerziellem ZrO₂ ist erst ab einer Sintertemperatur von 1200 °C ein starker Anstieg der Korngröße zu verzeichnen.

Im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1300 °C weisen die nichtstabilisierten INM-ZrO₂-Systeme im Vergleich zu den INM-Y-ZrO₂-Systemen ein stärkeres Kornwachstum auf. Als wesentliche Ursache hierfür kann eine Hemmung der Korngrenzenbeweglichkeit im Y-ZrO₂-System angesehen werden. Durch die Abscheidung von Y³⁺-Ionen an den Korngrenzen bei hohen Temperaturen wird deren Beweglichkeit herabgesetzt. Dieser Mechanismus ist in der Literatur als Solute-Drag-Effekt bekannt und für Y-ZrO₂-Systeme u.a. in [228] näher beschrieben.

Sowohl bei den beiden nichtstabilisierten ZrO₂-Systemen als auch bei dem Y-ZrO₂-System ist davon auszugehen, dass das Kornwachstum bei hohen Sinteremperaturen und einer geschlossenen Porosität (in den freitragenden Folien), ebenso wie es in Bulkgefügen der Fall ist, auf Korngrenzenwanderung beruht.

Deshalb sind für die weiteren Untersuchungen hinsichtlich der ablaufenden Kornwachstumsmechanismen vor allem die unteren Temperaturbereiche von Interesse, in denen merkliches, wenn auch im Vergleich zum Sinterendstadium, eher moderates Kornwachstum bzw. Kornvergrößerung stattfindet. Dieses sinter temperaturabhängige Verhalten des Kornwachstums ist für nanoskalige Pulver charakteristisch [218]. Im Gegensatz dazu ist bei submikroskaligen und mikroskaligen keramischen Pulvern das Kornwachstum in den anfänglichen und mittleren Sinterstadien im Vergleich zum Kornwachstum im Sinterendstadium nicht signifikant und wird daher meistens ignoriert [218].

Informationen zu den jeweils ablaufenden Kornwachstumsmechanismen können die entsprechenden Aktivierungsenergien liefern. Mit Hilfe von Gleichung 42 kann das nichtisotherme Kornwachstum mit konstanter Heizrate in Abhängigkeit von der Temperatur T, der Aktivierungsenergie Q und des Kornwachstumsmechanismus n sowie weiterer Parameter beschrieben werden [201,229].

$$\ln(G^n - G_0^n) \cong \ln(T) - \frac{Q}{RT} + c \quad (\text{Gl. 42})$$

Hierbei bezeichnen G und G₀ die Korngröße bei der Temperatur T sowie die Ausgangskorngröße, c ist eine temperaturunabhängige Konstante.

Bei bekanntem Exponenten n lässt sich durch Auftragen von $\ln(G^n - G_0^n)$ gegen $1/T$ aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Kornwachstumsmechanismus berechnen. In dieser Arbeit wird in Anlehnung an Brook [230] für den Kornwachstumsexponenten n der Wert 2 für normales Kornwachstum in einphasigen Keramiken angenommen sowie zusätzlich für das Yttrium-dotierte ZrO₂ n = 3 gesetzt. Der Kornwachstumsexponent 3 impliziert hierbei ein mit Yttrium-Atomen dotiertes Einphasensystem mit norma-

lem Kornwachstum [209]. In der Literatur [201,231] wurden zur Berechnung der Aktivierungsenergien für nanoskaliges Y-ZrO₂ gleichermaßen Exponenten von 2 sowie 3 verwendet. Aus den Steigungen der Arrhenius-Kurven in Abbildung 66 können die Aktivierungsenergien für Kornwachstum der nanoskaligen Foliensysteme im Temperaturbereich von 600 bis 1100 °C bzw. bis 1000 °C (INM-ZrO₂) abgeschätzt werden.

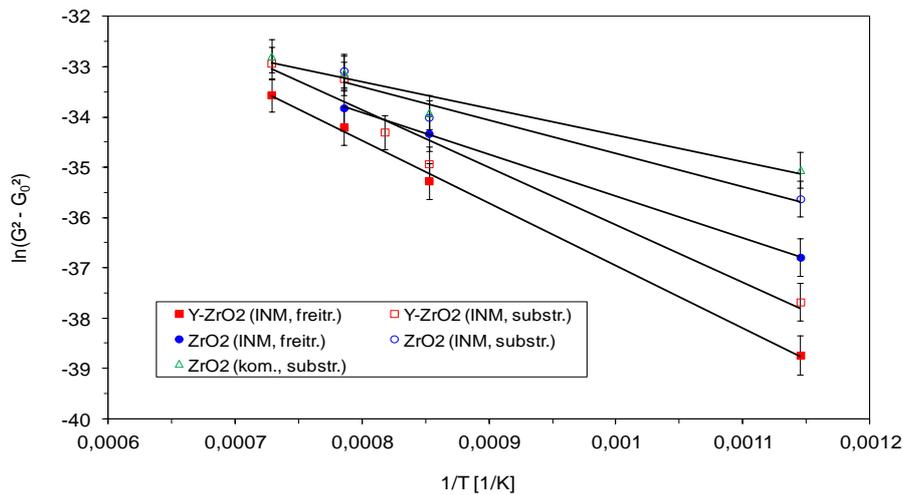


Abbildung 66: Arrhenius-Plots von Gl. 42 von Folien bzw. Schichten auf Basis der beiden INM sowie des Degussa-Nanopulvers. Freisinternde Folien auf Basis von Degussssa-ZrO₂ wurden diesbezüglich nicht untersucht. Die Korngrößen basieren auf den Daten aus Abbildung 64 und Abbildung 65. Der Kornwachstumsexponent wurde in diesem Diagramm mit $n = 2$ angenommen. Aus der jeweiligen Geradensteigung $-Q/R$ kann die entsprechende Aktivierungsenergie des Kornwachstumsmechanismus berechnet werden.

Danach betragen die Aktivierungsenergien Q für freitragende sowie substratgebundene INM-Y-ZrO₂-Schichten 103 ± 18 bzw. 95 ± 16 kJ/mol für $n = 2$ und 133 ± 24 sowie 129 ± 22 kJ/mol für $n = 3$. Die Variation des Kornwachstumsexponenten n von 2 auf 3 resultiert in einer Erhöhung der jeweiligen Aktivierungsenergien von 29 und 36 %. Für freisinternde und substratgebundene INM-ZrO₂-Systeme ergeben sich hingegen Aktivierungsenergien von lediglich 69 ± 11 sowie 55 ± 10 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie für Kornwachstum der substratgebundenen Schichten aus Degussa-ZrO₂ beträgt 44 ± 8 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergien für Kornwachstum in den freitragenden und gestützten nanoskaligen Systemen unterscheiden sich nur geringfügig, was darauf hindeutet, dass in beiden Systemen die gleichen Kornwachstumsmechanismen ablaufen. Jedoch implizieren die erheblichen Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien der dotierten und nichtdotierten ZrO₂-Systeme mögliche Unterschiede in den Kornwachstumsmechanismen.

Bei den meisten submikroskaligen und mikroskaligen keramischen Pulvern liegen die Aktivierungsenergien für Kornwachstum im Bereich der Aktivierungsenergien für Korngrenzendiffusion oder Gitterdiffusion [232,233], da deren Kornwachstum im Wesentlichen auf Korngrenzenwanderung basiert und auch erst bei hohen Verdichtungsgraden merklich in Erscheinung tritt. Für ZrO_2 - und $Y-ZrO_2$ -Pulver im submikroskaligen bzw. mikroskaligen Bereich betragen die Aktivierungsenergien üblicherweise 200 bis 600 kJ/mol [231,234]. Die Aktivierungsenergien der in dieser Arbeit untersuchten nanoskaligen INM-Systeme liegen zwischen 55 und 133 kJ/mol und damit sehr deutlich unter den Literaturwerten für Korngrenzendiffusion entsprechender nanoskaliger ZrO_2 -Systeme von 270 - 465 kJ/mol (siehe Kapitel 5.4.5.3). Die hier ermittelten Werte korrelieren jedoch in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für Kornwachstumsaktivierungsenergien von nanoskaligem $Y-ZrO_2$ (94 ± 18 kJ/mol) [201] und nanoskaligem, nichtdotiertem ZrO_2 (40 kJ/mol) [235] sowie von TiO_2 -Pulver (83 ± 40 kJ/mol) [236]. Die geringen Aktivierungsenergien für Kornwachstum und Verdichtung sind ein Zeichen für die sehr hohe Reaktivität der Nanopulver [201].

Aufgrund der ermittelten niedrigen Aktivierungsenergien für die INM- $Y-ZrO_2$ -Systeme kann Oberflächendiffusion als dominierender Mechanismus für Kornwachstum bzw. Kornvergrößerung im anfänglichen und mittleren Sinterstadium als am wahrscheinlichsten angenommen werden. Dabei erfolgt ein Massentransport mittels Oberflächendiffusion von miteinander verbundenen kleineren hin zu größeren Partikeln, wobei die kleineren Körner bzw. Partikel sich allmählich auflösen und die größeren dadurch weiter wachsen. Zusätzlich wird diese These noch dadurch bestärkt, dass in den betrachteten Temperaturbereichen die Kristallitgrößen immer noch sehr klein sind und ausgeprägte Mikroporositäten vorliegen, was ebenfalls Oberflächendiffusion als Kornwachstumsmechanismus begünstigt.

Eine extrem niedrige Aktivierungsenergie von nur 34 kJ/mol wurde von Chen [237] für ein nanokristallines $Y-ZrO_2$ -Pulver mit einer Anfangskristallitgröße von 15 nm ermittelt. Ähnlich niedrige Aktivierungsenergien von 29 kJ/mol bzw. 22 kJ/mol fand Wang [238] für nanokristalline t- ZrO_2 - und m- ZrO_2 -Pulver mit Primärkristallitgrößen von 12 nm.

Diese extrem geringen Aktivierungsenergien für Kornwachstum sind mit denen von substratgebundenen Degussa- ZrO_2 -Schichten vergleichbar. Chen führte diese niedrige Aktivierungsenergie auf einen durch Kornrotation induzierten Kornkoaleszenz-Mechanismus zurück. Durch die Rotation benachbarter Körner entstehen kohärente Korn-Korn-Grenzflächen, wobei die Körner die gleiche kristallographische Orientierung einnehmen. Dadurch kann die gemeinsame Korngrenze aufgelöst werden, was in einer Koaleszenz dieser Körner resultiert und somit zu einem Anstieg der mittleren Korngröße führt. Ein derartiger Koaleszenz-Mechanismus könnte daher ebenfalls alleine oder auch parallel zur Oberflächendiffusion in freisinternden und substratgebundenen INM- ZrO_2 -Systemen sowie in den substratgebunde-

nen Schichten aus kommerziellem ZrO_2 wirksam sein und so zum Kornwachstum beitragen. Dadurch wären auch die im Vergleich zum INM-Y- ZrO_2 -System nochmals deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien zu erklären.

Um den Einfluss von Porosität bzw. Verdichtungsgrad auf das Kornwachstum näher zu betrachten, ist deren gegenseitige Abhängigkeit in Abbildung 67 dargestellt.

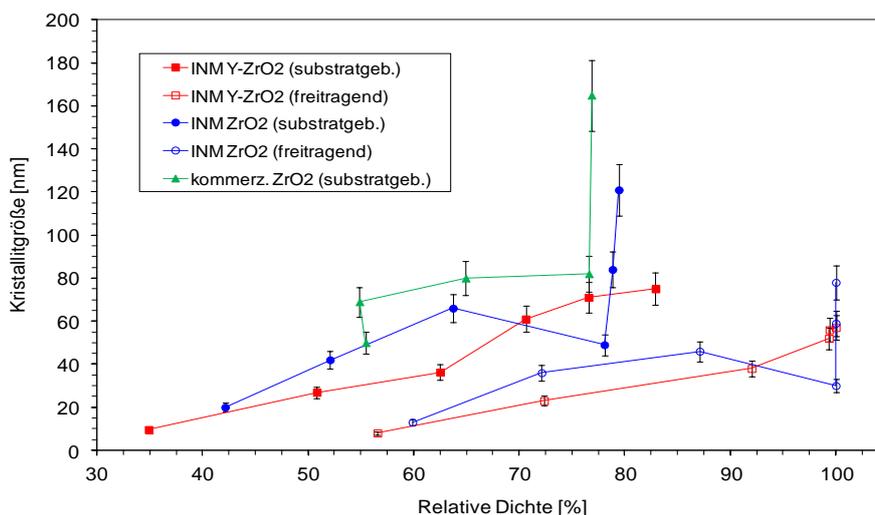


Abbildung 67: Kristallitgrößenverlauf in Abhängigkeit von der Dichte der gesinterten Folien und Schichten. Bereits vor dem Erreichen der theoretischen Enddichte zeigt sich ein starkes Kristallitwachstum in den substratgebundenen Schichten. Ein überdurchschnittlicher Anstieg der Kristallitgröße in freisinternden Folien findet erst in Bereichen nahe den theoretischen Enddichten statt.

Sowohl bei den freisinternden als auch substratgebundenen Y- ZrO_2 -Schichten zeigt das Kristallitwachstum auch bei hohen Verdichtungen bzw. hohen Sinteremperaturen keinen sprunghaften Anstieg, was in erster Linie auf die Hemmung der Korngrenzenbeweglichkeit durch die Anlagerung von Yttriumionen an den Korngrenzen zurückzuführen ist (Solute-Drag-Effekt). Bei geringeren Dichten bzw. Sinteremperaturen, wo der Solute-Drag-Effekt aus energetischen Gründen noch nicht zum Tragen kommt, bremsen offene Poren wirksam die Bewegung von Korngrenzen und verhindern somit ein übermäßiges Kornwachstum. Das dabei dennoch stattfindende moderate Kornwachstum ist, wie bereits zuvor ausführlich diskutiert wurde, wahrscheinlich hauptsächlich auf Kornvergrößerung durch Oberflächendiffusion zurückzuführen.

Der stärkste Anstieg im Kristallitwachstum in substratgebundenen Schichten aus Degussa sowie INM- ZrO_2 vollzieht sich demnach bei Sinterdichten im Bereich ab etwa 76 % bzw. ca. 78 % der theoretischen Dichten. Diese Ergebnisse lassen daher auf den ersten Blick vermuten, dass dort jeweils ein starkes Kornwachstum einsetzt, obwohl die theoretischen Enddichten

ten bei weitem noch nicht erreicht sind. Die Gesamtdichte der Schicht lässt sich jedoch, wie aus den Porositätsmessungen und Gefügebildern aus Kapitel 5.4.5.2 hervorgeht, infolge des Substrateinflusses ab einem bestimmten Verdichtungsgrad nicht mehr wesentlich erhöhen. Diese Schichtgefüge bestehen aus Bereichen mit höherer Teilchenkoordinationszahl bzw. -anzahl, welche von großen Poren umgeben sind (Abbildung 68, Abbildung 71 und Abbildung 72). Diese inselartigen Bereiche werden deutlich schneller verdichtet als die Schicht im Gesamten. Sobald die offene Porosität in den Inselbereichen stark abnimmt bzw. in eine geschlossene Porosität übergeht, tritt aufgrund des damit verschwindenden Pinning-Effektes der Korngrenzen signifikantes Kornwachstum auf.

Bei den freisinternden INM-ZrO₂-Folien setzt starkes Kristallitwachstum erst im Sinterendstadium ein, wenn eine geschlossene Porosität vorliegt und kein zusammenhängendes Porennetzwerk mehr existiert, weshalb die Korngrenzen nicht mehr in ihrer Bewegung gehemmt werden können und dadurch beschleunigtes Kornwachstum auftritt. Die Folien haben dann jedoch bereits nahezu ihre Enddichte erreicht. Das gemäßigte Kornwachstum unterhalb von 90 % relativer Dichte kann, wie bereits bei der Untersuchung der Aktivierungsenergie für Kornwachstum gezeigt werden konnte, Kornkoaleszenz-Mechanismen bzw. Oberflächendifusionsvorgängen zugeschrieben werden.

Freisinternde Folien auf Basis von Degussa-ZrO₂ wurden in diesem Zusammenhang nicht untersucht.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die mittleren Kristallitgrößen für nahezu vollständig verdichtete, freitragende INM-ZrO₂- und INM-Y-ZrO₂-Foliensysteme unter 80 nm bzw. unter 60 nm liegen und damit auch im Endzustand ihre spezifischen nanoskaligen Charakteristiken beibehalten.

5.4.5.2 Gefügeentwicklung in substratgebundenen und freisinternden Schichtsystemen

Um eine realistische und umfassende Beurteilung von Gefügen vornehmen zu können, sind neben den zuvor angewandten röntgenographischen Methoden vor allem bildgebende Verfahren wie Elektronenmikroskopie unverzichtbar. Dazu wurden HREM-Aufnahmen von substratgebundenen sowie freisinternden Schichtsystemen auf Basis der beiden INM-Nanopulver sowie des kommerziellen Pulvers in ausgewählten Sinterstadien angefertigt. Die Rasterelektronenmikroskopie liefert ein reales Abbild der Korngrößenverteilung und der Struktur, wohingegen die röntgenographische Messmethode in der Regel etwas kleinere Korngrößen ergibt.

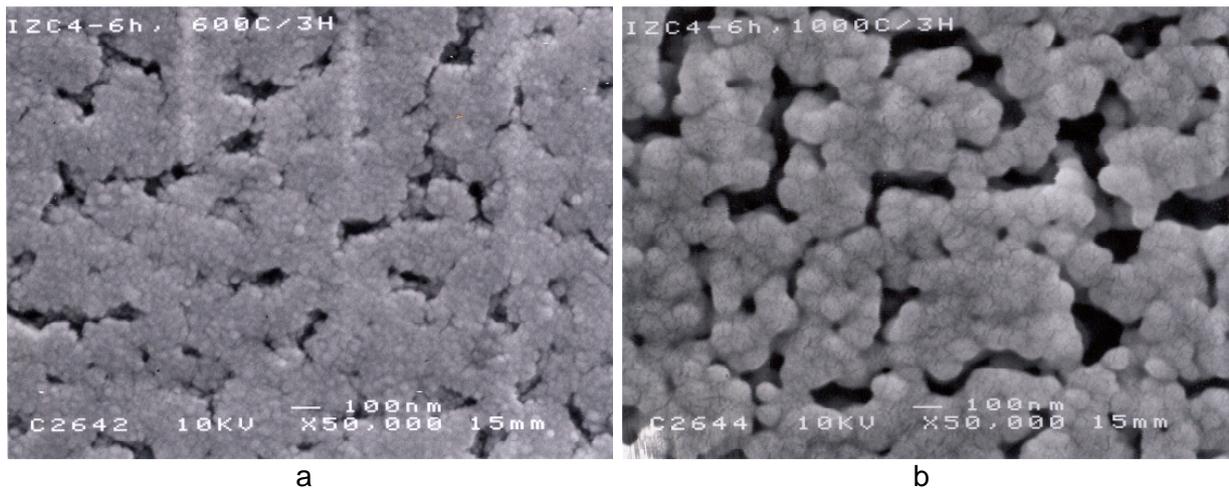


Abbildung 68: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: 50.000 fach) der Oberflächenschicht von substratgebundenen Y-ZrO₂-Schichten (Rezeptur IZC4-1). Sinterparameter: a) 600 °C, 3 h, b) 1000 °C, 3 h. Das Gefüge in a) enthält Makroporen mit Größen von zum Teil mehr als 100 nm. Nach Brenntemperaturen von 1000 °C (Bild b) sind die dichter gepackten Bereiche zu Inseln zusammengesintert, wobei sich die Poren z.T. auf über 500 nm vergrößert haben.

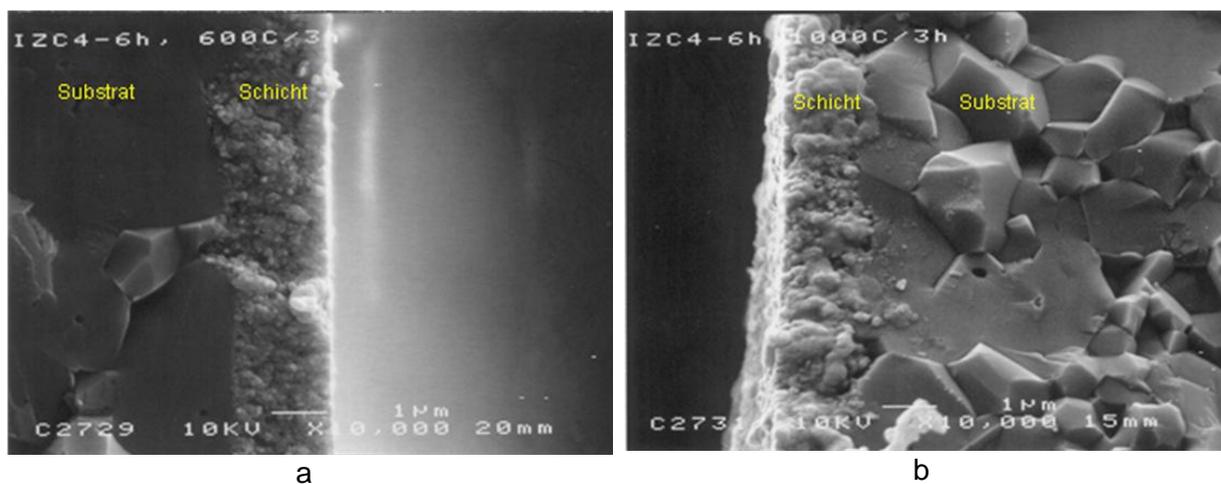


Abbildung 69: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: 10.000 fach) der Bruchflächen der substratgebundenen Y-ZrO₂-Schichten aus Abbildung 68. Die Nassschichtdicke betrug für beide Schichten 10 µm. Die Schichtdicke in Bild a) beträgt nach 600 °C, 3 h ca. 1,6 µm, nach 1000 °C, 3 h noch etwa 1,2 µm.

Die Abbildung 68 zeigt in beiden Gefügebildern der Y-ZrO₂-Schichten grobe Poren neben verdichteten Bereichen. Bereits bei Temperaturen von 600 °C bildet die Schicht Bereiche hoher Dichte bzw. Koordinationszahl aus, welche von Makroporen in der Größenordnung von teilweise einigen 100 nm durchsetzt sind. Bei höherer Brenntemperatur von 1000 °C

ändert sich das Gefüge dahingehend, dass die bereits zuvor höher verdichteten Bereiche weiter zusammensintern. Dadurch werden die Poren zwischen diesen verdichteten Inseln teilweise bis auf über 500 nm aufgeweitet. In Abbildung 69 sind die Bruchkanten der beiden Schichten mit Dicken von 1,6 μm bzw. 1,2 μm nach Sintertemperaturen von 600 °C und 1000 °C mit einer jeweiligen Haltedauer von 3 h, dargestellt. Die mit steigender Sintertemperatur zunehmend gröbere Porenstruktur ist ebenfalls zu erkennen.

Eine plausible Erklärung für die Entstehung derartiger inhomogener Gefüge substratgebundener Schichten liefern Garino und Bowen [178] am Beispiel von Aluminiumoxidschichten auf nichtschwindenden Substraten. Die Ausgangsbasis bildet ein Gefüge, in dem zwei benachbarte Bereiche mit jeweils höherer Dichte durch einen Bereich niedrigerer Dichte voneinander getrennt sind. Infolge des Substrateinflusses können sich beide Zentren der höher verdichteten Bereiche nicht aneinander annähern und bleiben somit auch während des Sintervorgangs voneinander getrennt. Durch einen Umordnungsprozess bewegen sich die Teilchen aus den Bereichen niedrigerer Dichte hin zu den jeweils angrenzenden Zentren mit höherer Dichte. Dies führt zu einem Porenwachstum in den Bereichen niedrigerer Dichte.

Im Gegensatz dazu können sich in freisinternden Folien dichter gepackte Bereiche aneinander annähern, wodurch ein übermäßiges Porenwachstum unterbunden werden kann. Somit führt eine Teilchenumlagerung in substratgebundenen Schichten zu einem Porenwachstum, wohingegen Teilchenbewegungen in freisinternden Proben zu deren Verdichtung beitragen. In Abbildung 70 ist zum Vergleich ein hochverdichteter Folienverbund auf Basis der beiden freisinternden INM-Pulversysteme Y-ZrO₂ und ZrO₂ dargestellt.



Abbildung 70: HREM-Aufnahme (Vergrößerung 25.000 fach) der Bruchflächen einer freisinternden INM-ZrO₂ / Y-ZrO₂-Bilayer-Struktur gemäß den Formulierungen IZC0-1 und IZC4-1 nach einem Brand bei 1100 °C und 3 h Haltezeit. Beide Schichtsysteme haben ein sehr dichtes, nanoskaliges Gefüge sowie eine scharfe und defektfreie Grenzfläche. Das ZrO₂-Gefüge weist größere Körner als das Y-ZrO₂-Gefüge auf.

Abbildung 70 zeigt für beide freitragenden Foliensysteme ein homogenes Gefüge. Es treten keine Inselstrukturen und keine großen Porenbereiche auf. Wie bereits durch die röntgendiffraktometrischen Messungen zur Kristallitgröße gezeigt werden konnte, ist auch in den Gefügebildern ein deutlicher Korngrößenunterschied zwischen dem dotierten und nichtdotierten ZrO₂-System zu erkennen. Die maximalen Korngrößen im ZrO₂-Gefüge liegen hierbei im Bereich von etwa 200 nm, wohingegen in der Y-ZrO₂-Struktur die größten Körner ca. 100 nm aufweisen. Trotz der größeren Ausgangsteilchengröße sowie des deutlich geringeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses des ZrO₂-Systems im Vergleich zum Y-ZrO₂-System, tendiert das nichtdotierte Pulver aufgrund des fehlenden Kornwachstumsinhibitors Y₂O₃ zu stärkerem temperaturbedingtem Kornwachstum, woraus ein gröberes Sintergefüge resultiert.

Die HREM-Aufnahme (Abbildung 70) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen für die Gesamtporositäten aus Abbildung 61 und Abbildung 62. Bei den freisinternden Foliensystemen auf Basis der beiden INM-Pulver in Abbildung 70 liegen nach einer Sinter-temperatur von 1100 °C und einer Haltezeit von 3 h nanoskalige Gefüge mit relativen Dichten von ca. 98 % (IZC0-1) bzw. ca. 99 % (IZC4-1) der jeweiligen theoretischen Dichte vor. Des Weiteren sind keinerlei Delaminationserscheinungen oder eine Anhäufung von Poren an den Grenzflächen der Bilayer-Struktur zu erkennen.

Die Gefüge von substratgebundenen INM sowie Degussa-ZrO₂-Schichten sind in Abbildung 71 bis Abbildung 73 dargestellt.

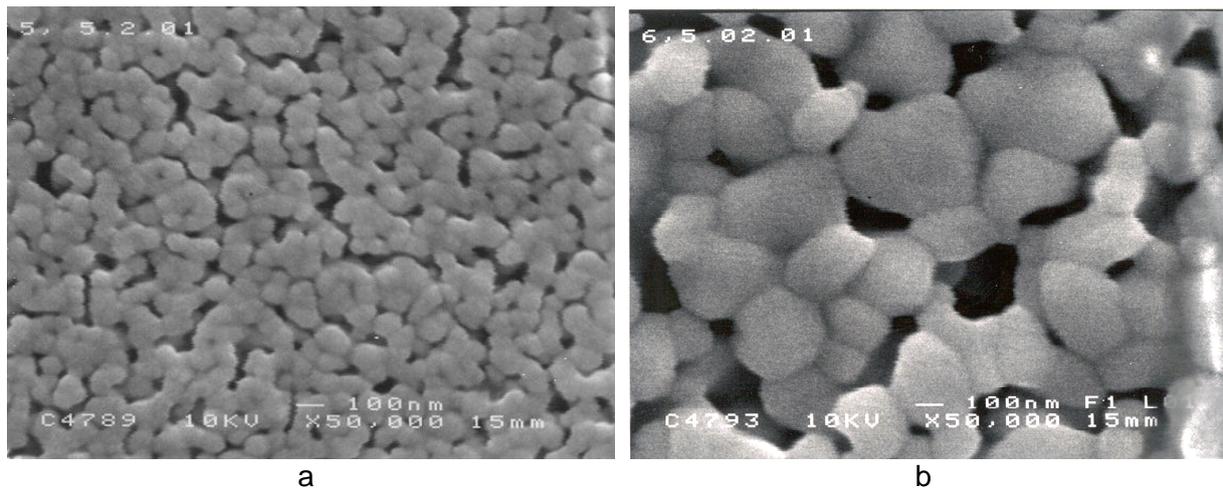


Abbildung 71: HREM-Aufnahmen der Oberflächenschicht (Vergrößerung: 50.000) von gesinterten INM-ZrO₂-Schichten (Rezeptur IZC0-1) auf formstabilen Korundplättchen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur: Bild a): 1000 °C, 3 h, Bild b): 1200 °C, 3 h. Die mittlere Korngröße in Bild a) liegt im Bereich von 70 bis 100 nm, die der 1200 °C Probe zwischen 200 und 400 nm. Die Nassschichtdicke betrug für beide Schichten 10 µm.

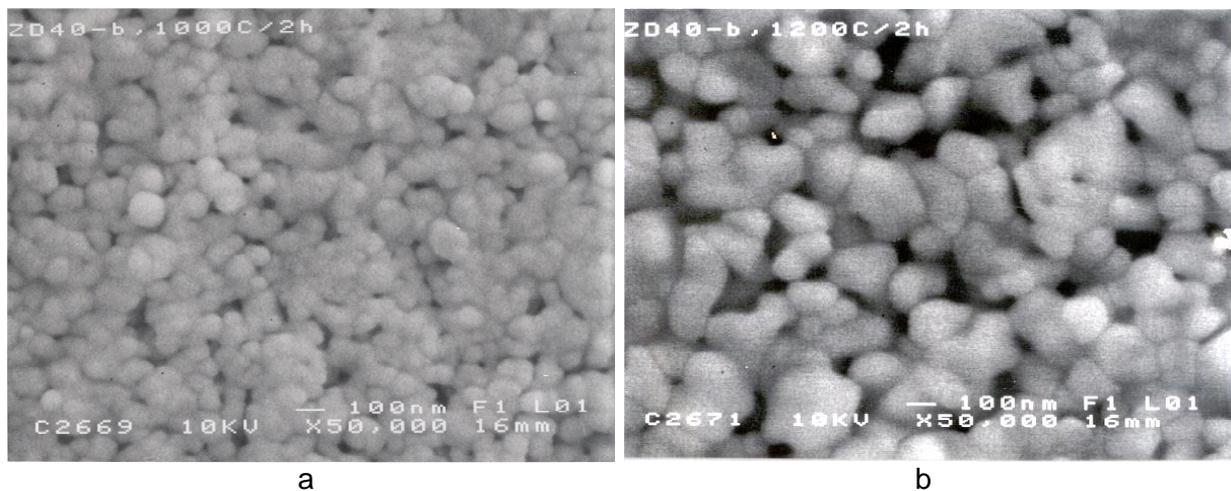


Abbildung 72: HREM-Aufnahmen der Oberflächenschicht (Vergrößerung: 50.000) von gesinterten, kommerziellen ZrO₂-Schichten (Rezeptur DZ-1) auf Korundsubstraten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Bild a): 1000 °C, 3 h, Bild b): 1200 °C, 3 h). Die mittlere Korngröße in Bild a) liegt im Bereich von 80 bis 120 nm, die der 1200 °C Probe zwischen 150 und 250 nm. Die Nassschichtdicke betrug für beide Schichten 20 µm.

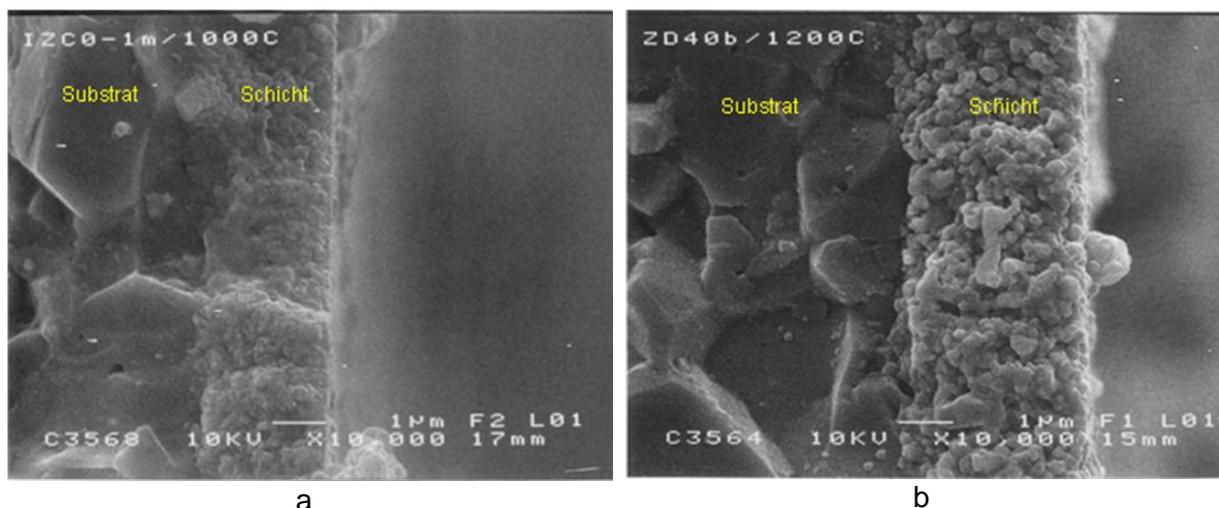


Abbildung 73: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: 10.000-fach) der Bruchflächen von substratgebundener INM-ZrO₂-Schicht nach Rezeptur IZC0-1 (Bild a) und Degussa-ZrO₂-Schicht gemäß Formulierung DZ-1 (Bild b) nach Sintertemperaturen von 1000 °C, 3 h bzw. 1200 °C, 3 h.

Das Gefüge der bei 1000 °C gesinterten INM-ZrO₂-Schichten (Abbildung 71a) besteht aus Körnern im Bereich von etwa 50 bis 150 nm. Eine Sinter Temperatur von 1200 °C führt zum Kornwachstum im Bereich von 100 bis 400 nm (Abbildung 71b). Neben der Korngröße unterscheiden sich die beiden Sinterstadien auch in der jeweiligen Porengröße. Aufgrund der Kornwachstumsvorgänge und der bevorzugten Versinterung dichter gepackter Gefügebereiche können manche Poren nicht geschlossen werden und mit zunehmender Sinter Temperatur kommt es hier zum Porenwachstum. Demnach liegt die maximale Porengröße nach Sinter temperaturen von 1000 °C unter 100 nm. Nach einem Brennvorgang bei 1200 °C resultieren Poren von bis zu 400 nm. Die Dicke (Abbildung 73a) der INM-ZrO₂-Schicht aus Abbildung 71a beträgt nach einer Sinter Temperatur von 1000 °C und 3 h Haltedauer ca. 2 µm.

Abbildung 72 zeigt die Oberflächen aufnahmen von Degussa-ZrO₂-Schichten, welche bei 1000 bzw. 1200 °C für 3 h gebrannt wurden. In diesem Sinterintervall steigen die Korngrößenverteilungen von 50 bis 100 nm auf etwa 100 bis 300 nm an. Die großen Poren wachsen dabei von unter 100 nm auf ca. 1,5-fache Größe an. Zeigt die Gefügeoberfläche nach 1000 °C noch eine relativ homogene Struktur, so kommt es bei höheren Sinter temperaturen, als Folge steigender Sinteraktivität, zur Ausbildung von Inselstrukturen mit großen Porenzwischenräumen. Sowohl in den Schichten aus INM-ZrO₂ als auch aus Degussa-ZrO₂ liegen nach Sinter temperaturen von 1000 °C in etwa gleich große Körner vor. Aufgrund der höheren Sinteraktivität des INM-Pulvers gegenüber dem Degussa-ZrO₂ ist jedoch bei dieser Sinter temperaturen bereits eine ausgeprägtere Inselbildung zu beobachten. Die resultierende Di-

cke der Degussa-ZrO₂-Schicht nach 1200 °C für 3 h liegt, wie aus Abbildung 73b hervorgeht, bei etwa 3 µm.

Theoretische Überlegungen von Bordia und Scherer [227] liefern diverse Modelle, die das konträre Verhalten von Verdichtung und Kornwachstum in substratgebundenen keramischen Schichten zu erklären versuchen. Danach führt eine Kornvergrößerung in keramischen Schichten auf dimensionsstabilen Substraten, im Vergleich zu freisinternden Folien, zu einer Reduzierung der Verdichtungsrate bzw. zu einer Erhöhung der Gefügeporosität. Die Theorie umfasst folgende Thesen:

1. Durch das steife Substrat induzierte Spannungen verursachen ein verstärktes Kornwachstum in der Keramischicht. Auftretende Druckspannungen unterstützen die Korngrenzenmobilität senkrecht zur Substratoberfläche, wodurch auch bei entsprechend geringen Gefügedichten, d.h. geringen Ausdehnungen der Korngrenzen zwischen den Partikeln, eine Wanderung der Korngrenzen ermöglicht wird. Verlässt die Korngrenze den Bereich der Kontaktstelle der Körner, wird eine weitere Verdichtung des Gefüges erschwert. Infolge der Anwesenheit von Zugspannungen wachsen jedoch die Korngrenzen senkrecht zur Substratoberfläche langsamer als im spannungsfreien Zustand.
2. In einer weiteren These wird davon ausgegangen, dass aufgrund von Kornannäherungen senkrecht zur Substratoberfläche die entsprechenden Korngrenzen ihre Triebkraft für Materietransport verlieren (Korngrenzendiffusion). Eine fortschreitende Verdichtung erfordert einen Stofftransport von der parallelen Korngrenze zur senkrechten über lange Diffusionswege durch das Korn hindurch (Volumendiffusion), wodurch die Verdichtungsrate der Schicht erheblich reduziert wird.
3. Ein weiteres Verdichtungsmodell, welches das Kornwachstum in keramischen Schichten auf formstabilen Substraten fördert und zugleich deren Verdichtungsbestreben reduziert, basiert auf der Vorstellung, dass sich die Körner parallel zum Substrat nicht einander annähern können. Materialanlagerungen im Sinterhalsbereich infolge von Oberflächendiffusionsprozessen führen jedoch zu Kornwachstum. Die Verdichtung der Schicht erfolgt in diesem Modell lediglich über Materiediffusion entlang von Korngrenzen, welche parallel zum Substrat verlaufen.

5.4.5.3 Sinterkinetik und Verdichtungsmechanismen am Beispiel von freitragenden und substratgebundenen Y-ZrO₂-Folien

Um den Einfluss von formstabilen Substraten auf das Sinterverhalten von applizierten Schichten zu untersuchen und mit freitragenden Folien zu vergleichen, werden von den ein-

zelen Systemen isotherme Verdichtungsprofile aufgenommen, da die Schwindung der substratgebundenen Schichten für einen Standarddilatometer nicht zugänglich ist. Das Verdichtungsverhalten soll im Folgenden exemplarisch an freitragenden und substratgebundenen Y-ZrO₂-Folien auf Basis der Formulierung IZC4-1 untersucht werden.

Die isothermen Verdichtungsprofile, also die zeitabhängigen Verdichtungskurven bei vorgegebenen konstanten Temperaturen, sind in Abbildung 74 dargestellt. Hierfür wurden die entsprechenden Proben mit 1 K/min bis 600 °C aufgeheizt, 1 h gehalten und danach mit 5 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur aufgeheizt. Die Ermittlung der Porositäten von den freitragenden bzw. substratgebundenen Systemen erfolgte in Analogie zu den in Kapitel 5.4.4 bereits angewandten Messmethoden. Den Zusammenhang zwischen relativer Dichte ρ_{rel} und Porosität P gibt Gleichung 43 wieder.

$$\rho_{\text{rel}} = 1 - P \quad (\text{Gl. 43})$$

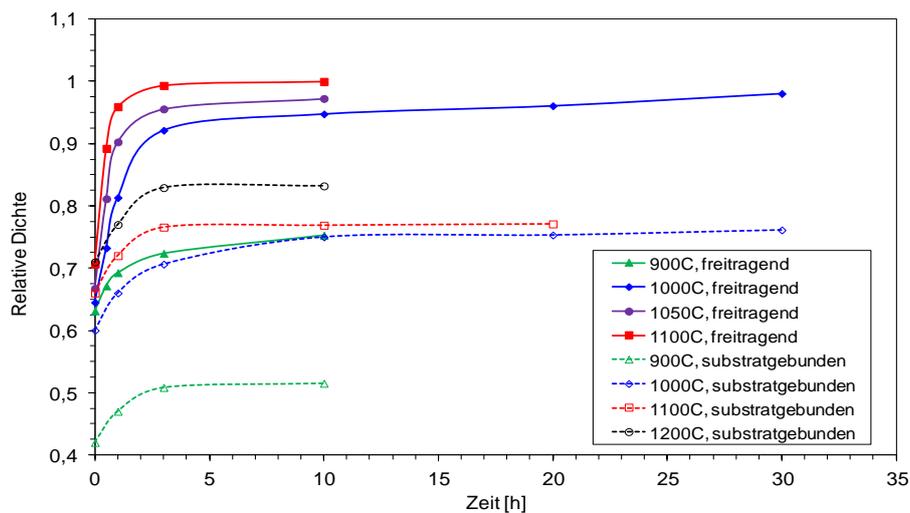


Abbildung 74: Relative Dichte von Y-ZrO₂-Schichten bzw. Folien (gemäß Rezeptur IZC4-1) bei konstanten Sinter Temperaturen in Abhängigkeit der Haltedauer (isotherme Verdichtungsprofile). Die Sinterdichten der substratgebundenen Schichten sind deutlich niedriger als die vergleichbarer freisinternder Folien.

Die relativen Dichten in Abbildung 74 verdeutlichen den Einfluss von formstabilen Substraten auf das Verdichtungsverhalten der Schichten. Demnach bewirken die Substrate eine signifikante Verringerung der Verdichtungsraten bei gestützten Systemen, im Vergleich zu freisinternden, bei gleichen Sinter Temperaturen. Bei freier Sinterung wird bei einer Temperatur von 1100 °C bereits nach 3 h eine Dichte von mehr als 99 % erreicht, wohingegen bei einer gehemmten Verdichtung, unter ansonsten gleichen Randbedingungen, die erzielbare Dichte

lediglich knapp 77 % der theoretischen Enddichte beträgt. Hier wird auch deutlich, dass sich selbst durch extrem lange Sinterzeiten von teilweise 30 h die Sinterdichten von substratgebundenen Systemen gegenüber einer dreistündigen Haltezeit bei gleicher Temperatur nicht wesentlich steigern lassen und selbst bei Temperaturen von 1200 °C sowie 10 h Haltedauer lediglich eine relative Dichte von 83 % erreicht wird.

Die Hemmung und Begrenzung der Verdichtung von Schichten auf steifen Substraten kann bei vielen polykristallinen Materialien beobachtet werden und ist in der Literatur ein häufig untersuchtes Phänomen [239]. Dieses gehemmte Verdichtungsverhalten wird vor allem mit dem Verhalten des viskosen Poisson-Verhältnisses, der Entwicklung des Sinterpotentials, den auftretenden Zugspannungen in der Schichtebene [240] und mit einem fortschreitenden anisotropen Kornwachstum sowie auch mit der Bildung einer anisotropen Porenstruktur begründet [239].

Durch eine zusätzliche Auswertung der Aktivierungsenergien sollen detailliertere Informationen über die ablaufenden Verdichtungs Vorgänge bzw. -mechanismen von freitragenden und substratgebundenen Schichten erhalten werden. Die Grundlage der Berechnung der Aktivierungsenergien liefert folgende allgemeine Gleichung für die Verdichtungsrate [209,241]:

$$\dot{\rho} = \frac{A}{d^n r} \cdot \frac{\gamma V^{2/3}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot f(\rho) \quad (\text{Gl. 44})$$

Durch Logarithmieren von Gleichung 44 ergibt sich:

$$\ln(\dot{\rho}T) = \ln\left(\frac{A}{d^n r} \gamma V^{2/3} f(\rho)\right) - \frac{Q}{RT} \quad (\text{Gl. 45})$$

Hierbei bezeichnen ρ die relative Dichte, $\dot{\rho}$ die Verdichtungsrate bzw. -geschwindigkeit, d die Korn- und r die Porengröße, V das Molvolumen, γ die Oberflächenenergie, Q die Aktivierungsenergie des vorliegenden Verdichtungsmechanismus, T die Temperatur, R die universelle Gaskonstante, A eine Konstante und $f(\rho)$ eine nur von der Dichte abhängige Funktion. Der Wert des Exponenten n hängt vom vorliegenden Verdichtungsmechanismus ab ($n = 4$ für Korngrenzendiffusion, $n = 3$ für Volumendiffusion). Aus den Steigungen der Verdichtungskurven in Abbildung 74 bei einer gegebenen relativen Dichte ergeben sich die Verdichtungsrate $\dot{\rho}$. Unter der Annahme, dass die Korngrößen in den betrachteten Dichtebereichen annähernd konstant bleiben, kann für eine gegebene Sinterdichte durch Auftragen von $\ln(\dot{\rho}T)$ gegen $1/T$ (Arrhenius-Plot) die Aktivierungsenergie Q der Verdichtung aus der Stei-

gung der sich ergebenden Geraden ermittelt werden (Gleichung 45). Die entsprechenden Arrhenius-Plots für freitragende sowie substratgebundene Y-ZrO₂-Systeme sind in Abbildung 75 dargestellt.

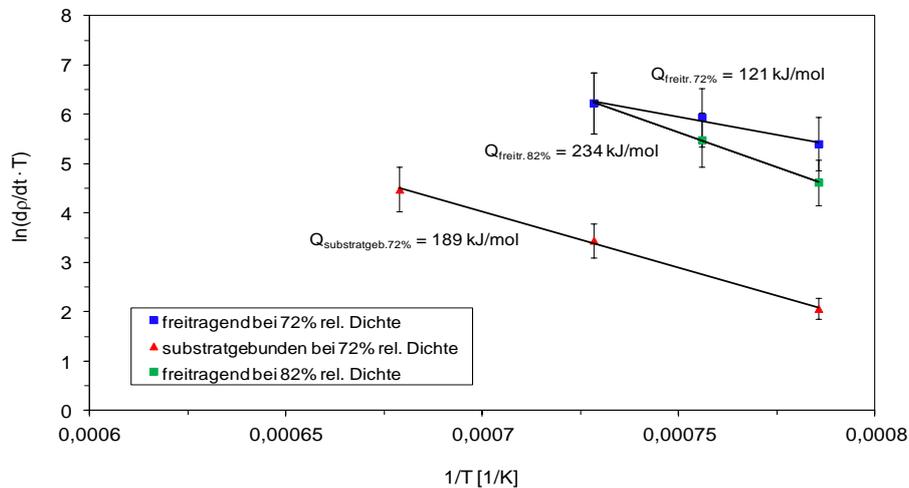


Abbildung 75: Arrhenius-Plots von $\ln(\dot{p}T)$ gegen $1/T$ für freitragende sowie gestützte Y-ZrO₂-Folien nach der Rezeptur von IZC4-1 bei rel. Dichten von 72 % und 82 %.

Auffallend ist hierbei ein Vergleich zu den in Kapitel 5.3.4 berechneten Aktivierungsenergien für freitragende Y-ZrO₂-Folien gleicher Formulierung. Dort wurde für den Dichtebereich von 68 - 75 % eine um 56 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie ermittelt. Dieser Unterschied ist einerseits auf die jeweiligen Berechnungsmodelle zurückzuführen, welche mit diversen Annahmen und Vereinfachungen verbunden sind. Andererseits basierte das in Kapitel 5.3.4 angewandte Verfahren nach Wang und Raj [210] auf nichtisothermen Verdichtungsexperimenten mit konstanter Heizrate, wohingegen dieses Experiment auf isothermen Sinterbedingungen beruht. Derartige methoden- und sinterabhängige Abweichungen in den Aktivierungsenergien sind bekannt und wurden ebenfalls bereits von Lahiri [212] und Aminzare [219] festgestellt.

Die hier anhand von isothermen Sinterbedingungen ermittelten Aktivierungsenergien liegen für freitragende Y-ZrO₂-Folien mit relativen Dichten von 72 % bzw. 82 % bei Werten von $Q_{\text{frei}} = 121 \pm 25$ kJ/mol bzw. $Q_{\text{frei}} = 234 \pm 40$ kJ/mol. Diese niedrigen Energien können, wie bereits aus früheren Kapiteln bekannt ist, keinem konventionellen diffusionsbasierten Verdichtungsmechanismus wie beispielsweise Korngrenzen- oder gar Volumendiffusion zugeordnet werden. Insbesondere deutet die extrem niedrige Aktivierungsenergie von 121 ± 25 kJ/mol, in Verbindung mit einer geringen Korngröße von ca. 10 - 15 nm, bei einer Dichte von 72 % darauf hin, dass, wie bereits in Kapitel 5.3.3 bei der Ermittlung der Aktivie-

rungsenergie (112 kJ/mol) von Pulverpresslingen aus INM-Y-ZrO₂ festgestellt worden war, die Verdichtung hauptsächlich auf einem durch Oberflächendiffusion unterstütztes Korngrenzgleiten hervorgerufenen Umordnungsprozess einzelner Körner basiert.

Mit fortschreitendem Verdichtungsgrad nimmt der Anteil von Teilchenumordnungsprozessen am Verdichtungsprozess immer weiter ab und wird durch Korngrenzdiffusion als maßgeblichen Verdichtungsmechanismus abgelöst. Dies wird durch die Zunahme der scheinbaren Aktivierungsenergie auf $Q_{\text{frei}} = 234 \pm 40$ kJ/mol bei 82 % relativer Dichte deutlich. Da die mittlere Kristallitgröße bei dieser Dichte im Bereich von lediglich 20 bis 30 nm liegt (Abbildung 67), ist von einer hohen Korngrenzen- und Tripelpunktdichte im Gefüge auszugehen. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit Werten, die von Theunissen [201] ermittelt wurden. Dort wurden für ein kommerzielles Y-ZrO₂-Pulver Aktivierungsenergien für Korngrenzdiffusion von 275 kJ/mol in einem Temperaturbereich von 900 °C bis 1050 °C und einer mittleren Korngröße von ca. 51 nm gefunden. In der Literatur finden sich weitere Angaben zu Aktivierungsenergien für Korngrenzdiffusion von 300 kJ/mol (bei 48 % - 97 % der theoretischen Dichte) bzw. 270 kJ/mol für nanoskaliges Y-ZrO₂- [202] bzw. Er-TZP-Pulver [242]. Abweichend zu den vorherigen Werten wird in einer weiteren Literaturquelle [159] die Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion bei nano-ZrO₂ mit 465 kJ/mol angegeben.

Die Aktivierungsenergie für das Sintern von substratgebundenen IZC4-1-Folien wurde anhand der hier angewandten isothermen Methode zu $Q_{\text{substratgeb.}} = 189 \pm 35$ kJ/mol bei einer relativen Dichte von 72 % berechnet. Der Betrag dieser Aktivierungsenergie liegt 56 % über der Sinteraktivierungsenergie der freitragenden Folie gleicher Dichte. Eine analoge Bestimmung der Aktivierungsenergie von substratgebundenen Schichten bei einer relativen Dichte von 82 % konnte, wie aus Abbildung 74 hervorgeht, unter den vorgegebenen isothermen Sinterbedingungen aufgrund der zu geringen Verdichtungsgrade des substratgebundenen Systems nicht durchgeführt werden.

Weiterhin zeigen die Gefügebilder von der Oberfläche substratgebundener Y-ZrO₂-Folien zweier Verdichtungsstufen bei 600 bzw. 1000 °C, wie sie in Abbildung 68 zu sehen sind, ein sehr inhomogenes Gefüge mit stark verdichteten Bereichen von 1 bis 2 µm Ausdehnung, die von Porenregionen umgeben sind. Mit zunehmendem Verdichtungsgrad steigt die durchschnittliche Porengröße von etwa 100-200 nm bei einer Sintertemperatur von 600 °C auf teilweise über 500 nm bei 1000 °C an.

Die Verdichtung von substratgebundenen Y-ZrO₂-Schichten basiert demnach auf zwei voneinander unabhängigen Mechanismen, einem Umordnungsprozess von Teilchen aus Bereichen niedriger zu Bereichen höherer Dichte und einer in den dichteren Inselbereichen vorherrschenden Korngrenzdiffusion. Der Umordnungsprozess sowie die Ausbildung der In-

seln beginnen bereits in einem sehr frühen Sinterstadium vermutlich bei einer Temperatur von deutlich unter 600 °C, wie aus Abbildung 68 hervorgeht.

In den substratgebundenen Y-ZrO₂-Schichten weisen die mittleren Korngrößen bei einer relativen Dichte von 72 % bereits Werte zwischen 60 und 70 nm auf (Abbildung 67). Damit sind die Körner vier bis fünf Mal größer als in freisinternden Schichten gleicher Dichte. Aufgrund dieser Kornvergrößerung dürfte der Anteil von Teilchenumordnungsprozessen am Verdichtungsprozess zurückgegangen sein und gleichzeitig sich der Beitrag von Korngrenzendiffusion erhöht haben. Die Erhöhung der Sinteraktivierungsenergie bei 72 % der theoretischen Dichte von 121 kJ/mol für freisinternde Folien auf 189 kJ/mol für substratgebundene wird demnach auf einen höheren Anteil von Korngrenzendiffusion am Verdichtungsprozess, infolge der durch das starre Substrat hervorgerufenen größeren mittleren Korngröße sowie des inhomogenen, inselartigen Schichtgefüges, zurückgeführt. In Arbeiten von Choe [241] und Lin [243] wird ein Wechsel des dominanten Verdichtungsmechanismus von Korngrenzen- zu Volumendiffusion ebenfalls für eine höhere Sinteraktivierungsenergie in substratgebundenen Gold- bzw. Silberfilmen verantwortlich gemacht.

Kim [244] und Wang [245] berichten bei siebgedruckten, substratgebundenen Schichten auf Basis von submikroskaligem Y-ZrO₂ auch von niedrigen Sinteraktivierungsenergien von 135 kJ/mol bei relativen Dichten von 80 %. Diese, im Vergleich zu ermittelten 660 kJ/mol für freitragende Schichten, sehr niedrige Sinteraktivierungsenergien wurden jedoch als Folge unterschiedlicher Gefügeentwicklung in freisinternden und substratgebundenen Schichten aufgrund einer Reduzierung der Verdichtungsrate interpretiert. In beiden Fällen wurde Korngrenzendiffusion als Verdichtungsmechanismus angenommen.

Bei der Sinterung der hier nicht untersuchten, substratgebundenen Schichten auf Basis des INM-ZrO₂-Pulvers treten, aufgrund der vergleichbaren Ausgangskorngröße sowie der starken Ähnlichkeit beider Gefüge (Abbildung 71), höchstwahrscheinlich die gleichen Verdichtungsmechanismen wie bei der Y-ZrO₂-Schicht auf. Genauso weist das Gefüge des gröberen Degussa-ZrO₂-Systems (Abbildung 72) eine vergleichbare Struktur mit verdichteten Inseln und Porenbereichen auf. Dies lässt ebenfalls einen kombinierten Verdichtungsmechanismus aus Teilchenumordnung und Korngrenzendiffusion für dieses, hier nicht charakterisierte, Schichtsystem vermuten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorliegenden, mit Hilfe von isothermen Verdichtungsexperimenten gewonnenen Sinteraktivierungsenergien sich in den meisten Fällen nicht eindeutig einem bestimmten Verdichtungsmechanismus zuordnen lassen. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass sich in den untersuchten Dichtebereichen Teilchenumordnungs- und Korngrenzendiffusionsprozesse überlagern und je nach Verdichtungsgrad einer der beiden Mechanismen in den Vordergrund tritt. Mit zunehmender Dichte steigt der

Anteil der Korngrenzendiffusion am Verdichtungsprozess an. Bei relativen Dichten von mehr als 90 % sollten nach Mazaheri [200] keine partikulären Umordnungsprozesse mehr stattfinden, sondern lediglich noch Diffusionsprozesse zur weiteren Verdichtung beitragen.

5.5 Entwicklung von keramischen Bi- und Multilayer-Strukturen

Das letzte Kapitel des Ergebnisteils befasst sich mit dem Nachweis der Machbarkeit von ausgewählten Mehrschichtsystemen, an denen exemplarisch der Aufbau von Multilayer-Strukturen gezeigt werden soll. Die Mehrlagensysteme werden dabei sowohl auf dimensionsstabilen keramischen Substraten über Step-by-step-Sinterung als auch als freisinternde Folienpakete über Co-firing-Technik hergestellt.

5.5.1 Keramische Bi- und Multilayer auf steifen Korundsubstraten

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Ergebnisse bzgl. der Eigenschaften von keramischen Monolayern auf Korundplättchen (Rubalit[®] 710) der Abmessung 50,8 x 50,8 x 0,63 mm³ stellen die Ausgangsbasis für die Herstellung Mehrlagenstrukturen auf steifen Substraten dar.

Über das Step-by-step-Sinterverfahren wurden exemplarisch zwei ausgewählte Mehrlagensysteme auf Basis von Degussa-ZrO₂, INM-ZrO₂ bzw. INM-Y-ZrO₂ auf formstabilen Al₂O₃-Substraten (Rubalit[®] 710) hergestellt (Tabelle 14) sowie deren Schichtaufbau und Gefüge anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (Abbildung 76 bis Abbildung 78) analysiert.

Tabelle 14: Aufbau und Zusammensetzung (gemäß Tabelle 4) ausgewählter substratgebundener Mehrlagensysteme mit Step-by-step-Sintertechnologie.

Aufbau der Mehrschichtsysteme	Zusammensetzung	Nassschichtdicken [μm]	Sinterbedingungen
Y-ZrO ₂ (INM) + ZrO ₂ (kom.) auf Al ₂ O ₃ -Substrat	IZC4-3 DZ-1	10 30	1050 °C, 3 h, 1200 °C, 3 h
ZrO ₂ (INM) + Y-ZrO ₂ (INM) + ZrO ₂ (kom.) auf Al ₂ O ₃ -Substrat	IZC0-2 IZC4-3 DZ-1	10 10 30	1050 °C, 3 h, 1050 °C, 3 h, 1200 °C, 3 h

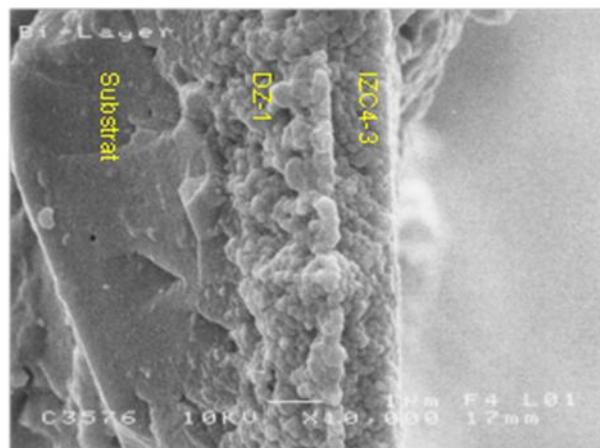


Abbildung 76: HREM-Aufnahme (Vergrößerung: 10.000) der Bruchfläche einer nanoskaligen Y-ZrO₂ / kom. ZrO₂-Bilayer-Struktur auf einem Korundsubstrat. Weitere Daten hierzu finden sich in Tabelle 14. Die Sintertemperaturen für die Y-ZrO₂-Schicht (Dicke nach Sinterung ca. 1 μm) betragen 1050 °C und für die Schicht aus kommerziellem Pulver 1200 °C (Dicke nach Sinterung ca. 2 μm). Die Gefüge der beiden Schichten lassen eine ausgeprägte offene Porosität erkennen.

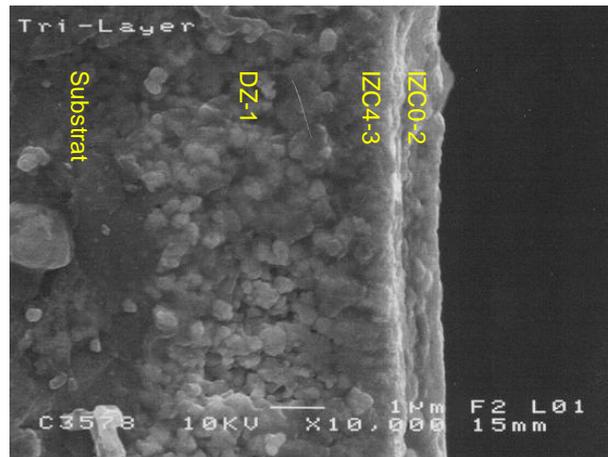


Abbildung 77: HREM-Aufnahme (Vergrößerung: 10.000) der Bruchfläche einer nanoskaligen INM-ZrO₂ / INM-Y-ZrO₂ / kom. ZrO₂-Trilayer-Struktur auf einem formstabilen Al₂O₃-Substrat. Weitere Daten hierzu sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Sinter Temperatur für die Degussa-ZrO₂-Schicht (Dicke nach Sinterung ca. 3 µm) betrug 1200 °C, für die Y-ZrO₂- sowie für die INM-ZrO₂-Schicht 1050 °C (Dicke nach Sinterung jeweils ca. 0,8 µm).

Auf Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die einzelnen Schichten der Bi- bzw. Trilayer-Strukturen deutlich zu erkennen. Es gibt keine Delaminationserscheinungen zwischen den einzelnen Schichten. Querschnittsgefüge und Dicke der Schicht aus kommerziellem ZrO₂ (DZ-1) sind identisch mit der einer entsprechenden Monolage auf einem Substrat (Abbildung 73b). Die INM-Y-ZrO₂-Schicht im Bilayer-Verbund zeigt eine poröse Struktur des Querschnitts (Abbildung 76). Über die Gefüge der Schichtsysteme aus INM-Y-ZrO₂ und INM-ZrO₂ im Trilayer-Verbund können anhand der Querschnittsaufnahmen aus Gründen der Probenpräparation (Sputterschicht auf den feinen Strukturen) keine Aussagen getroffen werden (Abbildung 77).

Aufgrund der extrem hohen Formstabilität sowie der im Vergleich zu den Schichten um mehr als 200 Mal höheren Dicke der Korundplättchen (vgl. Kapitel 5.4.1) konnten nach den einzelnen Sinterprozessen keine Verformungen oder Wölbungen von Substrat und Schichten festgestellt werden.

Informationen zur Beschaffenheit der Oberflächenschicht des Trilayers liefert Abbildung 78.

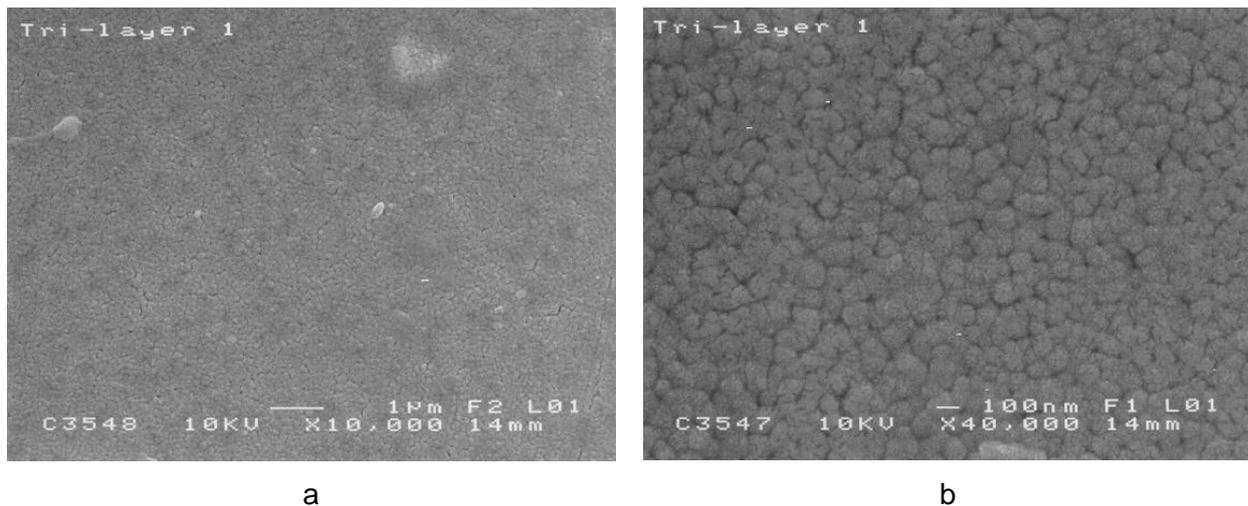


Abbildung 78: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: a) 10.000 und b) 40.000) der Schichtoberfläche der Trilayer-Struktur aus Abbildung 77 (Substrat/ Degussa-ZrO₂/ INM-Y-ZrO₂/ INM-ZrO₂). Die hier abgebildete nanoskalige INM-ZrO₂-Schicht (IZC0-2) hat nach 1050 °C eine Dichte von ca. 85 % erreicht (rechnerisch über E-Modul ermittelt (vgl. Kapitel 5.4.4)).

Im Gegensatz zu substratgebundenen Monolayern zeigt die oberste Schicht aus INM-ZrO₂ im Trilayer-Verbund aus INM-ZrO₂ / INM-Y-ZrO₂ / kom. ZrO₂ sowohl im Übersichtsbild als auch in der Detailaufnahme eine, im Vergleich zu substratgebundenen Monolayern, deutlich homogenere Beschaffenheit mit kaum vorhandener Inselstruktur. Eine mögliche Ursache könnte im Schichtaufbau begründet sein. Infolge der Verdichtung der INM-ZrO₂-Schicht werden Spannungen in der darunterliegenden INM-Y-ZrO₂-Zwischenschicht induziert. Diese Spannungen könnten bei der gegebenen Temperatur von 1050 °C möglicherweise zu einer plastischen Verformung der Zwischenschicht führen. Die Verformung könnte durch Korngrenzenkriechen bzw. -gleiten, hervorgerufen durch spannungsinduzierte Diffusionsprozesse im Bereich der Korngrenzen, verursacht werden [246]. Derartige, auf Korngrenzen angewiesene Kriechprozesse laufen bevorzugt in feinkörnigen und damit insbesondere in nanoskaligen Gefügen ab, was somit vor allem für die INM-Y-ZrO₂-Zwischenschicht von Bedeutung ist. Darüber hinaus werden in der Literatur superplastische Eigenschaften von nanoskaligen Strukturen aus tetragonal stabilisiertem Y-ZrO₂ beschrieben [234]. Die nanoskalige INM-Y-ZrO₂-Zwischenschicht könnte somit als eine Art Entkopplungsschicht zum nichtschwindenden Untergrund fungieren. Durch eine mögliche plastische Verformung der INM-Y-ZrO₂-Schicht kann sich die darauf befindliche INM-ZrO₂-Schicht stärker und homogener, d.h. ohne Inselbildung, verdichten, als dies bei direktem Kontakt zu einer formstabilen Schicht möglich ist. Weiterführende Untersuchungen zu dieser interessanten Beobachtung konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Bi- oder Multilayer-Strukturen auf Basis der hier aufgeführten Nanoschichten konnten lediglich über ein Step-by-Step-Sinterverfahren realisiert werden. Eine gemeinsame Verdichtung grüner Schichtverbunde auf formstabilen Substraten führte zu Rissbildung bzw. zur vollständigen Delamination und Zerstörung des Schichtverbundes. Als Ursache hierfür dient möglicherweise die Erklärung, dass sich die verschiedenen Grünschichten als gemeinsame Einheit so verhalten, als wäre es eine einzige Schicht mit entsprechender Dicke. Überschreitet dabei die Gesamtdicke aller Grünschichten die kritische Schichtdicke einer analogen Monoschicht, dann übersteigen die bereits beim Ausheizen der Organik auftretenden Schwindungsspannungen die Festigkeitswerte des Schichtverbundes, was zu den zuvor genannten Schichtdefekten führt.

5.5.2 Freisinternde keramische Mehrschichtsysteme

Die Herstellung von freisinternden Mehrlagensystemen wird wie bereits bei den substratgebundenen Systemen exemplarisch an zwei verschiedenen Schichtkombinationen, deren Aufbau und Zusammensetzung in Tabelle 15 angegeben sind, gezeigt. Die Flächenabmessungen der Grünfolienpakete betragen maximal 30 x 30 mm².

Mit dem Übergießverfahren (vgl. Kapitel 4.1.7) können Schichtpakete, basierend auf nanoskaligen Folien mit Dicken von zum Teil nur einigen Mikrometern, sehr komfortabel und effizient hergestellt werden.

Bei freitragenden keramischen Multilayer-Strukturen entfällt der verdichtungshemmende Einfluss des dimensionsstabilen Substrats. Auf die Gefügeausbildung in den einzelnen Schichten wirken sich hierbei neben den Packungsdichten lediglich die gegenseitige Beeinflussung durch das Sinter- bzw. Schwindungsverhalten sowie die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus. Die ausgewählten nanoskaligen Schichtsysteme zeigen aufgrund der gewählten Versatzzusammensetzungen mit nahezu identischen Feststoffgehalten unter den verwendeten Sinterbedingungen ein ähnliches Schwindungs- und Verdichtungsverhalten, so dass daraus resultierende Verbundspannungen während des Sinterprozesses auf ein Minimum reduziert werden sollten.

Tabelle 15: Aufbau und Zusammensetzung (gemäß Tabelle 4) ausgewählter freisinternder Mehrlagensysteme mit Co-firing-Technologie.

Aufbau der Mehrschichtsysteme	Zusammensetzung	Nassschichtdicken [μm]	Sinterbedingungen
Y-ZrO ₂ (INM) + ZrO ₂ (INM)	IZC4-3 IZC0-6	30 30	1050 °C, 3 h
ZrO ₂ (INM) + Y-ZrO ₂ (INM) + ZrO ₂ (INM)	IZC0-6 IZC4-3 IZC0-6	20 20 20	1000 °C bzw. 1100 °C 3 h

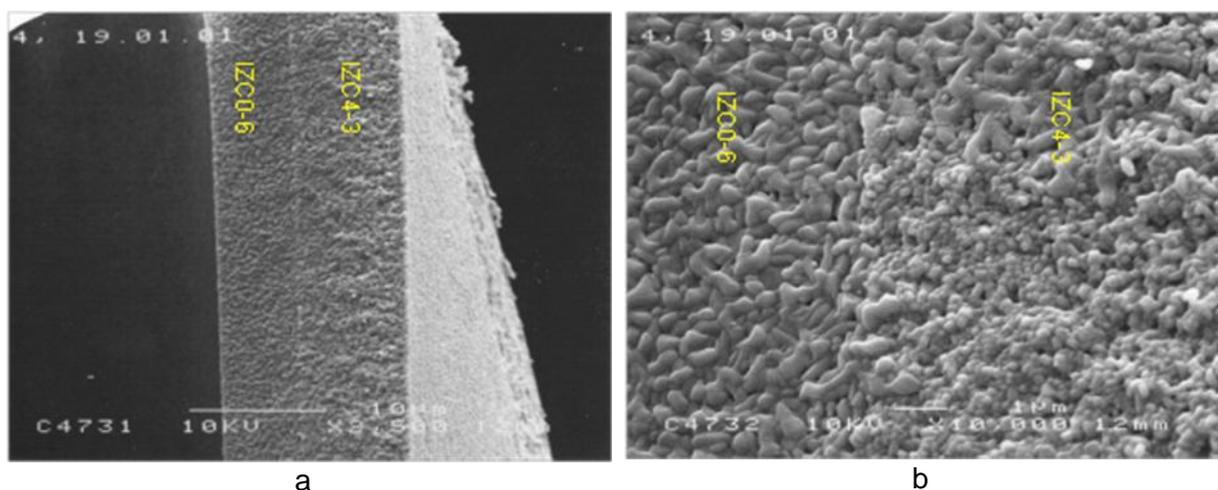


Abbildung 79: HREM Aufnahmen mit a) 2.500-facher Vergrößerung und b) 10.000-facher Vergrößerung der Bruchflächen einer ZrO₂ / Y-ZrO₂-Bilayer-Struktur der Formulierung IZC0-6 und IZC4-3 mit 75 bzw. 76 Gew.-% Feststoffanteil im Grünzustand. Auf der linken Seite ist der ZrO₂ und auf der rechten der Y-ZrO₂-Film zu erkennen. Das INM-ZrO₂ zeigt dabei ein deutlich stärkeres Kornwachstum als das INM-Y-ZrO₂. Sinterparameter: 1050 °C, 3 h Haltezeit.

Die Schichtdicke der Bilayer-Struktur aus Abbildung 79 beträgt ca. 7 μm für die ZrO₂ und ca. 8 μm für die Y-ZrO₂-Schicht. Die Gefüge zeigen im Gegensatz zu substratgebundenen Schichten eine homogene, gleichmäßige Struktur. Trotz der kleineren Ausgangsteilchengröße des Y-ZrO₂ sowie seines deutlich höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses im Vergleich zum ZrO₂ tendiert das nichtdotierte Pulver aufgrund des fehlenden Kornwachstumsinhibitors zu stärkerem temperaturbedingtem Kornwachstum als das Y-ZrO₂-System, woraus ein gröberes Sintergefüge resultiert.

Die Riss- bzw. Schollenbildung, die beim Sinterprozess der freitragenden Y-ZrO₂ / ZrO₂-Bilayer-Struktur jedoch entstanden ist, ist vermutlich auf Spannungen infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungen der beiden eingesetzten keramischen Werkstoffe zurückzuführen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt beim ZrO₂ etwa $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und beim Y-ZrO₂ liegt dieser bei ca. $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, was einer Differenz von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entspricht.

Der Zerstörung der Bilayer-Struktur aufgrund von thermischen Misfit-Spannungen konnte durch die Realisierung eines Trilayer-Verbundes (ZrO₂ / Y-ZrO₂ / ZrO₂) verhindert werden. Diese Sandwich-Struktur wurde so gewählt, dass in den beiden äußeren ZrO₂-Schichten Druckspannungen und in der mittleren Y-ZrO₂-Schicht Zugspannungen auftreten [247,248].

Die Bruchflächen des defektfrei gesinterten Trilayer-Systems, bestehend aus einem ZrO₂ / Y-ZrO₂ / ZrO₂-Foliensystem, sind in Abbildung 80 und in Abbildung 81 zu sehen.

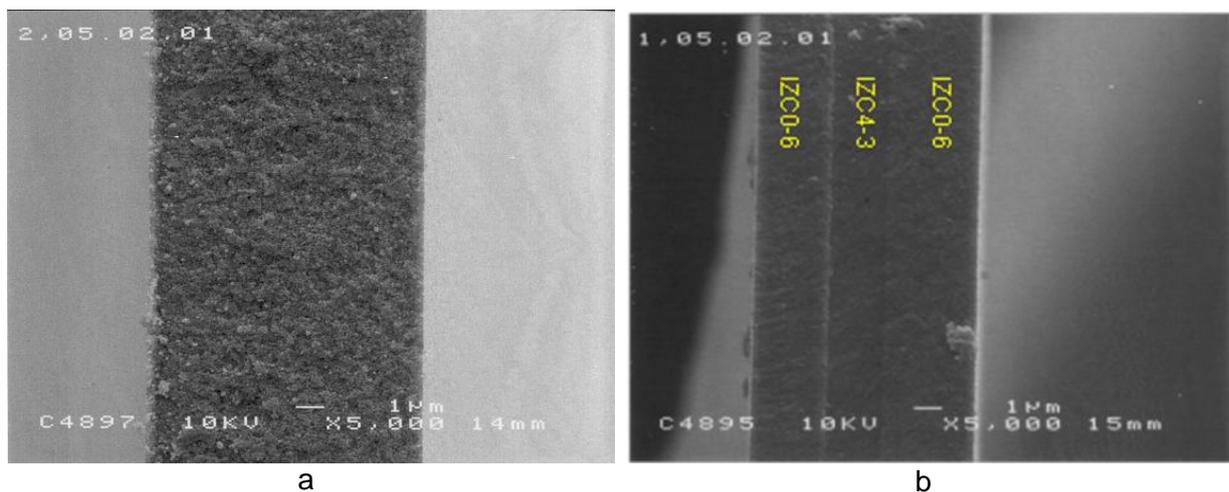


Abbildung 80: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: 5.000 fach) der Bruchflächen von ZrO₂ / Y-ZrO₂ / ZrO₂-Trilayer-Struktur auf Basis der Rezepturen IZC0-6 / IZC4-3 / IZC0-6 mit jeweils 75, 76 bzw. 75 Gew.-% Feststoffanteil im Grünzustand. In Abbildung a (1000 °C, 3 h) sind im Gegensatz zu Bild b (1100 °C, 3 h) noch keine Gefügeunterschiede und Grenzflächen zu erkennen.

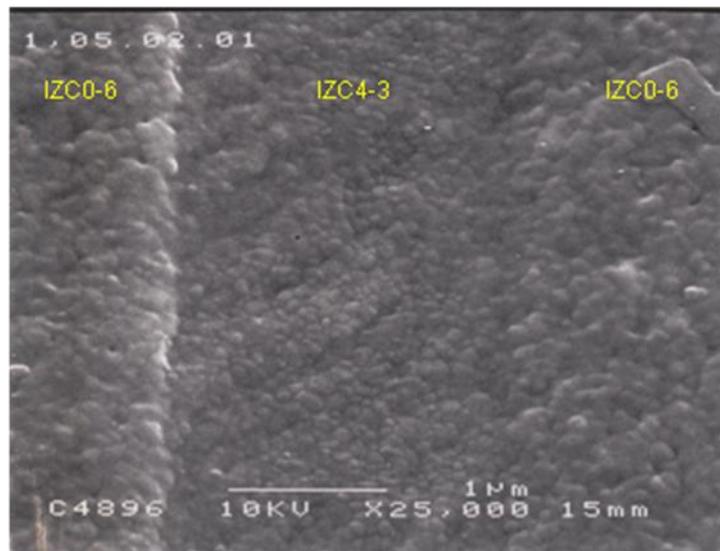


Abbildung 81: HREM-Aufnahmen (Vergrößerung: 25.000 fach) der Bruchflächen des Trilayer-Verbundes aus Abbildung 80b nach einer Sintertemperatur von 1100 °C und 3 h Haltezeit.

Die auf der Grundlage der HREM-Aufnahmen (Abbildung 80) bestimmte Gesamtdicke des Schichtverbundes beträgt ca. 8 µm, wobei die Erstreckung der beiden ZrO₂-Schichten jeweils ca. 3 µm und die der Y-ZrO₂-Schicht ca. 2 µm beträgt. Erst nach Sintertemperaturen von 1100 °C kristallisieren sich die unterschiedlichen Gefüge der einzelnen Schichten heraus. Bei 1000 °C sind die Gefüge der Y-ZrO₂- und ZrO₂-Schichten noch mit einer hohen Porosität behaftet, so dass sie sich in ihrem Sintergefüge kaum voneinander unterscheiden und hier keine Schichtstrukturen erkennbar sind. Wie aus einer Abschätzung der Dichte des freisinternden Trilayer-Verbundes in Abbildung 81 hervorgeht, reichen Sintertemperaturen von 1100 °C aus, um ein Gefüge mit mehr als 97 % der theoretischen Dichte zu erhalten. Die mittleren Korngrößen der Y-ZrO₂- sowie der ZrO₂-Schichten liegen bei etwa 50 nm bzw. 60 nm. Des Weiteren sind in allen Abbildungen keine Delaminationserscheinungen oder Anhäufungen von Poren an den Grenzflächen zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Schichten auf Basis von ZrO₂ und Y-ZrO₂ defektfrei miteinander versintert sind. Aufgrund der sehr ähnlichen Sinterschwindungen der beteiligten Schichtsysteme konnten nach dem Sinterprozess planare und defektfreie Trilayer-Verbundstrukturen mit einer Abmessung von maximal 30 x 30 mm² realisiert werden.

Bei wachsenden Unterschieden im Verdichtungsverhalten (Sinteraktivität, Packungsdichte) der einzelnen Schichten nimmt die gegenseitige Beeinflussung der Gefügeentwicklung aufgrund zunehmender Verbundspannungen im System zu. Ein Extremfall eines unterschiedlichen Verdichtungsverhaltens zweier miteinander verbundener Schichten stellt demnach die

zuvor beschriebene Verdichtung von sinteraktiven Schichten auf formstabilen, starren Substraten dar.

6 Zusammenfassung

Zirkondioxid-Schichtsysteme mit nanoskaligen Gefügen zeigen, wie aus der Literatur hervorgeht, im Vergleich zu entsprechenden mikroskaligen bzw. submikroskaligen Strukturen deutlich verbesserte funktionelle und konstruktive Eigenschaften. Dies macht sie vor allem für technische Anwendungen wie Sauerstoffsensoren, Feststoffionenleiter sowie Membrantrennschichten, interessant. Viele dieser Anwendungen basieren auf planaren Strukturen. Zur Herstellung planarer Schichtsysteme auf Basis von mikro- und submikrokristallinen Pulvern wird häufig auf einen Foliengießprozess zurückgegriffen.

Gegenwärtig sind jedoch keine Arbeiten bekannt, die einen wasserbasierten Foliengießprozess mit ultrafeinen ZrO_2 -Pulvern und einer mittleren Primärpartikelgröße von kleiner 10 nm beschreiben. Darüber hinaus gibt es auch keine systematischen Untersuchungen über material- und größenspezifische Einflüsse, Substrateinflüsse sowie über prozessrelevante Parameter auf die Folien- bzw. Schichtherstellung und deren Eigenschaften auf Basis derartiger ultrafeiner ZrO_2 - und Y- ZrO_2 -Pulver.

Die vorliegende Arbeit hatte daher das Ziel, diese grundlegenden Fragestellungen zur Entwicklung und Realisierung von planaren keramischen Folien- und Schichtsystemen auf Basis nanokristalliner ZrO_2 -Pulver und Yttrium-dotierter ZrO_2 -Pulver mit einer mittleren Primärpartikelgröße kleiner 10 nm zu beantworten. Die Herstellung der Folien- und Schichtsysteme erfolgte über einen wässrigen Foliengießprozess.

Bei den in der Arbeit verwendeten keramischen Rohstoffen handelte es sich um zwei nanokristalline, am INM in Saarbrücken synthetisierte ZrO_2 (INM- ZrO_2 , spez. Oberfläche 132 m^2/g) und Y- ZrO_2 (INM-Y- ZrO_2 , spez. Oberfläche 196 m^2/g) Pulversysteme, sowie als Vergleich, um ein gröberes nanokristallines ZrO_2 -Pulver des Herstellers Degussa (kom. ZrO_2 , spez. Oberfläche 40 m^2/g). Die mittleren, mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten, Primärkristallitgrößen der beiden INM-Pulver lagen bei 8 nm bzw. 7 nm, die des kommerziellen ZrO_2 -Pulvers bei 25 nm.

Aufbauend auf der Pulvercharakterisierung wurden die nanoskaligen Keramikpulver unter Verwendung einer Oxacarbonsäure oberflächenmodifiziert und mit Hilfe eines am INM entwickelten mechanischen Verfahrens auf nahezu Primärpartikelgröße dispergiert. Die jeweils benötigte Oberflächenmodifikatormenge stieg mit der Feinheit der Pulver an. Auf dieser Grundlage konnten hochgefüllte wässrige Suspensionen hergestellt werden, deren Viskosität sich umgekehrt proportional zur eingesetzten Partikelgröße verhielt. Durch die Einarbeitung von PVAL-Polymeren in die Dispersionen gelang es, homogene, foliengießtaugliche Veratzsysteme mit Newtonschem bzw. leicht strukturviskosem Fließverhalten zu entwickeln.

Auf Basis dieser Formulierungen ließen sich foliengegossene Schichten mit Nassschichtdicken im Bereich von 1 μm bis 120 μm herstellen.

Freisinternde keramische Folien

Der Partikelgrößeneinfluss auf die herstellbaren maximalen Schichtdicken und die Lage der Teilchenperkolationschwellen wurde an freisinternden Monolayern in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass mit abnehmender Teilchengröße der Feststoffgehalt des Systems bei der Perkolationsgrenze sich verringert und größere PVAL-Mengen zur Herstellung bestimmter Schichtdicken erforderlich sind. Damit wurde eine Basis für weitere Untersuchungen an foliengegossenen Schichtsystemen mit möglichst hohen Feststoffgehalten geschaffen.

Die grundlegenden Untersuchungen zum Sinterverhalten wurden zunächst an Pulverpresslingen aus unbehandelten, nicht oberflächenmodifizierten Rohpulvern durchgeführt. Eine beginnende Verdichtung konnte bei den beiden INM-Pulvern ab einer Temperatur von ca. 200 °C beobachtet werden. Die Aktivierungsenergien für die anfänglichen Sinterstadien lagen bei $112 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ (Y-ZrO₂) bzw. $113 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ (ZrO₂), was auf einen durch Korngrenzgleiten hervorgerufenen Umordnungsprozess schließen lässt. Die Verdichtung des größeren Degussa-ZrO₂-Pulvers in den anfänglichen Sinterstadien erfolgte hingegen größtenteils über Korngrendiffusion, worauf eine entsprechende Aktivierungsenergie von $455 \pm 40 \text{ kJ/mol}$ schließen ließ.

Darüber hinaus war es gelungen, abweichend von den meisten Veröffentlichungen, die sich lediglich mit Untersuchungen von kompakt gepressten Körpern aus nanoskaligen Pulvern befassten, auch das Sinterverhalten der foliengegossenen Systeme anhand von konventionellen dilatometrischen Messungen zu studieren.

Hierbei wurde festgestellt, dass, im Vergleich zu den gepressten Rohpulvern, die Sinterstadien der foliengegossenen Systeme, trotz ihrer homogeneren Gefüge, aufgrund der hohen Organikanteile und der damit verbundenen niedrigeren Packungsdichten, zu höheren Temperaturen sowie Schwindungen verschoben waren. Dies traf insbesondere auf Folien der beiden INM-Systeme zu. Für die INM-Foliensysteme wurden Sinteraktivierungsenergien von $177 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ (Y-ZrO₂), $198 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ (ZrO₂) und $168 \pm 17 \text{ kJ/mol}$ für das Degussa-System ermittelt. Die ebenfalls ermittelten Sinterkoeffizienten n mit Werten nahe bei null suggerierten dabei Verdichtungs Vorgänge, welche die Charakteristik von viskosen bzw. plastischen Fließvorgängen haben. Zu dieser Charakteristik passen in nanoskaligen Gefügen durch Korngrenzgleiten hervorgerufene Teilchenumordnungsprozesse.

Auf der Basis von Schlickerrezepturen mit Feststoffgehalten nahe der Perkolationschwelle war es möglich, entsprechende freitragende Folien bereits bei Sintertemperaturen von

1050 °C (INM-ZrO₂), 1100 °C (INM-Y-ZrO₂) sowie 1200 °C (Degussa-ZrO₂) und Haltezeiten von je 3 h auf mindestens 98 % der theoretischen Dichte zu verdichten. Die mittlere Korngröße der INM-ZrO₂-Schicht lag nach der Sinterung unter 100 nm, die der INM-Y-ZrO₂-Schicht gar unter 60 nm. Auf diese Weise konnte das Potential von foliengegossenen Schichten aus nanoskaligen ZrO₂- und Y-ZrO₂-Pulvern für Anwendungen aufgezeigt werden, wo der Einsatz von dichten, nanoskaligen Gefügen vorteilhaft ist.

Für Keramikfolien auf Basis von INM-Y-ZrO₂ wurden darüber hinaus der Einfluss von Feststoff- bzw. Organikgehalt auf die Porosität und die mittlere Porengröße bei konstanter Sinter-temperatur von 900 °C herausgearbeitet. Es konnte gezeigt werden, dass nach der Wärmebehandlung alleine durch Variation der Organikmenge ein mittlerer Porendurchmesser zwischen 8,7 nm und 14,4 nm bzw. eine Porosität zwischen 24 % bis 31 % eingestellt werden kann. Derartiges gezieltes Steuern der Gefügeeigenschaften ist vor allem für die Herstellung von Membranen von Interesse.

Substratgebundene keramische Folien

Zu den Zielen dieser Arbeit gehörte, neben freitragenden nanokeramischen Folien, auch die Entwicklung und Charakterisierung vergleichbarer Schichten auf dimensionsstabilen Substraten. Hierzu wurde der Substrateinfluss auf das Sinterverhalten und die Gefügeentwicklung dieser Schichten herausgearbeitet und diskutiert. Derartige Untersuchungen bilden die Grundlagen für die Entwicklung von Membrantrennschichten oder Wärmedämmschichten sowie Elektrolyt- und Sensorschichten auf formstabilen Substraten und sind daher von großem und grundlegendem Interesse. Dennoch konnten zu diesem Thema, speziell für gegossene nanoskalige ZrO₂- und Y-ZrO₂-Schichten, bisher keine Publikationen gefunden werden.

Zuerst wurden, in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt, die maximalen, rissfreien Schichtdicken für die drei nanokristallinen Pulversysteme nach dem Organikausbrand bei 550 °C ermittelt. Mit zunehmendem Feststoffgehalt bzw. abnehmendem Bindemittelgehalt sowie mit zunehmender Pulverfeinheit zeigte sich eine Verringerung der rissfrei herstellbaren Schichtdicken.

Die für zahlreiche Anwendungen wichtigen mechanischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme wie reduzierter Elastizitätsmodul und Härte wurden über eine kontinuierliche Eindringtieftiefenmessung ermittelt. Dabei konnte neben einer sintertemperaturabhängigen Zunahme von Härte und Elastizitätsmoduli auch gezeigt werden, dass die Schichtsysteme, deren Feststoffgehalte sich im Bereich der Perkolationswellen befanden, die höchsten mechanischen Kennwerte aufwiesen.

Ein analytischer Zusammenhang zwischen den gemessenen Elastizitätsmoduli und der Porosität der substratgebundenen keramischen Schichten konnte mit Hilfe der Gleichung von Boccaccini hergestellt werden. Diese lagen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen

der röntgenreflektometrischen Porositätsbestimmung. Somit konnten die Porositäten der freisinternden Folien mit denen der substratgebundenen Systeme in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur direkt verglichen werden. Im Beisein dimensionsstabiler Substrate ergab sich bei allen Schichtsystemen eine erhebliche Verringerung der Verdichtungsrate gegenüber den jeweiligen freisinternden Systemen. Dies hatte zur Folge, dass die substratgebundenen Schichten nicht vollständig verdichtet werden konnten und Restporositäten zwischen 15 % und 24 % aufwiesen. Das formstabile Substrat behinderte die freie Sinterschwindung der Schichten in lateraler Richtung, wodurch die Verdichtungsrate reduziert und der Abbau der Porosität verlangsamt wurde. Bei allen Systemen stellte sich ein inhomogenes Inselgefüge mit verdichteten Bereichen und umgebenden Porenbereichen ein.

Die temperaturabhängige Entwicklung des Gefüges sowie des Kornwachstums in den Schichten mit und ohne Substrateinfluss wurde mittels HREM-Untersuchungen und röntgen-diffraktometrischer Kristallitgrößenbestimmung studiert. Bei allen untersuchten Schichtsystemen zeigte sich ein temperaturbedingtes Kornwachstum, welches durch die Anwesenheit eines formstabilen Substrates zusätzlich noch beschleunigt wurde. Die mittlere Kristallitgröße von substratgebundenen INM-Y-ZrO₂- und INM-ZrO₂-Filmen lag bei 1000 °C im Bereich von 100 nm, wohingegen die mittlere Kristallitgröße der freisinternden Systeme bei dieser Temperatur weniger als 50 nm betrug. Die Aktivierungsenergien für Kornwachstum betrugen für freitragende sowie substratgebundene INM-Y-ZrO₂-Schichten 103 ± 18 bzw. 95 ± 16 kJ/mol. Für freisinternde bzw. substratgebundene INM-ZrO₂-Systeme wurden hingegen Aktivierungsenergien von lediglich 69 ± 11 sowie 55 ± 10 kJ/mol festgestellt. Diese lagen damit deutlich unterhalb der aus der Literatur bekannten Werte für Kornwachstumsaktivierungsenergien von 200 - 600 kJ/mol für Systeme aus submikroskaligen bzw. mikroskaligen ZrO₂-Pulvern. Die hier ermittelten niedrigen Aktivierungsenergien korrelierten jedoch gut mit Literaturdaten von nanoskaligen Y-ZrO₂ und ZrO₂ Pulvern. Als wahrscheinliche, dominierende Mechanismen für Kornwachstum konnten Oberflächendiffusion sowie insbesondere bei den nichtdotierten INM- und Degussa-ZrO₂-Systemen ein Kornkoaleszenz-Mechanismus identifiziert werden. Die geringen Unterschiede in den Aktivierungsenergien der jeweiligen freitragenden und substratgebundenen Systeme deuteten auf die gleichen Kornwachstumsmechanismen in beiden Systemen hin.

Eine weitere Analyse zum Einfluss formstabiler Substrate auf das Sinterverhalten der darauf applizierten Schichten im Vergleich zu freisinternden Folien wurde exemplarisch für das INM-Y-ZrO₂-System durchgeführt. Aus den Steigungen der Arrhenius-Plots wurden die Sinteraktivierungsenergien auf Basis isothermer Verdichtungsprofile berechnet. Die so ermittelten Aktivierungsenergien lagen für freitragende Y-ZrO₂-Folien mit relativen Dichten von 72 % bzw. 82 % bei Werten von 121 ± 25 kJ/mol bzw. 234 ± 40 kJ/mol. Diese Werte deuten auf Teilchenumordnungsprozesse bzw. auf Korngrenzendiffusion als maßgebenden Verdichtungs-

prozess in den hier betrachteten Dichtebereichen hin. Für die substratgebundene Y-ZrO₂-Schicht mit einer relativen Dichte von 72 % betrug die Sinteraktivierungsenergie 189 ± 35 kJ/mol. Dieser Anstieg wurde vor allem auf einen höheren Anteil von Korngrenzen-diffusion am Verdichtungsprozess, infolge einer größeren mittleren Korngröße sowie des inhomogenen, inselartigen Schichtgefüges, zurückgeführt. Ein verstärktes Kornwachstum in substratgebundenen Schichten wurde, wie von Bordia und Scherer in früheren Veröffentlichungen bereits vorgeschlagen, auf induzierte Zugspannungen in der Schicht infolge der Sinterhemmung zurückgeführt. In der Literatur konnten keine weiteren vergleichbaren Arbeiten über Sintermechanismen in nanoskaligen Schichten auf formstabilen Substraten gefunden werden. Jedoch wurde in Arbeiten über substratgebundene Gold- [241] und Silberschichten [243] sowie ZnO-Schichten [249] ebenfalls über einen Wechsel des Sintermechanismus von freitragenden zu substratgebundenen Schichten berichtet.

Mehrlagensysteme

Die prinzipielle Machbarkeit der Herstellung von nanoskaligen Mehrlagensystemen auf formstabilen Substraten konnte exemplarisch über ein Step-by-step-Sinterverfahren gezeigt werden. Untersucht wurden ausgewählte Bi- und Trilayer-Verbunde aus INM-Y-ZrO₂ / kom. ZrO₂ sowie INM-ZrO₂ / INM-Y-ZrO₂ / kom. ZrO₂ auf formstabilen Korundplättchen. Hierbei zeigte die INM-ZrO₂-Schicht im Trilayer-Verbund eine zwar poröse, jedoch im Vergleich zu einer entsprechenden Schicht in direktem Kontakt zu einem formstabilen Al₂O₃-Substrat, eine homogene Oberflächenstruktur ohne Sinterinseln. Dieses Ergebnis wurde auf eine mögliche, unter Spannung stattfindende, plastische Verformung der sich darunter befindenden INM-Y-ZrO₂-Zwischenschicht, welche bei den betrachteten Sintertemperaturen von 1050 °C noch ein nanoskaliges Gefüge aufweist, zurückgeführt.

Ein Bilayer-Verbund aus INM-Y-ZrO₂ / INM-ZrO₂-Folien wurde während des Brennprozesses, wahrscheinlich aufgrund der beim Abkühlen auftretenden thermischen Verbundspannungen, zerstört. Hingegen gelang über einen Kosinterprozess bei Sintertemperaturen von 1100 °C die Verdichtung einer freitragenden, 8 µm dicken Trilayer-Struktur, bestehend aus einer INM-Y-ZrO₂-Folie zwischen zwei INM-ZrO₂-Folien, zu mehr als 97 % der theoretischen Dichte. Die Korngrößen der Verbundstruktur betrugen 50 bis 60 nm. Dieser Schichtaufbau ermöglichte infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten während der Abkühlphase den Aufbau von Druckspannungen in den beiden äußeren INM-ZrO₂-Schichten, was zu einer stabilen Verbundstruktur führte.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die grundsätzliche Machbarkeit der technischen Herstellung von foliengegossenen, wasserbasierten Schichtsystemen auf Basis ultrafeiner, nanokristalliner ZrO₂-Pulver gezeigt und einige neue, grundlegende Erkenntnisse insbesondere über die

foliengießtechnische Verarbeitung, die Gefügeentwicklung sowie die Sintermechanismen von derartigen Pulversystemen gewonnen werden.

7 Literatur

-
- 1 R.C. Gravie, Zirconium Dioxide and Some of Its Binary Systems, High Temperature Oxides Part II, ed. Apler A.M. Academic Press, p. 117, 1970
 - 2 N. Claussen et al., Section V.: Electrolytic Properties and Applications; Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol. 12, American Ceramic Society, 1983
 - 3 E. Erdle, A. Koch, W. Schäfer, F.J. Esper, K.H. Friese, Preparation and Operation of Zirconia High Temperature Electrolysis Cells for Hydrogen Production, Science and technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol. 12, ed. N. Claussen et al., American Ceramic Society, 685-690, 1983
 - 4 W. Doenitz, R. Schimberger, E. Steinheil, Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapour, Int. J. Hydrogen Energy 5, 55-63, 1980
 - 5 H. Hahn, Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides, Nanostructured Materials, Vol. 2, 251-265, 1993
 - 6 C.D. Hague, M.J. Mayo, Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: I, Experimental, Journal of the American Ceramic Society 80 [1], 149-156, 1997
 - 7 D. Kohl, Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO₂-Based Device, Sensors and Actuators [18], 71-113, 1989
 - 8 P. Mondal, A. Klein, W. Jägermann, H. Hahn, Solid State Ionics 118, 331, 1999
 - 9 K.W. Chour, J. Chen, R. Xu, Metal-Organic Vapor Deposition of YSZ Electrolyte Layers for Solid Oxide Fuel cell Applications, Thin Solid Films 304, 106-112, 1997
 - 10 H.E. Schäfer, R. Würschum, R. Birringer, H. Gleiter, Structure and Properties of Nanometer-Sized Solids, Physical Research 8, EPM 87, Intern. Conference Sept., 1987
 - 11 W. Kriechbaum, P. Kleinschmit, Superfine Oxide Powders – Flame Hydrolysis and Hydrothermal Synthesis, Adv. Mater. [10], 330-337, 1989
 - 12 C.E.P. Willoughby, J.R.G. Evans, The Preparation of Laminated Ceramic Composites Using Paint Technology, Journal of Materials Science 31, 2333-2337, 1996
 - 13 E.P. Hyatt, Making Thin, Flat Ceramics – A Review, American Ceramic Society Bulletin Vol. 65 [4], 637-638, 1986
 - 14 J.J. Thompson, Forming Thin Ceramics, American Ceramic Society Bulletin 42 [9], 480-481, 1963
 - 15 H. Hellebrand, Tape Casting, R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Vol 17A, Processing of Ceramics Part I, Volume Editor R.J. Brook, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 189-265, 1996
 - 16 H. Reichl, Hybridintegration, Technologie und Entwurf von Dickschichtschaltungen, Dr. A. Hüthig Verlag, S. 123-141, 1988
 - 17 T.P. Hyatt, Electronics: Tape Casting, Roll Compaction, American Ceramic Society Bulletin 74 [10], 56-59, 1995
 - 18 J.C. Williams, Doctor-Blade Process, Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 9, Ceramic Fabrication Process, 173-198, 1976
 - 19 G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow, Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors, Journal of the American Ceramic Society 30, 237-243, 1947
 - 20 Keko Equipment, 8360 Zuzemberk, Slovenia, Newsletter No.6, 11/2011
 - 21 Sama Maschinenbau GmbH, 95163 Weissenstadt, Produktdatenblatt 10/2008
 - 22 R.E. Mistler, Tape Casting: Past, Present, Potential, American Ceramic Society Bulletin [10], 82-86, 1998

-
- 23 X. Li, Aqueous Tape Casting of SDC with a Multifunctional Dispersant, *Journal of Ceramic Processing Research* 13 [3], 324-329, 2012
- 24 Fortgeschrittenenpraktikum Nichtmetalle, Herstellungstechnologie für keramische Bauteile, Universität des Saarlandes, WS 1998/1999
- 25 D.J. Shanefield, R.E. Mistler, Fine Grained Alumina Substrates: I, the Manufacturing Process, *American Ceramic Society Bulletin* 53 [5], 416-420, 1974
- 26 T. Chartier, E. Streicher, P. Boch, Preparation and Characterization of Tape Cast Alumina Nitride Substrates, *Journal of the European Ceramic Society* 9, 231-242, 1992
- 27 K.H. Müller, Tape Casting, *Ceramic Monographs 1.4.6.1 – Handbook of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH Freiburg i. Br., 1988
- 28 C. Fiori, G. De Portu, Tape Casting: A Technique for Preparing and Studying New Materials, *British Ceramic Proceedings* 38, 213-225, 1986
- 29 D.G. Brunner, Foliengießen, Sintern und Anwendungen von Aluminiumnitrid, *Fachberichte, Sprechsaal*, Vol.121, No. 3, 1988
- 30 J.H. Selb, Foliengießen oxidischer und nichtoxidischer keramischer Pulver, *Keramische Zeitschrift*, 38. Jahrgang, Nr. 2, 79-82, 1986
- 31 B. Schwartz, Multilayer Ceramics, *Materials Research Society Symp. Proc.* 40, 1985
- 32 J.B. Blum, W.R. Cannon, Tape Casting of BaTiO₃, *Materials Research Society Symp. Proc.*, Vol. 40, 77-82, 1985
- 33 K. Omatsu, Method for Manufacturing Multilayer Ceramic Electronic Parts, *Europäisches Patent*, EP 0511801A2, JP 126880/91, 1992
- 34 J. Heinrich, J. Huber, S. Förster, P. Quell, Advanced Ceramics as Heat Exchangers in Domestic and Industrial Appliances, *Industrial Ceramics* 7, No. 1, 1987
- 35 C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, P. Pinasco, PZT-based Suspensions for Tape Casting, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 367-371, 1997
- 36 P.V. Vasconcelos, J.A. Labrincha, J.M.F. Ferreira, Tape Casting of Diatomite For Filtration Applications, *Key Engineering Materials*, Vols. 132-136, 1699-1702, 1997
- 37 C. Simon, R. Bredesen, H. Raeder, M. Seiersten, a. Julbe, C. Monteil, I. Laaziz, J. Etienne, L. Cot, Tape Casting of Flat Ceramic Membranes, *Key Engineering Materials*, Vols. 61&62, 425-428, 1991
- 38 K. Lindqvist, E. Lidén, Preparation of Alumina Membranes by Tape Casting and Dip Coating, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 359-366, 1997
- 39 R. Landham, R. Roshanthi, Porous Ceramic Membrane And Method, *Patent*, WO 90/15661, PCT/GB90/00945, 1990
- 40 S. Majumdar, T. Claar, B. Flandermeyer, Stress an Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes, *Journal of the American Ceramic Society* 69 [8], 628-633, 1986
- 41 G. Lindemann, H. Böder, H. Geier, Preparation and Characterization of ZrO₂ Electrolytes for Planar Solid Oxide Fuel Cells, *Industrial Ceramics*, Volume 18, N. 2, 1998
- 42 C. Wang, L. Luo, Y. Wu, B. Hou, L. Sun, A Novel Multilayer Aqueous Tape Casting Method for Anode-Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell, *Materials Letters* 65 [14], 2251-2253, 2011
- 43 J.H. Myung, H.J. Ko, H.G. Park, M. Hwan, S.-H. Hyun, Fabrication and Characterization of Planar-Type SOFC Unit Cells Using the Tape-Casting/Lamination/Co-Firing Method, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 [1], 498-504, 2012
- 44 H.G. Park, H. Moon, S.C. Park, J.J. Lee, D. Yoon, S.H. Hyun, D.H. Kim, Performance Improvement of Anode-Supported Electrolytes for Planar Solid Oxide Fuel Cells via Tape-Casting/Lamination/Co-Firing Technique, *Journal of Power Sources* 195 [9], 2463-2469, 2010
- 45 B.H. Rabin, Modified Tape Casting Method for Ceramic Joining: Application to Joining of Silicon Carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 73 [9], 2757-2759, 1990
- 46 A. Roosen, Foliengießen: Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen, *Das Keramiker-Jahrbuch*, 42-53, 1998

-
- 47 G.J. Zhang, X.M. Yue, T. Watanabe, High-Temperature Multilayer Composites with Superplastic Interlayers, *Journal of the American Ceramic Society* 82 [11], 3257-3259, 1999
- 48 G.J. Zhang, X.M. Yue, T. Watanabe, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/(\text{MoSi}_2+\text{Mo}_2\text{B}_5)$ Multilayer Composites Prepared by Tape Casting, *Journal of the European Ceramic Society* 19 [12], 2111-2116, 1999
- 49 L.H. Luo, A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, Aqueous Tape Casting of 10 mol%- Gd_2O_3 -Doped CeO_2 Nano-Particles, *Materials Science and Engineering A* 429, 266-271, 2006
- 50 L.P. Meier, L. Urech, L.J. Gauckler, Tape Casting of Nanocrystalline Ceria Gadolinia Powder, *Journal of the European Ceramic Society* [24], 3753-3758, 2004
- 51 Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, S.P. Jiang, P. Cheang, Effect of Characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Powders on Fabrication of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources* [117], 26-34, 2003
- 52 A. Akbari-Fakhrabadi, R.V. Mangalaraja, F.A. Sanhueza, R.E. Avila, S. Ananthakumar, S.H. Chan, Nanostructured Gd-CeO₂ Elektrolyte for Solid Oxide fuel cell by Aqueous Tape casting, *Journal of Power Sources* 218, 307-312, 2012
- 53 R. Chaim, B.G. Ravi, Joining of Alumina Ceramics Using Nanocrystalline Tape Cast Interlayer, *J. Mater. Res.* 15 [8], 1724-1728, 2000
- 54 B. Walter, Beschichten poröser Träger mit nanoskaligen, keramischen Folien für Ultrafiltrationsanwendungen, Dissertation der Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes, 1999
- 55 E.A. Barringer, H.K. Bowen, Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders, *Journal of the American Ceramic Society* 65 [12], C 199-201, 1982
- 56 E.G. Liniger, Spatial Variations in the Sintering Rate of Ordered and Disordered Particle Structures, *Journal of the American Ceramic Society* 71 [9], C 408-410, 1988
- 57 R.K. McGeary, Mechanical Packing of Spherical Particles, *Journal of the American Ceramic Society* 44 [10], C 513-522, 1961
- 58 E. Liniger, R. Raj, Packing and Sintering of Two-Dimensional Structures Made from Bimodal Particle Size Distributions, *Journal of the American Ceramic Society* 70 [11], 843-849, 1987
- 59 E.S. Tormey, R.L. Pober, H.K. Bowen, P.D. Calvert, Tape Casting – Future Developments, *Ceramics Processing Research Laboratory Report 33, Advances in Ceramics Andover* 9, 140-149, 1983
- 60 F.N. Rhines, Dynamic Particle Stacking, *Ceramic Processing Before Firing*, G.Y. Onoda, L.L. Hench (Eds.), New York: Wiley, Chap. 25, 321-341, 1978
- 61 K.P. Plucknett, C.H. Cáceres, D.S. Wilkinson, Tape casting of Fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication, *Journal of the American Ceramic Society* 77 [8], 2137-2144, 1994
- 62 R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi, Preparation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions for Tape Casting, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 1393-1401, 1997
- 63 R.E. Mistler, Tape Casting, *Engineered Materials Handbook, Volume 4, Ceramic and Glasses*, S.J. Schneider, ASM International Handbook Committee, 161-165, 1991
- 64 G. Habenicht, Kleben, Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Zweite Auflage, 1990
- 65 R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part I, Solvents and Dispersants, *American Ceramic Society Bulletin* 71 [10], 1521-1531, 1992
- 66 K.P. Plucknett, C.H. Cáceres, C. Hughes, D.S. Wilkinson, *Journal of the American Ceramic Society* 77 [8], 2145-2153, 1994
- 67 M. Wagner, A. Stiegelschmitt, A. Roosen, Mehrlagen-Foliengießen zur direkten Herstellung geschichteter keramischer Verbundstrukturen und Untersuchung ihrer mechanischen Eigenschaften, *Keramische Zeitschrift* 52 [6], 490-495, 2000
- 68 R.E. Mistler, High Strength Alumina Substrates Produced by a Multiple-Layer Casting Technique, *American Ceramic Society Bulletin* 52 [11], 850-854, 1973
- 69 C.S. Montross, B.A. van Hassel, T. Kawada, H. Yokokawa, Conductivity and Strength behaviour of Aluminawhisker-Zirconia Composites, *Journal of Materials Science* 30, 3285-3290, 1995

-
- 70 P. Boch, Tape-Casting of Layered Composites, Processing of Advanced Ceramics, Esp. Cerám. Vidr. Arganda del Rey, Madrid, Spain, 1986
- 71 B. Schwartz, D.L. Wilcox, Laminated Ceramics, Ceramic Age 83 [6], 40-44, 1967
- 72 G. Brezesinski, H.-J. Mögel, Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993
- 73 S. Albayrak, Kolloidale Verarbeitung und Sintern von nanoskaligen TiN-Pulvern, Dissertation, Universität des Saarlandes, 1997
- 74 P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, Influence of the Dispersant Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina Suspensions, Journal of the European Ceramic Society 17, 239-249, 1997
- 75 J.G. Heinrich, Einführung in die Grundlagen der keramischen Formgebung, Vorlesungsskript des Institut für Nichtmetallische Werkstoffe an der TU Clausthal, 2009
- 76 H.Salmang, H.Scholze, Keramik, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Herausgegeben von R. Telle, Springer-Verlag, 2007
- 77 J.A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, Journal of the American Ceramic Society 83 [10], 2341-2359, 2000
- 78 C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, INC., , ISBN 0-12-134970-5, 1990
- 79 P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, Journal of the American Ceramic Society 79 [8], 1987-2002, 1996
- 80 J.N. Israelachvili, Elsevier (Hrsg.): Intermolecular And Surface Forces, Academic Press, 2006
- 81 O.V. Zvyagolskaya, Kritischer Casimir-Effekt in kolloidalen Modellsystemen, Dissertation, Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, 2012
- 82 K. Group, C. Gallo, Aqueous Processing of Green Ceramic Tapes, Patent, US005279994A, 5.279.994, 1994
- 83 B.J. Tarasevich, J. Liu, M. Sarikaya, I.A. Aksay, Inorganic Gels with Nanometer-Sized Particles, Materials Research Society Symp. Proc., Vol 121, 225-237, 1988
- 84 L. Bergström, Rheology of Concentrated Suspensions: Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Edited by R.J. Pugh, L. Bergström, Marcel Dekker, New York, 193-244, 1994
- 85 J.Cesarano, I.A. Aksay, Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes, Journal of the American Ceramic Society 71 [12], 1062-1067, 1988
- 86 S. Chander, Challenges in Characterization of Concentrated Suspensions, Colloids and Surfaces (133), 143-150, 1998
- 87 H. Schmidt, Organische Additive in der keramischen Fertigung, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band 8 [4], ISSN 0177-6983, 1993
- 88 A.E. McHale, Processing Additives, Engineered Materials Handbook, Volume 4, Ceramic and Glasses, S.J. Schneider, ASM International Handbook Committee, 115-121, 1991
- 89 E.P. Luther, F.F. Lange, D.S. Pearson, M. Colic, Development of Short-Range Repulsive Potentials by Short-Range Surfactants in Aqueous Slurries, Journal of the American Ceramic Society 82 [1], 74-80, 1999
- 90 M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, B. Thierry, Tape Casting: Relationship Between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes, Journal of the European Ceramic Society 15, 357-362, 1995
- 91 S.F. Corbin, P.S. Apté, Engineered Porosity via Tape casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates, Journal of the American Ceramic Society 82 [7], 1693-1701, 1999
- 92 P. Boch, T. Chartier, M. Huttepain, Tape Casting of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Laminated Composites, Journal of the American Ceramic Society 69 [8], C191-C192, 1986

- 93 F. Heßel, U. Stürmer, A. Roosen, J. Thevissen, H. Rinno, H. Trabitzsch, Wässrige Gießmasse zur Herstellung von grünen Keramikfolien und daraus hergestellte Keramikformteile, Patentschrift, DE 4233518C1, 1994
- 94 M.F.L. Granja, F. Doreau, J.M.F. Ferreira, Aqueous Tape-Casting of Silicon Carbide, Key Engineering Materials, Vols. 132-136, 362-365, 1997
- 95 F. Doreau, J.M.F. Ferreira, Utilisation of Alumina Green Tapes Obtained by Tape Casting of Aqueous Slurry for the Fabrication of Straight or Curved Thin Ceramic Tubes, Key Engineering Materials, Vols. 132-136, 366-369, 1997
- 96 S. Knoll, Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligem Zirkondioxid, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2003
- 97 K. Gossmann, persönliche Mitteilung, Institut für Neue Materialien, 2001
- 98 P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, Competitive Adsorption of Citric and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina and Its Influence on Binder Migration during Drying, Journal of the American Ceramic Society 78 [7], 1775-1780, 1995
- 99 R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part II, Binders and Plasticizers, American Ceramic Society Bulletin 71 [11], 1647-1657, 1992
- 100 T. Chartier, A. Bruneau, Aqueous Tape Casting of Alumina Substrates, Journal of the European Ceramic Society 12, 243-247, 1993
- 101 K.E. Burnfield, H.B. Gray, Water Soluble Cellulosic Binder for Ceramic Tape Casting, Europäisches Patent, EP 0408906A2, 90111459.5, 1990
- 102 D. Hotza, P. Greil, Review: Aqueous Tape casting of Ceramic Powders, Materials Science and Engineering A202, 206-217, 1995
- 103 N.R. Gurak, P.L. Josty, R.J. Thompson, Properties and Uses of Synthetic Emulsion Polymers as Binders in Advanced Ceramic Processing, American Ceramic Society Bulletin 66 [10], 1495-1497, 1987
- 104 N. Ushifusa, M.J. Cima, Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets, Journal of the American Ceramic Society 74 [10], 2443-2447, 1991
- 105 C. Pagnoux, T. Chartier, M. de F. Granja, F. Doreau, J.M. Ferreira, Aqueous Suspensions for Tape-Casting Based on Acrylic Binders, Journal of the European Ceramic Society 18, 241-247, 1998
- 106 X. Tang, S. Ibbitson, A.T. Donato, Acrylic Emulsion Binder for Tape Casting, Presented at the 1994 Annual Meeting of the American Ceramic Society, 1994
- 107 R.R. Landham, P. Nahas, D.K. Leung, M. Ungureit, W.E. Rhine, H.K. Bowen, P.D. Calvert, Potential Use of Polymerizable Solvents and Dispersants for Tape casting of Ceramics, American Ceramic Society Bulletin 66 [10], 1513-1516, 1987
- 108 T. Chartier, R. Penarroja, C. Pagnoux, J.F. Baumard, Tape Casting Using UV Curable Binders, Journal of the European Ceramic Society 17, 765-771, 1997
- 109 G.S. Grader, L. Zuri, Tape Casting Slip Preparation by in Situ Polymerization, Journal of the American Ceramic Society 76 [7], 1809-1814, 1993
- 110 A. Ravagni, Herstellung von zweilagigen MF-Membranen über Folientechnik und Cofiring, Universität des Saarlandes, Institut für Neue Materialien, Dissertation, 1997
- 111 Y. Zhang, M. Kawasaki, K. Ando, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu, Surface Segregation of PVA during Drying of a PVA-Water- Al_2O_3 Slurry, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.8, 1070-1073, 1992
- 112 J.H. Jean, R.L. Chang, Organic Distributions on the Surfaces of Alumina Green Tapes, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L136-L138, 1997
- 113 C.W. Nies, G.L. Messing, Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction, Journal of the American Ceramic Society 67 [4], 301-304, 1984
- 114 Zschimmer & Schwarz GmbH + Co., Produktinformation Porosierungsmittel, Chemische Fabriken, D-56112 Lahnstein

-
- 115 F. Shojai, A.B.A. Pettersson, T. Mäntylä, J.B. Rosenholm, Electrostatic and Electrosteric Stabilization of Aqueous Slips of 3Y-ZrO₂ Powder, *Journal of the European Ceramic Society* 20, 277-283, 2000
- 116 B.H. Ryu, M. Takahashi, S. Suzuki, Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 101 [6], 643-648, 1993
- 117 A. Salomoni, R. Moreno, E. Rastelli, I. Stamenkovic, L. Esposito, Correlation Between Rheological Behaviour of Alumina Slips and Characteristics of Pressure Cast Bodies, *Key Engineering Materials*, Vols. 132-136, 346-349, 1997
- 118 P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, Citric Acid – A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society* 79 [7], 1857-1867, 1996
- 119 M.W. Murphy, T.R. Armstrong, P.A. Smith, Tape casting of Lanthanum Chromite, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [1], 165-170, 1997
- 120 H. Raeder, C. Simon, Tape Casting of Zirconia for Ion Conducting Membranes: A Study of Dispersants, *Journal of the European Ceramic Society* 13, 485-491, 1994
- 121 A. Kristoffersson, E. Carlström, Tape Casting of Alumina in Water with an Acrylic Latex Binder, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 289-297, 1997
- 122 I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Transactions of the Society of Rheology* 3, 137-152, 1959
- 123 G. Terrones, P.A. Smith, T.R. Armstrong, T.J. Soltesz, Application of the Carreau Model to Tape-Casting Fluid Mechanics, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [12], 3151-3156, 1997
- 124 Y.T. Chou, Y.T. Ko, M.F. Yan, Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, *Journal of the American Ceramic Society* 70 [10], C280-C282, 1987
- 125 R. Pitchumani, V.M. Karbhari, Generalized Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, *Journal of the American Ceramic Society* 78 [9], 2497-2503, 1995
- 126 P.H. Gaskell, B. Rand, L.J. Summers, H.M. Thompson, The Effect of Reservoir Geometry on the Flow Within Ceramic Tape Casters, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 1185-1192, 1997
- 127 R.B. Runk, M.J. Andrejco, A Precision Tape Casting Machine for Fabricating Thin Ceramic Tapes, *American Ceramic Society Bulletin* 54 [2], 199-200, 1975
- 128 S. Spauszus, H.-U. Rauscher, Formgebungsprinzipien und Arbeitsgrenzen bei der Herstellung dünner Keramikfolien, *Keramische Zeitschrift*, 44. Jahrgang, Nr. 1, 1992
- 129 G.W. Scherer, Theory of Drying, *Journal of the American Ceramic Society* 73 [1], 3-14, 1995
- 130 G.P. van der Beck, U. Gontermann-Gehl, E. Krafczyk, Binder Distribution in Green Ceramic Foils, *Journal of the European Ceramic Society* 15, 741-758, 1995
- 131 R.E. Mistler, D.J. Shanefield, R.B. Runk, Tape Casting of Ceramics, *Ceramic processing before firing*, 411-448, New York, 1978
- 132 J.A. Lewis, K.A. Blackman, A.L. Ogden, Rheological Property and Stress Development during Drying of Tape-Cast Ceramic Layers, *Journal of the American Ceramic Society* 79 [12], 3225-3234, 1996
- 133 H. Schmidt, G. Rinn, R. Naß, D. Sporn, Film Preparation by Inorganic-Organic Sol-Gel Synthesis, *Material Research Society Symp. Proc.*, Vol 121, 743-754, 1988
- 134 R.C. Chiu, T.J. Garino, M.J. Cima, Drying of Granula Ceramic Films: I, Effect of Processing Variables on Cracking Behavior, *Journal of the American Ceramic Society* 76 [9], 2257-2264, 1993
- 135 C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of Sol-Gel Thin Film Formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 147&148, 424-436, 1992
- 136 A. Bergholz, C. Ferber, Bedeutung der Strömungstechnik für die Trocknung keramischer Produkte, *Keramische Zeitschrift*, 44. Jahrgang, Nr. 2, 1992
- 137 S.J. Bennison, M.P. Harmer, Swelling of Hot-Pressed Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society* 68, 591-596, 1985

- 138 W.K. Shih, M.D. Sacks, G.W. Scheiffele, Y.-N. Sun, J.W. Williams, Pyrolysis of Poly(Vinyl Butyral) Binders: I, Degradation Mechanisms, Ceramic Transaction 1, Ceramic Powder Science, 549-558, 1988
- 139 J.A. Eastman, Y.X. Liao, A. Narayanasamy, R.W. Siegel, Processing and Properties of Nanophase Oxides, Materials Research Society Symp. Proc. 155, 255-266, 1989
- 140 Y.-N. Sun, M.D. Sacks, J.W. Williams, Pyrolysis Behavior of Acrylic Polymers and Acrylic Polymer/Ceramic Mixtures, Ceramic Transaction 1, Ceramic Powder Science, 538-548, 1988
- 141 H. Verweij, W.H.M. Bruggink, Reaction-Controlled Binder Burnout of Ceramic Multilayer Capacitors, Journal of the American Ceramic Society 73 [2], 226-231, 1990
- 142 L. Hermansson, Organic Removal, Engineered Materials Handbook, Volume 4, Ceramic and Glasses, S.J. Schneider, ASM International Handbook Committee, 135-139, 1991
- 143 S. Masia, P.D. Calvert, W.E. Rhine, H.K. Bowen, Effect of Oxides on Binder Burnout during Ceramics Processing, Journal of Materials Science 24, 1907-1912, 1989
- 144 M.V. Boddu, D.S. Vismanath, G. Natarajan, J.U. Knickerbocker, Activity and Reactivity of Carbon Formed by the Thermal Degradation of Poly(vinyl butyral) in Alumina Pellets, Journal of the American Ceramic Society 73 [6], 1620-1625, 1990
- 145 K. Hirkata, W.E. Rhine, M.J. Cima, Surface Chemistry of Lead Titanate and Its Impact on Binder Removal, Journal of the American Ceramic Society 79 [4], 1002-1008, 1996
- 146 R.J. Higgins, W.E. Rhine, M.J. Cima, H.K. Bowen, Ceramic Surface Reaction and Carbon Retention during Non-Oxidative Binder Removal: Al_2O_3 /Poly(methyl methacrylate) at 20°-700 °C, Journal of the American Ceramic Society 77 [9], 2243-2253, 1994
- 147 M.J. Cima, J.A. Lewis, Firing-Atmosphere Effects on Char Content from Alumina-Polyvinylbutyral Films, Ceramic Transaction 1, Ceramic Powder Science 567-574, 1988
- 148 G.W. Scheiffele, M.D. Sacks, Pyrolysis of Poly(Vinyl Butyral) Binders: II, Effects of Processing Variables, Ceramic Transaction 1 Ceramic Powder Science 559-566, 1988
- 149 M.J. Cima, J.A. Lewis, A.D. Devoe, Binder Distribution in Ceramic Greenware during Thermolysis, Journal of the American Ceramic Society 72 [7], 1192-1199, 1989
- 150 R.E. Mistler, Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry, American Ceramic Society Bulletin 69 [6], 1022-1026, 1990
- 151 K. Utsumi, Development of Multilayer Ceramic Components Using Green-Sheet Technology, American Ceramic Society Bulletin 70 [6], 1050-1055, 1991
- 152 M. Piwonski, A. Roosen, Lamination of Ceramic Green Tapes, Key Engineering Materials, Vols. 132-136, 424-427, 1997
- 153 H. Rashid, K.A. Lindsey, J.R.G. Evans, Joining Ceramics before Firing by Solvent Welding, Journal of the European Ceramic Society 7, 165-175, 1991
- 154 J.D. Cawley, Joining of Ceramic-Matrix Composites, American Ceramic Society Bulletin 68 [9], 1619-1623, 1989
- 155 K. Ettore, G.R. Castles, Pressure-Fusible Tapes for Multilayer Structures, American Ceramic Society Bulletin 51 [5], 482-485, 1972
- 156 Y. Shigegaki, K. Miyahara, T. Sasa, Processing and Performance of Silicon Nitride Based Multilayered Composites, Ceramic Transactions 99 (Ceramic Material Systems with Composite Structures), 285-294, 1998
- 157 Y.-G. Jung, Sintering of Layer Structure Materials: Effect of Starting Material on Sintering Defects and Residual Stress, Yoop Hakhoech, 36(1), 61-68, Korean Ceramic Society, ISSN: 0372-7807, 1999
- 158 T. Chartier, T. Rouxel, Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties, Journal of the European Ceramic Society 17, 299-308, 1997
- 159 J. Kanters, Sinterverhalten von Verbunden aus nanokristallinem Zirconiumdioxid, Dissertation, Darmstadt, 2000

- 160 P.Z. Cai, D.J. Green, G.L. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [8], 1929-1939, 1997
- 161 C. Hillman, Z. Suo, F.F. Lange, Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses, *Journal of the American Ceramic Society* 79 [8], 2127-2133, 1996
- 162 S. Ho, C. Hillman, F.F. Lange, Z. Suo, Surface Cracking in Layers Under Biaxial, Residual Compressive Stress, *Journal of the American Ceramic Society* 78 [9], 2353-2359, 1995
- 163 R.K. Bordia, G.W. Scherer, On Constrained Sintering-II. Comparison of Constitutive Models, *Acta metall.* Vol.36 [9], 2399-2409, 1988
- 164 P.Z. Cai, D.J. Green, G.L. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [8], 1940-1948, 1997
- 165 J. Svoboda, H. Riedel, H. Zipse, Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses, and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – I. Computation of Equilibrium Surfaces, *Acta Metall. Mater.*, 42 [2], 435-443, 1994
- 166 L.J. Gauckler, Herstellung von Keramik – Ingenieurkeramik 2, Vorlesung WS2000/2001, ETH Zürich, 2000 / 2001
- 167 R. Raj, Analysis of the Sintering Pressure, *Journal of the American Ceramic Society* 70, C210-C211, 1987
- 168 M.F. Ashby, Sintering and Isostatic Pressing Diagrams, HIP 6.0 Background Reading, Univ. of Cambridge, 1990
- 169 R.M. McMeeking, A Diffusional Creep Law for Powder Compacts, L.T. Kuhn, *Acta Metall. Mater.* 40, 961-969, 1992
- 170 E.A. Olevsky, Theory of Sintering: From discrete to continuum, *Materials Science and Engineering R, reports: A Review Journal*, R23, 41-100, 1998
- 171 H. Riedel, H. Zipse, J. Svoboda, , Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses, and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – II. Diffusional Densification and Creep, *Acta Metall. Mater.*, 42 [2], 445-454, 1994
- 172 P. Vergnon, M. Astier, S.J. Teichner, Initial Stage for Sintering of Ultrafine Particles (TiO_2 and Al_2O_3), in: *Fine Particles* (W.E. Kuhn, ed.), 299-307, The Electrochemical Society, Princeton, 1974
- 173 H.H. Yu, Z. Suo, An Axisymmetric Model of Pore-Grain Boundary Separation, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 47, 1131-1155, 1999
- 174 R. Raj, R.K. Bordia, Sintering Behavior of Bi-Modal Powder Compacts, *Acta metall.* 32 [7], 1003-1019, 1984
- 175 C.H. Hsueh, A.G. Evans, R.M. Cannon, R.J. Brook, Viscoelastic Stresses and Sintering Damage in Heterogeneous Powder Compacts, *Acta metall.* 34 [5], 927-936, 1986
- 176 G.W. Scherer, Sintering with Rigid Inclusions, *Journal of the American Ceramic Society* 70 [10], 719-725, 1987
- 177 G.W. Scherer, Sintering Inhomogeneous Glasses: Application to Optical Waveguides, *Journal of Non-Cryst. Solids* 34, 239-256, 1979
- 178 T.J. Garino, H.K. Bowen, Kinetics of Constrained-Film Sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 73 [2], 251-257, 1990
- 179 G.W. Scherer, T. Garino, Viscous Sintering on a Rigid Substrate, *Journal of the American Ceramic Society* 68 [4], 216-220, 1985
- 180 R.K. Bordia, G.W. Scherer, On Constrained Sintering-I,II,III, *Acta metall.* 36 [9], 2393-2416, 1988
- 181 G.Q. Lu, R.C. Sutterlin, T.K. Gupta, Effect of Mismatched Sintering Kinetics on Chamber in a Low-Temperature Cofired Ceramic Package, *Journal of the American Ceramic Society* 76 [8], 1907-1914, 1993

-
- 182 R.K. Bordia, R. Raj, Sintering Behavior of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate, *Journal of the American Ceramic Society* 68 [6], 287-292, 1985
- 183 M. Stech, P. Reynders, J. Rödel, Constrained Film Sintering of Nanocrystalline TiO₂, *Journal of the American Ceramic Society* 83 [8], 1889-1896, 2000
- 184 J. Reed: *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1988
- 185 J. M. V. Smoluchowski, *Phys. Z.* 6, 530, 1905
- 186 Bedienungsanleitung zum Partikelladungsdetektor PCD 02 der Firma Müttek, 1999
- 187 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 [2], 309-319, 1938
- 188 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 [1], 373-380, 1951
- 189 W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments., *J. Mater. Res.* 7 [6], 1992
- 190 I. Grobelsek, Charakterisierung von Oberflächen mittels Röntgenreflektometrie, Methodisch Abteilung A, INM gem. GmbH, Saarbrücken, 2000
- 191 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): *Powder Diffraction Files, Alphabetical Index, Inorganic Phases*, Swarthmore, 1987
- 192 T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechthold, Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase, *J. Mater. Sci* 13, 1464-1470, 1978
- 193 H. Friedrich, Wässriges Foliengießen von BaTiO₃ – Untersuchungen zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen mit optimierten rheologischen Eigenschaften, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2004
- 194 Kunstharze Hoechst, Technisches Merkblatt für das Mowiol-Sortiment, Firmenbroschüre 1991
- 195 B.A. Tuttle, T.J. Headley, B.C. Bunker, R.W. Schwartz, T.J. Zender, C.L. Hernandez, D.C. Goodnow, R.J. Tissot, J. Michael, A.H. Carim, *J. Mater. Res.* 7 [7], 1876-1882, 1992
- 196 K.D. Budd, S.K. Dey, D.A. Payne, *Br. Ceram. Proc.* 36, 107-121 1985
- 197 C. Chen, D.F. Ryder, W.A. Spurgeon, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [8], 1495-1498, 1989
- 198 H. Salmang, H. Scholze, *Keramik, Teil 1, Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- 199 W.S. Young, I.B. Cutler, Initial Sintering with Constant Rates of Heating, *Journal of the American Ceramic Society* 53, 659-663, 1970
- 200 M. Mazaheri, A. Simchi, M. Dourandish, F. Golestani-Fard, Master Sintering Curves of Nanoscale 3Y-TZP Powder Compacts, *Ceramics International*, Vol. 35, 547-554, 2009
- 201 G. Theunissen, A. Winnubst, A.J. Burggraaf, Sintering Kinetics and Microstructure Development of Nanoscale Y-TZP Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 11, 315-324, 1993
- 202 P. Duran, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure, Low-Temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP Powders, *Journal of the European Ceramic Society* 16, 945-952, 1996
- 203 K. Maca, M. Trunec, P. Dobsak, Bulk Zirconia Nanoceramics Prepared by Cold Isostatic Pressing and Pressureless Sintering, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10, 84-88, 2005
- 204 J. Rankin, B.W. Sheldon, In Situ TEM Sintering of Nano-Sized ZrO₂ Particles, *Mater. Sci. Eng. A* [204], 48-53, 1995
- 205 R.S. Averbach, H. Zhu, R. Tao, H.J. Hofler, Sintering of Nanocrystalline Materials: Experiments and Computer Simulations, *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, 203-216, 1996

- 206 H. Zhu, R.S. Averback, Sintering of Nano-Particle Powders: Simulations and Experiments, *Mater. Manuf. Processes* 11, 905-923, 1996
- 207 L.I. Trusov, V.N. Lapovok, V.I. Novikov, Problems of Sintering Ultrafine Powders, *Science of Sintering*, 185-192, Plenum Press, New York, 1989
- 208 M.F. Yan, W.W. Rhodes, Low Temperature Sintering of TiO₂, *Mater. Sci. Eng.* 61, 59-66, 1983
- 209 M. Mayo, Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles, *Int. Mater. Rev.* 41, 85-115, 1996
- 210 J. Wang, R. Raj, Estimate of Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina and Alumina Doped with Zirconia or Titania, *Journal of the American Ceramic Society* 73 [5], 1172-1175, 1990
- 211 R.M. Batista, E.N.S. Muccillo, Densification and Grain Growth of 8YSZ Containing NiO, *Ceramics International* 37, 1047-1053, 2011
- 212 D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rao, R.K. Srivastava, Study on Sintering Kinetics and Activation Energy of UO₂ Pellets Using Three Different Methods, *Journal of Nuclear Materials* [357], 88-96, 2006
- 213 P. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, Activation Energy of UO₂ and UO_{2+x} Sintering, *Journal of Nuclear Materials* [299], 250-259, 2001
- 214 J.L. Woolfrey, M.J. Bannister, Nonisothermal Techniques for Studying Initial Stage-Sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 55 [8], 390-394, 1972
- 215 C.C. Koch, Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications, *Materials Science and Processing Technology Series*, ISBN: 0-8155-1451-4, 2002
- 216 C. Suryanarayana, C.C. Koch, Nanocrystalline Materials – Current Research and Future Directions, *Hyperfine Interactions* [130], 5-44, 2000
- 217 H. Gleiter, Nanocrystalline Materials, *Prog. Material Science* 33 [1], 223-315, 1989
- 218 H. Wang, Sintering and Grain Growth of Nanosized Powder, Dissertation, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, 2010
- 219 M. Aminzare, M. Mazaheri, F. Golestanifard, H.R. Rezaie, R. Ajeian, Sintering Behavior of Nano Alumina Powder Shaped by Pressure filtration, *Ceramics International* 37, 9-14, 2011
- 220 H.S. Cruz, J. Spino, G. Grathwohl, Nanocrystalline ZrO₂ Ceramics with idealized Macropores, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1783-1791, 2008
- 221 A.C.F. Costa, E. Tortella, E.F. Neto, M.R. Morelli, R.H. Goldschmidt, A. Kiminami, Sintering of Ni-Zn Ferrite Nanopowders by the Constant Heating Rate (CHR) Method, *Materials Research* 7 [4], 523-528, 2004
- 222 R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology*, Volume 11, Structure and Properties of Ceramics, Volume Editor: M.V. Swain, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994
- 223 CeramTech, Technisches Merkblatt, Substrate und Bauteile für die Elektroindustrie, CeramTech AG, Lorenzreuther Straße 2, D-95615 Marktredwitz, 1999
- 224 H. Käufer, *Arbeiten mit Kunststoffen*, Band 1, Aufbau und Eigenschaften, zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
- 225 D.N. Boccaccini, A.R. Boccaccini, Dependence of ultrasonic velocity on porosity and pore shape in sintered materials, *Journal of Nondestructive Evaluation* 16 [4], 187-192, 1997
- 226 *Engineered Materials Handbook*, Volume 4, Ceramic and Glasses, S.J. Schneider, ASM International Handbook Committee, 1991
- 227 R.K. Bordia, G.W. Scherer, Sintering of Composites: A Critique of the Available Analyses, *Ceram. Trans.* 1, 872-886, 1988
- 228 M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, Ytria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: Sintering, Grain Growth and Grain Boundary Segregation, *Journal of the European Ceramic Society* 13, 89-102, 1994

- 229 T. Senda, R.C. Bradt, Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc-Antimony Oxide Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 74 [6], 1296-1302, 1991
- 230 R.J. Brook, Controlled Grain Growth, in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol.9, Ceramic fabrication Processes, Academic Press, 331-364, 1976
- 231 D.L. Bourell, Parimal, Sol-Gel Synthesis of Nanophase Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia and Densification Behavior below 1600 K, *Journal of the American Ceramic Society* 76 [3], 705-711, 1993
- 232 T.R. Malow, C.C. Koch, Grain Growth of Nanocrystalline Materials – A Review, *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, 33-44, 1996
- 233 T.R. Malow, C.C. Koch, Grain Growth in Nanocrystalline Iron Prepared by Mechanical Attrition, *Acta Mater.* 45, 2177-2186, 1997
- 234 T.G. Nieh, J. Wadsworth, Superplastic Behavior of a Fine-Grained, Yttria-Stabilized, Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP), *Acta Metall. Mater.* 38, 1121-1133, 1990
- 235 G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dutheil, Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.* 90 [21], 216103, 2003
- 236 J.A. Eastman, Microstructural Development in Nanophase TiO₂ During Sintering, *J. Appl. Phys.* [75], 770-779, 1994
- 237 S.G. Chen, Y.S. Yin, D.P. Wang, J. Li, Reduced Activation Energy and Crystalline Size for Yttria-Stabilized Zirconia Nano-Crystals: An Experimental and Theoretical Study, *Journal of Crystal Growth* 267, 100-109, 2004
- 238 C.H. Wang, M.C. Wang, J.K. Du, Y.Y. Sie, C.S. Hsi, H.E. Lee, Phase Transformation and Nanocrystallite Growth Behavior of 2mol% Yttria-Partially Stabilized Zirconia (2Y-PSZ) Powders, *Ceramics International*, In Press, Available online 20 December 2012
- 239 R. Mücke, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Cofiring of Thin Zirconia films During SOFC Manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society* 92 [S1], pp 958-102, 2009
- 240 P.Z. Cai, D.J. Green, G.L. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80 [8], 1929-1939, 1997
- 241 J.W. Choe, J.N. Calata, G.Q. Lu, Constrained-Film Sintering of a Gold Circuit Paste, *Journal Materials Research* 10 [4], 986-994, 1995
- 242 P. Duran, P. Recio, J.R. Jurado, C. Pascual, C. Moure, Preparation, Sintering and Properties of Translucent Er₂O₃ Doped Tetragonal Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 72, pp 2088-2093, 1989
- 243 Y.C. Lin, J.H. Jean, Constrained Sintering of Silver Circuit Paste, *Journal of the American Ceramic Society* 87 [2], 187-191, 2004
- 244 J.S. Kim, R.A. Rudkin, X. Wang, A. Atkinson, Constrained Sintering Kinetics of 3YSZ Films, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2231-2239, 2011
- 245 X. Wang, J.S. Kim, A. Atkinson, Constrained Sintering of 8mol% Y₂O₃ Stabilised Zirconia Films, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 4121-4128, 2012
- 246 W. Kollenberg, *Technische Keramik*, ISBN 3-8027-2927-7, Vulkan-Verlag GmbH, 2004
- 247 O. Sbaizero, E. Lucchini, Influence of Residual Stresses on the Mechanical Properties of a Layered Ceramic Composite, *Journal of the European Ceramic Society* 16, 813-818, 1996
- 248 O. Prakash, P. Sarkar, P.S. Nicholson, Crack Deflection in Ceramic/Ceramic Laminates with Strong Interfaces, *Journal of the American Ceramic Society* 78 [4], 1125-1127, 1995
- 249 J.N. Calata, Densification Behavior of Ceramic and Crystallizable Glass Materials Constrained on a Rigid Substrate, Ph.D. Theses in Materials Science and Engineering, Blacksburg, Virginia, 2005