

Elektrophoretische Abscheidung von Al_2O_3 aus nichtwässrigen Suspensionen

H. Schmidt

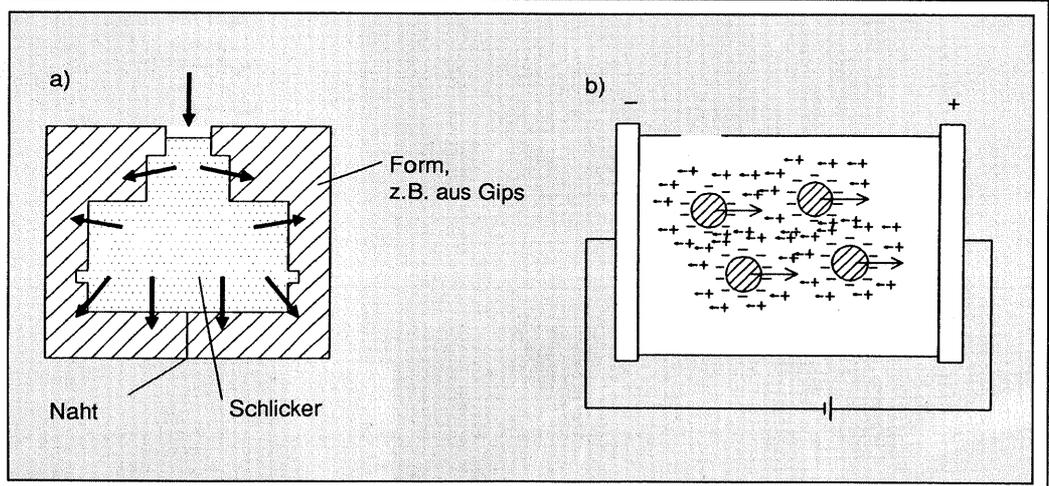
1 Einleitung

Bei der Herstellung von keramischen Materialien hat sich seit Jahrtausenden nur relativ wenig geändert. Aus einem Rohstoff, der durch die Eigenschaft bestimmter Komponenten, den sogenannten Tonmineralien, seine Plastizität oder Bildsamkeit erhält, werden über einen Formgebungsschritt Formkörper hergestellt, die nach dem Trocknen durch einen Hochtemperatur-Sinterprozeß ihre endgültigen Eigenschaften erreichen. Die Phasen bzw. die chemische Zusammensetzung des gebrannten keramischen Produktes werden dabei erst beim letzten Prozeßschritt, nämlich beim Sintern, also *nach* der Formgebung gebildet. Damit unterscheiden sich keramische Werkstoffe in ihrer Technologie von den meisten anderen Materialien, wie z. B. Gläser, Metalle oder Kunststoffe, bei denen der Werkstoff *vor* dem eigentlichen Formgebungsschritt schon fertig ist.

schwindigkeit des Schlickers durch den sich aufbauenden Kuchen als Funktion der Zeit abnimmt und Dichtegradienten im Grünling zur Folge hat. Dies wiederum kann beim Sinterprozeß zu festigkeitsmindernden Spannungen im fertigen Bauteil führen. Die Problematik erhält besonders dann Gewicht, wenn solche Bauteile für Höchstbeanspruchungen, wie z. B. für den Maschinenbau, vorgesehen sind.

Beim Schlickerguß wird die Verdichtung des Grünlings durch das Aufbringen eines Druckes auf die Schlickeroberfläche in der Form erzielt (Abb. 1a). Dies kann entweder dadurch geschehen, daß durch die Kapillarkräfte der Form die Wirkung des Atmosphärendruckes an der inneren Formoberfläche reduziert und der Außendruck auf die Suspension wirkt oder daß die Wirkung des Atmosphärendruckes durch das Aufbringen eines zusätzlichen Druckes verstärkt wird (Druckschlickerguß). Es ist leicht einsehbar, daß die Problematik dieser insbesondere für nicht bildsame Mate-

Abb. 1a): Prinzip des Schlickergusses. b): Prinzip der Elektro-
phorese



Die klassische keramische Technologie hat allerdings bei modernen Werkstoffen, wie z. B. bei vielen Oxidkeramiken, ihre Grenzen, weil sie an die Bildsamkeit der Rohstoffe und damit im wesentlichen an Tonminerale gebunden ist. Um hier zu Lösungen zu kommen, mußten andere Techniken entwickelt werden, die unabhängig von der Plastizität Formgebungsprozesse ermöglichen. Eine weit verbreitete Technik ist der Schlickerguß. Der feingemahlene Rohstoff wird dabei mit Hilfe von oberflächenaktiven Substanzen zu einer stabilen Suspension aufbereitet und in eine saugfähige Form gegossen. Dabei wird das flüssige Medium, in der Regel Wasser, abgesaugt, und die keramischen Partikel scheiden sich in Form eines Kuchens, des „Grünlings“, ab. Genereller Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Entwässerungsge-

rialien entwickelten Formgebung mit zunehmender Kornfeinheit immer kritischer wird, da die Filtrationswirkung des sich aufbauenden Kuchens immer stärker wird.

An dieser Stelle sind Überlegungen angebracht, den Transport der Partikel nicht durch die „Strömung“ der Flüssigkeit, sondern durch direkt an der Partikel ansetzende Kräfte zu bewirken, um einen zeitlich unabhängigen Abscheidungsprozeß zu erreichen. Prinzipiell läßt sich dies durch elektrische Kräfte erreichen, sofern es gelingt, elektrische Ladungen auf Partikel aufzubringen. Die Bewegung solcher Teilchen in einem elektrischen Feld wird als Elektro-
phorese bezeichnet (Abb. 1b). Eine permanent resultierende Kraft auf die Partikel kommt dadurch zustande, daß die zur Partikelladung aus Elektroneutralitätsgründen entstehende Gegenladung, wenn

sie im Medium „leicht beweglich“ ist, zum Gegenpol wandern kann. Während beim Schlickerguß zur Verfestigung „nur“ eine Entwässerung notwendig ist, sind die Prozesse bei der Elektrophorese sehr kompliziert. Bei der Entladung entstehen je nach Ladungsart Nebenprodukte, die es zu entfernen gilt. Arbeitet man im wäßrigen Milieu, so sind Elektrolyseprozesse unausbleiblich und Gasen an den Elektroden ist die Folge. Solche Verfahren wurden vor Jahren untersucht, konnten sich aber für die Formgebung nicht durchsetzen.

Zur reinen zeitsparenden Entwässerung von naßvermahlenden Rohstoffen für eine nachfolgende plastische Formgebung von Porzellanrohstoffen wurde ein elektrophoretisches Verfahren von Löhlein und Mitarbeitern [1] entwickelt und in die Praxis eingeführt, da hierbei Elektrolyseprozesse keine Rolle spielen.

2 Elektrophorese in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Hauptnachteil von Wasser als Lösungsmittel ist seine gute Löslichkeit für anorganische Salze, verbunden mit der Dissoziation derselben in geladene Teilchen, den Ionen. Daraus resultieren hohe Leitfähigkeiten, selbst bei geringen Salzkonzentrationen, die zu den unerwünschten Elektrodeneffekten führen. Hinzu kommt, daß Oberflächenladungen im wäßrigen Milieu auf Partikeloberflächen in der Regel durch ionische Verbindungen erzeugt werden müssen, z. B. durch

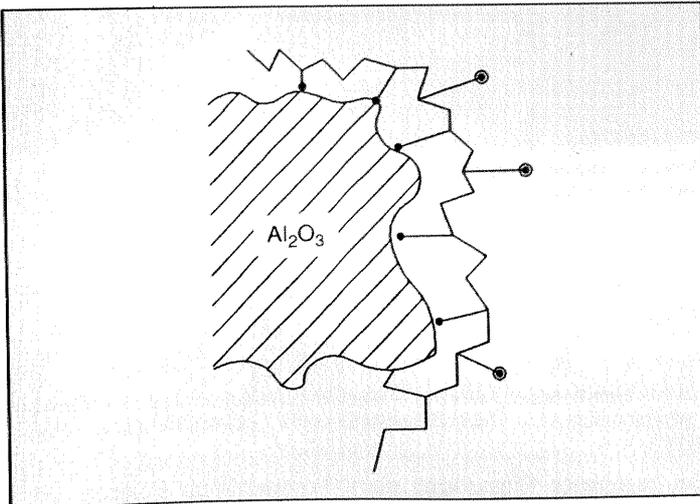


Abb. 2: Adsorption von Polyacrylsäure auf einer Al₂O₃-Oberfläche

Zugabe von Säuren, Basen oder Salzen. Grundsätzlich lassen sich die beschriebenen Probleme durch das Ausweichen in nichtwäßrige Systeme umgehen. Dabei tritt jedoch zunächst einmal der umgekehrte Effekt auf, daß sich auf der Partikeloberfläche keine Ladung ausbildet. Dies hat nicht nur zur Folge, daß dann keine Abscheidung erfolgt, sondern auch, daß solche Suspensionen „instabil“ werden. Die Teilchen stoßen einander nicht mehr ab, die Anziehungskräfte können überwiegen. Dies führt zur Bildung von Agglomeraten, die sich unter dem Einfluß des Schwerefeldes am Boden absetzen.

Zum Aufbringen von Ladungen auf Partikeloberflächen im nichtwäßrigen Milieu müssen spezielle Verbindungen heran-

gezogen werden, die einerseits gut auf der Oberfläche „haften“, andererseits aber auch ausreichend gut dissoziieren können. Jede Adsorption eines Stoffes an einer Oberfläche folgt einer Gleichgewichtsreaktion. Dabei steht der adsorbierte Stoff mit dem gelösten im Gleichgewicht, welches durch die thermodynamischen Randbedingungen definiert wird (Adsorptionskoeffizient, Temperatur, Konzentration). Da diese Parameter in der Regel nur begrenzt variabel sind, nimmt man zum Verschieben des Gleichgewichtes in Richtung des adsorbierten Zustandes die Statistik zu Hilfe, z. B. durch die Verwendung polyfunktioneller Verbindungen wie polymere Säuren. In Abb. 2 ist die Adsorption von Polyacrylsäure auf einer Al₂O₃-Oberfläche modellhaft gezeigt. Im Schnitt resultieren auch bei ungünstigen Gleichgewichtsverteilungen noch genügend Haftpunkte, so daß das Makromolekül als Ganzes noch adsorbiert bleibt. Mit diesem „Trick“ läßt sich die gesamte Ladung auf die Oberfläche der Partikel konzentrieren. Um nun genügend bewegliche Ladung zu erzeugen, muß dem organischen Lösungsmittel (hier sind die Alkohole sehr geeignet) so viel Wasser zugegeben werden, daß eine ausreichende Dissoziation möglich wird, wie in Abb. 3 gezeigt wird. Über die Wasserzugabe läßt sich sehr gut die Höhe der effektiven Ladung festlegen, die für die elektrophoretische Beweglichkeit wichtig ist.

Will man den Abscheidungsprozeß über eine längere Zeit aufrechterhalten, z. B. um zu Probekörpern entsprechender Dicke zu gelangen, so muß man dafür Sorge tragen, daß die abgeschiedene Oberfläche jeweils als neue Elektrode für den Abscheidungsprozeß fungiert, wie dies in Abb. 4 gezeigt ist. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die Leitfähigkeit des abgeschiedenen Kuchens ausreicht, um den Potentialaufbau an der Kuchenoberfläche nicht zu behindern.

Aus theoretischen Überlegungen von Egerer und Landsperg [2] ergibt sich für die abgeschiedene Menge $m(t)$ als Funktion der Zeit folgende Abhängigkeit

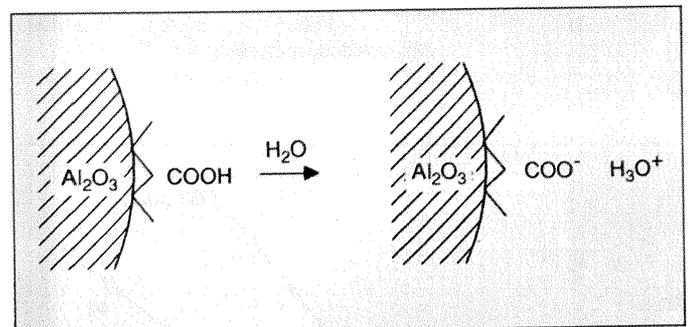
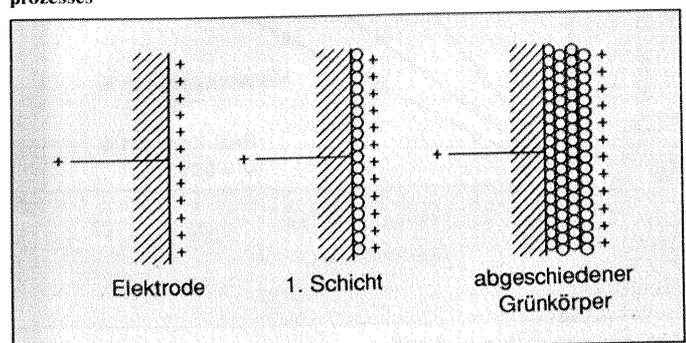


Abb. 3: Dissoziation oberflächenadsorbierter Carbonsäuren

Abb. 4: Schema des Aufbaus des „Grünlings“ während des Abscheidungsprozesses



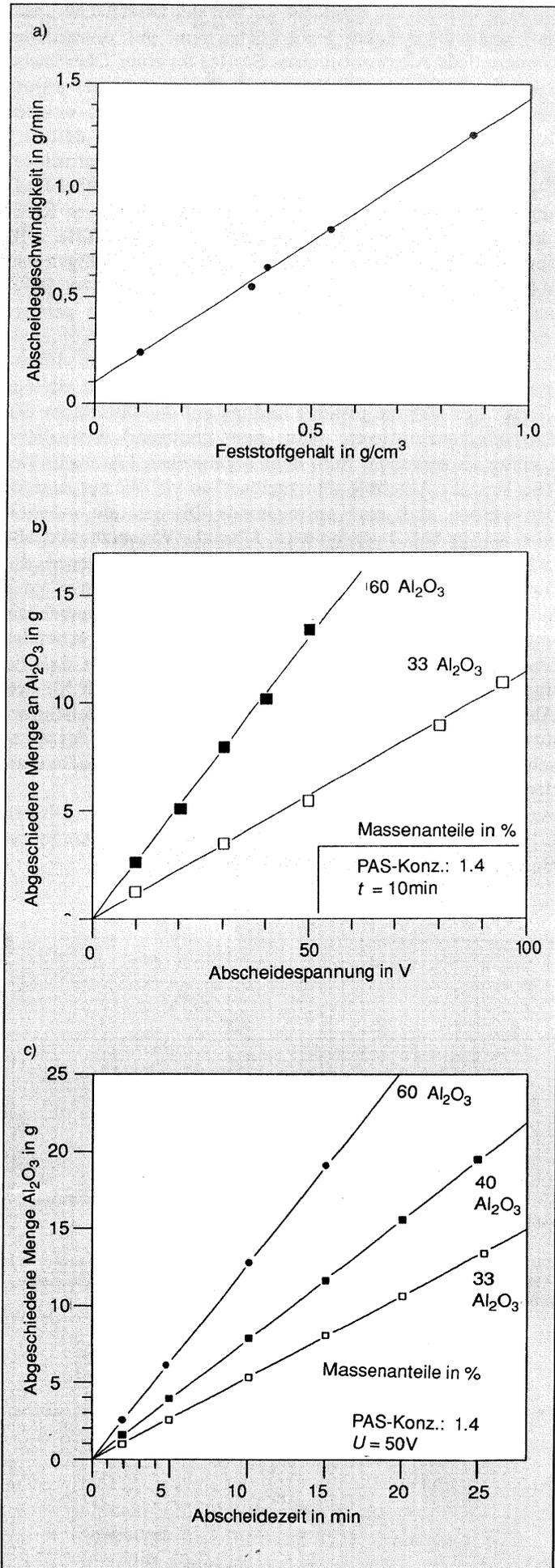


Abb. 5a-c: $m(t)$ als f (c , E und t)

$$m(t) = A \cdot c \cdot t + (V_G + V_E + V_W + V_C) \quad (2)$$

mit A = Elektrodenfläche, c = Feststoffgehalt der Suspension, t = Abscheidedauer, V = Transportgeschwindigkeit der Teilchen bei senkrechter Transportrichtung, wobei V_{ges} aus den verschiedenen, die Geschwindigkeit beeinflussenden Inkrementen resultiert (G = Schwerkraft; E = elektrisches Feld, W = van-der-Waals-Kräfte und C = Coulomb-Kräfte zwischen den Partikeln).

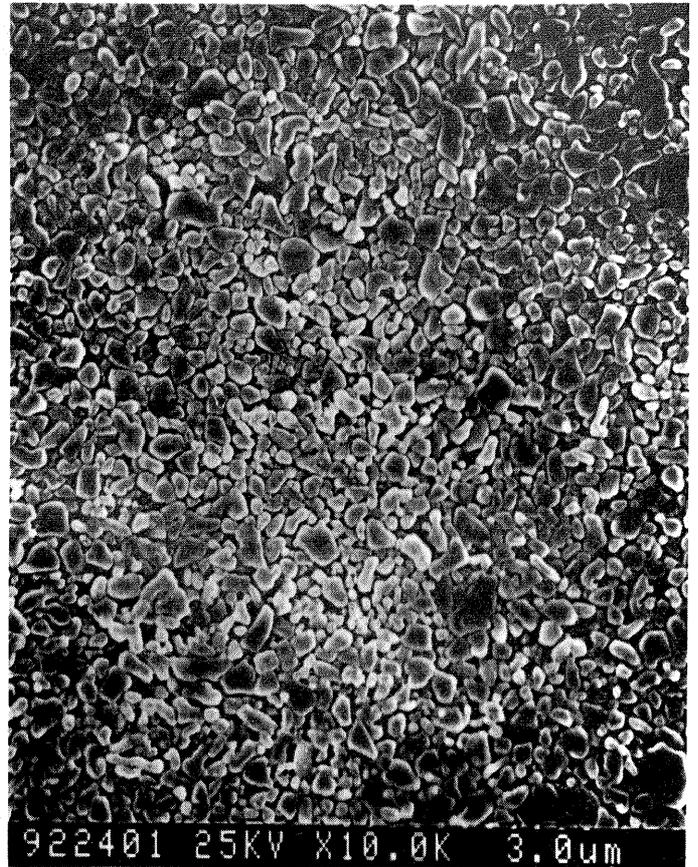


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Grüngütes eines Al₂O₃-Probekörpers

Durch Vereinfachung läßt sich die Formel in folgende Form bringen:

$$m(t) = \frac{A \cdot c \cdot t \cdot \zeta \cdot E \cdot \epsilon}{\eta \cdot d}$$

mit ζ = zeta-Potential, $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ = Dielektrizitätskonstanten von Vakuum und Suspension, d = Elektrodenabstand und η = Viskosität des Lösungsmittels.

Bei geeigneter Einstellung des ζ -Potentials im Bereich von 30 mV bis 40 mV lassen sich stabile Schlicker aus Al₂O₃-Pulvern mit etwa 0,5 μ m mittlerem Korndurchmesser erzeugen, wobei Feststoffgehalte mit einem Massenanteil von 60 % erreichbar sind. Die Überprüfung der angestellten Beziehung in bezug auf die $m(t)$ als Funktion von c , E und t ergaben die von der Theorie geforderten linearen Abhängigkeiten, wie in den Abb. 5a-c dargestellt.

Aus der linearen Abhängigkeit folgt auch, daß die gestellten Eingangsvoraussetzungen über die Leitfähigkeit des Kuchens zutreffen. Die Leitfähigkeit der Schlicker liegt bei ca. 3 μ S/cm², sie ist damit gegenüber wäßrigen Schlickern extrem klein. Bei den daraus resultierenden geringen Stromstärken können Elektrodenprozesse selbst bei Elektrodenpotentialen bis hinauf zu 500 V vernachlässigt werden. Die Abscheidegeschwindigkeiten sind dennoch beträchtlich und liegen bei 50 V bei ca. 5 mm Kuchendicke/10 min.

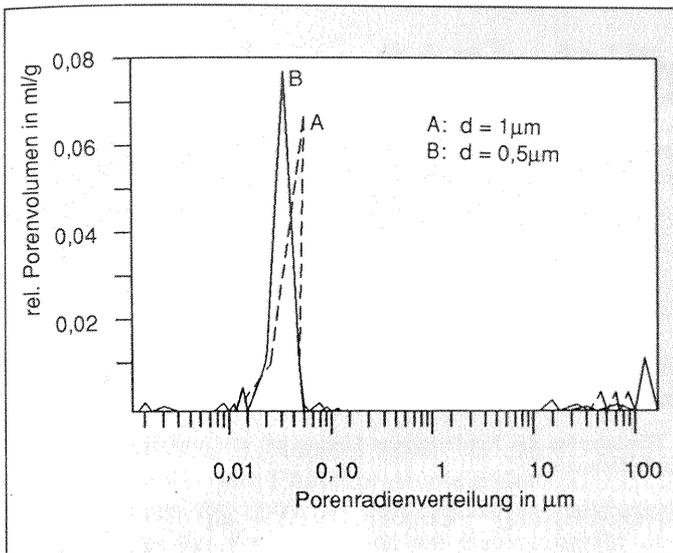


Abb. 7: Porenradienverteilung von zwei Probekörpern aus 1,0 und $0,5\ \mu\text{m}$ Körnung

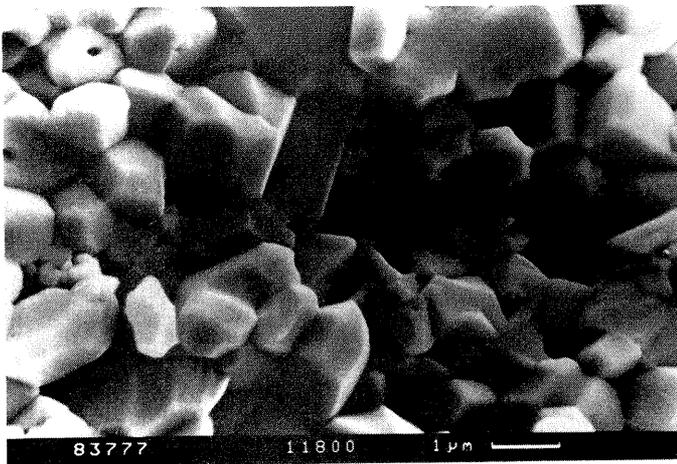


Abb. 8: Gefüge eines bei $1600\ ^\circ\text{C}$ ohne Sinterhilfsmittel verdichteten Grünlings

3 Grünlinge und gesinterte Keramiken

Für das Sinterverhalten und die Eigenschaften der gesinterten Keramik ist das Gefüge des Grünkörpers besonders wichtig. Nur wenn eine gleichmäßige Porenverteilung erreicht werden kann, läßt sich der Grünling gleichmäßig zu einem keramischen Werkstoff mit „homogenem“ Gefüge sintern, d. h. mit einem Gefüge, das porenfrei ist und das möglichst gleichmäßig Kristallitgrößen aufweist. In Abb. 6 ist das Grüngefüge einer elektrophoretisch hergestellten Al_2O_3 -Platte gezeigt. Man erkennt, daß selbst bei sehr ungleichen Körnern ein gutes „Arrangement“ erzielt wird und praktisch keine großen Poren entstehen.

Durch den elektrophoretischen Abscheideprozeß tritt kein Verhaken der Partikel mit Bildung großer Poren auf. Die Bestimmung der Porenradienverteilung bestätigt dies, wie Abb. 7 zeigt. Fast unabhängig von der Partikelgröße werden enge Porenradienverteilungen bei etwa $0,03\text{--}0,04\ \mu\text{m}$ erzielt. Aus solchen Probekörpern lassen sich ohne Zugabe von Sinterhilfsmitteln dichte Sinterkörper bei Temperaturen zwischen 1500 und $1600\ ^\circ\text{C}$ herstellen. Bei über Trockenpreßprozesse hergestellten Grünkörpern gelingt dies nicht. Abb. 8 zeigt das sehr gleichmäßige dichte Gefüge des gesinterten Materials.

Messungen der Festigkeit ergaben Werte bis zu $800\ \text{MPa}$. Dies liegt deutlich über der Festigkeit technischer Keramik und zeigt, daß der Processing-Schritt der Formgebung gerade bei sub- μm -Pulvern über die Elektrophorese sehr gut beherrschbar ist.

Literatur

- [1] A. Löhlein, Silikattechnik **40**, 342 (1989)
 [2] K. A., Egerer und G. Landsperg, Z. Elektrochemie **59**, 207 (1955)

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Helmut Schmidt, Direktor der Abteilung nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe am Institut für neue Materialien a. d. Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, 6600 Saarbrücken