

17 Elektrophoretische Abscheidung von submicron-SiC-Pulvern mit partikulären Sinteradditiven aus nichtwäßrigen Schlickern

Rainer L. Meisel, Rüdiger Naß und Helmut Schmidt

17.1 Einleitung und Problemstellung

Siliciumcarbid besitzt aufgrund seines hohen kovalenten Bindungscharakters eine relativ geringe Sinteraktivität. Eine ausreichende Verdichtung erfordert daher den Einsatz von Sinteradditiven, wobei sich für das drucklose Sintern von submicron- α -SiC-Pulvern Kohlenstoff (Ruß) in Verbindung mit Bor, Aluminium oder Borcarbid bewährt hat [1, 2]. Aufgrund der Wirkungsweise der Sinteradditive an den Korngrenzen der SiC-Teilchen kommt ihrer homogenen Verteilung in dem Matrixmaterial SiC eine entscheidende Bedeutung zu [3]; üblicherweise wird diese Verteilung über eine Mischmahlung eingestellt. Im Verlauf von Formgebungsprozessen, bei denen Flüssigkeiten als Transportmedien auftreten, können Segregationserscheinungen auftreten, die zu Konzentrationsgradienten im Grünkörper und zu Eigenspannungen während des Sinterprozesses führen.

Verwendet man zum Transport der Teilchen das elektrische Feld, so greift die Kraft für den Partikeltransport direkt am Teilchen an. Voraussetzung für das Vermeiden von Segregationseffekten ist eine von der Partikelart und vom Partikeldurchmesser unabhängige Transportgeschwindigkeit. Dies setzt wiederum voraus, daß die Oberflächenladungen unabhängig von den Eigenschaften der Partikeloberfläche eingestellt werden können.

Ziel der Untersuchungen war es, anhand des Dreistoffsystems SiC/BC/C zu untersuchen, inwieweit es gelingt, die obengenannten Bedingungen zu erfüllen. Dazu war vorgesehen, die Oberflächen der drei genannten Systeme zu charakterisieren und sie auf dieser Basis chemisch so zu modifizieren, daß die erforderlichen Oberflächenladungen zur Einhaltung der Transportbedingung eingestellt werden können. Als Dispergiermedium wurden organische Lösungsmittel eingesetzt, um Elektrolyseprozesse an den Elektroden weitgehend zu vermeiden [4]. Weiterhin sollte untersucht werden, wie die Prozeßparameter (Oberflächenladung, Abscheidespannung und Stromstärke) sich auf Grüngefüge und Komponentenverteilung auswirken. Zusätzlich waren erste Sinterversuche zur Überprüfung des Verdichtungsverhaltens vorgesehen.

Als Arbeitshypothese wurde postuliert, daß über die Oberflächenmodifizierung der Pulver mit organischen Polyelektrolyten über eine Säure/Base-Reaktion in organischen Lösungsmitteln die Einstellung der Wanderungsgeschwindigkeit über die adsorbierte Polyelektrolytmenge und die Dissoziation ihrer funktionellen Gruppen erfolgen kann. Der organische Polyelektrolyt sollte möglichst vollständig auf der Oberfläche gebunden sein, um den Stromtransport soweit wie möglich über die „gebundenen“ Oberflächenladungen zu führen.

17.2 Experimentelle Ergebnisse

Zur Bestimmung des chemischen Oberflächenzustandes wurde die DRIFT-Spektroskopie herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, daß die SiC- und B₄C-Partikel von einer dünnen Oxidschicht umgeben sind, die an der Grenzfläche zum umgebenden Medium zur Absättigung freier Valenzen reaktive OH-Gruppen aufweisen. Unter Berücksichtigung der über N₂-Adsorption bestimmten spezifischen Oberfläche für das SiC-Pulver von 15 m²/g ergibt sich durch quantitative Bestimmung der OH-Gruppen eine Belegungsdichte mit SiOH-Gruppen von rund 7 µmol/m². Für B₄C wurden BOH-Gruppenkonzentrationen von 8 µmol/m² ermittelt. Man kann daher annehmen, daß eine Wechselwirkung zwischen SiC- bzw. B₄C-Oberfläche und Oberflächenmodifikatoren primär über die OH-Gruppen erfolgen wird.

Das Vorliegen dieser OH-Gruppen an der Teilchenoberfläche wirft die Frage nach ihrer Reaktivität auf, deren Klärung für die Auswahl von Oberflächenmodifikatoren wichtig ist. Hierzu wurden Messungen des pH-Wertes an wäßrigen Suspensionen nach DIN 53200 ISO 787/IX durchgeführt. Für SiC-Suspensionen wurden pH-Werte zwischen 6,5 und 7 gemessen, für B₄C ergaben sich pH-Werte zwischen 5 und 6. Abgesehen von der Tatsache, daß sich für beide Materialien ähnliche pH-Werte in Wasser einstellen, zeigen diese Messungen, daß die OH-Gruppen nur einen schwach sauren Charakter besitzen und in Wasser weitgehend undissoziiert vorliegen.

Da für SiC und B₄C saure Oberflächeneigenschaften nachgewiesen wurden, wurden in Hinblick auf einheitliche Oberflächeneigenschaften der Ausgangsmaterialien bei der Schlickerherstellung Ruße mit sauren Oberflächen als Kohlenstoffkomponenten ausgewählt.

Für die Erzeugung von Ladungen durch Modifizierung der Teilchenoberflächen mit organischen Verbindungen können aufgrund dieser Ergebnisse die in Abbildung I.17.1 angegebenen Modelle vorgeschlagen werden.

Über beide Modelle können die für die Elektrophorese benötigten Oberflächenladungen über Säure-Base-Reaktionen erzeugt werden. Im Fall a wird Wasser im System erzeugt und die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht gefördert. Andererseits kann freies Wasser in der Suspension stö-

rend wirken. Dies konnte durch Abscheideexperimente bestätigt werden. Danach scheiden sich mit Tetraalkylammoniumhydroxid stabilisierte Suspensionen an der Anode ab, d.h., es liegen negative Ladungen auf den Partikeloberflächen vor. Die grünen Scherben wiesen allerdings grobe Gefügefehler auf, die auf die elektrolytische Zersetzung des freien Wassers zurückzuführen sind, wie die Gasentwicklung während des Abscheideprozesses zeigte.

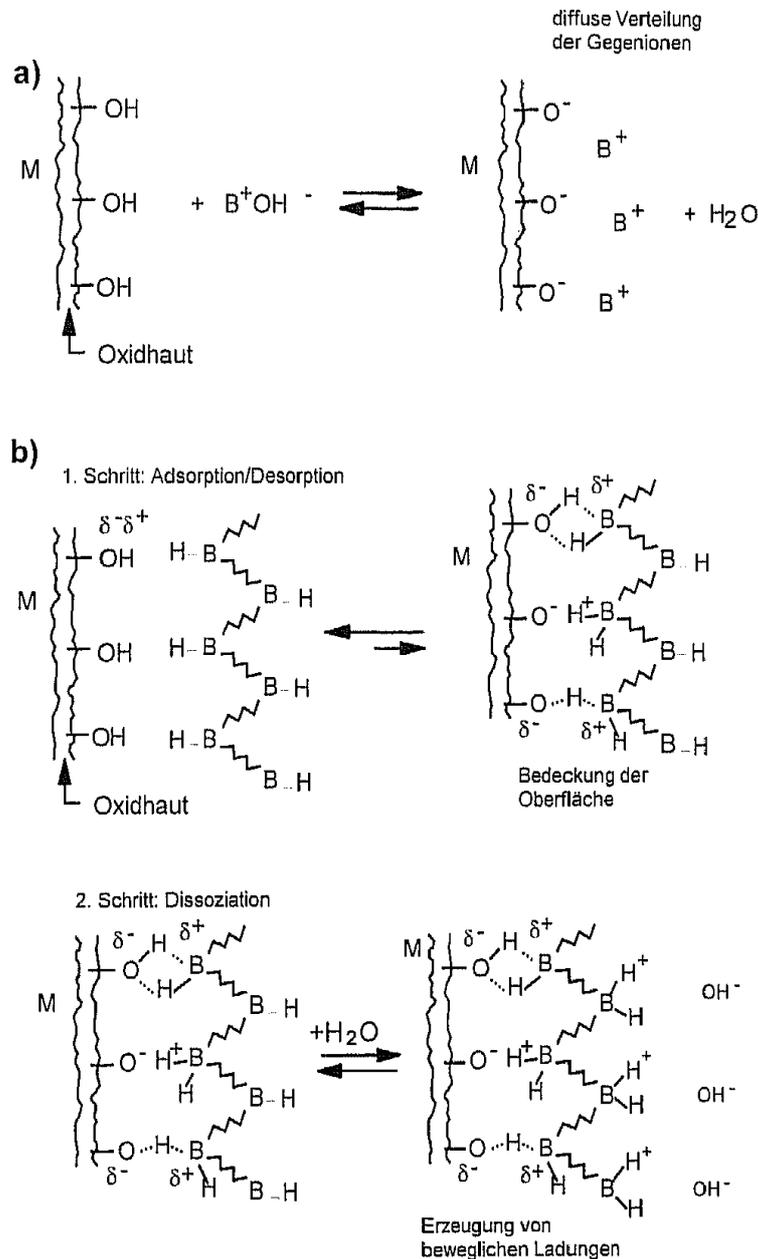


Abbildung I.17.1: Modelle zur Erzeugung von Ladungen auf sauren Teilchenoberflächen; a) mit basischen Monomeren: Ausbilden negativer Oberflächenladungen bei gleichzeitiger Erzeugung von Wasser, B = beispielsweise $(C_nH_{2n-1})_4N^+$; b) mit basischen Polymeren: 1. Schritt: „Multi“-Adsorption des Polymers durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Anziehungskräfte (Bedeckung der Oberfläche), 2. Schritt: Ausbilden positiver Oberflächenladungen in Gegenwart geringer Mengen an Wasser durch Dissoziation der gebundenen Basen, B = basische Zentren, z. B. Stickstoff.

Im Fall b werden die Ladungen nach einem mehrstufigen Mechanismus erzeugt. Zunächst wird ein basisches Polymer (z.B. Polyethylenimin) an der Teilchenoberfläche adsorbiert, wobei die sauren Oberflächengruppen Wechselwirkungszentren für die basischen Zentren des Polymers darstellen. Als Bindungsmechanismen können dabei sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch elektrostatische Anziehungskräfte diskutiert werden. Die dazu erforderlichen Ladungen resultieren aus dem Protonentransfer zwischen den Säuregruppen der Oberfläche und den basischen Zentren des Polymers. Es entstehen somit auch Ladungen. Eine Ladungstrennung, wie sie für die Ausbildung eines Zeta-Potentials notwendig wäre, kann jedoch nicht direkt erfolgen, da der Polyelektrolyt aufgrund seiner großen Anzahl an basischen Zentren im zeitlichen Mittel immer fest mit der Teilchenoberfläche verbunden bleibt. Für die Ausbildung eines Zeta-Potentials kommt die Einstellung von Dissoziationsgleichgewichten in Gegenwart von geringen Mengen Wasser in Frage. Nach dem Modell kann dies in der Weise erfolgen, daß ungebundene basische Zentren des Polymers mit z. B. auf der Teilchenoberfläche physisorbiertem Wasser reagieren. Dabei werden die basischen Zentren protoniert, und das als Gegenion entstehende OH^- ordnet sich in einer diffusen Doppelschicht an.

Aufgrund dieses Modells sollten die Suspensionseigenschaften wie Viskosität, Dispergierzustand, Stabilität und elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel im elektrischen Feld von der Menge der adsorbierten Oberflächenmodifikatoren und der Wasserkonzentration in der Suspension abhängen. Um diese Annahmen experimentell zu überprüfen, wurde in methanolischen Suspensionen die adsorbierte Menge des Modifikators (Polyethylenimin) auf SiC, B_4C und Ruß bestimmt.

Es zeigt sich, daß nur ein Teil der basischen Zentren des Polyethylenimins mit den sauren Oberflächengruppen reagiert und die Wanderungsgeschwindigkeit der Einzelkomponenten zunächst als Funktion der adsorbierten Menge Polyethylenimins ansteigt, dann aber ein Maximum erreicht. Bei einer Konzentration von 7 mmol eingesetzter basischer Zentren/100 g Pulver werden annähernd identische Gleichgewichtskonzentrationen für SiC, B_4C und Ruß erhalten. Dies sollte zu einer ähnlichen Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld führen. Trifft dies zu, so ist es ein Hinweis für die Richtigkeit des in Abbildung 1.17.1b formulierten Modells. Da die Anzahl der Oberflächenladungen über zugegebenes Wasser variiert werden kann, wurde der Einfluß der Wasserkonzentration auf das Wanderungsverhalten der Partikel im elektrischen Feld untersucht. Es zeigte sich, daß die elektrophoretische Beweglichkeit der dispergierten Partikel durch Zugabe von Wasser ansteigt. Allerdings ist gleichzeitig eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit der Suspensionen zu beobachten. Diese Tatsache ist auf einen erhöhten Stromtransport durch Ionen zurückzuführen, wie es aufgrund einer erhöhten Dissoziation von NH-Gruppen des Polyethylenimins zu erwarten ist.

Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Suspensionseigenschaften, Abscheideparametern und den Eigenschaften der grünen Scherben

ergab eine lineare Abhängigkeit der abgeschiedenen Masse von der Zeit und der Spannung. Die Abscheideraten liegen bei $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g/V} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ bei einem Elektrodenabstand von 30 mm. Darüber hinaus zeigte sich, daß die Eigenschaften der abgeschiedenen Grünkörper wesentlich von der Polyethylenimin- und Wasserkonzentration der Schlicker beeinflusst werden. Die Dichte der erhaltenen Grünkörper weist ein Maximum als Funktion sowohl der Polyethylenimin- als auch der Wasserkonzentration auf. Dieses Maximum liegt bei einer Polyethylenimin- und Wasserkonzentration von jeweils 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspensionen, und bei einer Abscheidespannung von 7,5 V/cm.

Nach der Optimierung der Prozeßparameter wurden Grünkörper mit Dichtewerten bis zu 63 % der Theorie erhalten. An diesen (ca. 1 cm dicken) Grünkörpern wurden systematisch die Konzentrationen der einzelnen Komponenten senkrecht zur Abscheideelektrode bestimmt. Dabei konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichungen vom Mittelwert gefunden werden. Dies weist auf die Gültigkeit der entwickelten Modelle hin und zeigt, daß es gelingt, über die Elektrophorese keramische Formkörper ohne Segregationserscheinungen abzuschneiden.

Erste drucklose Sinterexperimente mit auf diese Weise hergestellten Grünkörpern ergaben bei 2050 °C Dichten größer 97 % d. Th. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gesinterten Teile zeigen dichte, homogene Sintergefüge mit isometrischen bis dicktafeligen SiC-Kristallen (Abbildung I.17.2).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß über gezielte Oberflächenmodifizierung auch Mehrkomponentensysteme mit sehr unterschiedlichen Komponenten einer elektrophoretischen Formgebung zugänglich sind.

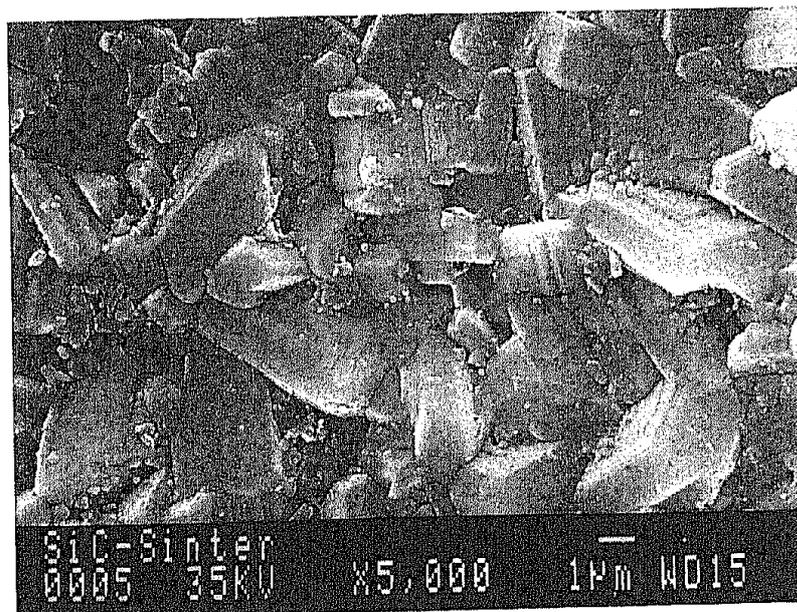


Abbildung I.17.2: REM-Aufnahme eines SiC-Sinterkörpers. Sintertemperatur 2050 °C in Argonatmosphäre, Sinterdichte: 98 % d. Th.

17.3 Literatur

- [1] S. Prochazka, *Special Ceram.* **6** (1975) 171–181.
- [2] K. A. Schwetz und A. Lipp, *Sci. Ceram.* **10** (1980) 149–158.
- [3] G. Passing, H. Schubert, G. Petzow, G. Andrees und W. Hüther, *Ceramic Powder Processing Science. Proceedings of the Second International Conference, Berchtesgaden, FRG, Oct. 12–14, 1988*, ((Verlag?)), ((Ort?)), ((Jahr?)), S. 833–842.
- [4] R. Nass und H. Schmidt, *3rd International Conference on Ceramic Powder Science, 4.–7.2.1990, San Diego, USA*.