

# **Herstellung gradierter Glas-Metall-Übergänge mittels elektrophoretischer Abscheidung zur Reduzierung thermischer Spannungen**

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

**von**

**Dirk Jung**

**Saarbrücken**

**2008**

**Tag des Kolloquiums:**

**7. Juli 2008**

**Dekan der Fakultät 8:**

**Prof. Dr. Uli Müller**

**1. Berichterstatter:**

**Prof. Dr. Rolf Clasen**

**2. Berichterstatter:**

**Prof. Dr. Walter Arnold**

**Vorsitzender der Prüfungskommission:**

**Prof. Dr. Ralf Busch**

## **Abstract**

Assembling of materials with different thermal expansion coefficients results in tension by raising the temperatures due to a constricted expansion on the interface of the assembled materials. Eminently this problem occurs if materials with a wide difference in thermal expansion coefficient are joined, e.g. metals and glass or ceramics. In an ordinary joining method a molybdenum foil or a tungsten rod electrodes are used as an electrode to manufacture lamps. To achieve the fusion of glass with a molybdenum foil at high temperatures, a very thin foil is necessary. Due to the low thickness of the foils there is a threshold value for the current that can be conducted by the electrode. In this case a tungsten rod electrode has to be used. The tungsten electrodes are step by step joined with different glasses that have different thermal expansion coefficients. The well-known concepts that use glasses with different thermal expansion coefficients to assemble glasses or ceramics with metals are time consuming and costly. The manufacturing of materials with discontinues consistence can be accomplished in a single step process. Thereby an interface layer is generated, having a discontinuous consistency normal to parting plane and the concentration of tension can be avoided and a distribution of the load to the volume results in a higher durability.

## **Zusammenfassung**

Das Fügen von Werkstoffen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten führt bei hohen Temperaturen zu Spannungen durch Einschränkung der freien Dehnung an der Grenzschicht und dadurch zum Versagen des Bauteils. Dieses Problem tritt besonders deutlich auf, wenn Metalle und eher kurz dehnende Werkstoffe, wie Glas oder Keramiken, kombiniert werden. Im Lampenbau kommen zur Spannungsminimierung meist die Molybdänfolieneinschmelzung oder die Wolframstabeinschmelzung zum Einsatz. Bei ersterer wird eine dünne Folie als Elektrode eingeschmolzen, wodurch diese Verbindung hohen Temperaturen Stand halten kann. Aufgrund der geringen Dicken besitzen diese Elektroden eine beschränkte Stromtragfähigkeit, so dass bei hohen Strömen Wolframstäbe verwendet werden müssen. Die Wolframelektroden werden in mehreren Schritten mit Übergangsgläsern gefügt, so dass eine Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erreicht wird. Die bisherigen Konzepte sind aufwendig und kostspielig. Die Herstellung von Werkstoffen mit diskontinuierlicher Zusammensetzung hingegen kann in einem Prozessschritt erfolgen, was zur Kostenersparnis beiträgt. Hierbei wird zwischen den zu fügenden Werkstoffen eine gradierte Zwischenschicht erzeugt, wodurch eine Spannungskonzentration in der Grenzfläche vermieden wird. Es kommt zu einer Verteilung der Belastung auf das Volumen der Zwischenschicht und zu einer Erhöhung der Bauteillebensdauer.

# Danksagung

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Clasen für die Bereitstellung des interessanten Themas und die fachkundige Betreuung aussprechen. Besonders möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken an internationalen Tagungen teilnehmen und die erzielten Ergebnisse einem fachkundigen Publikum vorstellen zu können.

Herrn Prof. Dr. Walter Arnold danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Bei Herrn Prof. Dr. Beck und Herrn Dr. Haberkorn möchte ich mich für die Nutzung der Mikro-RFA, welche eine wichtige Messmethode während meiner Arbeit darstellte, bedanken.

Herrn Dr.-Ing. Jan Tabellion, Herrn Dr.-Ing. Johannes Zeiner und Herrn Dipl.-Ing. Christoph Rivinius danke ich für die Durchsicht der Arbeit und die vielen konstruktiven Diskussionen und Anregungen.

Meiner Familie, Freunden und meiner Freundin Nina Budinger möchte ich für ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotion danken. Insbesondere Nina danke ich für die Korrektur der Arbeit.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Studienarbeitern und Diplomanden bedanken, die diese Arbeit mit ihren experimentellen Arbeiten unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>4</b>
2.1	Glas-Metall-Verbindungen . . . . .	4
2.1.1	Einsatzbereiche von Glas-Metall-Verbindungen . . . . .	5
2.1.2	Lichterzeugende Prinzipien . . . . .	7
2.1.3	Glas-Metall-Verbindungen im Lampenbau . . . . .	9
2.1.4	Molybdänfolien- und Wolframstabeinschmelzung . . . . .	12
2.2	Funktionell gradierte Materialien . . . . .	14
2.2.1	Schmelztechnologische Herstellung funktionell gradierter Materialien . . . . .	16
2.2.2	Pulvertechnologische Herstellung funktionell gradierter Materialien . . . . .	19
2.2.3	Funktionell gradierte Keramiken und Gläser . . . . .	21
2.2.4	Herstellung funktionell gradierter Materialien aus porösen Strukturen . . . . .	23
2.3	Elektrophoretische Abscheidung . . . . .	27
2.3.1	Grundlagen der elektrophoretischen Abscheidung . . . . .	27
2.3.2	Abscheidungen aus wässrigen Suspensionen . . . . .	36
2.3.3	Elektrophoretische Imprägnierung . . . . .	38
2.3.4	Gravitationsunterstützte elektrophoretische Abscheidung . . . . .	40
2.4	Galvanische Abscheidung von Wolfram . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>44</b>
3.1	Verwendete Materialien . . . . .	44
3.2	Pulvercharakterisierung & Suspensionsherstellung . . . . .	44
3.3	Formgebung und Grünkörpercharakterisierung . . . . .	46
3.4	Einbringung der Zweitphase . . . . .	49
3.5	Sinterung . . . . .	51
3.6	Charakterisierung der Verbunde . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	Pulvercharakterisierung . . . . .	53

---

4.2	Suspensionseigenschaften . . . . .	58
4.3	Membranherstellung . . . . .	64
4.3.1	Sinosi-Membranen . . . . .	64
4.3.2	SE15-Membranen . . . . .	67
4.4	Herstellung und Charakterisierung gradierter Grünkörper . . . . .	69
4.4.1	Elektrophoretische Imprägnierung der Sinosi-Membranen . . . . .	70
4.4.2	Elektrophoretische Imprägnierung der SE15-Membranen . . . . .	74
4.4.3	Schichtweise elektrophoretische Abscheidung von Pulvermischun- gen . . . . .	80
4.4.4	Herstellung gradierter Grünkörper mittels GEPD . . . . .	84
4.5	Herstellung des Verbundes . . . . .	86
4.5.1	Elektrolytische Abscheidung . . . . .	87
4.5.2	Tränken mit Natriumwolframat . . . . .	94
4.5.3	Tränken mit Ammoniumwolframat . . . . .	99
4.6	Sinterung und Charakterisierung der Gläser . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>113</b>
5.1	Pulver- und Suspensionseigenschaften . . . . .	114
5.2	Membranherstellung . . . . .	118
5.3	Herstellung und Charakterisierung gradierter Grünkörper . . . . .	120
5.3.1	Elektrophoretische Imprägnierung der Sinosi-Membranen . . . . .	120
5.3.2	Elektrophoretische Imprägnierung des SE15-Membranen . . . . .	121
5.3.3	Schichtweise elektrophoretische Abscheidung von Pulvermischun- gen . . . . .	122
5.3.4	Herstellung gradierter Grünkörper mittels GEPD . . . . .	123
5.4	Herstellung des Verbundes . . . . .	124
5.4.1	Elektrolytische Abscheidung . . . . .	124
5.4.2	Tränken mit Natriumwolframat . . . . .	125
5.4.3	Tränken mit Ammoniumwolframat . . . . .	126
5.5	Sinterung und Charakterisierung der Gläser . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>148</b>

# 1 Einleitung

An neue Entwicklungen werden immer höhere Anforderungen gestellt, denen nur durch eine präzise Auswahl der Materialien und den damit verbundenen Fertigungstechniken genüge getan werden kann. Oftmals ist es notwendig, Eigenschaften verschiedener Materialien zu kombinieren, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Die bekanntesten Vertreter solcher Verbundwerkstoffe sind neben dem Stahlbeton glasfaser- oder kohlefaserverstärkte Kunststoffe. Hierbei werden die hohen Festigkeiten der verwendeten Fasern mit der hohen Zähigkeit des Matrixwerkstoffs kombiniert, so dass der Verbundwerkstoff bei hoher Festigkeit gleichzeitig über eine gute Zähigkeit verfügt. Werden die Verbundwerkstoffe bei Temperaturen nur unwesentlich ober- oder unterhalb der Raumtemperatur verwendet, lassen sich die Materialien meist ohne hohen technologischen Aufwand kombinieren. Bei hohen Temperaturen jedoch kommen Effekte, wie thermische Ausdehnung oder Erweichungspunkt zum Tragen, weshalb sich dann die Kombination der Materialien deutlich schwieriger gestaltet.

Die Herstellung von Verbundwerkstoffen, welche aus Materialien mit stark unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizienten bestehen und bei ihrer Herstellung oder im späteren Anwendungsbereich hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ist besonders anspruchsvoll. Aufgrund der Einschränkung der freien Dehnung des sich stärker ausdehnenden Fügepartners bei hohen Temperaturen, kommt es zu Spannungen, die zum Versagen führen können. Dieses Problem tritt besonders in technischen Anwendungen auf, in denen Metalle und eher kurz dehnende Werkstoffe, wie Glas oder Keramiken, kombiniert werden. Für Glas/Keramik-Metall-Verbunde gibt es eine Reihe interessanter technischer Anwendungen, wie z.B. die Gasentladungslampe oder Solarkollektoren. Solarkollektoren erreichen Temperaturen von wenigen Hundert °C, weswegen die Glas-Metall-Verbindung nicht sonderlich hoch belastet wird. Das Glas des Kollektors umschließt das Abschlussblech, wobei gewährleistet werden muss, dass eine möglichst große Verbindungsfläche erreicht wird. Das Abschlussblech besteht aus einem weichen Metall, wie beispielsweise Kupfer, damit Spannungen leicht abgebaut werden können. Außerdem kann wegen der niedrigen Einsatztemperatur der Kollektor aus einem Glas mit recht hohem thermischem Ausdehnungskoeffizienten hergestellt werden, so dass der Unterschied zum Metall minimiert werden kann.

Gasentladungslampen, wie sie in Scheinwerfern von Autos oder in modernen Pro-

jektoren eingesetzt werden, erreichen wesentlich höhere Temperaturen, wodurch an den Verbindungsstellen zwischen den Elektroden und dem Kolben entsprechend hohe Spannungen auftreten. Diese Verbindungen können über herkömmliche Verfahren nicht oder nur mit hohem Aufwand in befriedigender Weise hergestellt werden. Es gibt zwei etablierte Verfahren, mit denen es möglich ist, diese Verbindung zu realisieren. Ein Verfahren ist die Molybdänfolieneinschmelzung. Hierbei wird eine dünne Molybdänfolie als Elektrode eingeschmolzen. Die Folie besitzt ein Verhältnis von Breite zu Dicke von 100:1 und die Kanten der Folie werden durch Ätzen keilförmig ausgedünnt, um Spannungen an den Kanten weitestgehend zu minimieren. Diese Verbindungen können hohen Temperaturen stand halten, jedoch besitzen sie aufgrund der geringen Foliendicke eine beschränkte Stromtragfähigkeit. Alternativ können bei hohen Strömen Wolframstäbe verwendet werden. Die Wolframelektroden werden zunächst zur besseren Haftung des Glases oxidiert und anschließend in mehreren Schritten in Übergangsgläser mit zunehmendem thermischen Ausdehnungskoeffizienten eingeschmolzen. Hierdurch ist eine stufenweise Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in gewissen Grenzen möglich.

Die bisherigen Konzepte, Metallfolien zum Reduzieren der Spannungen oder Übergangsgläser zum Anpassen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu verwenden, sind aufwendig und kostspielig. Eine Verbindung der unterschiedlichen Materialien mit allmählichem Übergang des einen Materials hin zu dem anderen, würde die Spannungen aus einer scharfen Grenzfläche in einen breiten Bereich transferieren, und somit zu deutlich kleineren Spannungsspitzen führen. Die Herstellung von Werkstoffen mit diskontinuierlicher Zusammensetzung kann über die pulvertechnologische Route gut bewerkstelligt werden. Besonders geeignet hierzu ist die elektrophoretische Abscheidung (EPD), die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Zum Einen bietet sie die Möglichkeit, Pulvermischungen homogen abzuscheiden, und somit durch eine Variation der Suspensionszusammensetzung kontinuierlich die Zusammensetzung zu ändern. Zum Anderen können poröse Membranen mittels elektrophoretischer Imprägnierung nachverdichtet werden, so dass es zu einem Porengradienten kommt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden thermisch hochbeanspruchte Glas-Metall-Verbindungen entwickelt. Da bei den konventionellen Methoden aufgrund der scharfen Grenzfläche zwischen den Materialien große Spannungsspitzen auftreten, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Herstellung von Proben, welche einen Gradienten in der Zusammensetzung aufweisen, so dass der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen Metall und Glas stufenlos angepasst werden kann. Aufgrund des Gradienten kommt es zu einer Verbreiterung der Spannungszone und somit zu einer Minimierung der Spannungsspitzen. Um die Möglichkeiten der elektrophoretischen Abscheidung (EPD) zur Herstellung gradierter Materialien auszuloten, werden zunächst möglichst

dicke, kontinuierliche Poren- und Dichtegradien hergestellt. Das erklärte Ziel ist eine Dicke von mindestens 2 mm. In einem weiteren Verfahrensschritt sollen die verbliebenen Poren mit der metallischen Zweitphase möglichst vollständig aufgefüllt werden. Da Wolfram das Metall mit der höchsten Schmelztemperatur ist, kann die Schmelzinfiltration nicht angewendet werden. Alternativ kann bei Raumtemperatur mit Salzlösungen des Wolframs getränkt werden. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Ionen, wandern sie beim Trocknen mit dem Wasser zur Probenoberfläche, wodurch es zu einer Ionenanreicherung an der Oberfläche kommt. Diese unkontrollierte Verfälschung des Gradienten gilt es, durch eine Immobilisierung der Ionen zu verhindern. Nach dem Trocknen der Proben kann bei etwa 1200 °C unter Wasserstoff eine Reduktion der Ionen zu Wolfram erfolgen.

## 2 Stand der Technik

Bei hohen Temperaturen kommt es durch den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Material-Verbunden und aufgrund der eingeschränkten freien Dehnung der Fügepartner zu Spannungen, die zum Versagen des Bauteils führen können. Besonders stark ausgeprägt sind diese, wenn Metalle mit niedrigdehnenden Materialien wie Gläsern gefügt werden. Entscheidend dabei sind vor allem die Zugspannungen. Im Falle hoher geforderter Sicherheit gegen Versagen wird bei Gläsern mit einer Dauerzugfestigkeit von  $8 \text{ N/mm}^2$  und im Bereich geringer Sicherheit mit  $20 \text{ N/mm}^2$  gerechnet [1]. Gegenüber Druckspannungen ist Glas wesentlich unempfindlicher und kann etwa das Zehnfache ertragen. Zur Minimierung der Spannungen gibt es unterschiedliche Ansätze, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Zunächst wird ein kurzer Überblick über Glas-Metall-Verbindungen und ihren Einsatz, insbesondere im Lampenbau gegeben. Funktionell gradierte Materialien werden unter anderem zur Minimierung thermischer Spannungen eingesetzt. Daher werden in diesem Kapitel die Fertigungsverfahren und Anwendungsfelder erläutert. Mittels elektrophoretischer Abscheidung können nicht nur sehr homogene Bulkmaterialien hergestellt werden, sie eignet sich auch zur Herstellung gradierter Strukturen. Die Grundlagen und Möglichkeiten der elektrophoretischen Abscheidung werden daher ebenfalls detailliert erläutert.

### 2.1 Glas-Metall-Verbindungen

Durch die Kombination verschiedener Materialien entstehen Werkstoffverbunde, welche die positiven Materialeigenschaften der beteiligten Werkstoffe vereinigen. Ein bekannter Werkstoffverbund ist Stahlbeton, der die hohe Druckfestigkeit des Betons mit der hohen Zähigkeit des Stahl kombiniert und so erst den Bau von hohen Gebäuden und großen Brücken ermöglicht. Eine Weiterentwicklung dieser Technologie ist der in [2] beschriebene faserverstärkte Beton.

Ein weiteres, weitverbreitetes Anwendungsbeispiel sind Sicherheitsverglasungen, wie beispielsweise im Automobilbau. Gläser besitzen eine hohe Festigkeit, hervorragende optische Transparenz und sind gegen Säuren äußerst korrosionsbeständig. Allerdings sind sie sehr spröde und brechen scharfkantig. Polymere sind vergleichsweise weich,

brechen nicht so leicht und die Bruchstücke sind nicht scharfkantig, jedoch zerkratzen sie sehr leicht. Beide Konzepte stellen als Verglasung in Fahrzeugen nur eine unbefriedigende Lösung dar. Durch das Einlegen einer dünnen Polymerfolie zwischen zwei Glasscheiben können ihre Eigenschaften derart kombiniert werden, dass eine kratz-feste, biegesteife und gleichzeitig duktile Sicherheitsverglasung entsteht [3].

Metalle verfügen nicht nur über gute mechanische Eigenschaften, sondern meist auch über eine gute elektrische Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu Gläsern sind die meisten Metalle nur wenig korrosionsbeständig. Da Gläser neben einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit außerdem eine hohe Abriebfestigkeit besitzen, bietet sich eine Kombination von Metallen mit Gläsern an. Schon zu Zeiten, als der heutige Begriff des Werkstoffverbundes noch nicht gebräuchlich war, wurden Glas-Metall-Verbunde in Form von emaillierten Metallerzeugnissen hergestellt [4, 5].

### 2.1.1 Einsatzbereiche von Glas-Metall-Verbindungen

Verbindungen von Gläsern und Metallen sind schon lange bekannt. Bereits die alten Ägypter verwendeten Gläser, um die Oberflächen von Gold-, Silber und Bronzeschmuck zu veredeln. Im 19. Jahrhundert wurden metallische Utensilien wie Kochgeschirr oder Rohre und Wannen mit Email vor Korrosion und Abrieb geschützt. Bei Flugzeugtriebwerken werden neu entwickelte Email-Schichten, welche auch bei hohen Temperaturen nicht abplatzen, als Antioxidationsschichten verwendet [6]. Durch die Verwendung nanotechnologischer Prozesse ist es möglich, hauchdünne Glas-schichten als Kratzschutzschichten auf metallischen Materialien aufzubringen, und zu sintern [7]. Heute werden Glas-Metall-Verbindungen in erster Linie in der Mikroelektronik als Kapselmaterial oder in der Lampenindustrie zur Herstellung von gasdichten Glas-Metalldurchführungen verwendet [8, 9]. Des Weiteren werden Kugellinsen von DVD-Laufwerken mit Glas-Metall-Verbundmaterialien fixiert [10] und Radar-Magnetfeldröhren daraus hergestellt [11]. Die genannten Verbindungen von Glas und Metall zeichnen sich jedoch durch eine scharfe Grenzfläche aus, die zu Spannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung führen kann.

Glas besitzt gute elektrische Isolationseigenschaften und ist zudem preisgünstig, gasdicht und hitzebeständig. Diese Eigenschaftskombination macht Glas zum idealen Werkstoff, um mikroelektronische Bauteile hermetisch zu kapseln. Die Mikroschaltung wird mit einem Glaslot zwischen zwei Aluminiumoxidplättchen geklebt, wodurch die Leiterbahnen durch die Glasummantelung gleichzeitig vor Hitze und Korrosion geschützt werden [8]. Alternativ hierzu wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem eine unterbrochene Elektrode durch einen Stopfen aus elektrisch leitendem Glas verbunden wird. In [12] wird dieses Verfahren am Beispiel einer Zündkerze genauer erläutert.

Einerseits muss das verwendete Einschmelzglas mindestens 20 Vol.-% leitende Bestandteile besitzen, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten, andererseits muss der Glasanteil möglichst hoch sein, um eine gasdichte Einschmelzung zu erreichen.

Im Lampen- und Röhrenbau sind Glas-Metall-Verbindungen besonders wegen ihrer hervorragenden Gasdichtigkeit von großem Interesse [13]. In [14] sind die Voraussetzungen für eine gasdichte Glas-Metall-Verbindung ausführlich erläutert. Oftmals werden die metallischen Komponenten voroxidiert, da das anschließend aufgebraachte Glas diese Oxidschicht anlöst, und somit eine hervorragende chemische Bindung ausbildet. Wenn die Oxidschicht vollkommen gelöst wird, ist das chemische Gleichgewicht gestört, und es kommt zu Redoxreaktionen [15, 16]. Die dabei gebildeten Metalloxide werden unmittelbar im Glas gelöst. Da das Oxidationspotential von Metallen nicht ausreicht, um die Oxide des Glases zu reduzieren, müssen entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Hierzu kann zum einen der Sauerstoffpartialdruck niedrig gehalten werden, und zum anderen kann dem Glas ein weniger stabiles Oxid, wie beispielsweise  $\text{CoO}$ , zugegen werden.

Bei Glasdurchführungen an evakuierten Kolben oder Röhren besteht die Schwierigkeit darin, einen Metalldraht gasdicht in das Glas einzubetten. Je nach Lampentyp und Einsatztemperatur werden als Drahtmaterialien Eisen-Nickellegierungen, Molybdän oder Wolfram verwendet [8]. Um eine mechanisch stabile, festhaftende und gasdichte Glas-Metall-Verbindung, wie sie beispielsweise bei Lampen erforderlich ist, zu erhalten, müssen Voraussetzungen wie chemische Bindung an der Grenzfläche zwischen Glas und Metall und ein geringer Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfüllt sein [17, 18, 19]. Um zu verhindern, dass beim Abkühlen von der Herstellungstemperatur zur Umgebungstemperatur oder bei hohen Temperaturwechseln im Betrieb zu große Spannungen auftreten, muss der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten idealerweise so klein wie möglich sein. Einschmelzgläser, welche zur Herstellung von Glas-Metall-Verbindungen verwendet werden, werden in Hart- und Weichgläser unterteilt. Hartgläser besitzen einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha < 5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ , wohingegen Weichgläser einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha > 8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  besitzen [8]. Des Weiteren muss das Glas das Metall benetzen und auf seiner Oberfläche gut spreiten können. Dies muss bei moderaten Temperaturen erfolgen, so dass es zur Ausbildung einer guten chemischen Bindung kommt, jedoch die Bildung unerwünschter Reaktionsprodukte ausbleibt.

## 2.1.2 Lichterzeugende Prinzipien

Die Lichterzeugung beruht auf der thermischen, elektrischen oder strahlungsbedingten Anregung von Atomen, welche beim Übergang ihrer Valenzelektronen zu niedrigeren Energieniveaus Lichtquanten aussenden. Zur Lichterzeugung werden Temperaturstrahler und Gasentladungslampen verwendet. Wie auch bei Gasglühstrümpfen oder bei der Kerzenflamme wird bei Temperaturstrahlern das vom erhitzten Material ausgesandte Spektrum zur Lichterzeugung genutzt. Das kontinuierlich ausgesandte Spektrum hängt in entscheidendem Maße von der Temperatur und vom Emmissionsvermögen des verwendeten Materials ab. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz steigt die Gesamtstrahlung mit der vierten Potenz der Temperatur. Temperaturstrahler nutzen den Effekt, dass das verwendete Material im sichtbaren Bereich des Spektrums den höchsten Absorptionsgrad hat und einen möglichst hohen Schmelzpunkt besitzt. Noch heute ist Wolfram das überwiegend verwendete Material zur Herstellung der Glühwendel. Um die bei den hohen Betriebstemperaturen von 3000 K auftretende Rekristallisation des Glühdrahtes und die damit einhergehende negative Änderung der mechanischen Eigenschaften zu minimieren, werden dem Wolfram einige ppm Kalium zugegeben [20]. Die Lebensdauer der Glühwendel und die Lichtausbeute sind unmittelbar von der Wendeltemperatur abhängig. Die Lichtausbeute verhält sich direkt proportional zur Wendeltemperatur. Die Lebensdauer hingegen nimmt durch verstärktes Abdampfen des Wolframs und dadurch bedingte Schwärzung des Kolbens oder wegen Durchbrennen der Wendel proportional zur Temperatur ab. Da die Kolbenschwärzung zur Verringerung der Lichtstärke führt, wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt, die Kondensation metallischen Wolframs auf dem Kolben zu verhindern. Zum einen werden die Kolben mit Inert- oder Edelgas gefüllt, zum anderen werden Halogenzusätze verwendet. Diese halten metallisches Wolfram durch Bildung von Wolframhalogeniden, bzw. Wolframoxidhalogeniden von der Kolbenwand fern. Durch Anpassen der Glassorte können daher um eine Zehnerpotenz kleinere Kolben verwendet werden, welche ansonsten schnell durch gasförmiges Wolfram geschwärzt würden [21]. Heute sind Gasentladungslampen wegen ihrer hohen Lichtstärke bei gleichzeitig kompakter Bauform von wesentlich größerem Interesse als klassische Temperaturstrahler. Hierbei beruht die Emission von Licht auf dem Prinzip der Anregung von Atomen durch eine elektrische Gasentladung [22]. Bei der Anregung der Gasatome können die Elektronen nur diskrete Energieniveaus einnehmen, wodurch sie beim Übergang zu niedrigeren Niveaus wiederum nur eine diskrete Energie abgeben können. Dadurch wird im Gegensatz zum thermischen Strahler ein Linienspektrum ausgesandt, welches für das verwendete Gas charakteristisch ist. Die vorhandenen Ladungsträger werden durch hohe elektrische Felder beschleunigt und erzeugen durch Stoßionisation eine

Ladungsträgerlawine, so dass sich ein leitendes Plasma bildet.

Wichtigste Vertreter der Gasentladungslampen sind die Niederdrucklampen. Sie sind mit einem Partialdruck von einigen  $10^{-1}$  Pa Quecksilber und einigen  $10^2$  Pa Edelgas gefüllt. Die emittierte Strahlung besteht nahezu ausschließlich aus den Wellenlängen 185 nm und 254 nm mit einem auf die eingekoppelte elektrische Leistung bezogenen Wirkungsgrad von ca. 65 % [22]. Durch eine dünne fluoreszierende Schicht auf der Innenseite des Entladungsgefäßes kann diese ultraviolette Strahlung absorbiert werden, und es kommt zur Aussendung von Lichtquanten im sichtbaren Bereich. Bedingt durch eine Wellenlängenerhöhung und Wärmeverluste kommt es zu einem weiteren Ausbeuteverlust von etwa 50 %. Durch eine Reduzierung des Durchmessers der Leuchtstoffröhre von 38 mm auf 26 mm und einer gleichzeitigen Anpassung der Füllgase konnte die Ausbeute auf über 90 lm/W gesteigert werden. Der Übergang zu noch kleineren Durchmessern ermöglichte eine kompaktere Bauform der Röhren durch Verformen. Die Leuchtstoffröhren entsprechen in ihren geometrischen Abmessungen so eher einer konventionellen Glühlampe. Durch die Steigerung des Gasdrucks im Entladungsgefäß auf  $10^4$  bis  $10^6$  Pa wird die Stoßzahl pro Zeiteinheit und Teilchen erhöht, und es kommt zu einer guten thermischen Kopplung zwischen Elektronen und Ionen bzw. Atomen. Das emittierte Spektrum verschiebt sich dadurch zu größeren Wellenlängen. Bei Quecksilber liegen die Linien dann bei 405 nm, 436 nm, 546 nm und 577/579 nm [8]. Die Linien werden gleichzeitig verbreitert, und so kommt es zu einem kontinuierlichen Untergrund. Der verbleibende, langwellige UV-Anteil kann durch einen entsprechenden Leuchtstoff in langwellige Strahlung umgewandelt werden, wodurch sich die Ausbeute weiter erhöhen lässt. Wegen der hohen Wandtemperaturen bis zu 800 °C müssen die Kolben der Quecksilberentladungslampen aus Kieselglas gefertigt werden. Bei Natriumhochdrucklampen wird transluzentes Aluminiumoxid verwendet, da Kieselglas dem aggressiven Natriumdampf nicht standhält. Die Leuchteigenschaften der Quecksilberhochdruckentladung können durch Zugabe geeigneter Metallhalogenide und dadurch bedingtes Schließen der Lücken im Spektrum weiter verbessert werden. Diese als Metaldampflampen bezeichnete Variante zeichnet sich durch eine hohe Lichtausbeute und hervorragende Farbwiedergabe aus [23]. Da das Spektrum keine Farbverbesserung benötigt, kann auf die Verwendung eines Leuchtstoffs verzichtet werden. Die Xenon-Hochdrucklampe arbeitet zwischen 0,1 und einigen MPa und emittiert ein Spektrum, welches dem des Tageslichtes nahe kommt. Das Maximum liegt bei 500 nm und bewirkt eine gute Farbwiedergabe. Da auch einige Linien im Infraroten liegen ist die Lichtausbeute verhältnismäßig gering [8].

Die große Anzahl verschiedener Lampentypen, die in der über 100-jährigen Geschichte des elektrisch erzeugten Lichtes entwickelt wurden, macht deutlich, dass eine Vielzahl von angepassten Gläsern und Elektroden entwickelt werden mussten, und nach

wie vor entwickelt werden müssen. Einen entscheidenden Punkt stellt dabei die Qualität der Glas-Metall-Verbindung an der Grenzfläche zwischen Kolben und Elektrode dar.

### 2.1.3 Glas-Metall-Verbindungen im Lampenbau

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Lampentypen wird ein breites Spektrum an Glassorten benötigt, um die jeweils spezifischen Anforderungen erfüllen zu können. Gläser, welche zur Lampenherstellung verwendet werden, müssen besondere Anforderungen erfüllen. Neben einer hohen optischen Transparenz müssen sie vor allem eine gute chemische Beständigkeit gegen die teilweise aggressiven Metallhalogenide, die als Leuchtgas eingesetzt werden, aufweisen. Die verwendeten Gläser müssen außerdem gute Isolatoren sein, um Überschläge zwischen den Elektroden bzw. Elektrolyseerscheinungen im Glas zu vermeiden und gegen Entglasung ausreichend stabil sein.

Zu der Gruppe der Weichgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha > 5 \cdot 10^{-6}/K$  zählen Kalk-Natron-Silikatgläser, Kalium-Barium-Silikatgläser und Bleisilikatgläser [24]. Zur Herstellung von Lampen, die thermisch nur unwesentlich beansprucht werden, sind Kalk-Natron-Silikatgläser am wirtschaftlichsten. Sie werden überwiegend zur Herstellung von Leuchtstoffröhren verwendet. Bleisilikatglas mit einem Bleioxidgehalt von 20 Gew.-% wird nach wie vor standardmäßig zur Herstellung der Quetschverbindung am Fuß des Kolbens verwendet. Es zeichnet sich durch eine hohe elektrische Isolationswirkung aus, weshalb es zum Durchführen der Elektroden gut geeignet ist. Hartgläser wie Borosilikatgläser und Erdalkalialumosilikatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha < 5 \cdot 10^{-6}/K$  werden überwiegend für Lampen mit höheren Betriebstemperaturen eingesetzt.

Zur Herstellung hochbelasteter Halogenlampen müssen alkalifreie oder alkaliarme Gläser verwendet werden, da Alkaliometalle bei den hohen Betriebstemperaturen aus dem Glas ausdampfen, und sich mit den Halogenen verbinden. Erdalkalialumosilikatgläser mit einem Aluminiumoxidgehalt von 15 Gew.-% und einem Erdalkaligehalt vom 13-17 Gew.-% erfüllen diese Bedingung. Die Stromzufuhr wird meist aus Molybdän hergestellt. Quarzgläser, auch Kieselgläser genannt und im weiteren Verlauf dieser Arbeit als solche bezeichnet, besitzen mit  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}/K$  einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und werden hauptsächlich für Hochdruckentladungslampen und Halogenglühlampen verwendet. Durch immer kleiner werdende Entladungsgefäße und steigende Energiedichten kommt es zur Entglasung und zu Betriebstemperaturen nahe dem Erweichungspunkt, wodurch die Grenzen des Kieselglases erreicht werden. Alternativ zum Kieselglas werden transluzente oder transparente Ke-

ramiken, welche bei höheren Temperaturen betrieben werden können und chemisch stabiler sind, verwendet. Um die durch den großen Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedingten Spannungen bei hohen Temperaturen möglichst gering zu halten, werden Übergangsgläser verwendet, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen dem von Kieselglas ( $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) und dem von Wolfram ( $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) liegt. Durch einen mehrstufigen Übergang des thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Kieselglas hin zur Elektrode, können die Spannungen bei hohen Temperaturen weitestgehend minimiert werden.

Neben den Gläsern werden auch an die Elektroden und Glühwendel hohe Anforderungen gestellt. Besonders zu erwähnen sei hierbei, dass sie gas- und vakuumdicht in das Kolbenglas einschmelzbar sein müssen [25]. Sie müssen folgende Eigenschaften erfüllen, um als Einschmelzmetalle verwendet werden zu können [9]:

- Der Schmelzpunkt des Metalls muss bei höheren Temperaturen als der Verarbeitungsbereich des Glases liegen
- nichtmetallische Einschlüsse wie Kohlen- oder Wasserstoff dürfen nicht vorhanden sein
- der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten über der Temperatur sollte im Falle einer angepassten Verschmelzung über einen bestimmten Temperaturbereich so gut wie möglich mit dem des Kolbenmaterials übereinstimmen
- das Metall darf keine Phasenumwandlung durchlaufen, durch die es zu einer Änderung des Ausdehnungskoeffizienten oder des Volumens kommt
- durch Erhitzen gebildete Oxidschichten müssen ausreichend gut haften
- möglichst hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit
- möglichst gute Löt- bzw. Schweißbarkeit

Anfänglich wurde für Weichglas Platin als Einschmelzdraht verwendet. Durch die zunehmende Nachfrage nach Glühlampen, wurde es jedoch schnell notwendig Alternativen zu finden. Zunächst wurde Platin nur noch als Manteldraht verwendet, bis man schließlich dazu überging einen Kupfermanteldraht zu verwenden. Dieser besteht aus einer Eisen-Nickel-Seele, auf der meist mittels elektrolytischer Verfahren ein porenfreier und gleichmäßiger Kupferüberzug aufgebracht wird. Diese Drähte werden für Glüh- und Niederdruckentladungslampen mit Tellereinschmelzung noch heute verwendet. Der Kupfermantel hat gegenüber dem Fe-Ni-Kern die entscheidenden Vorteile der höheren elektrischen Leitfähigkeit und der hohen Duktilität. Letztere trägt zur Minimierung der thermischen Spannungen im Verbund bei. Da die Herstellung dieser

Einschmelzdrähte aufwendig und daher teuer ist, werden sie heute nur noch für den für die Dichtigkeit der Verbindung verantwortlichen Bereich verwendet. Wendelabgang und Sockelleitung sind aus preisgünstigerem Eisen- oder Nickeldraht gefertigt. Bei der Perlfußeinschmelzung werden Einschmelzdrähte aus einer Eisen-Nickel-Legierung mit geringen Chromzusätzen verwendet. Die Besonderheit der Legierung besteht darin, dass ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient über mehr als eine Größenordnung durch gezielte Variation des Nickelgehaltes eingestellt werden kann.

Bei Borosilikatgläsern werden die Elektroden entweder aus einer Fe-Ni-Co-Legierung oder aus Wolfram gefertigt. Durch die Zugabe von 18 % Cobalt zum System Eisen-Nickel kann der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 300 °C auf  $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-6}/K$  gesenkt werden. Alumosilikatgläser werden mit reinen Molybdändrähten ( $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}/K$ ) verschmolzen, allerdings müssen dabei geeignete Drahtdurchmesser und Geometrien berücksichtigt werden.

Die am häufigsten verwendeten Elektrodenmetalle zur Herstellung von Lampen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

**Tab. 2.1:** Vertreter von Elektrodenmetallen und -legierungen für die Lampenherstellung

Typ/Zusammensetzung	$\alpha$ ( $10^{-6}/K$ ) (20 °C - 300 °C)	$\rho$ ( $10^{-6}\Omega m$ ) (20 °C)
Fe-Ni (52Ni)	10,4	0,4
Fe-Ni (51Ni)	10,2	0,4
Fe-Ni (42Ni), Kupfermantel (25 Gew.-% Cu-Auflage)	radial 8 - 10 axial 6 - 7,5	0,11
Fe-Ni-Cr (47Ni, 6Cr)	9,3	0,9
Fe-Ni-Cr (51Ni, 1Cr)	10,4	0,5
Fe-Ni-Co (29 Ni, 18 Co)	5,4	0,5
Mo	5,5	0,05
W	4,4	0,06

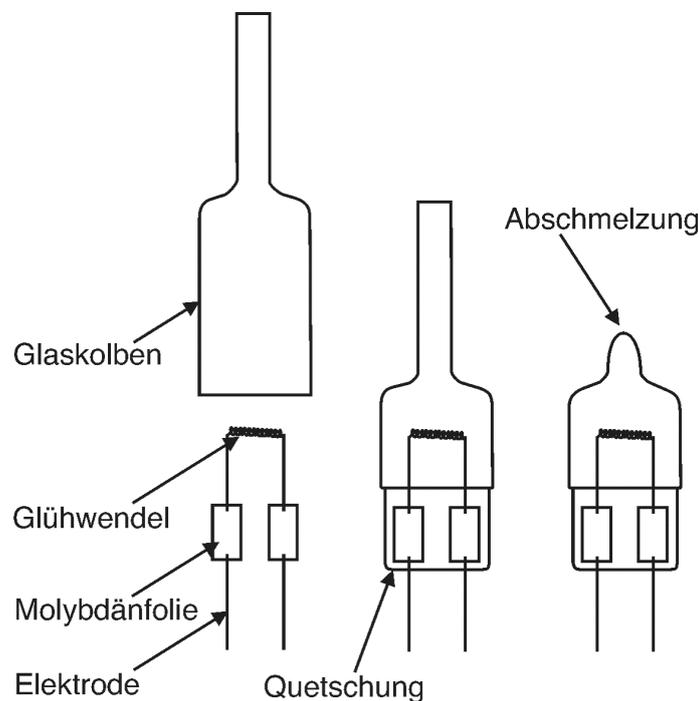
Kieselglas stellt aufgrund des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine Besonderheit dar. Ein passendes Einschmelzmetall gibt es nicht, so dass man sich besonderer Techniken bedienen muss. Auf eine Stabelektrode kann beispielsweise eine Hülse aus einem Glas [26] oder einer Glaskeramik [27] aufgebracht werden. Die in [26] beschriebene Hülse besitzt einen sphärischen bzw. elliptischen Querschnitt

und wird während des Fügeprozesses mit dem Kieselglaskolben aufgeschmolzen. Die Glashülse übernimmt hierbei mehrere Funktionen: zum einen bildet sie die mechanisch stabile Verbindung, zum anderen reduziert sie durch einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten die thermischen Spannungen. Durch Anpassen der Materialeigenschaften erfüllt die Fügung auch die Ansprüche an die geforderte Gasdichtigkeit. Weitere Formgebungsverfahren, wie das Molybdänfolieneinschmelzen oder der Einsatz von Übergangsgläsern wie beim Wolframstabeinschmelzen, haben breite Anwendung gefunden und werden im Falle des Kieselglases häufig zur Herstellung einer gasdichten Glas-Metall-Verbindung verwendet.

### 2.1.4 Molybdänfolien- und Wolframstabeinschmelzung

Einen Lampenkolben aus Kieselglas zu fertigen, hat eine Reihe von Vorteilen. Da Kieselglas hochschmelzend ist, kann es problemlos bis zu Temperaturen von 1000 °C eingesetzt werden. Zudem ist es über einen weiten Temperaturbereich ein guter elektrischer Isolator und besitzt mit die höchste Transmission aller technischer Gläser. Sie reicht von 160 nm im Ultravioletten bis zu 3000 nm im Infraroten. Aufgrund des extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten sind sehr hohe Aufheizraten zu hohen Temperaturen möglich, ohne dass es zu Rissen kommt. Zur kostengünstigen Verarbeitung sind jedoch die Warmbearbeitbarkeit und schnelle Formbarkeit, ohne dass es einer kostenintensiven Nachbehandlung bedarf, relevant. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Kieselglases ist um etwa eine Größenordnung geringer als der der verwendeten Metallelektroden, wodurch es zu spannungsbedingten Rissen und Abplatzungen beim Fügen oder beim Aufheizen und Abkühlen auf die bzw. von der hohen Einsatztemperatur kommen kann. Um Kieselglas mit den metallischen Elektroden zu fügen, kann eine Molybdänfolien- oder Wolframstabeinschmelzung verwendet werden. Bei der Molybdänfolieneinschmelzung wird eine Molybdänfolie mit einem Verhältnis von Folienbreite zu Dicke von 100:1 verwendet. In [28] wurde gezeigt, dass für dieses Verhältnis eine Spannungsminimierung erreicht werden kann. Durch eine Ätzung werden die Ränder der Molybdänfolie keilförmig ausgedünnt, um für die spätere Anglasung günstigere Voraussetzungen zu schaffen. Durch eine Glühung bei 1000 °C in Wasserstoff oder Formiergas werden störende Oxide entfernt. Das Gestell, bestehend aus Wendel, Folien und Stromzuführungen, wird zunächst durch Verschweißen der Bauteile hergestellt. Beim Fügeprozess wird das Kieselglas des Kolbens in einer Knallgasflamme unter Schutzgasatmosphäre erhitzt und mit der Folie durch Quetschen des Kolbens verschmolzen. In Abbildung 2.1 ist das Prinzip der Molybdänfolieneinschmelzung schematisch dargestellt. Die Dichtigkeit und Qualität der Einschmelzung hängt im wesentlichen von der Oberflächenbeschaffenheit der Folien, ihrer Reinheit und Maßhal-

tigkeit ab. Die Reinheit der Schutzgasatmosphäre so wie die Einschmelztemperatur haben ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Haltbarkeit der Verbindung.

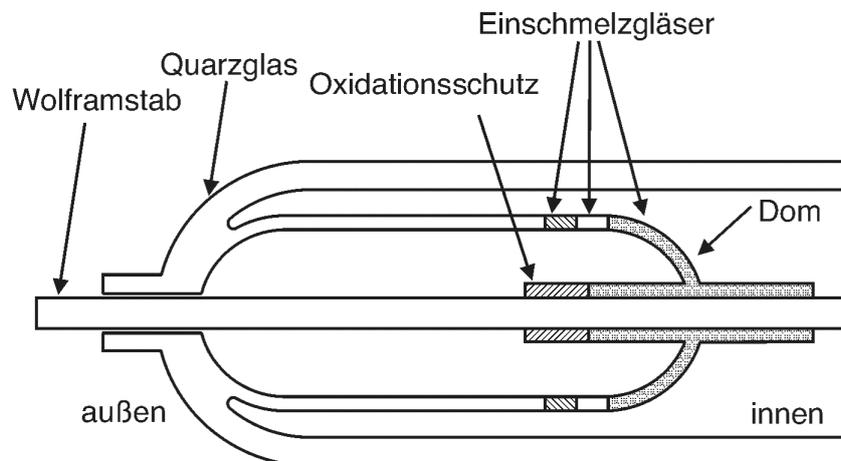


**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Molybdänfolieneinschmelzung

Nachdem der Kolben durch den Pumpstengel evakuiert, gespült und mit halogeniertem Kohlenwasserstoff gefüllt wurde, welcher durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff kondensiert wird, wird der Pumpstengel abgeschmolzen. Hochbelastete Halogenleuchtlampen entwickeln eine große Wärmemenge, so dass sich an den Durchführungen hohe Temperaturen entwickeln. Um die oxidationsempfindliche Molybdänfolie vor Luftsauerstoff zu schützen, wurde ein spezielles Glas entwickelt, welches im Lampenbetrieb aufschmilzt und als Flüssigkeitsdichtung gegen Luft wirkt. Das Glas basiert auf dem System Sb-Bi-B-O.

Aufgrund der geringen Dicke der Molybdänfolie ist die Stromtragfähigkeit stark begrenzt. Außerdem besitzt diese Fügung eine geringe mechanische Festigkeit und ist oxidationsanfällig. Bei leistungsstarken Lampen, wie beispielsweise Xenon-Hochdrucklampen, wurde daher zu stabförmigen Elektroden mit größerem Querschnitt übergegangen. Verbreitetstes Verfahren ist die Wolframstabeinschmelzung. Ein Stab kann jedoch nicht unmittelbar mit dem Glaskolben gefügt werden, so dass Materialien mit mittlerem Ausdehnungskoeffizienten notwendig sind. Dabei sollte die Abstufung des Ausdehnungskoeffizienten von Glas zu Glas nicht größer als  $0,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  sein [27]. Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Aufbau einer Wolframstabeinschmelzung. Der Wolframstab wird zuerst durch Erhitzen voroxidiert. Anschließend wird über einen bestimmten Bereich ein gut haftendes Übergangsglas mit einem Ausdehnungskoeffizienten von

$\alpha = 2,3 \cdot 10^{-6}/K$  spiralförmig aufgetragen.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Wolframstabeinschmelzung

An einem Ende der Auftragsstrecke wird das Glas zu einer Perle geformt, die später in den Kolben eingeschmolzen wird. Um den Wolframstab während der folgenden Behandlung vor einer vollständigen Oxidation zu schützen, wird direkt anschließend ein Überzug aus Borosilikatglas aufgebracht. An das Fußteil des Quarzglaskolbens werden nacheinander drei Übergangsgläser mit den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-6}/K$ ,  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-6}/K$  angeschmolzen. Letzteres bildet dabei eine Kuppe aus, auch als Dom bezeichnet, in die die Perle eingeschmolzen wird.

Die Form der stufenweisen Anpassung ist nicht nur verfahrenstechnisch aufwendig, sondern auch bzgl. der Minimierung der thermischen Spannungen noch nicht ausreichend, um den Verbund bei hohen Temperaturen zuverlässig einsetzen zu können. Besser geeignet wären hierzu gradierte Übergänge, welche durch den kontinuierlichen Übergang der beiden Materialien zueinander die auftretenden thermischen Spannungen optimal minimieren können.

## 2.2 Funktionell gradierte Materialien

Unter funktionell gradierten Materialien (FGM) versteht man Werkstoffe, in denen sich mindestens eine Eigenschaft über den Querschnitt graduell ändert. Der Eigenschaftsgradient wird durch die positionsabhängige chemische Zusammensetzung, Struktur oder atomistische Anordnung hervorgerufen [29]. Bereits 1972 wurden erstmals durch Bever und Duwez [30] bzw. Shen und Bever [31] die Vorteile funktionell gradierter Materialien erkannt. Ihre Arbeiten blieben jedoch lange Zeit ohne nennenswerte Aufmerksamkeit, da zu diesem Zeitpunkt die technischen Möglichkeiten zur Umsetzung der FGM noch nicht gegeben waren. Erst 15 Jahre später begann man in Japan damit, im

Rahmen eines nationalen Forschungsprogramms systematisch nach Wegen zur Herstellung von FGM zu forschen. Es zeigte sich, dass Gradientenwerkstoffe besonders für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind, da durch den Gradienten thermisch bedingte Spannungen minimiert werden können [32].

Grundsätzlich kann die klassische Herstellung von FGM in drei Kategorien unterteilt werden:

- Konstitutiv
- Homogenisierend
- Segregierend

Die konstitutive Herstellung besteht aus dem schrittweisen Aufbau der gradierten Struktur aus einem Precursor oder Pulver. Bei der Homogenisierung wird eine scharfe Grenzfläche zwischen zwei Materialien durch Diffusion verwischt, so dass es zu einer gradierten Übergangszone kommt. Die segregierende Herstellung beginnt mit einem makroskopisch homogenen Material, welches durch einen Materietransport, bedingt durch den Einfluss eines Feldes, gradiert wird. Sowohl die Homogenisierung, als auch die Segregation führen zu Gradientenwerkstoffen mit kontinuierlichem Gradienten. Sie sind jedoch beschränkt in der Vielfalt der herstellbaren Materialien. Nach der Gradierung müssen die Gradientenwerkstoffe meist noch getrocknet, gesintert oder erstarrt werden, wobei der Gradient nicht zerstört oder verändert werden darf. Die nachfolgenden Behandlungsmethoden müssen daher auf den entsprechenden Gradientenwerkstoff angepasst werden.

Gradierte Materialien werden in der Regel zur Minimierung der auftretenden Spannungen von Verbundmaterialien verwendet. Dies ist besonders wichtig, wenn der Materialverbund bei hohen Temperaturen eingesetzt wird. Bei der Energiegewinnung bzw. dem Energietransport, wie beispielsweise Hochspannungsschaltern und -elektroden, herrschen meist hohe Betriebstemperaturen. Oftmals müssen daher hochschmelzende und meist auch teure Metalle wie Molybdän oder Wolfram eingesetzt werden. Zur kostengünstigeren Herstellung werden außerhalb der heißen Zone günstigere Materialien wie Kupfer verwendet. Um eine möglichst spannungsfreie und somit dauerstabile Verbindung der unterschiedlich dehnenden Materialien zu gewährleisten, muss ein Wolfram- bzw. Molybdän-Kupfer Komposit verwendet werden. In vier Lagen steigt dabei die Kupferkonzentration auf 70 % [33]. In [34] wird eine weitere Methode zur Herstellung eines Cu-W-Verbundes beschrieben. Hierbei werden zwei unterschiedlich stark agglomerierte Wolframpulver durch Vibrationen entmischt und anschließend gesintert. Das so entstandene gradiert poröse Wolfram wird abschließend mit schmelzflüssigem Kupfer infiltriert.

Gradierete Werkstoffe können aus Polymeren, Metallen, Keramiken, Gläsern oder Mischungen daraus hergestellt werden. Die Herstellung aus Polymeren soll hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Detaillierte Informationen sind in [35] zu finden. Zur Herstellung gradierter Gläser oder Keramiken werden in der Regel kostengünstige, konstitutive Verfahren angewendet, welche in schmelz- und pulvertechnologische Verfahren unterteilt werden.

## 2.2.1 Schmelztechnologische Herstellung funktionell gradierter Materialien

Die Ausbildung eines Gradienten kann durch einen Transportprozess in der Schmelze und nachfolgende Erstarrung erreicht werden. Hierzu gibt es sechs mögliche Verfahren, die im Folgenden näher beschrieben werden:

### **Schleuderguss:**

Wird der Schleuderguss zur Herstellung gradierter Materialien verwendet, muss die Schmelze eine höherschmelzende, feste Phase enthalten, die je nach Dichteunterschied zur Schmelze mittels Zentrifuge während der Erstarrung am äußeren oder inneren Rand angesammelt werden kann. Durch eine entsprechende Drehgeschwindigkeit der Zentrifuge kann auf die Dicke der Gradientenschicht Einfluss genommen werden. Die Herstellung eines funktionell gradierten Aluminiumrohres, welches entweder innen oder außen partikelverstärkt ist, wurde mit Partikeln geringerer Dichte ( $Mg_2Si$ ) in [36] und mit Partikeln höherer Dichte ( $Al_3Ti$ ) in [37] gezeigt.

### **Sedimentationsguss:**

In [38] wurde das sedimentationsunterstützte Gießen untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, einen eindimensional funktionell gradierten Werkstoff herzustellen, der einen Gradienten der akustischen Impedanz aufweist. Zur Herstellung des Materials wurden Wolframcarbid-Partikel in eine Kupfer-Mangan-Schmelze gegeben, welche während der Erstarrung der Schmelze sedimentieren konnten. Es konnte eine graduelle Änderung der Konzentration des Wolframcarbid zwischen 0 und 60 % erreicht werden.

### **Kontrollierte Formfüllung:**

Durch sukzessives Gießen zweier Schmelzen konnte in [39] ein gradierter Werkstoff hergestellt werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurden gradierete Materialien aus  $AlSi_7/AlSi_{18}$  und A356/Duralcan hergestellt. Dabei wurde die Form

zunächst mit einer Schmelze gefüllt und kontinuierlich eine zweite Schmelze in die zu Erstarren beginnende erste Schmelze gegeben. Die Dicke der Gradientenzone war in erster Linie von dem Grad der Erstarrung der ersten Schmelze zum Zeitpunkt der Zugabe der zweiten Schmelze abhängig. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist die Herstellung zylindrischer Formkörper durch Rotation der Form [35].

#### **Gerichtete Erstarrung:**

Dieses Verfahren wurde zur Herstellung eindimensional gradierter, rotationssymmetrischer Proben entwickelt [35]. Hierbei wird der Effekt der Löslichkeit zweier Elemente im Flüssigen und nur teilweiser Löslichkeit im Festen genutzt. Um einen Temperaturunterschied einzustellen, werden oberhalb des Ofens Kühlschlangen angebracht. Die Probe wird im Ofen geschmolzen und anschließend zum Erstarren aus dem Ofen heraus in den gekühlten Bereich gezogen. Sowohl die Schmelze, als auch die Erstarrungsfront ändern kontinuierlich ihre Zusammensetzung, so dass sich ein Gradient der Zusammensetzung ausbildet.

#### **Infiltration:**

Infiltration ist ein sehr komfortables Verfahren zur Herstellung gradierter Materialien, welche aus Phasen mit weit auseinanderliegenden Schmelzpunkten bestehen. Zunächst muss ein poröser Formkörper aus der höher schmelzenden Phase hergestellt werden, welcher einen Porengradienten besitzen muss. Der Formkörper darf ausschließlich offene Poren besitzen und wird anschließend mit der niedriger schmelzenden Phase imprägniert. Die Herstellung von FGM mittels Infiltration ist besonders bei Metall/Keramik und Glas/Keramik von Interesse. In der Regel ist der Benetzungswinkel  $\theta > 90^\circ$ , wodurch eine spontane Infiltration nicht möglich ist [35]. Durch Erhöhung des Umgebungsdrucks kann die Infiltration bis zu einem Grenzradius  $r_p$  ermöglicht werden. Der dazu notwendige Druck kann nach folgender Gleichung errechnet werden [35]:

$$p = \frac{-2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (2.1)$$

wobei  $\gamma_{LV}$  die Oberflächenspannung der Schmelze darstellt. Alternativ zum Anlegen eines äußeren Drucks kann durch eine Beschichtung der porösen Matrix, durch geeignete Legierung der Schmelze oder durch Variation der Zusammensetzung der Atmosphäre die Benetzbarkeit verbessert werden. Jedoch ist bei einem Benetzungswinkel von  $30^\circ$  nach wie vor ein Überdruck von etwa einem Bar zur vollständigen Imprägnierung notwendig. In [40] konnte durch die Wahl einer geeigneten Al-Mg-Legierung unter Stickstoffatmosphäre eine spontane In-

filtration von  $ZrO_2$  durch die Schmelze der Legierung beobachtet werden. Die Temperatur betrug zwischen 750 und 1000 °C. Die Infiltration kann jedoch durch die beschränkte Verfügbarkeit von porös gradierten Formkörpern, die zudem über eine ausreichende mechanische Festigkeit und gleichzeitig über eine offene [41] und hohe Porosität verfügen müssen, nur begrenzt eingesetzt werden. Mittels Kompaktierung von Pulvermischungen mit kontinuierlicher Änderung der Partikelgrößenverteilung können Formkörper hergestellt werden, welche durch einen abschließenden Sinterschritt einen Porengradienten ausbilden [33]. Weiterhin wurden Methoden, wie die Umwandlung eines Al/ $Al_2O_3$ -Gradienten [42] oder die Umwandlung eines Kohlenstoffgradienten in  $TiC_x$  in einen Porengradienten [41], Plasmasprühen mit variierenden Prozessparametern [43] oder Beschichten einer Polymerform mit einem keramischen Schlicker in einer Zentrifuge und anschließendes Ausbrennen des Polymeres [44] entwickelt. Mittels elektrochemischer Auflösung konnten porös gradierte Wolframformen hergestellt werden [45]. Hierbei fließt durch eine poröse Anode ein Strom, der ein Potentialgefälle ausbildet, so dass es zu einer lokal unterschiedlichen Auflösung der Anode kommt. In [46] wurde Quarzsand mit einer mittleren Partikelgröße von 125 µm uniaxial verpresst. Der poröse Pressling wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und mit einem Stück des einzubringenden Metalls bedeckt. Durch Aufheizen unter Stickstoff-Schutzatmosphäre auf 926 °C schmolz das Metall auf und infiltrierte den porösen Formkörper. In [47] wurden Pulvermischungen aus Aluminium- und Titanoxid in Azeton kugelmahlen und zu dünnen Filmen verpresst. Durch schichtweises Verpressen unterschiedlicher Zusammensetzung konnte hinsichtlich der Porosität ein Stufengradient eingestellt werden. Die Proben wurden nach dem Ansintern bei 1150 °C in schmelzflüssiges Aluminium getaucht. Während der Tränkung wurde der Druck zur vollständigen Infiltration auf 12 MPa erhöht.

### **Reaktive Infiltration:**

Im Unterscheid zur vorher beschriebenen reinen Infiltration findet bei der reaktiven Infiltration eine chemische Reaktion zwischen Formmaterial und infiltrierendem Material statt. Der Gradient kann durch eine unvollständige Infiltration eines homogen porösen Formkörpers oder durch eine vollständige Infiltration eines Formkörpers mit Porengradient eingestellt werden. Üblicherweise muss eine abschließende Sinterung erfolgen, um zu einem dichten Material zu gelangen, welches die entsprechenden Phasen enthält. Durch Infiltrieren einer Aluminiumoxidform konnten FGM aus Mullit/Aluminiumoxid [48], Mullit/Aluminiumtitanat/Aluminiumoxid [49] oder Aluminiumoxid/Calcium-Hexaaluminat [50] hergestellt werden. Dieses Verfahren ist einfach und eignet sich gut, um gleichmäßig gradierete Verbunde herzustellen. Allerdings gibt es kaum Möglichkeiten, auf die Form

des Gradienten Einfluss zu nehmen. Dazu muss der Gradient bereits im Formkörper entsprechend eingestellt werden. In [51] wurde zur Herstellung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Verbundes ein Feedstock aus 55 %  $\text{SiO}_2$  und 45 % Polypropylen als Binder in Form gepresst und gesintert. Die so hergestellten porösen Proben wurden zur drucklosen reaktiven Metallinfiltration in einen Ofen in eine Aluminiumschmelze bei 1150 °C gegeben. Dabei substituierte das Aluminium der Schmelze das Silizium im porösen Grünkörper, so dass sich Aluminiumoxid bildete. In den Poren verblieb Aluminium.

## 2.2.2 Pulvertechnologische Herstellung funktionell gradierter Materialien

Die Herstellung von Materialien aus Pulvern ist aufgrund des reichhaltigen Angebotes an kommerziell erhältlichen Pulvern für hochwertige Bauteile von großem Interesse. Qualitativ hochwertige Pulver mit Partikelgrößen von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern bei gleichzeitig hoher Reinheit und vielfältigen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung sind in ausreichendem Maße verfügbar. Durch die Verwendung von Pulvern können nahezu ideale Bedingungen zur Herstellung gradierter Materialien geschaffen werden. Der Einsatz von Pulvermischungen mit wechselnder mittlerer Partikelgröße oder Zusammensetzung während der elektrophoretischen Abscheidung ist hierfür nur ein Beispiel [52, 53, 54]. Abhängig vom Verfahren kann ein weicher, kontinuierlicher oder ein stufenweiser [55] Übergang realisiert werden. Pulvertechnologisch können folgende Arten von Gradienten hergestellt werden:

- Porositäts- und Porengrößengradient [56]
- Gradient der chemischen Zusammensetzung [52]
- Gradient des Volumenanteils einer Phase und Korngröße bei mehrphasigen Systemen [57]

Die Kompaktierung von Pulvermischungen mit variierender Partikelform oder eine Variation der Kompaktierparameter führen zu Materialien mit einem Dichtegradienten, wohingegen eine Variation der Partikelgröße zu einem Porengrößengradienten führt. Aufgrund des unterschiedlichen Sinterverhaltens der Pulver muss besonders darauf geachtet werden, dass sich die Bauteile beim Sintern nicht verziehen.

Die Kompaktierung von Pulvern mit einer kontinuierlichen Änderung der Zusammensetzung führt während der Sinterung zu einem Material mit einer allmählichen Änderung der Elementverteilung. Voraussetzung hierfür ist eine Löslichkeit der Elemente

im entsprechenden Bereich und eine Diffusionslänge der Atome größer als die mittlere Partikelgröße oder die charakteristische Dicke der Schicht. Die Ausgangspulver können in reiner Form oder als Mischung mit einer Zusammensetzung innerhalb des Bereichs des Gradienten verwendet werden.

Meist handelt es sich bei FGM um Gradienten des Volumenverhältnisses verschiedener Phasen. Die Phasendiagramme solcher Multikomponentensysteme zeigen keine oder zumindest nur eine beschränkte Löslichkeit. Das so hergestellte Material besteht aus zwei oder mehr Phasen mit einem Gradienten im Volumenanteil oder in der Korngröße. Es ist sowohl die Herstellung von Metall-Metall- [58], Metall-Keramik- [59] oder Keramik-Keramik-Systemen [60] möglich.

Um aus Pulvern gradierte Materialien herzustellen, können unterschiedliche Verfahren angewendet werden, die sich grob in zwei Gruppen unterteilen lassen: in Stufengradienten und kontinuierliche Gradienten.

### **Stufengradient:**

Am verbreitetsten und einfachsten ist die schichtweise Kompaktierung von Pulvermischungen [61, 62]. Die Nachteile des Verfahrens liegen auf der Hand: Diskrete Übergänge, eine beschränkte Anzahl an Schichten, beschränkte Dicke der einzelnen Schichten und diskontinuierliche Herstellung mit niedriger Produktivität. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist die kontinuierliche Abscheidung von Pulvermischungen mit variierender Zusammensetzung auf einem Förderband [63]. Eine sequentielle Variation der Pulverzusammensetzung führt zu einem Stufengradienten. Durch das Laminieren von dünnen, in sich homogenen Folien mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Dicke, welche durch Trockenpressverfahren oder Foliengießen hergestellt werden, können stufenweise gradierte Materialien hergestellt werden [64, 65]. Mittels Foliengießen von Pulvern mit sehr kleinen Partikelgrößen sind Folien mit einer Dicke im zweistelligen Mikrometerbereich realisierbar. Die Zahl der laminierten Folien wird im Wesentlichen nur durch die proportional zur Folienanzahl steigenden Herstellungskosten limitiert. Die Herstellung komplexer FGM ist durch Stanzen oder Laserschneiden der einzelnen Folien einfach möglich [66]. Alternativ zum Foliengießen können dünne Schichten auch durch das Sprühen von Suspensionen hergestellt werden [67]. Variiert man die Zusammensetzung der Suspension und sprüht eine nach der anderen auf das Substrat, so erhält man sehr dünne Stufengradienten. Der entscheidende Vorteil des Verfahrens liegt in der Möglichkeit, auch auf komplexen Geometrien abzuscheiden [68, 69]. Die elektrophoretische Abscheidung stellt eine weitere Möglichkeit zur Herstellung stufig gradierter Materialien aus Suspensionen dar. In [70] wurde aus wässrigen Suspensionen ein Laminat

aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt. Die Zusammensetzung der Suspensionen wurde während der Abscheidung schrittweise zwischen 95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / 5 %  $\text{ZrO}_2$ , 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / 40 %  $\text{ZrO}_2$  und 100 %  $\text{ZrO}_2$  variiert.

#### **Kontinuierlicher Gradient:**

Bei der Schleuderformgebung wird Pulver mit einer kontinuierlichen Änderung der Zusammensetzung auf eine rotierende Verteilerplatte gegeben, die die Partikel auf einen rotierenden Zylinder beschleunigt. Das gleichzeitige Einsprühen eines organischen Binders führte zu einer ausreichenden Festigkeit der Grünkörper. Durch die Rotation ist die Methode auf die Herstellung zylindrischer Bauteile beschränkt, bietet allerdings großen Spielraum hinsichtlich der Gestaltung des Gradienten [71]. In [72] wurde gezeigt, dass mittels dieser Methode Wolfram/Kupfer FGM mit einem Durchmesser von 120 mm, einer Höhe von 40 mm und einer Dicke von 8 mm hergestellt werden können.

Um kontinuierlich gradierte Materialien herzustellen, kommen auch nasschemische Verfahren zum Einsatz. Durch das Schwerefeld kommt es in Suspensionen zur Sedimentation der Partikel, wodurch es bei Pulvermischungen aufgrund der unterschiedlichen Dichte zu unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten kommt, was zur Entmischung der Suspension führt [73]. Das erhaltene Sediment weist einen Porengrößen- oder Zusammensetzungsgradienten auf. Da Partikel mit einer geringen Größe nur sehr langsam sedimentieren, kann es notwendig sein, bei solchen Suspensionen die Triebkraft durch eine Zentrifuge zu erhöhen [74]. Eine weitere nasschemische Variante, Pulver gradiert abzuscheiden, stellt die elektrothoretische Abscheidung (EPD) dar. Im einfachsten Falle stellt ein externes Mischsystem eine Suspension mit einer veränderten Konzentration des Pulvers bzw. einem veränderten Mischungsverhältnis [75, 76] zur Verfügung. Aus homogenen Suspensionen kann durch den Unterschied in der elektrothoretischen Mobilität der verschiedenen Pulver ein gradiertes Material hergestellt werden. In [77] wurde mittels EPD ein gradiertes, piezoelektrischer Aktor hergestellt. Aufgrund des Gradienten konnte auf einen schichtweisen Aufbau verzichtet werden, was die Lebensdauer enorm verlängert.

### **2.2.3 Funktionell gradierte Keramiken und Gläser**

Der Anwendungsbereich für funktionell gradierte Keramiken oder Gläser hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Er erstreckt sich von thermischen Schutzschichten [78] über Piezokeramiken [79, 77] und Biokeramiken [80] bis hin zur Solid Oxid Fuel Cell (SOFC) [81]. Thermische Schutzschichten sind eine der Hauptanwendungen für FGMs. Sie werden beispielsweise als Schutzschicht für den Wiedereintritt

des Space Shuttles, für Turbinenschaufeln und Verbrennungsmotoren verwendet. Die Schichten müssen große Temperaturunterschiede über ihre Dicke ertragen können und thermoschock- und oxidationsresistent sein. Im Rahmen des ersten FGM-Forschungsprogramms in Japan wurde ein SiC-C/C-C-Verbund entwickelt, der einem Temperaturgradienten von 1500 K widerstehen konnte [82]. Turbinenschaufeln werden zur Verbesserung der Oxidationsresistenz und der Haftungseigenschaften mit MCrAlY und anschließend zur Verbesserung der thermischen Isolation mit Zirkonoxid beschichtet. Eine gradierte NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub> Schutzschicht zeigte in Untersuchungen eine bedeutend bessere thermische Ermüdungsstabilität als konventionelle Zweischichtsysteme [83, 84]. Zirkonoxid ist zwar hervorragend als thermischer Isolator geeignet, jedoch auch ein guter Sauerstoffionenleiter, was die Korrosion des zu schützenden Metalls begünstigt. Spätere Entwicklungen verwendeten daher eine Diffusionssperre und eine Haftschiicht auf dem Metall, beschichtet mit einer gradierten Sauerstoffsperrschicht (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und einer gradierten thermischen Isolationsschicht (ZrO<sub>2</sub>) [85]. Weitere Materialien, wie SiC und AlN wurden als thermische Sperrschicht untersucht und eine Mischung der beiden zeigt mit nur 10 W/Km eine sehr niedrige thermische Leitfähigkeit [86].

An die für SOFC verwendeten Kathoden werden hohe Ansprüche, wie gute elektrische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität zur Reduktion des Sauerstoffs, ein zu den übrigen Materialien passender thermischer Ausdehnungskoeffizient und chemische Beständigkeit bezüglich des Elektrolyten gestellt. In [87] konnte gezeigt werden, dass dem durch die Verwendung von gradierten Elektroden teilweise Rechnung getragen wird, und die Effektivität um etwa 40 % gesteigert werden konnte.

Glasfasern mit einem gradierten Brechungsindex waren eines der ersten Materialien, bei denen ein präzises und genaues Gradientenprofil für die Anwendung notwendig war [88]. Nach ihrer Entwicklung in den frühen siebziger Jahren war ihr Erfolg in der optischen Breitbandübertragung so groß, dass sie heute weit verbreitete Anwendung gefunden haben. Mit ungradierten Fasern kann nur eine vergleichbar niedrige Informationsdichte übertragen werden, da sich die verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich schnell in der Faser ausbreiten und Informationen so über weite Strecken nicht zuverlässig übermittelt werden könnten [89, 90]. Durch einen parabolischen Gradientenverlauf des Brechungsindex, welcher im Zentrum der Faser kleiner und am Rand größer ist, kann dieser Effekt minimiert werden. Basierend auf diesen Arbeiten wurden schließlich optische Linsen mit einem gradierten Brechungsindex hergestellt, deren Abmessungen extrem klein gehalten werden können. Weiterentwicklungen ermöglichten schließlich die Herstellung von gradierten Antireflexschichten, welche theoretischen Betrachtungen zur Folge, über einen weiten Wellenlängenbereich keine Reflexion zeigen [91].

Bei der Herstellung von Implantaten haben gradierte Keramiken verstärkt Einzug gehalten. Poröse Keramiken bieten Gewebe und Knochen die Möglichkeit einzuwachsen, so dass sich eine hochfeste, nahezu natürliche Verbindung ergibt. Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften werden für Prothesen meist Metalle, wie beispielsweise Titan, verwendet, welche zum Einwachsen der Knochen mit einer porösen Keramik beschichtet werden müssen. Hierzu wird unter anderem Hydroxylapatit verwendet, welches allerdings schlecht auf Titan haftet. Als Haftvermittler können in diesem Falle Gläser verwendet werden. In [92] wurde ein Gradient bestehend aus einem Glas und Hydroxylapatit, mit einem nach außen hin zunehmenden Hydroxylapatit- und Porenanteil entwickelt. Darüber hinaus wurde in [93] eine gradierte Titan-Hydroxylapatit-Schicht mit einem maximalen Hydroxylapatitanteil von 30 % untersucht. Aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften und der guten Biokompatibilität werden insbesondere Gelenkprothesen mit abriebfesten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kappen versehen. Um die Geometrie der Prothesen möglichst klein halten zu können, sind Materialkombinationen aus abriebfestem und sehr hartem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche und hochfestem und zähem  $\text{ZrO}_2$  im Innern notwendig. In [94] werden mittels EPD aus diesen Materialien gradierte Kugeln für Hüftgelenkprothesen hergestellt.

Ein Bimorph ist eine Piezokeramik und besteht aus zwei miteinander gefügten keramischen Körpern, wobei der eine eine hohe Piezoelektrik und eine geringe Dielektrizitätskonstante und der andere eine geringe Piezoelektrik und eine hohe Dielektrizitätskonstante hat. Durch die unterschiedliche Ausdehnung beim Anlegen einer Spannung verbiegt sich der Bimorph, wodurch es zu Spannungen an der Fügestelle kommt. Durch die Herstellung einer gradierten Piezokeramik mit einem Übergang von einem Material mit hoher Piezoelektrik und einer geringen Dielektrizitätskonstanten hin zu einem Material mit einer geringen Piezoelektrik und einer hohen Dielektrizitätskonstanten kann dieses Problem behoben werden [95, 96].

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt, treten auch an den Elektroden von Lampen mit einer hohen Energiedichte hohe Temperaturen auf. Die bisherigen Ansätze zur Minimierung der thermischen Spannungen wurden in diesem Zusammenhang bereits ausführlich erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich mittels elektrophoretischer Abscheidung hergestellte gradierte Glas-Metall-Übergänge zur spannungsminimierten Verbindung von Gläsern und Metallen eignen.

## 2.2.4 Herstellung funktionell gradierter Materialien aus porösen Strukturen

Da offene Poren durch eine Vielzahl von Verfahren, wie beispielsweise Tränken mit Schmelzen und Salzlösung oder Imprägnieren mit Nanopartikeln, mit einer kerami-

schen, metallischen oder organischen Zweitphase aufgefüllt werden können, eignet sich diese Methode hervorragend zur Herstellung von Verbundmaterialien. In Kapitel 2.2.1 wurde unter anderem bereits auf die technologischen Randbedingungen zur Herstellung gradierter Materialien, basierend auf porösen Formkörpern, eingegangen. Besonderes Augenmerk wurde außerdem auf Verfahren gelegt, bei welchen eine Schmelze zur Infiltration der Formkörper verwendet wird. In diesem Kapitel werden weitere Verfahren erläutert, die im Gegensatz zu den bereits erwähnten deutlich niedrigere Prozesstemperaturen benötigen.

Neben der Schmelzinfiltration kann die Infiltration von porösen Strukturen mittels nanoskaliger Partikel, durch eine chemische Fällung in den Poren und durch Tränken mit einer Lösung erfolgen. In [97] ist die Herstellung einer SOFC-Kathode durch Tränken einer porösen Struktur beschrieben. Zunächst wurde durch Foliengießen eine poröse Schicht aus  $ZrO_2$  gegossen, welche auf eine dichtere Schicht laminiert wurde. Der als Porenbildner verwendete Graphit wurde anschließend bei  $1550\text{ °C}$  ausgebrannt. Die etwa  $60\text{ }\mu\text{m}$  dünnen Schichten verfügten über eine Porosität von etwa 65 % mit einer gleichmäßigen Porengröße von  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ . Der so erhaltene Schichtverbund aus hochporöser und relativ dichter Schicht wurde anschließend auf drei unterschiedliche Arten mit strontiumdotiertem Lanthanmanganat (LSM) infiltriert. Zunächst wurden  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_3$  und  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  in einem Molverhältnis von La:Sr:Mn von 0,8:0,2:1 in destilliertem Wasser gelöst. Die Konzentration wurde so eingestellt, dass sich in der Lösung  $1,6\text{ mol/l}$   $La^{3+}$ -Ionen befanden. Nachdem das poröse  $ZrO_2$  mit der Lösung getränkt und 24 Stunden getrocknet wurde, folgte eine Kalzinierung bei  $450\text{ °C}$ , um die Nitratverbindungen zu zersetzen, und die entsprechenden Oxide zu bilden. Nach dem Abkühlen der Proben wurde der Imprägnierschritt vier bis fünf mal wiederholt bis die eingetragene Menge des Oxidgemisches 40 Gew.-% LSM entsprach. Abschließend wurde die Probe bei  $1050\text{ °C}$  kalziniert, um die Perowskit-Phase zu erhalten. Des Weiteren wurden kolloidale Suspension aus nanoskaligen LSM-Partikeln zur Infiltration verwendet. Die Suspension wurde aus 1,4 Butandiol hergestellt und besaß einen Füllgrad von 20 Gew.-%. Um 40 Gew.-% LSM zu erhalten, waren bei diesem Verfahren etwa 20 Durchgänge notwendig. Die Temperaturbehandlung verlief äquivalent zur vorherigen Methode. Bei der dritten Methode wurden  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  und  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  in einem La:Mn-Verhältnis von 0,9 gemischt und bei  $80\text{ °C}$  geschmolzen.  $Sr(NO_3)_3$  wurde anschließend in einem Sr:Mn-Verhältnis von 0,1 zugegeben. Die  $ZrO_2$ -Folie musste lediglich zweimal mit der Schmelze infiltriert werden, bis 35 Gew.-% LSM enthalten waren.

Wang, Gao und Jin beschreiben in [98] die Herstellung eines Kohlenstoff/Keramik-Verbundes. Sie verwendeten ein kommerziell erhältliches Kohlefasergewebe bzw. ein siliziumkarbidbeschichtetes Kohlefasergewebe, und infiltrierten es mit einem Alumi-

umoxidsol. Das Tränken des Gewebes mit dem Sol und das anschließende Kalzinieren wurde so oft wiederholt, bis ein dichter Verbund erreicht wurde.

In [99] wird die Herstellung einer anodenbasierten, planaren SOFC mittels Infiltration beschrieben. Hierzu wurde zunächst ein Verbund aus 70 Gew.-% Nickeloxid und 30 Gew.-% yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) mittels Trockenpressen hergestellt. Als Porenbildner wurde Kohlenstoff verwendet, welcher bei 800 °C ausgebrannt wurde. Anschließend wurde eine Zwischenschicht in Form einer organischen Suspension bestehend aus gleichen Teilen Nickel- und Zirkonoxid aufgebracht und wiederum bei 800 °C angesintert. Der Elektrolyt wurde ebenfalls in Form einer organischen Suspension mit Zirkonoxidpartikeln aufgetragen und bei 1420 °C gesintert. Die kathodenseitige Zwischenschicht wurde mittels Siebdruck im mehreren Schritten mit zunehmendem Nickeloxidanteil aufgebracht und nach dem Trocknen bei 1200 °C gesintert. Nachdem das Nickeloxid zu Nickel reduziert wurde, wurde es mit verdünnter Salpetersäure herausgelöst. Das verbleibende Zirkonoxidgerüst wurde mit einer Salzlösung bestehend aus  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  getränkt. Nach der Trocknung erfolgte eine Kalzinierung bei 800 °C. Diese beiden Schritte wurde viermal wiederholt, bis eine ausreichende Menge an Ionen eingebracht werden konnte.

Aluminiumoxid/Aluminiumtitanat-Verbundmaterialien kombinieren die gute chemische Beständigkeit und die hohe Temperaturbeständigkeit des Aluminiumoxides mit der guten Temperaturwechselbeständigkeit und der niedrigen thermischen Leitfähigkeit des Aluminiumtitanates. Durch uniaxiales Pressen wurden bei 75 MPa Platten gepresst, welche anschließend zur Erhöhung der Festigkeit bei 1100 °C angesintert werden [100]. Die so erhaltenen Grünkörper mit einer Porosität von etwa 46 % wurden halb mit einer Tetraethyl-orthotitanat-Lösung getränkt. Nach dem Trocknen erfolgte die Sinterung bei 1600 °C, wobei sich in der getränkten Region das Aluminiumoxid/ Aluminiumtitanat-Komposit, und in dem verbleibenden Bereich dicht gesintertes Aluminiumoxid ausbildete. Die Aluminiumtitanat-Phase erhöht einerseits die Fehlertoleranz, senkt aber andererseits die Festigkeit. Alternativ zu der Aluminiumtitanat-Phase können Aluminiumoxidplättchen aus  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  oder  $\text{Na}_2\text{MgAl}_{12}\text{O}_{17}$  in die Aluminiumoxidmatrix eingebettet werden. Sie erhöhen die Fehlertoleranz, ohne dabei die Festigkeit zu reduzieren. In [50, 101, 102] wird die Herstellung eines Aluminiumoxid/ Kalzium-Hexaaluminat-Verbundes beschrieben. Zunächst wird ein Aluminiumoxidpulver bei 75 MPa verpresst und bei 1100 °C angesintert. Der so erhaltene poröse Grünkörper wird etwa halb mit einer Kalziumacetat-Lösung getränkt und bei 1650 °C gesintert.

In [103] wird die Entwicklung eines Hüftgelenkes beschrieben, dessen Gleitfläche aus einem Polymer besteht, und dessen Haftung auf der metallischen Prothese durch das Eindringen in eine poröse Struktur gewährleistet wird. Um den Verbund genauer Cha-

rakterisieren zu können, wurden die Untersuchungen an Scheiben durchgeführt. Durch schrittweises Verpressen von mikroskaligem, metallischem Pulver wurden gradiert poröse Scheiben hergestellt. Das Polymer wurde durch Spritzgießen aufgedrückt, wobei das viskose Polymer in die Poren eindrang.

Die Herstellung eines Aluminiumtitanat/Aluminiumoxid-Zirkonoxid-Verbundes wird in [104] beschrieben. Hier wurde eine kugelmahlene Pulvermischung aus 90 % Aluminiumoxid und 10 % Zirkonoxid uniaxial verpresst und bei 1000 °C angesintert. Die Proben wurden 24 h mit einer 30 Gew.-%  $\text{TiCl}_4$ -Lösung getränkt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die abschließende Sinterung erfolgte bei 1550 °C. [105] beschreibt die Herstellung einer Biokeramik aus gradiert porösem Zirkonoxid. Die Poren werden durch Einbringen von Polystyren in den Schlicker, welches in einem späteren Schritt wieder entfernt wird, verursacht.

In [106] werden ebenfalls uniaxial gepresste Aluminiumoxidplättchen als porösen Grünkörper verwendet. In diesem Falle wurde die Herstellung von Mullit/Aluminiumoxid-Verbunden untersucht. Die Tränkung der Proben erfolgte mit einer Ethylsilikat-Lösung, welche 25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  enthielt. Die Dauer der Tränkung variierte zwischen 5 s und 144 h. Bei einer abschließenden Sinterung bei 1650 °C bildete sich an den infiltrierten Stellen Mullit aus. Der Mullitanteil der Proben variierte mit der Tränkdauer und betrug nach 5 s 1,7 Gew.-% und nach 144 h 10,2 Gew.-%.

Auch die Eigenschaften von Lichtleitfasern für optische Anwendungen können durch die Einbringung einer Zweitphase maßgeschneidert werden. In [107] wird hierzu ein Fertigungsprozess vorgestellt. Zunächst wurde ein als Substrat dienendes Kieselglasrohr innen mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und F beschichtet. Anschließend wurde eine poröse Germanosilikatschicht aufgebracht, welche mit einer Seltenerdmetall-Nitratlösung infiltriert wurde. Um dickere Schichten zu erreichen, wurde der Prozess mehrfach wiederholt. Letztlich gelangt man zur gradierten Faser, indem das beschichtete Glasrohr erhitzt und zur Faser gezogen wird.

Zur Herstellung von Verbundmaterialien kann, wie bereits erwähnt, eine chemische Fällung in den Poren des Matrixmaterials erfolgen. Es gibt eine Vielzahl von chemischen Fällungsreaktionen, die sich hierzu eignen. Im Weiteren soll allerdings nur auf die eingegangen werden, welche zur Herstellung von Wolframoxid prädestiniert sind. Zur Herstellung von nanoskaligem Wolframoxidpulver wird in [108] ein Sol verwendet, das durch Lösen von  $\text{WCl}_6$  in Ethanol hergestellt wird. Der Lösungsvorgang erfolgte bei 70 °C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Nach Zugabe von Ammoniumhydroxid bis zu einem pH unterhalb von 5 fällt Wolframhydroxid aus. Während einer abschließenden Kalzinierung an Luft reagierte das Wolframhydroxid zu Wolframoxid.

In [109, 110] wird eine weitere Methode zur Herstellung von nanoskaligem Wolframoxid vorgestellt. Durch Lösen von Ammoniumparawolframat in konzentrierter Salzsäure wird

ein Precursor hergestellt. Wird der Precursor in eine größere Menge Wasser gegossen, fällt augenblicklich nanoskaliges Wolframoxid aus. Die große Menge Wasser ist notwendig, um die Partikelgröße des gefällten Pulvers klein zu halten. Während einer solchen Fällungsreaktion in den Poren eines Grünkörpers, ist es jedoch unmöglich, eine große Menge Wasser in kurzer Zeit zu zuführen. Die Partikelgröße wäre in diesem Fall durch die Porengröße limitiert, so dass die schlechtere Wasserzufuhr keinen entscheidenden Nachteil darstellen würde.

Aus einer Natriumwolframatlösung kann durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure Wolframoxid gefällt werden. In [111] ist ein entsprechender Versuchsaufbau beschrieben. Nachdem das Pulver abfiltriert wurde, folgten mehrere Waschvorgänge, um das Pulver von Rückständen, u.a. Natrium, zu befreien. Im Falle einer Fällung in den Poren gestaltet sich das Waschen als schwierig. Da Natriumrückstände bei Kieselglas zur Kristallisation führen können, kann dieses Verfahren somit nicht uneingeschränkt verwendet werden.

In diesem Kapitel wurde ausführlich über die Möglichkeiten der Zweitphaseneinbringung in poröse Strukturen gesprochen. Eine Gradierung ist mit diesen Verfahren meist nicht möglich. Aus diesem Grund muss der Gradient in Form eines Porengradienten bereits in die poröse Matrix eingebracht werden. Die elektrophoretische Abscheidung bietet hierzu Möglichkeiten und wird daher im Folgenden beschrieben.

## 2.3 Elektrophoretische Abscheidung

### 2.3.1 Grundlagen der elektrophoretischen Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung (**E**lectro**p**horetic **D**eposition, EPD) ist ein potentialunterstütztes Verfahren zur nasschemischen Herstellung keramischer oder gläserner Formkörper aus mikroskaligen oder nanoskaligen Pulvern. Die EPD ist sehr variabel hinsichtlich Substrat- und Bauteilgeometrie, welche durch leichte Variationen der Anlage schnell und kostengünstig umgesetzt werden kann. Gegenüber anderen Verfahren sind vor allem die Einstellbarkeit der Porengrößenverteilung und der Gründichte, die gute Reproduzierbarkeit, die hohe Homogenität und die niedrigen Kosten entscheidende Vorteile [112]. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der EPD erläutert und dabei einige Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkung dispergierter Partikel in einem Dispergiermedium vorgestellt. Anschließend wird auf die Bewegung der Partikel im elektrischen Feld und den Abscheidungsprozess näher eingegangen. In [113, 114] ist jeweils ein detaillierter Überblick über die EPD zu finden.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, sowohl aus wässrigen, als auch aus organischen Suspensionen elektrophoretisch abzuscheiden, jedoch sind organische Sus-

pensionen aufgrund des leicht flüchtigen und leicht entzündlichen Dispergiermediums meist gesundheits- und umweltschädlich. Wässrige Suspensionen sind diesbezüglich unkritisch und führen, bedingt durch die höhere Dielektrizitätskonstante von Wasser ( $\epsilon_r = 80$ ), zu einer deutlich höheren Abscheiderate. Weiterhin ist die Abscheidung besser kontrollierbar [115] und die mittels EPD hergestellten Beschichtungen oder Formkörper sind sehr homogen und nahezu frei von inneren Spannungen [116]. Zur Herstellung funktionaler Schichten, wie Phosphore [117], Ferroelektrika [118],  $\text{TiO}_2$  für Photovoltaik-Zellen [119], Elektrolytschichten für SOFC [120] oder Schichten mit guten tribologischen Eigenschaften [121], ist die EPD hervorragend geeignet, da gegenüber anderen Beschichtungsverfahren einige entscheidende Vorteile bestehen. So werden beispielsweise die Kanten elektrisch leitfähiger Substrate aufgrund der höheren Feldliniendichte dicker beschichtet [122]. Im Einsatz besteht so keine Gefahr, dass sich die Schicht an den Kanten schneller abnutzt als auf dem übrigen Formteil. Der Einsatz organischer Suspensionen zur Beschichtung führt darüber hinaus zu einem selbstregulierenden Prozess, da durch die zunehmende Schichtdicke das austretende elektrische Gleichfeld stark geschwächt wird. Neben Beschichtungen wurde die EPD vermehrt zur Herstellung von Bulkmaterialien verwendet. Auch hier zeigte sich, dass elektroforetisch abgeschiedenen Grünkörper wenig innere Spannungen besitzen und sehr homogen sind. Die hervorragende Homogenität liegt in erster Linie daran, dass nach Gleichung 2.2 die Geschwindigkeit der Partikel im elektrischen Gleichfeld von der Partikelgröße unabhängig ist [123], was dazu führt, dass Pulvermischungen aus mikroskaligen und nanoskaligen Pulvern verwendet werden können.

$$v \approx \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (2.2)$$

Dabei ist  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens,  $\epsilon_r$  die stoffspezifische Dielektrizitätszahl,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätszahl im Vakuum,  $\zeta$  das Zetapotenzial und  $E$  die angelegte elektrische Feldstärke. Nanoskalige Pulver sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer vom Bulkmaterial stark abweichenden Eigenschaften vermehrt zur Herstellung hochwertiger Produkte verwendet worden. Beispielsweise können sie aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie bei deutlich niedrigeren Temperaturen gesintert werden [124]. Partikel dieser Größe können elektroforetisch ebenso schnell und homogen abgeschieden werden wie mikroskalige, weshalb das Interesse an der EPD anstieg. Grundvoraussetzung, um mittels EPD homogene Formkörper mit hoher Gründichte herstellen zu können, ist insbesondere bei nanoskaligen Partikeln eine gute Dispergierung bei der Suspensionsherstellung. Werden hierbei Fehler gemacht, können die Auswirkungen in einem späteren Bearbeitungsschritt nicht ausgeglichen werden. Die Dispergierung wird umso wichtiger, je kleiner die verwendeten Partikel sind. Das hängt damit zusammen,

dass Nanopartikel wegen ihrer großen Oberflächenenergie zur Agglomeration neigen. Um diese Agglomerate zu Primärpartikeln aufzuspalten, sind hohe Scherkräfte notwendig, welche durch einen Dissolver oder einen Ultraschalldesintegrator eingebracht werden können. Während des Dispergierens werden aufgrund freier Bindungen an der Partikeloberfläche Ionen des Dispergiermediums adsorbiert, oder Oberflächengruppen werden polarisiert bzw. ionisiert [125]. Im Falle wässriger Suspensionen ordnen sich die  $\text{OH}^-$ -Ionen auf der Partikeloberfläche an, und die Gegenionen  $\text{H}^+$  ordnen sich um die auf den Partikel festhaftenden Ionen herum an. Diesen Effekt kann man in Form des Zetapotenzials messen.

Aufgrund der hervorragenden Möglichkeiten, die die EPD hinsichtlich der Verarbeitung nanoskaliger Pulver bietet, wurden neben der Herstellung von Schichten und Bulkmaterialien weitere elektroforetische Herstellungsmethoden entwickelt. So auch die Nachverdichtung poröser Materialien mit nanoskaligen Partikeln, welche als elektroforetische Imprägnierung (EPI) bezeichnet wird und in [126] genauer untersucht wurde. Es konnte unter anderem gezeigt werden, dass die nachverdichteten  $\text{SiO}_2$ -Rohre mit einer Dichte von 99 % des theoretischen Wertes (%TD) transparent gesintert werden konnten.

Weiterhin eignet sich die EPD auch sehr gut zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Beispielsweise können verschiedene Materialien nacheinander abgeschieden werden, so dass man ein Laminate erhält, oder man kann unterschiedliche Pulver mischen und durch eine Co-Abscheidung ein Verbundmaterial abscheiden. Poröse Fasermatten können mittels EPI infiltriert und nachverdichtet werden [127].

Die EPD stellt darüber hinaus eine interessante Alternative zu etablierten Verfahren dar, weil sich sowohl die Abscheiderate, als auch die Eigenschaften des Grünkörpers durch die folgenden Parameter gut steuern lassen:

- $\zeta$ -Potenzial der dispergierten Partikel
- Viskosität der Suspension
- Füllgrad der Suspension
- pH-Wert der Suspension
- Leitfähigkeit der Suspension
- Zellgeometrie
- Beschaffenheit der Ausgleichsflüssigkeit (Membranverfahren)
- Abscheidedauer
- angelegte elektrische Feldstärke

Diese Parameter sind zum Teil voneinander abhängig. Die Viskosität und das Zetapotenzial haben nach Gleichung 2.2 großen Einfluss auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel. Die Viskosität ist von der Temperatur, vom Füllgrad der Suspension, von der Größe der Partikel, vom pH-Wert und vom Dispergiermedium abhängig. Der Betrag des Zetapotenzials muss möglichst hoch sein, um eine ausreichende Geschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld zu garantieren. Zusätzlich ist das Zetapotenzial zur Stabilisierung der Partikel in der Suspension notwendig. Es ist abhängig vom Partikelmaterial, vom Dispergiermedium und vom pH-Wert. Da sowohl die Viskosität, als auch das Zetapotenzial vom pH-Wert abhängen, ist ein unabhängiges Einstellen der beiden Größen nicht möglich. Auf alle übrigen Parameter kann von Außen leicht Einfluss genommen werden. Die EPD beruht darauf, dass dispergierte Partikel durch Anlegen eines elektrischen Feldes in eine gerichtete Bewegung versetzt werden. Beim Anlegen des elektrischen Feldes überlagern sich verschiedene elektrokinetische Effekte, welche sich wie folgt unterteilen lassen:

- Sedimentationspotential
- Elektroosmose
- Strömungspotential
- Elektrophorese

Unter Elektrokinetik fasst man physikalische Erscheinungen zusammen, die auf die Existenz einer elektrischen Doppelschicht zurückgeführt werden können. Aufgrund der auf die dispergierten Partikel wirkenden Gravitationskraft, kommt es zu einer Sedimentation der Partikel. Ordnet man zwei Elektroden horizontal an, kann man einen Potenzialunterschied messen, der durch die vertikale Bewegung der Partikel verursacht wird. Diese Potenzialdifferenz bezeichnet man als Sedimentationspotential. Taucht man zwei Elektroden, zwischen denen sich ein poröser Körper befindet, in eine Flüssigkeit ein und legt eine elektrische Spannung an, wandert die Flüssigkeit durch den porösen Körper hindurch. Bringt man zwei Messelektroden zwischen den beiden ersten an, so misst man eine Potenzialdifferenz, das elektroosmotische Potenzial. Kehrt man den Effekt um, d.h. man übt auf eine Flüssigkeit Druck aus, so dass sie entlang der Druckdifferenz strömt, kann man mittels zweier Elektroden das Strömungspotenzial bestimmen. Zur Beschreibung dieser Effekte muss zunächst die Grenzfläche zwischen Partikeln und Dispergiermedium genauer betrachtet werden. Die Gibbs-Duhemsche Theorie beschreibt eine sprunghafte Änderung des chemischen Potentials  $\mu_i$  der Komponente  $i$  an der Phasengrenze, woraus sich für ein kolloidales System folgender Zusammenhang ergibt:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.3)$$

wobei  $\sigma$  die Grenzflächenspannung und  $\Gamma_i$  die Grenzflächenkonzentration der Komponente  $i$  ist. Die Grenzflächenkonzentration ändert sich als Folge von Adsorption, welche durch eine Oberflächenladung verursacht wird. Die Ursache der Oberflächenladung liegt in einer Ladungsverschiebung, die durch die unterschiedliche Affinität der Phasen zu den Ionen der jeweils anderen Phase, Polarisierung oder Ionisierung von Oberflächengruppen und elektrostatischer Anziehung von Überschussladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen an der Grenzfläche verursacht wird [125]. Das Oberflächenpotenzial setzt sich nach Gleichung 2.4 im Wesentlichen aus zwei Größen zusammen.

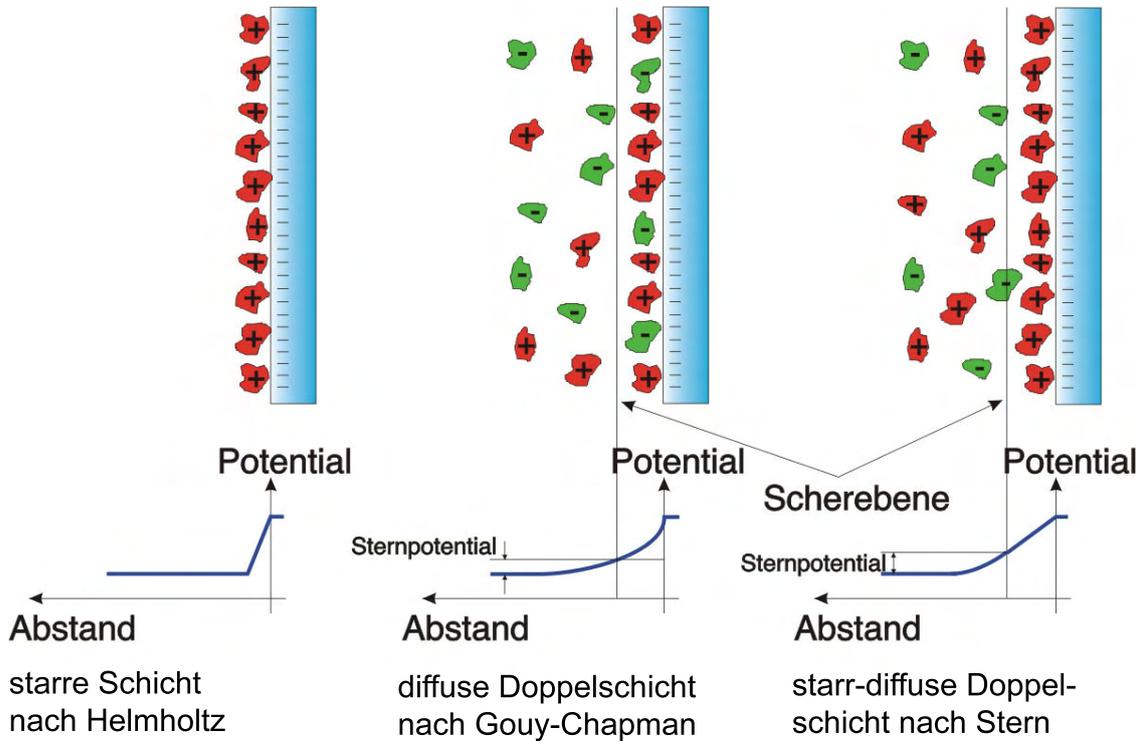
$${}^l\Delta^k\phi = {}^l\Delta^k\chi = \Delta\Psi + \Delta\Psi_{\text{Dipol}} \quad (2.4)$$

wobei  $l$  für flüssige Phase und  $k$  für kolloidale Phase steht.  $\Delta\Psi$  wird durch die Anordnung freier Ladungsträger und  $\Delta\Psi_{\text{Dipol}}$  durch ausgerichtete Dipole an der Grenzfläche verursacht. Werden Partikel mit einer solchen Oberflächenladung in ein elektrisches Feld gebracht, wirkt eine Kraft auf sie, die dafür sorgt, dass die Partikel zu der jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern. Diesen Effekt bezeichnet man als Elektrophorese.

Die Oberflächenladung der Partikel ist vom pH-Wert abhängig. Um nach außen eine Ladungsneutralität zu gewährleisten, lagern sich um die Partikel Ionen an, die die Oberflächenladung so kompensieren. Die Ionen lagern sich in Form einer Doppelschicht an, d.h. auf dem Partikel befindet sich zunächst eine fest haftende, starre Ionenschicht, welche ihrerseits von einer schwächer anhaftenden, diffusen Ionenschicht umgeben ist. Diese Doppelschicht bezeichnet man als Stern- oder Helmholtz-Schicht. Die Helmholtz-Theorie (1879) nähert die Grenzfläche als Kugelkondensator an und geht davon aus, dass sich die Ionen in einer Monoschicht an der Partikeloberfläche anlagern [128]. Bei diesem Modell werden durch thermische Bewegung entstehende Ladungslücken in der adsorbierten Monoschicht nicht berücksichtigt. Gouy (1910) und Chapman (1913) entwickelten entsprechend dieser Annahme ein weiteres Modell, indem sie von einer über der Oberfläche statistisch verteilten Ladungswolke ausgingen [129]. Zur Vereinfachung nahmen sie Ionen als Punktladungen an und betrachteten den Elektrolyten als ein strukturloses Dielektrikum mit konstanter Permittivität, so dass auch dieses Modell nur eine Näherung darstellt. Stern entwickelte die Theorie weiter und ging von einer Doppelschicht aus, die sich in zwei Bereiche, eine starre und eine diffuse Schicht unterteilen lässt.

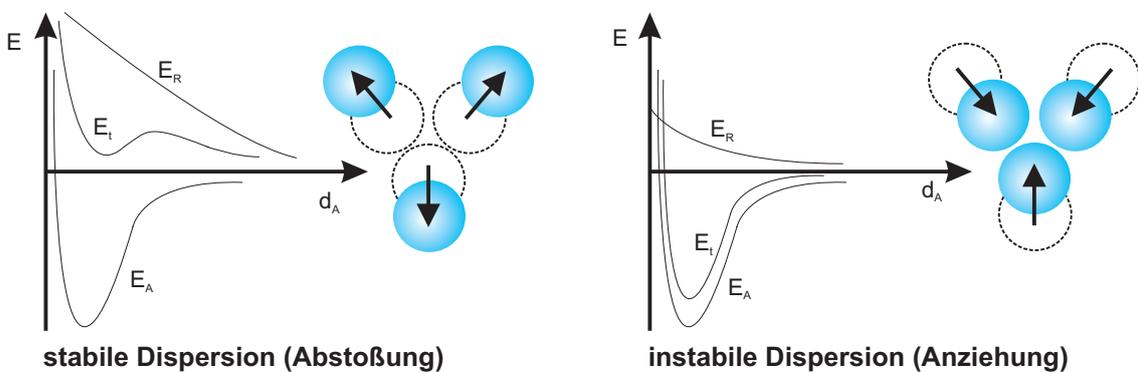
In Abbildung 2.3 sind die Modelle einander schematisch gegenüber gestellt. Bewegt sich ein Partikel durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld, so wird die diffuse Ionenschicht abgesichert. Die Scherebene liegt näherungsweise an der Grenze zwischen starrer und diffuser Schicht. Die Potenzialdifferenz zwischen Scherebene und Disper-

giermedium wird als Zetapotenzial bezeichnet und meist mit dem Sternpotenzial gleich gesetzt, welches die Potenzialdifferenz zwischen Grenzfläche und Dispergiermedium ist.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Doppelschicht nach den Modellen von Stern, Gouy-Chapman und Helmholtz

Suspensionen, die elektrophoretisch abgeschieden werden sollen, müssen stabil sein, d.h. die Primärpartikel dürfen nicht erneut koagulieren und sedimentieren. Die Stabilität von wässrigen Suspensionen wird meist durch die DLVO-Theorie (Derjaguin und Landau [130], Verwey und Overbeek [131]) beschrieben.



**Abb. 2.4:** Energieabstandsfunken bei stabiler und instabiler Dispersion. Dabei stellt  $E_R$  den repulsiven,  $E_A$  den attraktiven und  $E_t$  den Gesamtenergieterm dar [132]

Die Theorie basiert auf der Annahme, dass die attraktiven (z.B. van-der-Waals-Kräfte) und die repulsiven Kräfte (z.B. elektrochemische Doppelschicht) den Abstand zweier Teilchen bestimmen. Eine ausgedehnte diffuse Schichtdicke hält die Partikel weit genug von einander entfernt, so dass es nicht zur Koagulation kommen kann. Ist die Schichtdicke hingegen zu gering, nähern sich die Partikel nahe genug einander an, und es kommt zur Koagulation. In Abbildung 2.4 ist schematisch dargestellt, welchen Einfluss eine Stabilisierung auf den Verlauf der Energieabstandsfunktion hat. Das Modell nach Overbeek beschreibt die repulsiven Kräfte in kolloidalen Systemen als elektrostatische Kräfte [133]. Die Teilchen werden hier als Plattenkondensatoren betrachtet. Derjaguin und Landau korrigierten dies, indem sie die Teilchen als Kugeln statt als Platten annahmen. Sie stellten folgende Beziehung auf:

$$E_{R(d_A)} = \left( \frac{\epsilon r \Psi_0}{2} \right) \ln(1 + e^{-\chi H_0}) \quad \text{mit} \quad \chi = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon k_B T}} \quad (2.5)$$

wobei  $H_0$  der Abstand der Kugeloberflächen,  $\Psi_0$  das Doppelschichtpotential,  $\epsilon$  die Permittivität des Dispergiermittels,  $T$  die absolute Temperatur,  $n$  die Gegenionenkonzentration,  $z$  die Wertigkeit,  $e$  die Elektronenladung und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante bezeichnet.  $1/\chi$  stellt die Debye-Hückel-Länge dar und ist ein Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht und somit für die Stabilität der Suspension. Die Debye-Hückel-Länge ist definiert als der Abstand zwischen der Scherebene und der Ebene, an der das Potential noch  $1/e$  des Zetapotenzials beträgt.

Das Zetapotenzial hängt, wie bereits zuvor erläutert, unmittelbar mit der Oberflächenladung zusammen und kann durch Variation des pH-Wertes eingestellt werden. Um eine wässrige Suspension gut zu stabilisieren, muss ein Zetapotenzial von mindestens  $\pm 40$  mV eingestellt werden, da es ansonsten zur Koagulation kommt.

Betrachtet man des Weiteren die Partikel in einem elektrischen Feld, müssen durch die Bewegung verursachte Randbedingungen zusätzlich berücksichtigt werden. Smoluchowski betrachtete die Bewegung eines sphärischen Partikels unter dem Einfluss der Coulomb-Kraft und der viskosen Reibung unter der Annahme, dass  $\chi \cdot r \gg 1$  ist und gelangte so zu Gleichung 2.2 [134]. Hückel und Debye gründeten ihr Modell auf der Theorie der Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und auf die elektrophoretische Geschwindigkeit eines Partikels im Dispergiermedium [135, 136]. Unter der Annahme, dass die Partikel klein und die Elektrolytkonzentration gering sind  $\chi \cdot r \ll 1$ , gelangten sie zur Gleichung 2.6

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (2.6)$$

Gleichung 2.7 wurde von Henry formuliert, und stellt eine exakte Lösung zur Beschreibung der elektroforetischen Geschwindigkeit eines Partikels dar [137]. Der von ihm eingeführte Faktor  $f$  ist von der Dicke der Doppelschicht  $1/\chi$  und der Partikelgröße  $r$  abhängig. Im Falle  $\chi \cdot r \gg 1$  den Wert 1 (Smoluchowski) und im Falle  $\chi \cdot r \ll 1$  2/3 annimmt (Hückel). Für  $\chi \cdot r > 300$  stellt die Gleichung von Smoluchowski eine gute Näherung dar, wohingegen die Gleichung von Hückel für  $\chi \cdot r < 0,5$  die bessere Näherung darstellt.

$$v = f(\chi \cdot r) \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (2.7)$$

Henry führte später eine Korrektur der Gleichung ein, weil der Einfluss der Oberflächenladung unberücksichtigt blieb [138]. Weiterhin kommt es aufgrund der Bewegung der Partikel zu einer Deformation der elektrischen Doppelschicht, welche zu einer Gegenkraft und einer dadurch bedingte Verzögerung des Partikels führt [139]. Daher muss die Gleichung von Henry dahingehend modifiziert werden, dass  $f$  nicht nur von  $\chi \cdot r$  sondern auch von  $\zeta$  abhängig ist. Für einen Betrag des Zetapotenzials von weniger als 25 mV, kann dies jedoch vernachlässigt werden.

Die Bewegungsgleichungen der EPD erklären noch nicht die Tatsache, dass sich an der Elektrode bzw. Membran während der EPD ein Grünkörper abscheiden lässt. Um die Koagulationsvorgänge zu beschreiben, wurden unterschiedliche Modelle entwickelt. Zuerst befassten sich Hamaker und Verwey mit der Fragestellung, wodurch die Abscheidung verursacht wird [140]. Ihre Vermutung nach kommt es zu einer Koagulation aufgrund des Drucks der nachfolgenden Teilchen. Koelmans machte eine Konzentrationserhöhung des Elektrolyten im Abscheidebereich dafür verantwortlich, dass sich das Zetapotenzial derart verändert, dass es zu einer Ausflockung der Teilchen kommt [141]. Weiterhin gibt es Modelle, die davon ausgehen, dass an den Elektroden Polymerisationsreaktionen oder Teilchenreaktionen zur Abscheidung führen. Durch die Abscheidung einer Goldmonolage konnten Sarkar und Nicholson die Theorie von Hamaker und Verwey widerlegen [123]. Ebenso widerlegten sie die Annahme von Koelmans, indem sie an einer Dialysemembran in verschiedenen Abständen zur Elektrode aus einer stabilen Suspension abschieden. Bei allen Versuchen erhielten sie dichte und homogene Schichten, was zu Koelmans Theorie im Widerspruch stand. Ihre Versuche stellten auch die Modelle der Polymerisations- oder Teilchenreaktion an den Elektroden in Frage. Derzeit gibt es drei Modelle, die diskutiert werden. Ein Modell wurde von Sarkar und Nicholson aufgestellt und basiert auf der DLVO-Theorie [123]. Es wird angenommen, dass der DLVO-Wechselwirkungskraft ( $F_T$ ) eine elektroforetische Kraft ( $F_E$ ) überlagert wird. Nähert sich ein Partikel einem bereits abgeschiedenen, entspricht die elektroforetische Kraft dem Produkt aus elektroforetischer Geschwindigkeit und

viskosem Widerstand. Die Kräftebilanz ergibt sich demnach aus folgender Gleichung:

$$F_M = F_T + F_E \quad (2.8)$$

$F_M$  entspricht der modifizierten DLVO-Wechselwirkungsenergie. Wenn das angelegte elektrische Feld größer ist als die Abstoßungskraft, kommt es zu einer Annäherung der Partikel, welche ausreicht, eine Festkörperbildung zu ermöglichen. Zudem wird die Doppelschicht in Bewegungsrichtung durch die Bewegung des Partikels abgeschert, so dass die Ionenhülle an dieser Seite deutlich dünner ist als auf der gegenüberliegenden Seite. Durch Reaktionen der Ionen aus der Hülle mit Ionen aus der Hülle bereits abgeschiedener Partikel, kommt es zu einer weiteren Reduzierung des Hülldurchmessers, und die Partikel können sich besser annähern und koagulieren.

Ein weiteres Modell basiert auf der Tatsache, dass die Poisson-Boltzmann-Theorie anziehende Wechselwirkungen geladener Partikel im kolloidalen System nicht erklären kann [142, 143]. Um diesen Missstand zu beseitigen, wurde eine exaktere Gleichung aufgestellt, die die fehlende Wechselwirkung berücksichtigt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass eine Differenz zwischen dem osmotischen Druck zwischen den Partikeln und dem unendlich weit entfernten Dispergiermedium für die Anziehung gleichnamig geladener Partikel verantwortlich ist.

Das dritte Modell baut im Wesentlichen auf dem zuerst genannten auf [144]. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Suspension in der Nähe der Membran einen anderen pH-Wert besitzt als die übrige Suspension. Dieser Effekt wird durch Entladungsprozesse und einen dadurch bedingten Konzentrationsabfall der Ionen im Bereich der Elektroden erklärt. Im Unterschied zu dem Modell von Sarkar und Nicholson sind keine Reaktionen von Lösungslionen mit Gegenionen aus der Doppelschicht für eine Koagulation aufgrund einer Ausdünnung der Doppelschicht verantwortlich. Die Ursache der Koagulation liegt nach diesem Modell in einer Änderung des pH-Wertes, wodurch sich das Zetapotenzial lokal ändert, und die Suspension destabilisiert wird.

Diese Modelle basieren alle auf Sekundärreaktionen oder einer Änderung des pH-Wertes im Bereich der Abscheidung. In [114, 144, 145, 146] sind diese Änderungen nachgewiesen worden. Die Koagulation von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln kann damit jedoch nicht erklärt werden, da eine Änderung des pH-Wertes hin zum isoelektrischen Punkt nicht zur Koagulation führt. Zur Beschreibung dieser Koagulationsmechanismen wurden weitere Modelle basierend auf der Elektrohydrodynamik und der Elektroosmose entwickelt. Solomentsev entwickelte in [147] ein solches Modell, welches in Elektrodennähe entstehende elektroosmotische Strömungen zwischen den Partikeln für eine konvektive Bewegung der Partikel verantwortlich macht. Die daraus resultierende Anziehungskraft reicht über mehrere Partikelgrößen und bringt die Partikel nahe genug zusammen, bis

die Van-der-Waals-Kräfte dominieren. In [148, 149] konnte diese Theorie experimentell gestützt werden. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes konnte eine stabile Anordnung von Partikeln vor einer Elektrode beobachtet werden, ohne dass sich die Partikel annäherten. Sie verblieben für die Dauer der Einwirkung des elektrischen Feldes in einem stabilen Abstand voneinander. Der Grund liegt in repulsiven Dipolwechselwirkungen und einer anziehenden Kraftkomponente bedingt durch elektrohydrodynamische Strömungen. Dies deutet darauf hin, dass nicht die Elektroosmose, sondern die Elektrohydrodynamik für die Koagulation während der EPD verantwortlich ist. Sie entsteht durch einen Gradienten in der Strömungsrichtung vor der Elektrode durch die sich dort befindlichen Partikel. Dadurch kommt es zu einer Diskontinuität in der Konzentrationspolarisation, welche durch hydrodynamische Strömungen ausgeglichen wird.

Letztlich kann festgestellt werden, dass die Ursache für die Koagulation während der EPD in elektroosmotischen bzw. elektrohydrodynamischen Strömungen zu liegen scheint, welche unter Umständen durch eine Änderung des pH-Wertes unterstützt werden. Eine abschließende Klärung der Vorgänge konnte allerdings noch nicht erreicht werden.

### 2.3.2 Abscheidungen aus wässrigen Suspensionen

Als Dispergiermedium zur Herstellung von Suspensionen für die elektrophoretische Abscheidung können sowohl wässrige als auch organische Systeme verwendet werden. Organisch Suspensionen zur Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiC}$  können beispielsweise mit Methanol [150], Ethanol [151], Butanol [152] oder einer Mischung aus Aceton und Butylamin [152] hergestellt werden. Die Verwendung organischer Suspensionen ist jedoch aufgrund ihrer gesundheits- und umweltschädlichen Wirkung problematisch. Zum Schutz der Mitarbeiter und der Umwelt sind teure Vorsichtsmaßnahmen und Lagerbedingungen notwendig. Die Entsorgung oder Aufbereitung der Abfälle ist ebenfalls kostenintensiv, so dass es angestrebt wird, organische Suspensionen weitestgehend zu vermeiden. Bei wässrigen Suspensionen muss dieser Aufwand nicht betrieben werden. Die Suspensionen sind in der Regel weder für Menschen noch für die Umwelt schädlich. Dementsprechend einfach gestaltet sich auch die Entsorgung der Abfälle. Lediglich die verwendeten Elektrolyte müssen durch einen Aufbereitungsschritt entfernt werden, bevor die Abfälle entsorgt werden können. Abgesehen von den Vorteilen bezüglich der Handhabung wässriger Suspensionen gegenüber organischen, gibt es noch weitere Argumente, die für die Verwendung von Wasser als Dispergiermedium sprechen. So besitzt Wasser mit  $\epsilon_r = 80$  eine deutlich höhere Dielektrizitätskonstante als beispielsweise Ethanol mit  $\epsilon_r = 25$ . Nach Gleichung 2.2 ist die

Dielektrizitätskonstante direkt proportional zur Bewegungsgeschwindigkeit des Partikels im elektrischen Feld, was in einer höheren Abscheiderate resultiert.

Bei wässrigen Suspensionen kommt es allerdings an den Elektroden zur Blasenbildung aufgrund der Rekombination von Zersetzungsprodukten des Wassers oberhalb einer Gleichspannung von ca. 2 V. Werden die Blasen in das abgeschiedene Produkt eingebaut, stellen sie irreparable Fehler dar, die einen späteren Einsatz des Bauteils unmöglich machen. Um Blasen im Grünkörper zu vermeiden, werden i.A. vier unterschiedliche Ansätze verfolgt:

- Verwendung einer Opferelektrode
- Verwendung eines aufzuoxidierenden Elektrolyten
- Verwendung eines wasserstoffspeichernden Materials als Elektrode (z.B. Palladium)
- Membranverfahren

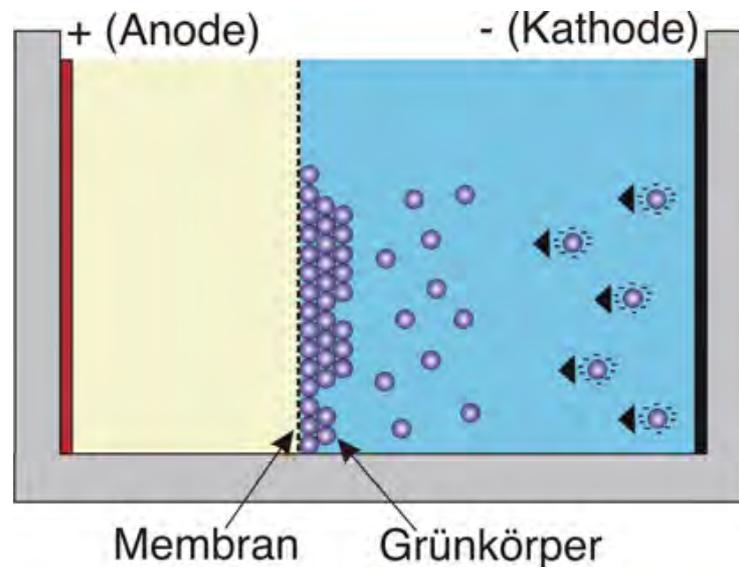
Durch die Verwendung von Opferanoden aus Kupfer, Zink oder Gusseisen kann die Glasblasenbildung durch Oxidation der Elektrode unterdrückt werden [153]. Dabei gehen Kupfer-, Zink- oder Eisenionen in Lösung. Bei Kupfer und Gusseisen sind die Verunreinigungen zu hoch, so dass nur Zink verwendet werden kann. Das einzige technische Verfahren, das hieraus hervorging, ist das Elefantverfahren [154]. Allerdings sind die Verunreinigungen zur Glasherstellung auch bei Zinkelektroden zu hoch.

Durch die Verwendung eines oxidierbaren Elektrolyten kann die Entstehung von Blasen ebenfalls vermieden werden. In [155] ist dies am Beispiel  $\text{NH}_4\text{Br}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{I}$  erläutert. Die Blasenbildung wird an der Anode durch die Oxidation von einwertigem zu fünf-wertigem Brom bzw. Jod verhindert. Eine Direktabscheidung auf der Anode kann daher ohne das Risiko eingeschlossener Blasen erfolgen. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, wie auch schon bei der Opferanode, dass es zur Verunreinigung der Suspension kommt, und dass lediglich ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Schichten realisierbar sind. Die zugegebenen Elektrolyten können sich auf die Grünkörpereigenschaften auswirken. Bei Kieselglas kann dies zur Kristallisation führen, was das Bauteil unbrauchbar macht. Zudem hat die Zugabe von Ionen einen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Suspension, so dass sich elektrochemische Größen, wie beispielsweise das Zetapotenzial, verändern.

Materialien, wie Palladium, die in der Lage sind Wasserstoff einzulagern, können als Elektrodenmaterialien verwendet werden. Hierbei findet die Rekombination des Wasserstoffs zum Teil innerhalb der Elektrode statt. Durch die Einlagerung des Wasserstoffs im Gitter der Elektrode wird die Bildung von Gasblasen im Grünkörper verhindert. Dieses Verfahren ist jedoch auf die Herstellung von sehr dünnen Beschichtungen beschränkt, da die Aufnahmekapazität stark limitiert ist. Eine Abscheidung kann nur

an der Kathode erfolgen.

Bei der Membran-EPD wird die Elektrolysezelle durch eine ionendurchlässige Membran in eine Suspensionskammer und eine Ausgleichskammer unterteilt [156].



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung des Membranverfahrens

Dadurch wird der Ort der Abscheidung vom Ort der Gasblasenentstehung getrennt, da die Ionen durch die Membran diffundieren und nach wie vor an den Elektroden rekombinieren, die Partikel aber an der Membran zurückgehalten werden und dort einen Grünkörper bilden. Durch die Form der Membran kann so auch die Geometrie des Grünkörpers beeinflusst werden. In der Suspensionskammer befinden sich die abzuscheidenden, in einer Suspension dispergierten Partikel und in der Ausgleichskammer ein Elektrolyt. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten in beiden Flüssigkeiten hat auf den Feldverlauf und somit auf die Abscheidung einen großen Einfluss [157]. In Abbildung 2.5 ist die Zelle der Membran-EPD nach [156] schematisch dargestellt.

### 2.3.3 Elektrophoretische Imprägnierung

Basierend auf der zuvor beschriebenen Membran-EPD wurde die elektrophoretische Imprägnierung (EPI) entwickelt. Hierbei wird statt der ionendurchlässigen Membran ein poröser Grünkörper zwischen die Elektroden eingesetzt, auf dem die Abscheidung der nanoskaligen Partikel erfolgt. Bei der klassischen Membran-EPD sind glatte Membranen mit kleinen, nur für Ionen durchlässige Poren notwendig. Werden Membranen mit zu großen Porenkanälen verwendet, können Nanopartikel eindringen, und es kommt zu einem Verzahnen des Grünkörpers mit der Membran. Um den abgeschiedenen Grünkörper leicht von der Membran abnehmen zu können, muss dies jedoch

verhindert werden. Bei der elektrophoretischen Imprägnierung hingegen ist ein Eindringen der Partikel in die Porenstruktur der Membran erwünscht. Nanopartikel werden während der EPI in den Poren der Membran abgeschieden und füllen diese aus.

Die meisten Untersuchungen zu diesem Verfahren wurden zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen durchgeführt. Dabei wurden Fasern zu einem Gewebe verarbeitet und als Membran zwischen die Elektroden gebracht. Die Matrix wird durch die EPI in Form von nano- oder mikroskaligen Partikeln eingebracht, und später während des Sinterns verdichtet. In [158] wurden nickelbeschichtete Kohlefasern uniaxial angeordnet und mit Aluminiumoxidpartikeln von 13 bzw. 40 nm Größe infiltriert. Aufgrund der hohen Sinteraktivität des nanoskaligen Aluminiumoxides war eine vollständige Verdichtung des Verbundes durch drucklose Sinterung möglich. Auch zur Herstellung von kohlefaserverstärkten SiC-Keramiken ist die EPI ein geeignetes Verfahren [159, 160]. Die Variation der Materialkombination zur Herstellung faserverstärkter Keramiken ist vielfältig. So gelang es des Weiteren, SiC-Fasern mit Mullit [161] und Aluminiumoxid-Fasern mit Yttriumdisilikat [162] bzw. Mullit [163] zu imprägnieren. Neben keramischen Fasern gibt es auch Untersuchungen, in denen gezeigt wurden, dass auch metallische Fasern mittels EPI imprägniert werden können. In [164, 165, 166] wurden hierzu Edelstahlfasern zu Matten verwoben und mittels EPI mit Cordierit imprägniert.

Die zu imprägnierende Membran kann auch aus Grünkörpern bestehen, welche aus mikroskaligen Partikeln hergestellt sind, und über eine ausreichend offene Porosität verfügen. Durch die Imprägnierung kann der Grünkörper mit dem gleichen Material nachverdichtet werden, so dass aufgrund der höheren Gründichte der Sinterschrumpfung minimiert werden kann. In [167, 168, 169] wird beschrieben, wie mittels EPI ein SiO<sub>2</sub>-Grünkörper, bestehend aus 15 µm großen Partikeln, mit etwa 40 nm großen SiO<sub>2</sub>-Partikeln nachverdichtet wird. Die Gründichte konnte dadurch von 75 % TD auf 85 % TD erhöht werden. Wie bei den faserverstärkten Keramiken ist auch bei diesem Verfahren die Imprägnierung mit anderen Materialien als dem Membranmaterial, wie beispielsweise aluminiumoxidimprägnierter SiO<sub>2</sub>-Grünkörper, vorstellbar. Die zur Imprägnierung verwendete Suspension kann auch aus einer Pulvermischung hergestellt werden, so dass eine mehrphasige Matrix erreicht werden kann. In [170] wurden hierzu Suspensionen verwendet, die sowohl Aluminiumoxid, als auch Zirkonoxid enthielten. In Kapitel 2.3.1 wurden die vier elektrokinetischen Effekte bereits kurz erläutert. Die Elektroosmose spielt bei der EPI eine wichtige Rolle und wird daher an dieser Stellen etwas genauer betrachtet. Ähnlich wie die elektrophoretische Teilchengeschwindigkeit kann auch die Strömungsgeschwindigkeit der Elektroosmose wie folgt beschrieben werden.

$$v_{EO} \approx \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (2.9)$$

Dabei ist  $v_{EO}$  die Geschwindigkeit des Teilchens,  $\epsilon_r$  die stoffspezifische Dielektrizitätszahl,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätszahl im Vakuum,  $\zeta$  das Zetapotenzial und  $E$  die angelegte elektrische Feldstärke. Helmholtz und Smoluchowski gingen bei ihrem Modell zur Berechnung der elektroosmotischen Strömung davon aus, dass die Dicke der Doppelschicht vernachlässigbar klein gegenüber dem Porendurchmesser der Membran ist. Für Membranen mit feinen Porenkanälen ist diese Annahme allerdings nicht mehr gültig, und folglich wurde die Entwicklung neuer Modelle notwendig [171, 172]. Die Ionenverteilung in den Porenkanälen wird nicht mehr als diffus, sondern als kontinuierlich angenommen [173, 174]. Um die elektroosmotische Strömung unter verschiedenen Randbedingungen, und für unterschiedliche Porengeometrien zu beschreiben, wurden weitere Modelle entwickelt [175, 176, 177, 178, 179, 180, 181].

Aufgrund der verhältnismäßig kleinen Poren, ist das Parameterfeld zum Imprägnieren der Grünkörper eingeschränkt. Daher müssen alle Parameter dahingehend optimiert werden, dass es zu einer gleichmäßigen Imprägnierung kommt. Andernfalls erhält man eine gradierte Imprägnierung, die zum Innern hin abnimmt. Ein solcher Dichtegradient ist in [168] dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Weg zur gezielten Einstellung des Gradienten genauer untersucht.

### 2.3.4 Gravitationsunterstützte elektrophoretische Abscheidung

Bei den oben beschriebenen Formen der EPD sind die Elektroden jeweils vertikal angeordnet, und die Bewegung der Partikel verläuft horizontal. Die verwendeten Suspensionen müssen dabei ausreichend stabilisiert werden, so dass es während der elektrophoretischen Abscheidung nicht zur Sedimentation kommt. Wenn sich die Sedimentation mit der elektrophoretischen Abscheidung überlagert, nimmt der Füllgrad der Suspension entlang der Gravitationsrichtung zu, und es kommt zur Abscheidung unregelmäßig dicker Grünkörper. Ordnet man die Elektroden hingegen horizontal an, erfolgt die Abscheidung vertikal, und die Sedimentation der Partikel kann gezielt zur Einstellung der Grünkorpereigenschaften bzw. zur Selektion bestimmter Partikelradien genutzt werden. Die gravitationsunterstützte elektrophoretische Abscheidung (GEPD) ermöglicht ein selektives Abscheiden von Partikeln aus Pulvern mit breiter bzw. multimodaler Partikelgrößenverteilung aufgrund der höheren Sedimentationsneigung größerer Partikel. Ein kostenintensives Auftrennen der Pulver in verschiedene Fraktionen kann entfallen, wodurch der Einsatz billigerer multimodaler Pulver möglich wird. Das angelegte elektrische Feld kann so eingestellt werden, dass die Triebkraft der Partikel entgegen der Gravitation wirkt, und die Partikel mit einem kritischen Radius  $r_{crit}$  in Schwebe bleiben. Alle kleineren Partikel bewegen sich entlang der Wirkungsrichtung des elektrischen Feldes nach oben, und alle größeren sedimentieren. Diese Tren-

nung nach der Partikelgröße ist äußerst kostengünstig und kann in einem Verfahrensschritt mit der Formgebung erfolgen. Durch Variieren des elektrischen Feldes während der Abscheidung kann der kritische Radius geändert werden, so dass sich die Partikelgrößenverteilung im abgeschiedenen Grünkörper einstellen lässt. Dadurch können Grünkörper abgeschieden werden, deren Partikelgrößenverteilung einen Gradienten entlang der Abscheiderichtung aufweist. In [182, 183] werden die theoretischen Grundlagen der GEPD näher beschrieben. Basierend auf der Hamakergleichung [184] wurde Gleichung 2.10 aufgestellt.

$$\frac{dm}{dt} = a \cdot c \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta f}{\eta} \cdot E \cdot A \quad (2.10)$$

wobei  $a$  die Anzahl der Partikel beschreibt, die die Elektrode erreichen,  $c$  die Teilchenkonzentration,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  die Permeabilität,  $\zeta$  das Zetapotenzial,  $f$  einen Korrekturfaktor,  $\eta$  die Viskosität,  $E$  das angelegte elektrische Feld,  $A$  die Abscheidefläche,  $m$  die Masse und  $t$  die Abscheidedauer darstellt. Da die Hamakergleichung ohne die Einbeziehung der zeitlichen Abhängigkeit der Konzentration  $c = c(t)$  nur für kurze Abscheidezeiten gilt [157], löste Zhang die Differentialgleichung  $\frac{dm}{dt} \sim c(t)$  und berücksichtigte damit die Suspensionsverarmung während der Abscheidung [185].

$$m = m_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2.11)$$

dabei steht  $k$  für:

$$k = a \cdot \frac{A}{V} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta f}{\eta} \cdot E \quad (2.12)$$

Um den kritischen Partikelradius der GEPD zu berechnen, muss weiterhin die Sedimentation innerhalb der Suspension bekannt sein, welche in der Stokesgleichung für die freie, d.h. ungestörte Sedimentation eines runden Partikels in einem viskosen Medium beschrieben wird [186]:

$$v_S = \frac{2g(\rho_P - \rho_F) \cdot r^2}{9\eta} \quad (2.13)$$

Gleichung 2.13 beschreibt die Sinkgeschwindigkeit  $v_S$  in Abhängigkeit der Gravitation  $g$ , der Dichte des Partikels  $\rho_P$  und des Dispergiermediums  $\rho_F$  und des Partikelradius  $r$ . Wenn die Voraussetzungen nach den Gleichungen 2.2 und 2.4 erfüllt sind und zwischen den Partikeln keine Wechselwirkungen auftreten, kann durch Gleichsetzen der Gleichungen 2.2 und 2.13 eine grobe Näherung des kritischen Radius der GEPD ausgerechnet werden. Man gelangt zu Gleichung 2.14:

$$r_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 \epsilon_r \zeta f}{2g(\rho_P - \rho_F)} \cdot E} \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 macht deutlich, dass durch die Wahl verschiedener elektrischer Feldstärken während der Abscheidung der kritische Partikelradius variiert werden kann. Als Folge hieraus, erhält man einen porösen Grünkörper mit einem kontinuierlichen Teilchengradienten. Wenn es gelingt, den Feinanteil vom Grobanteil so zu trennen, dass die Zwickel zwischen den großen Partikeln nicht ausgefüllt werden, führt der Teilchengradient zu einem Porengradienten, wie er für die Herstellung der gradierten Glas-Metall-Verbindungen notwendig ist.

## 2.4 Galvanische Abscheidung von Wolfram

Zur elektrolytischen Abscheidung einer Nickel-Wolfram-Verbindung gibt es viele Arbeiten [187, 188, 189, 190]. Schichten aus diesen Verbindungen sind in erster Linie wegen ihre guten Wärme- und Verschleißbeständigkeit, ihrer mechanischen und magnetischen Eigenschaften sowie ihrer Korrosionsbeständigkeit für viele Anwendungen von Interesse. Die galvanische Abscheidung von Wolfram oder Molybdän aus wässrigen Lösungen hingegen gestaltet sich aufgrund der starken Bindung der Elemente zum Sauerstoff schwierig. In [191] wurde daher die elektrolytische Abscheidung von Wolfram aus organischen Lösungen untersucht. Hierzu wurden Ammonium-Wolframphosphat bzw. Natriumphosphowolframat gelöst und elektrolytisch abgeschieden. Lediglich aus Natriumphosphowolframat gelang eine silbrig-weiße, metallische Abscheidung, die sich allerdings nach 2 bis 3 Wochen in einem Exsikkator zu einem weißen Pulver umwandelte. Daraus ließ sich schließen, dass es sich bei der Abscheidung um Natrium handelte. Erst durch Zugabe von  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HCONH}_2$  gelang die Abscheidung einer geringen Menge Wolfram und Wolframoxid.

Einzig die elektrolytische Abscheidung aus Salzschnmelzen wird in der Literatur als Möglichkeit zur galvanischen Abscheidung einer relevanten Wolframmenge beschrieben. In [192] wurde  $\text{LiCl-KCl}$  bei etwa 550 bis 700 °C unter Argon-Schutzatmosphäre geschmolzen und etwa 0,1 bis 1 mol% Kaliumwolframat ( $\text{K}_2\text{WO}_4$ ) zugegeben. Die galvanische Abscheidung erfolgte bei 550 bis 700 °C mit einer Stromdichte von 20 bis 500  $\text{mAcm}^{-2}$ . Maximal konnten so Schichten mit einem Kaliumwolframatgehalt von 1 mol% abgeschieden werden. In [193] wird ein Salzgemisch bestehend aus  $\text{ZnBr}_2 - \text{NaBr} - \text{WBr}_5$  bzw.  $\text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{WCl}_6$  bei 450 °C geschmolzen. Durch eine gepulste Elektrolyse konnte bereits bei 350 °C reines Wolfram als dichte Schicht abgeschieden werden. Im Gegensatz hierzu war bei Elektrolyse mit konstanter Spannung eine Temperatur von 450 °C notwendig, um eine nennenswerte Abscheidung zu beobachten. In [194] und [195] werden ganz ähnliche Methoden beschrieben. Die Basis der Salzschnmelze bestand in beiden Fällen aus einem Salzgemisch aus  $\text{ZnCl}_2 - \text{NaCl}$ ,

welches bei 450 °C geschmolzen wurde. In [194] wurde der Schmelze  $K_2WO_4$  und in [195]  $K_2WO_4$ ,  $WO_3$ ,  $WOCl_4$  bzw.  $WCl_6$  zugegeben. Aus der unter Stickstoff geschützten Schmelze wurden anschließend auf Nickelplatten Wolframschichten abgeschieden. Durch die Zugabe von  $ZnO$  konnten auch mit weiteren Wolframsalzen elektrolytische Abscheidungen von Wolfram erfolgen. So konnte auf dem gleichen Salzgemisch basierend Wolfram aus  $KWCl_6$ ,  $K_2WCl_6$  bzw.  $WCl_4$  abgeschieden werden. Eine Abscheidung aus  $K_3W_2Cl_9$  bzw.  $WCl_2$  war nicht möglich.

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Verwendete Materialien

Zur Herstellung der porösen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper wurde Excelica SE15 von Tokuyama (Japan) und Sinosi 30 der Firma SINOSI (China) verwendet. Bei beiden Pulvern handelt es sich um hochreine, röntgenamorphe  $\text{SiO}_2$ -Pulver. SE15 besitzt eine mittlere Partikelgröße von  $15 \mu\text{m}$  und eine BET-Oberfläche von  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  und Sinosi 30 eine mittlere Partikelgröße von  $11 \mu\text{m}$  und eine BET-Oberfläche von etwa  $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zur Erzeugung des Porengradienten mittels elektrophoretischer Imprägnierung (EPI) wurden die Aerosile A380 und OX50 von Degussa (Deutschland) verwendet. Diese Pulver bestehen ebenfalls aus hochreinem, röntgenamorphem  $\text{SiO}_2$  und werden mittels kontinuierlicher Flammhydrolyse hergestellt [196]. A380 hat eine mittlere Partikelgröße von  $7 \text{ nm}$  und eine BET-Oberfläche von  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ . OX50 hat eine mittlere Partikelgröße von  $40 \text{ nm}$  und eine BET-Oberfläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Zur Einbringung des Wolframs kam zunächst Natriumwolframat mit einer Reinheit von mehr als 99 % und später Ammonium(meta)wolframat-Hydrat (Fluka, Deutschland) mit einem  $\text{WO}_3$ -Anteil von mindestens 85 % zum Einsatz. Um die Viskosität der Tränklösung zu erhöhen, wurde Methylzellulose M0512-500G von Sigma-Aldrich verwendet. Zur elektrolytischen Stabilisierung wurde eine 25 %-ige Lösung von Tetratmethylammoniumhydroxid (TMAH) zugegeben.

## 3.2 Pulvercharakterisierung & Suspensionsherstellung

### Spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung der Pulver:

Die spezifische Oberfläche der verwendeten Pulver wurde mit der Autosorb<sup>®</sup>-6B BET-Anlage von Quantachrome gemessen. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte mit dem Mastersizer 2000 von Malvern, welcher für eine Partikelgrößenmessung zwischen  $20 \text{ nm}$  und  $2000 \mu\text{m}$  geeignet ist. Jedoch muss beachtet werden, dass im Mastersizer 2000 nur extrem hochverdünnte Suspensionen vermessen werden können. Die gemessenen Größen müssen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet und interpretiert werden. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (JEOL Typ

SEM 7000 bzw. JSM 6400 F) wurden die Pulver hinsichtlich ihrer Partikelform untersucht.

**Röntgendiffraktometrie:**

Mit dem Röntgendiffraktometer D-500 der Firma Bruker AXS mit einer Kupfer- $K\alpha$ -Strahlungsquelle wurde untersucht, ob es sich bei den verwendeten Pulvern um röntgenamorphes oder kristallines  $SiO_2$  handelt. Es ist zur Herstellung von Kieselglas unbedingt notwendig, Ausgangsmaterialien ohne kristalline Phase zu verwenden, da die kristallinen Anteile zu einer vollständigen Kristallisation bei höherer Temperatur und damit bereits während des Herstellungsprozesses zum Versagen des Bauteils führen.

**Dilatometrie:**

Zur Bestimmung des Sinterverhaltens wurden die Pulver mit einer Uniaxialpresse der Firma Matra zu etwa 10 mm langen Stäbchen verpresst und im Dilatometer L75 VD1550 der Firma Linseis mit einem Aluminiumoxidmesssystem gesintert. Anhand der Schrumpfung der Probe konnte man den Beginn der Sinterung bestimmen.

**Dispergierung:**

Zur Herstellung der verwendeten Suspensionen wurde bidestilliertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von etwa  $1 \mu S/cm$  als Dispergiermedium verwendet. Zum Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 11 und 12 wurde der Suspension eine 25 %-ige Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAH) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit dem pH-Meter CG853 der Firma Schott Instruments mit der Elektrode BlueLine 12 pH gemessen. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einem Leitfähigkeitsmessgerät des Typs LF340-A von WTW. Da Excelica SE15 und Sinosi 30 noch über eine geringe Menge Feinanteil verfügen, wurde den Suspensionen zur Verringerung der Separationsneigung, 0,05 Gew.-% Methylzellulose, bezogen auf den Feststoffgehalt, als Binder zugegeben. Dazu wurde, wie in der Anleitung von Sigma-Aldrich beschrieben, etwa ein Drittel des Wassers auf über  $80^\circ C$  erhitzt und die Methylzellulose darin eingerührt. Um die Temperatur unter den Gelpunkt zu senken, wurde das restliche Wasser kalt hinzugegeben. Aufgrund der mittleren Partikelgröße von 15 bzw.  $11 \mu m$ , und der somit geringen Neigung zur Agglomeration, konnte von einer aufwändigen Dispergierung abgesehen werden. Es genügte, das Pulver im Ultraschallbad in das bidestillierte Wasser einzurühren. A380 und OX50 sind jeweils nanoskalige Pulver und besitzen aufgrund ihrer großen Oberflächenenergie eine hohe Neigung zur Agglomeration. Zur Auftrennung der Agglomerate sind hohe Scherkräfte notwendig. Um diese zu gewährleisten, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere

Schritte zur Dispergierung durchgeführt. In einem ersten Schritt kam der Dissolver Dispermat® N1-SIP von VMA Getzmann GmbH zum Einsatz. Die Suspension wurde für 5 min bei 30 % der Maximalleistung dispergiert. Anschließend erfolgte eine Dispergierung im Ultraschalldesintegrator des Typs Sonifier W-450 D der Firma G. Heinemann. Der Desintegrator wurde so eingestellt, dass mit 20 % der Maximalleistung für 0,5 s beschallt wurde, und zwischen den Pulsen eine Pause von 0,5 s lag. Insgesamt wurde für 3 min beschallt. Abschließend erfolgte eine weitere mechanische Dispergierung im Dispermat® N1-SIP für 3 min mit 30 % Leistung. Diese Vorgehensweise hatte sich in Vorversuchen als optimal für dieses System erwiesen. Während der Ultraschallbehandlung war es insbesondere bei hohen Füllgraden erforderlich, die Suspension in einem Eisbad zu kühlen, und mit einem Magnetrührer in Bewegung zu halten. Wenn Suspensionen während des Dispergierens aufschäumten, wurden sie für 15 min in einem Vakuumtrockenschrank der Firma Heraeus bei 100 mbar entgast.

#### **Bestimmung des Zetapotenzials:**

Die Messung des Zetapotenzials wurde mit dem Acoustosizer IIs von Colloidal Dynamics durchgeführt. Die elektroakustische Methode eignet sich besonders gut zum Vermessen hochgefüllter Suspensionen, wie sie üblicherweise für die EPD verwendet werden. Die Suspensionen zur Bestimmung des Zetapotenzials wurden jeweils ohne Zugabe eines Elektrolyten hergestellt, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Jede Suspension wurde, beginnend mit dem sich typischerweise zwischen 4 und 5 einstellenden pH-Wert, mit HCl bis in den sauren und mit TMAH bis in den basischen Bereich titriert.

#### **Rheologische Charakterisierung:**

Die Viskosität der Suspensionen wurde mit dem Gerät Rheo-Stress 1 von Thermo Haake bestimmt. Das Gerät wurde gemäß ISO 3219 Z34 DIN mit einem Messzylinder mit einem Durchmesser von 34 mm betrieben. Das Drehmoment kann über einen Bereich von 0,0005 - 100 mN · m bei einer Drehzahl zwischen 0,025 - 1200 min<sup>-1</sup> gemessen werden. Die Scherraten wurden in logarithmischen Abständen von 1 bis 600 s<sup>-1</sup> erfasst. Die eigentliche Messung wurde erst gestartet, sobald ein definierter Gleichgewichtszustand eingetreten war.

### **3.3 Formgebung und Grünkörpercharakterisierung**

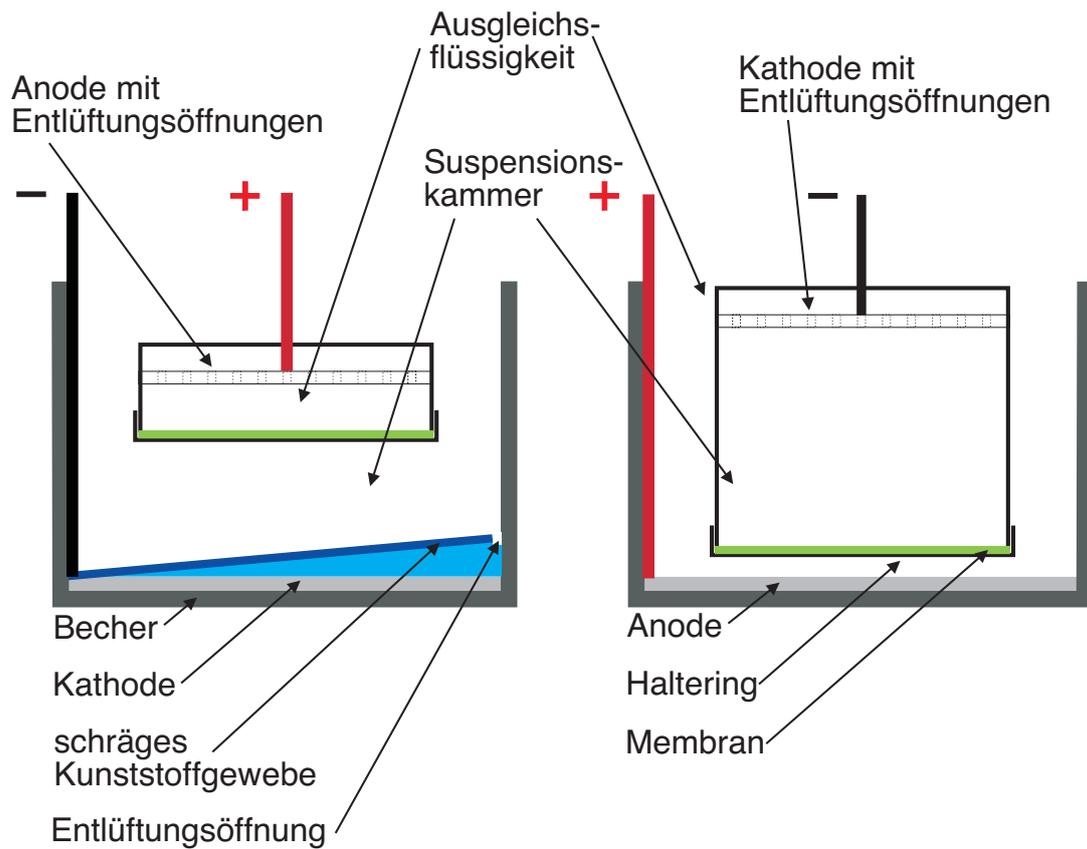
#### **Herstellung poröser Grünkörper:**

Die Herstellung der Proben erfolgte auf drei verschiedene Arten. Zunächst wurden Pulvermischungen aus mikroskaligem SE15 und nanoskaligem OX50 bzw.

aus OX50 und A380 in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen elektrophoretisch abgeschieden und an Raumluft getrocknet. Anschließend wurden sie bezüglich ihrer Gründichte nach dem Archimedes-Prinzip charakterisiert. Suspensionen, die zu einem deutlichen Unterschied in der so ermittelten Gründichte der jeweiligen Grünkörper führten, wurden im nächsten Schritt elektrophoretisch nacheinander abgeschieden, so dass sich ein Grünkörper mit einem Stufengradienten in der Dichte ergab.

Weiterhin wurden SE15 und Sinosi 30 Suspensionen in quadratische Formen mit einer Kantenlänge von 50 mm und einer Höhe von 10-12 mm gegossen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur zwei Tage lang getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Proben entformt und in einem Ofen von Linn High Term bei 1050 °C, 1250 °C, 1300 °C bzw. 1400 °C für jeweils 15 min angesintert. Die Heizrate betrug 10 K/min. Ziel war es, einen Kompromiss zwischen Grünfestigkeit (Handling) und Porosität (Imprägnierung) zu finden. Im nächsten Schritt wurden die Proben, wie in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt, als Membranen in die EPD-Zelle eingebaut und mit Suspensionen aus A380, OX50 oder Gemischen daraus imprägniert. Die verwendete Suspensionskammer war 20 mm und die Kammer der Ausgleichsflüssigkeit 2 mm breit. Zur Imprägnierung wurden Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden bei variierenden elektrischen Feldstärken verwendet. Um eine inhomogene Tränkung der Probe durch Kapillarkräfte beim Befüllen der Suspensionskammer zu vermeiden, wurden die Membranen zuvor mit bidestilliertem Wasser oder mit der Ausgleichsflüssigkeit getränkt.

Da es ökonomisch betrachtet sinnvoll wäre, gradiert poröse Grünkörper in einem Schritt herstellen zu können, wurde als dritte Methode untersucht, inwieweit sich hierzu die gravitationsunterstützte EPD (GEPD) eignet. Dazu wurden Suspensionen aus Pulvermischungen von SE15 und OX50 im Verhältnis 3:1 bzw. 1:1 hergestellt und sowohl gegen das Schwerefeld, als auch in Richtung des Schwerefelds abgeschieden. Dabei musste vor allem bei der Abscheidung gegen das Schwerefeld darauf geachtet werden, dass die aufsteigenden Gasblasen aus der Rekombination der Ionen an der Elektrode so abgeführt wurden, dass sie nicht mit abgeschieden werden konnten. Durch schräges Anordnen eines feinmaschigen, nichtleitenden Kunststoffgewebes (SEFAR PETEX 07-150/37) zwischen Anode und Membran, welches an der höchsten Stelle eine Entlüftungsöffnung besaß, konnten die Gasblasen abgefangen und gezielt abgeleitet werden. Einer Beeinträchtigung der Partikel in ihrer Bewegung wurde dadurch vorgebeugt, dass die Maschen mit einer Größe von 150 µm deutlich größer waren als die Partikel. In Abbildung 3.1 ist der verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt.



a) Abscheidung gegen das Schwerfeld    b) Abscheidung mit dem Schwerfeld

**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die GEPD

### Grüнкörpercharakterisierung:

Nach dem Trocknen wurden die Proben mittels eines Rasterelektronenmikroskops (JEOL Typ SEM 7000 bzw. JSM 6400 F) untersucht, um die Qualität und Tiefe der Imprägnierung zu erfassen. Die Dichtebestimmung ( $\rho_{\text{abs}}$ ) erfolgte nach dem Archimedes-Prinzip. Mit dem verwendeten Messsystem von Satorius, bestehend aus der Analysewaage AC211S und dem Archimedesset YDK01, wurde die resultierende Gewichtskraft an Luft und in der Flüssigkeit gemessen. Für die Messung wurde, wegen der geringeren Dichte Ethanol verwendet. Um das Eindringen des Ethanols in die Poren, und eine damit verbundene Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden, wurden die Proben mit Nagellack versiegelt. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, wurde die Quecksilberporosimetrie verwendet. Mit der Niederdruckeinheit Pascal 140 von CE-Instruments konnten Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 2  $\mu\text{m}$  - 70  $\mu\text{m}$  gemessen werden. Die Hochdruckeinheit Pascal 440 erfasste Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 2 nm - 2  $\mu\text{m}$ . Dabei wird in die offenen Poren Quecksilber gepresst. Quecksilber wird verwendet, weil es nahezu alle Materialien äußerst schlecht be-

netzt und somit nicht durch Kapillarkräfte in die Poren eindringt. Aufgrund der Annahme, dass es sich um zylindrische Poren handelt, kann mittels der Washburn-Gleichung dem jeweiligen Druck ein Porenradius zugeordnet werden [197]:

$$r_{\text{Pore}} = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{p} \quad (3.1)$$

### 3.4 Einbringung der Zweitphase

Wolfram besitzt mit 3410 °C den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle und eignet sich daher besonders für den Hochtemperatureinsatz. Weiterhin beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  zwischen 20 und 1000 °C nur  $4,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und ist somit von allen reinen Metallen am Niedrigsten. Aufgrund des mit  $0,055 \mu\Omega\text{m}$  recht niedrigen spezifischen elektrischen Widerstandes wird Wolfram auch häufig zur Herstellung thermisch hoch belasteter Elektroden verwendet. Neben den physikalischen sind auch die chemischen Eigenschaften von Wolfram erwähnenswert. Die Beständigkeit gegen viele Säuren wie Flusssäure und Salzsäure ist besonders hoch. Nur heiße Schwefelsäure greift Wolfram leicht an. Gegen alkalische Lösungen ist Wolfram beständig, sofern keine Oxidationsmittel enthalten sind. Fluor greift Wolfram bereits bei Raumtemperatur an, wohingegen Chlor erst ab 250 °C und Jod und Brom ab 500 °C mit Wolfram reagieren.

Zur Einbringung des Wolframs in die gradiert porösen Grünkörper wurden zunächst Wege und Möglichkeiten gesucht, homogen poröse Grünkörper gleichmäßig mit Wolfram zu imprägnieren. Hierzu wurden drei Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung genauer betrachtet. In [198] wurde bereits die elektrolytische Abscheidung von Wolfram untersucht und die verwendeten Elektrolytlösungen in Anlehnung an die in [199, 200, 201, 202] beschriebenen hergestellt. Dabei diente Natriumwolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) als Wolframlieferant, Nickelsulfamat ( $\text{NiSO}_4$ ) als Nickellieferant. Als Komplexbildner wurde Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) und zur Verbesserung der Leitfähigkeit geringe Mengen Natriumbromid ( $\text{NaBr}$ ) verwendet. Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Elektrolytlösungen sollten zur Abscheidung von reinem Wolfram dienen, weshalb auf die Verwendung von Nickelsulfamat verzichtet wurde. Um die Untersuchungen systematisch zu gestalten, wurden die aus Natriumwolframat und Tri-Natriumcitrat bzw. Natriumwolframat und Zitronensäure hergestellten Lösungen, jeweils ohne, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NaBr}$  und nur mit einem der beiden Substanzen hergestellt. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, indem die acht Elektrolyte auf einer 40 mm x 45 mm großen Kupferelektrode mit unterschiedlichen Stromdichten elektrolytisch abgeschieden wurde. Die verwendete Gegenelektrode bestand aus Platin. Die elektrolytische Abscheidung erfolgte bei 60 bzw. 70 °C und bei einem Stromfluss von 500, 1000 bzw. 1500 mA. Nach der Abscheidung wurde die Ge-

wichtszunahme als Maß für die abgeschiedenen Menge bestimmt.

**Tab. 3.1:** Zusammensetzung der zur galvanischen Abscheidung verwendeten Elektrolyte

verwendete Elektrolyte	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	NaBr	NH <sub>4</sub> Cl
Elektrolyt 1	200 g/l	300 g/l	—	—	—
Elektrolyt 2	200 g/l	300 g/l	—	10 g/l	—
Elektrolyt 3	200 g/l	300 g/l	—	—	10 g/l
Elektrolyt 4	200 g/l	300 g/l	—	5 g/l	5 g/l
Elektrolyt 5	200 g/l	—	300 g/l	—	—
Elektrolyt 6	200 g/l	—	300 g/l	10 g/l	—
Elektrolyt 7	200 g/l	—	300 g/l	—	10 g/l
Elektrolyt 8	200 g/l	—	300 g/l	5 g/l	5 g/l

Weiterhin wurde die Fällung von WO<sub>3</sub> aus Wolframsalzen untersucht. Die verwendeten Salze wurden in erster Linie danach beurteilt, ob eine chemische Fällung möglich war. Diese Bedingung wurde nur von Natriumwolframat durch Zugabe von hochkonzentrierter Salzsäure erfüllt. Im Laufe der Versuche stellte sich allerdings heraus, dass es durch Natriumverunreinigungen zur Kristallisation des Kieselglases kam. Alternativ zum Natriumwolframat wurden Proben mit einer wässrigen Ammonium(meta)wolframat-Lösung getränkt. Ammoniumwolframat wurde ausgewählt, weil es sich in großen Mengen einfach in Wasser lösen lässt, und zudem keine Bestandteile aufwies, die eine Kristallisation begünstigen. Da hierzu allerdings keine Fällungsreaktion gefunden werden konnte, mussten die Ionen mit Hilfe einer anderen Methode immobilisiert werden. Durch Lösen des Ammonium(meta)wolframat Hydrat in einer 3,23 %-igen Methylzellulose-Lösung wurde die Viskosität stark erhöht, so dass die Ionen in ihrer Bewegung weitestgehend eingeschränkt wurden. Ein Teil der Proben wurde sehr langsam über mehrere Tage bei Raumtemperatur getrocknet, ein anderer Teil für wenige Stunden bei 80 °C im Trockenschrank. Durch die erhöhte Temperatur gelierte die Methylzellulose, wodurch die Ionen in ihrer Beweglichkeit weiter eingeschränkt wurden. Die dritte Methode, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist eine Koabscheidung von SiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub>, bzw. eine EPI poröser Kieselglasgrünkörper mit nanoskaligem WO<sub>3</sub>. Diese beiden Verfahren wurden jedoch bereits nach wenigen Versuchen wieder eingestellt, weil zum einen WO<sub>3</sub> als nanoskaliges Pulver nicht verfügbar war, und zum anderen seine Dichte so hoch war, dass eine Koabscheidung nicht möglich war. Durch die sehr hohe Dichte und die zudem großen Partikel war eine gute Stabilisierung nicht

möglich, und die rasche Sedimentation führte dazu, dass lediglich  $\text{SiO}_2$  abgeschieden werden konnte.

### 3.5 Sinterung

Bevor die hergestellten Proben gesintert werden konnten, mussten zunächst die in den Poren befindlichen Wolframverbindungen zu metallischem Wolfram reduziert und die enthaltene Organik entfernt werden. Dazu wurden die Proben an Luft in einem Ofen von Linn High Therm mit 5 K/min auf 500 °C erhitzt. Um eine vollständige Zersetzung der Methylzellulose zu garantieren, wurde die Temperatur für 60 min gehalten. Diese thermische Behandlung diente unter anderem auch dazu, die in den Poren befindlichen Wolframverbindungen zu  $\text{WO}_3$  zu oxidieren, wodurch das Wolfram weitestgehend immobilisiert wurde. Zur Reduzierung des Wolframoxides zu metallischem Wolfram, wurden die Proben in einem Rohrofen unter Wasserstoffatmosphäre auf 1200 °C für 30 min erhitzt. Die Aufheizrate betrug 10 K/min. Wegen ihrer verhältnismäßig hohen Thermoschockbeständigkeit werden üblicherweise Aluminiumoxidrohre für Rohrofen verwendet. Da Aluminiumoxid allerdings die Kristallisation von Kieselglas begünstigt, wurde der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ofen mit einem Kieselglasrohr ausgestattet. Amorphes Kieselglas kristallisiert jedoch, wenn es von Temperaturen höher als 1200 °C abgekühlt wird, so dass dadurch die maximal mögliche Einsatztemperatur begrenzt wurde. Bevor Wasserstoff in das Ofenrohr eingeleitet wurde, musste der Sauerstoff weitestgehend entfernt werden, um eine unkontrollierte Reaktion zu verhindern. Dazu wurde der Ofen mit Stickstoff geflutet. Um im Falle von Undichtigkeit, die austretende Menge an Wasserstoff, und die damit verbundene Gefahr möglichst gering zu halten, wurde der verwendete Wasserstoff durch einen Wasserstoffgenerator CFH200 der Firma Peak Scientific gewonnen und geregelt zudosiert. Dieser lieferte maximal 200 ml Wasserstoff pro Minute, wodurch die maximal mögliche Menge an Wasserstoff im Ofen sehr gering blieb. Die Dichtigkeit des Systems wurde durch Sensoren überwacht. Bei Entweichen von Wasserstoff sorgen diese dafür, dass eine Steuerungseinheit den Wasserstoffzufluss abschaltet und zudem augenblicklich mit Stickstoff flutet.

SE15 benötigt zum dichtsintern 1650 °C, wodurch ein weiterer Sinterschritt in dem Hochtemperaturvakuumofen 1100-3580-W1 der Firma Thermal Technology Inc. erfolgen musste. Durch ein Vakuum von etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar konnte sichergestellt werden, dass Verunreinigungen weder in das Kieselglas eingebaut werden, noch eine Kristallisation auslösen konnten. Mit einer Aufheizrate von 10 K/min wurden die Proben bei 1650 °C für 2 h gesintert.

## 3.6 Charakterisierung der Verbunde

Nachdem die Proben dicht gesintert wurden, erfolgte eine Charakterisierung hinsichtlich ihrer Homogenität, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der vorliegenden Phasen und der chemischen Zusammensetzung. In erster Linie lag das Augenmerk auf der homogenen Verteilung der metallischen Zweitphase. Denn nur, wenn gewährleistet ist, dass über die Regelung der Prozessparameter eine homogene Infiltration mit Wolfram erzielt werden kann, können im nächsten Schritt die Parameter so verändert werden, dass gradierte Verbundmaterialien über die gewählten Methoden hergestellt werden können. Die Homogenität der Wolframverteilung der hergestellten Proben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die MikroRFA des Typs Eagle der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH mit einer Mikrofokusröntgenröhre und einer Polykapillarlinsen verwendet. Der 30 µm kleine Spot gewährleistete eine gute Auflösung. Von großem Vorteil bei dieser Messmethode war vor allem, dass zwar nur die ausgewählten Elemente analysiert wurden aber trotzdem das gesamte Spektrum aufgenommen wurde. Dadurch wurde es möglich, zu einem späteren Zeitpunkt weitere Elementverteilungen zu analysieren, ohne die Probe erneut zu vermessen. Die chemische Zusammensetzung konnte nur qualitativ bestimmt werden. Da der Fehler bei der Bestimmung der Zusammensetzung aber systematischer Natur ist, konnten die Proben direkt miteinander verglichen werden. Eine genaue chemische Analyse erfolgte mittels ICP (Inductively Coupled Plasma). Dabei wurden etwa 30 - 40 mg der Probe eingewogen und das Glas mit Flusssäure aufgeschlossen. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und anschließend in ein Plasma eingesprüht. Durch die den Elementen charakteristischen Linienspektren, die emittiert werden, konnte die Zusammensetzung sehr genau bestimmt werden. Nachdem Proben mit unterschiedlichen Wolframanteilen homogen hergestellt werden konnten, wurden deren thermische Ausdehnungskoeffizienten im Dilatometer bestimmt. Bei dem verwendeten Dilatometer handelte es sich um das DIL 402 C der Firma Netzsch. Die meisten Dilatometer verwenden ein Aluminiumoxidmesssystem. Da aber, wie bereits geschildert, Aluminiumoxid zur Kristallisation von Kieselglas führt, musste im Rahmen dieser Arbeit ein Quarzmesssystem verwendet werden, so dass die maximal mögliche Messtemperatur auf 460 °C beschränkt war. Um den Einfluss der metallischen Phase auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu untersuchen, reichte diese Temperatur vollkommen aus. Um sicher zu stellen, dass es aufgrund von Verunreinigungen oder durch die metallische Zweitphase nicht zur Kristallisation der gläsernen Matrix kam, wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (D-500, Bruker AXS, Kupfer  $K\alpha$ ) die Phasenzusammensetzung der dicht gesinterten Proben untersucht.

# 4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Das Ziel der Untersuchungen war die Herstellung eines gradierten Glas-Metall-Verbundes. Für die durchgeführten Experimente wurden exemplarisch Kieselglas und Wolfram verwendet. Die Untersuchungen wurden hierzu in zwei Hauptbereiche unterteilt, die zunächst getrennt von einander betrachtet wurden:

- Herstellung der porös gradierten Grünkörper
- Herstellung eines homogenen Verbundes

Erst durch die Kombination der jeweiligen Ergebnisse gelangt man zu dem eigentlichen Glas-Metall-Verbund.

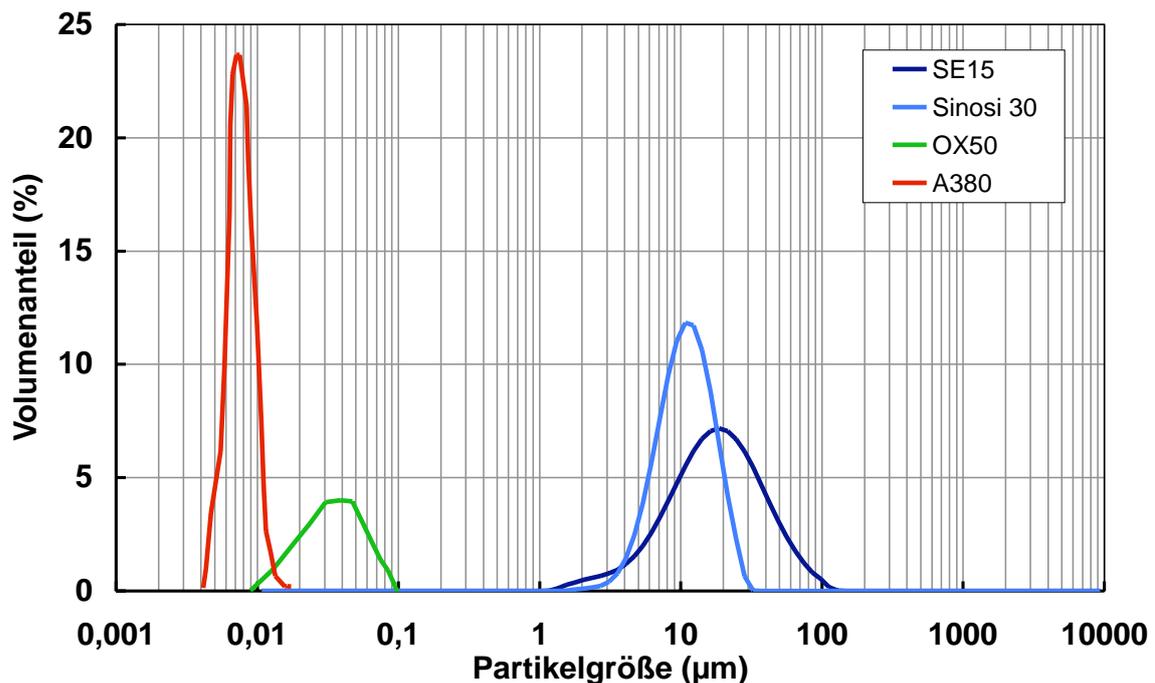
Zur Herstellung des porös gradierten Grünkörpers kamen unterschiedliche Verfahren, wie EPI, schichtweise Abscheidung von Pulvermischungen und GEPD zum Einsatz. Die jeweiligen Verfahren wurden bezüglich der Qualität und der Dicke des damit in  $\text{SiO}_2$  erzeugten Porengradienten charakterisiert und optimiert. Bei der Einbringung der metallischen Zweitphase wurden zunächst homogene Grünkörper ohne Gradient verwendet, da nur so die Qualität der Imprägnierung sicher beurteilt werden konnte. Nur eine homogene Einbringung der Zweitphase ist ein Garant dafür, dass das Verfahren ausreichend kontrollierbar ist, und so die Herstellung gradiertem Glas-Metall-Verbunde möglich ist.

## 4.1 Pulvercharakterisierung

Zur Herstellung der gradierten Grünkörper wurden insgesamt vier verschiedene Pulver verwendet. Um die Pulver optimal einsetzen zu können, und somit die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen, ist eine genaue Kenntnis der Pulvereigenschaften unerlässlich. Daher wurden die Partikelgröße, das Zetapotenzial, die vorhandenen Phasen und die Sinteraktivität untersucht. Darüber hinaus wurden zur vollständigen Beurteilung der Partikelgröße und -form rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

In Abbildung 4.1 ist die gemessene Partikelgrößenverteilung der verwendeten Pulver dargestellt. SE15 hat mit einem  $d_{50}$ -Wert von etwa 15  $\mu\text{m}$  die größten Partikel,

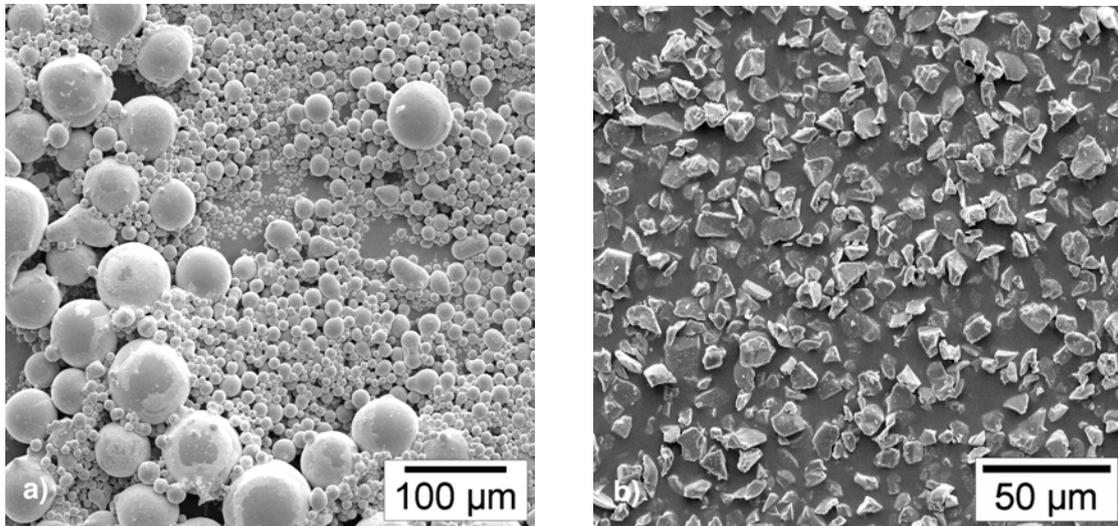
gefolgt von Sinosi 30, das einen  $d_{50}$ -Wert von etwa 11  $\mu\text{m}$  besitzt. SE15 hat eine verhältnismäßig breite Partikelgrößenverteilung, die sich von 1  $\mu\text{m}$  bis 130  $\mu\text{m}$  erstreckt. Die Partikelgrößenverteilung von Sinosi 30 dagegen erstreckt sich von 2  $\mu\text{m}$  bis 30  $\mu\text{m}$  und ist somit deutlich schmaler. OX50 besitzt einen  $d_{50}$ -Wert von etwa 40 nm und A380 von 7 nm, so dass beide Pulver als nanoskalig bezeichnet werden können. OX50 besitzt, ähnlich wie das mikroskalige SE15, eine breite Verteilung der Partikelgröße, die sich von 10 nm bis 100 nm erstreckt, wohingegen A380 eine enge Verteilung zwischen 4 und 17 nm aufweist.



**Abb. 4.1:** Partikelgrößenverteilung der verwendeten SiO<sub>2</sub>-Pulver

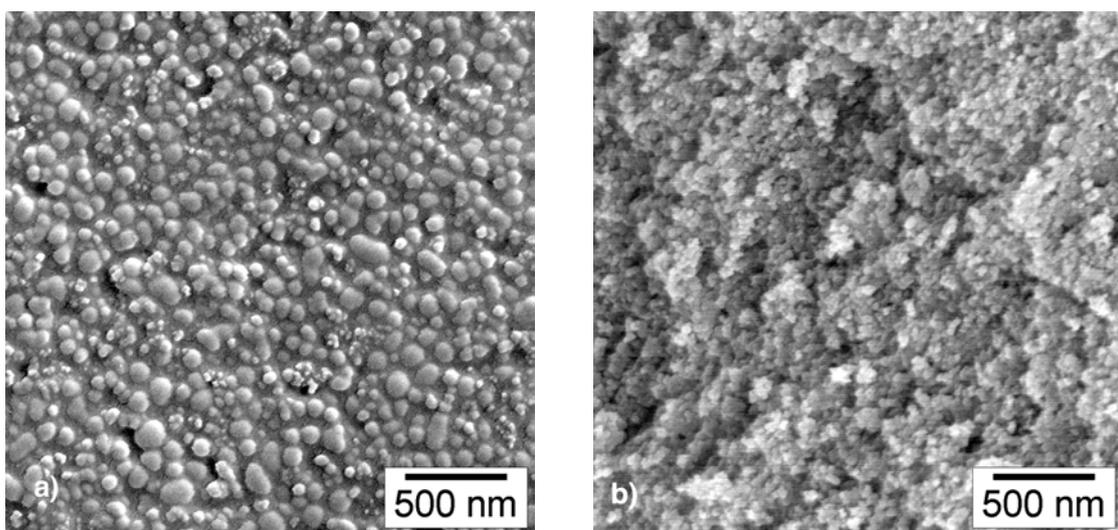
Zur Beurteilung der erzielten Ergebnisse sind Kenntnisse der Partikelform unerlässlich. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen kann die Partikelform der verwendeten Pulver auf einfache Art und Weise bestimmt werden. In Abbildung 4.2 sind die Aufnahmen von SE15 und Sinosi 30 mit recht geringer Vergrößerung dargestellt, so dass ein besserer Eindruck über die Verteilung der Partikelgröße und -form gewonnen werden kann. Die breite Verteilung der Partikelgröße beider Pulver und der Unterschied in der Breite der Verteilung sind gut zu erkennen. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen, dass es sich bei SE15 um sphärische Partikel handelt, wohingegen Sinosi 30 aus splittrigen und scharfkantigen Partikeln besteht. Diese Partikelform ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass dieses Pulver durch einen Mahlprozess hergestellt wurde. Durch den Mahlprozess kann es zur Verunreinigung der Pulver kommen, diese konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Reines Sinosi konnte transparent und ohne Kristallisation dicht gesintert werden. Aufgrund der höheren Packungsdichte,

die mit sphärischen Partikeln erzielt werden können, sind diese in der Regel vorzuziehen. Jedoch könnte gerade die geringe Packungsdichte, die mit den kantigen Partikeln zu erwarten ist, einen entscheidenden Vorteil darstellen, da sie zu einer besseren Imprägnierung führen könnte.



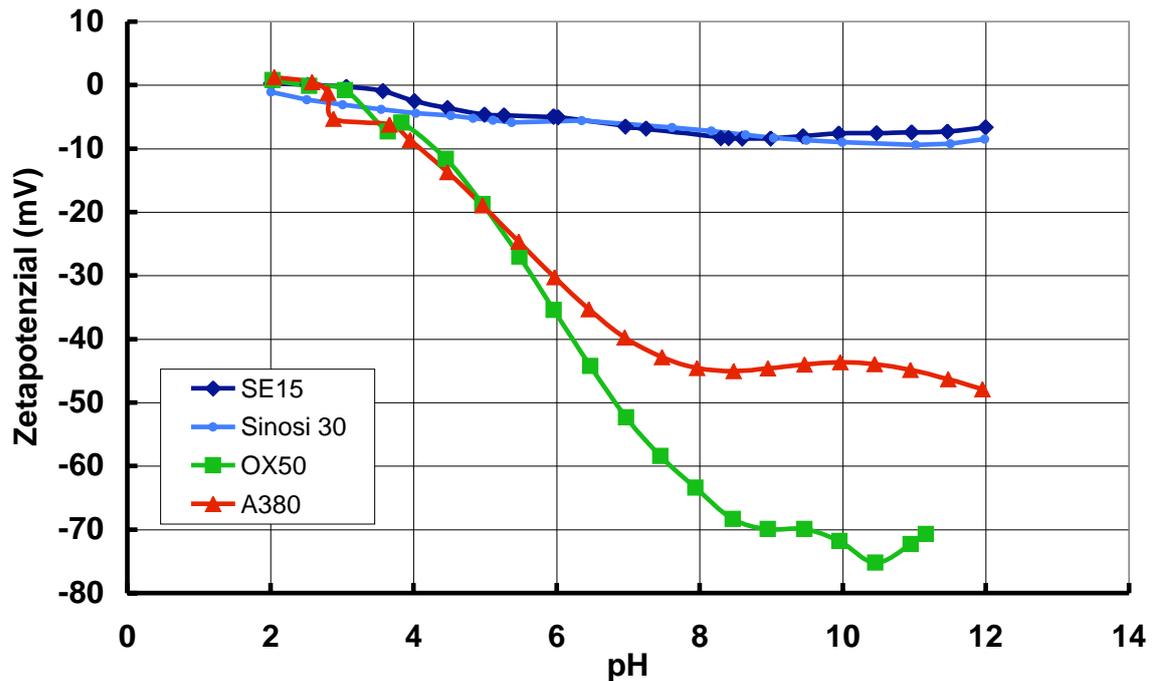
**Abb. 4.2:** Rasterelektromikroskopische Aufnahme der verwendeten mikroskaligen Pulver, a) SE15, b) Sinosi 30

In Abbildung 4.3 sind die Übersichtsaufnahmen der beiden nanoskaligen Pulver OX50 und A380 dargestellt. Beide Pulver besitzen eine sphärische Partikelform und eignen sich somit hervorragend zum Imprägnieren der porösen Grünkörper. Die Primärpartikel des A380 sind mit 4 nm bis 17 nm unterhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten Rasterelektronenmikroskops und können somit nicht dargestellt werden.



**Abb. 4.3:** Rasterelektromikroskopische Aufnahme der verwendeten nanoskaligen Pulver, a) OX50, b) A380

Um die Pulver elektrophoretisch verarbeiten zu können, ist es wichtig, dass die Suspensionen stabil sind und nicht während der Verarbeitung sedimentieren. Dies und die Tatsache, dass das Zetapotenzial die Triebkraft der EPD ist, macht die Messung des Zetapotenzials als Funktion des pH-Wertes unverzichtbar. Hierzu wurden von den zu untersuchenden Pulvern Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% hergestellt. Ein höherer Füllgrad konnte aufgrund der Gelbildung des  $\text{SiO}_2$  bei einem pH-Wert zwischen 9 und 10 nicht untersucht werden.

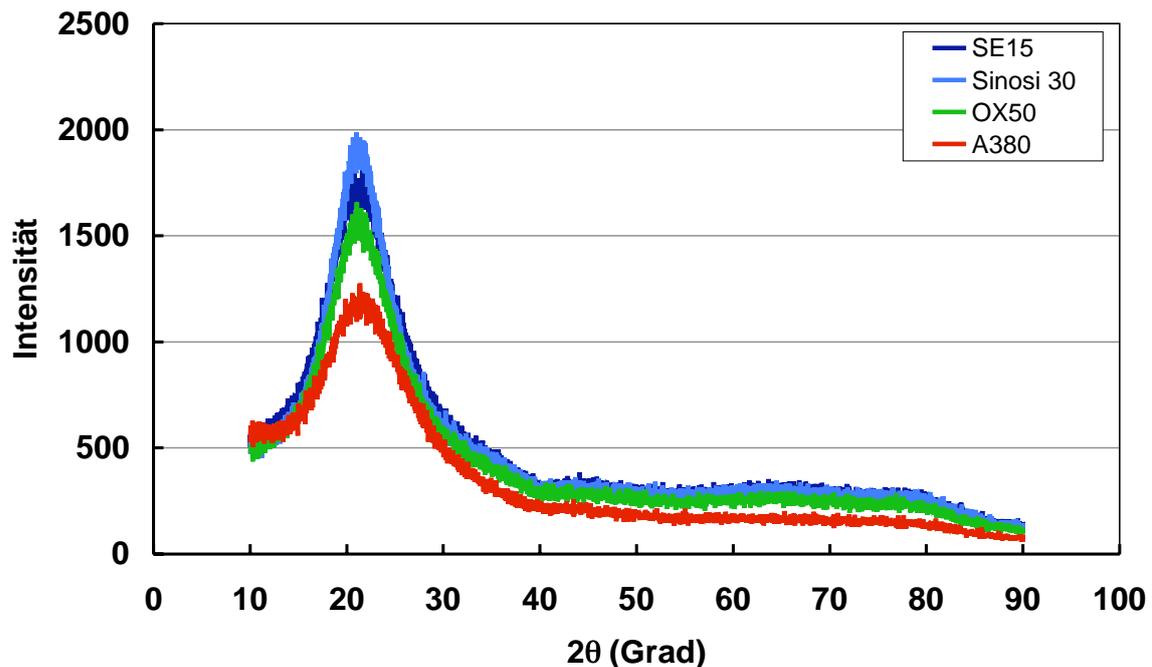


**Abb. 4.4:** Zetapotenzial der verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Pulver

Abbildung 4.4 zeigt den gemessenen und nach dem Modell von Smoluchowski ausgewerteten Zetapotenzialverlauf der Pulver als Funktion des pH-Wertes. Die beiden mikroskaligen Pulver SE15 und Sinosi 30 zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Beide Messungen ergaben über den gesamten gemessenen Bereich negative Werte und erreichen bei einem pH-Wert von 8 das betragsmäßige Maximum von etwa -10 mV, welches sich auch bei höheren pH-Werten nicht signifikant ändert. Auch A380 und OX50 besitzen über den gesamten Messbereich ein negatives Zetapotenzial. Allerdings unterscheidet sich ihr Verlauf von dem der mikroskaligen Pulver deutlich. Sie besitzen zwar bei einem pH-Wert von 8 ebenfalls ein Zetapotenzial, das sich bei höheren pH-Werten nicht wesentlich ändert, jedoch bei betragsmäßig deutlich höheren Werten liegt. A380 hat einen maximalen Wert von etwa -45 mV und OX50 den mit etwa -75 mV höchsten Wert der vier untersuchten Pulver.

Um aus Pulvern hochreines Kieselglas herstellen zu können, muss bereits das Ausgangsmaterial in röntgenamorpher Form vorliegen. Ein kristalliner Anteil würde wäh-

rend des Sinterns zur vollständigen Kristallisation und somit zum Zerstören des Bauteils führen. Die Beurteilung der Phasenzusammensetzung der verwendeten Pulver erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Abbildung 4.5 zeigt das gemessene XRD-Spektrum der verwendeten Pulver. Alle Pulver zeigen das für Glas typische Spektrum, was darauf schließen lässt, dass die Pulver röntgenamorph vorliegen. Peaks, die durch eine kristalline Phase hervorgerufen werden, sind nicht vorhanden. Der bei etwa  $2\theta = 20^\circ$  liegende sehr breite Peak ist für amorphe Kieselglas normal.



**Abb. 4.5:** Röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung von SE15 und OX50

Da das Sinterverhalten der Pulver wesentlich von der Partikelgröße abhängt, war bei den verwendeten Pulvern mit einem entsprechend unterschiedlichen Sinterverlauf zu rechnen. Um die Grünkörper, die aus Mischungen dieser Pulver bestehen, dicht zu sintern, ist es wichtig, das Sinterverhalten der jeweiligen Pulver zu kennen. Hierzu wurden die für diese Messung hergestellten Presslinge in ein Dilatometer eingebaut und ihre Längenänderung während des Sinterns gemessen. Abbildung 4.6 zeigt das gemessene Sinterverhalten von SE15, Sinosi 30 und OX50. Das Sinterverhalten von A380 konnte nicht bestimmt werden, weil es sich nicht zu ausreichend stabilen Stäbchen verpressen ließ. Der Sinterprozess des mit 15  $\mu\text{m}$  Partikelgröße größten Pulvers SE15 beginnt bei etwa 1250  $^\circ\text{C}$  und ist bei 1560  $^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Das kleinere Sinosi 30 beginnt erst bei etwa 1300  $^\circ\text{C}$  zu sintern und ist bei einer Temperatur von 1500  $^\circ\text{C}$  dichtgesintert. Das nanoskalige OX50 beginnt erwartungsgemäß früher zu sintern. Bereits bei etwa 1150  $^\circ\text{C}$  ist eine Längenabnahme zu erkennen, und bei 1240  $^\circ\text{C}$  ist die Sinterung bereits abgeschlossen. Es ist zu erwarten, dass A380 aufgrund seiner klei-

nen Primärpartikelgröße und der damit verbundenen höheren Oberflächenenergie bei noch niedrigeren Temperaturen sintert. Der größte gemessene Unterschied in der Sintertemperatur beträgt demnach 300 °C.

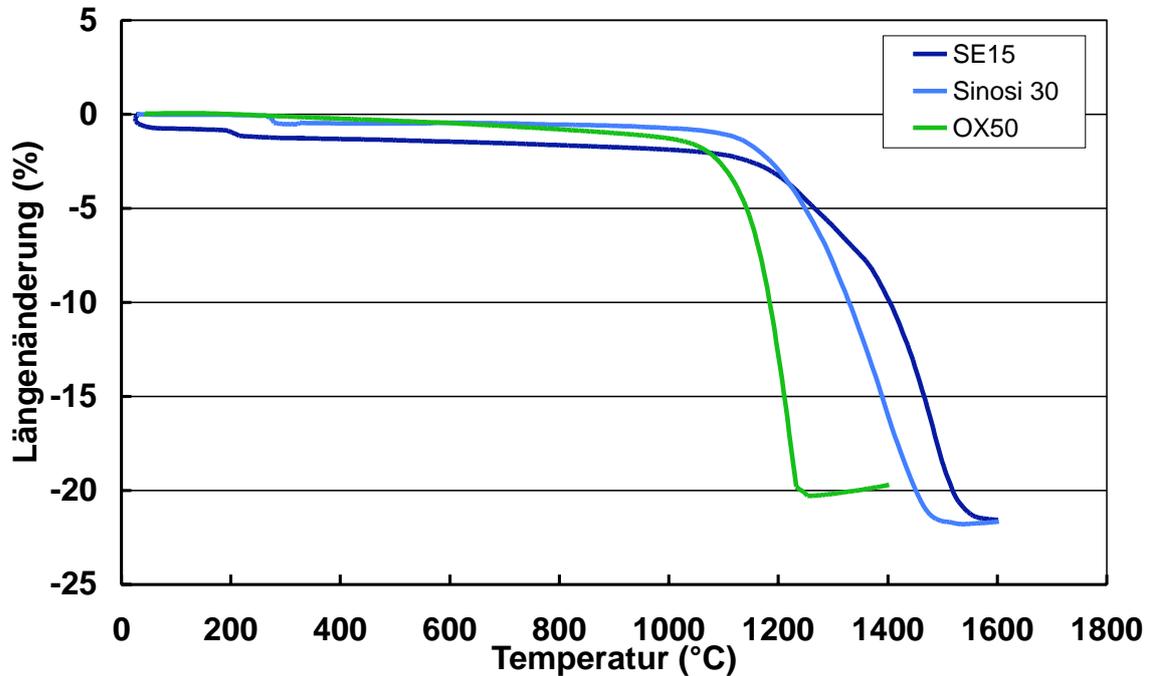
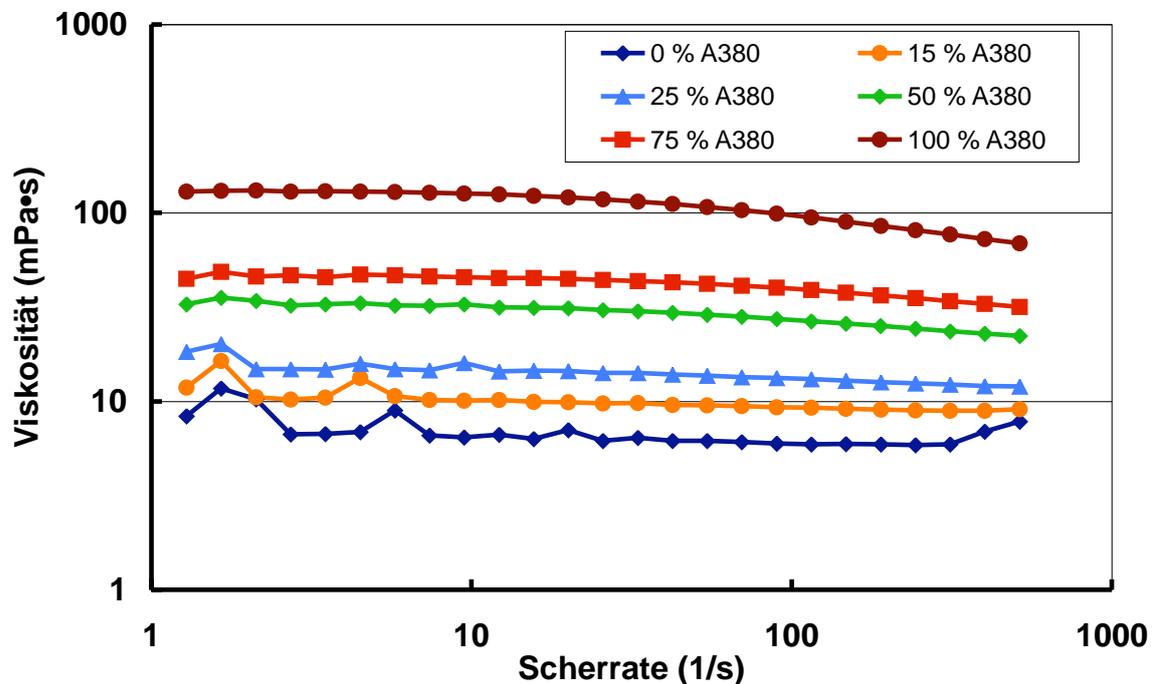


Abb. 4.6: Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens von SE15, Sinosi 30 und OX50

## 4.2 Suspensionseigenschaften

Nach Gleichung 2.2 hat die Viskosität auf die Partikelgeschwindigkeit im elektrischen Feld während der elektrophoretischen Abscheidung einen entscheidenden Einfluss. Da im Rahmen dieser Arbeit auch die Herstellung eines Stufengradienten, erreicht durch die schrittweise Abscheidung von Pulvermischungen von OX50 und A380 unterschiedlicher Zusammensetzung, untersucht wurde, und die Viskosität der Suspension in der Regel mit dem Feinanteil zunimmt, mussten die Suspensionen hinsichtlich ihrer Viskosität charakterisiert werden. Dazu wurde mit einem Rheometer der Viskositätsverlauf der Pulvermischungen über der Zusammensetzung und dem Füllgrad gemessen. Um eine für die EPD zulässige Aussage über die Viskosität treffen zu können, wurde der pH-Wert jeweils auf 12 eingestellt, so wie er auch für die Abscheidungen gewählt wurde. Die Abbildungen 4.7 - 4.9 zeigen die gemessenen Viskositäten als Funktion des A380-Anteils jeweils für die Füllgrade 30, 40 und 50 Gew.-%. Wie zu erwarten, steigt die Viskosität mit zunehmenden Füllgrad stark an. In Abbildung 4.7 ist erkennbar, dass die Viskosität zunächst für alle Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% bis zu einem A380-Anteil von 25 Gew.-% unterhalb von 20 mPa · s

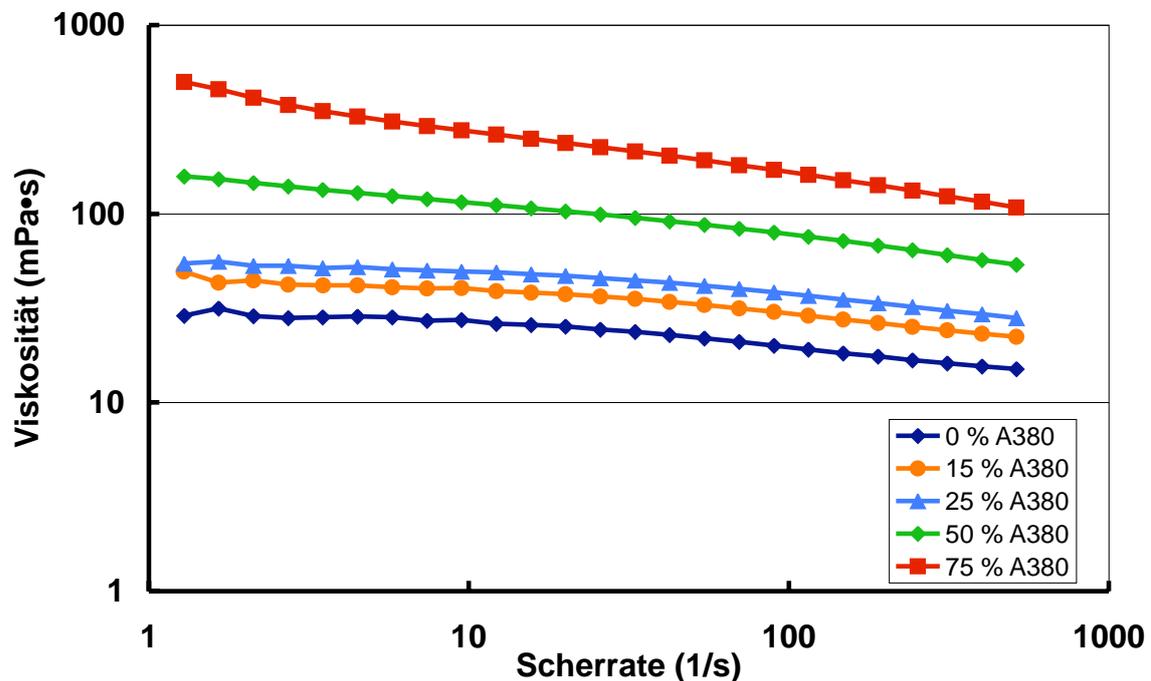
bleibt. Für 50 und 75 Gew.-% A380 liegt sie bei geringen Scherraten bereits bei etwa 35-40 mPa · s. Eine reine A380-Suspension mit einem Füllgrad von 30 Gew.-% besitzt je nach Scherrate eine Viskosität zwischen 130-70 mPa · s.



**Abb. 4.7:** Viskosität 30 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380

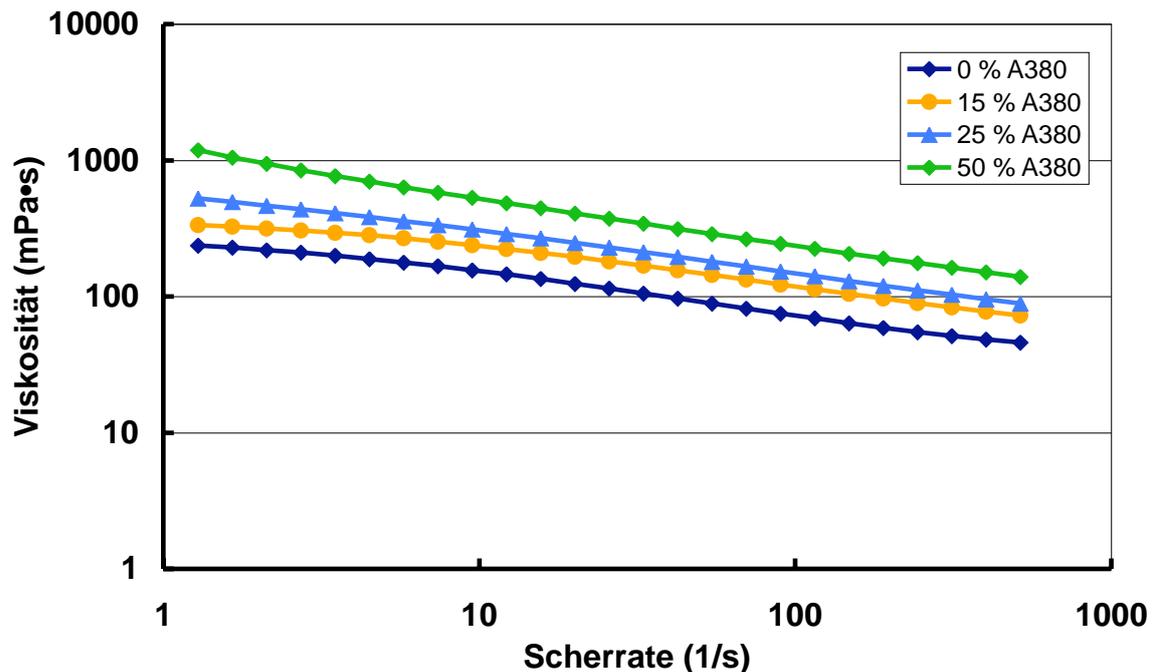
Wird der Füllgrad auf 40 Gew.-% erhöht, steigt die Viskosität der Suspensionen bereits um ein Vielfaches. So liegt die maximal gemessene Viskosität der Suspension mit einem A380-Anteil von 75 Gew.-% bereits bei einem um den Faktor 10 höheren Wert. Die entsprechenden Messwerte können Abbildung 4.8 entnommen werden. Allerdings nimmt die Viskosität bei zunehmender Scherrate schneller ab als bei den Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad, so dass sie bei einer Scherrate von 500 1/s und einem A380-Anteil von 75 Gew.-% nur noch um Faktor drei höher ist. Die Suspension, deren Feststoffanteil zu 100 % aus A380 besteht, ist bereits so hochviskos, dass ihre Viskosität mit dem verwendeten Gerät nicht mehr vermessen werden konnte. Die Suspensionen mit einem A380-Gehalt von 0 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Feststoffgehaltes weisen eine Viskosität von maximal 50 mPa · s auf, welche mit zunehmender Scherrate nur unwesentlich variiert. Die Suspension mit einem A380-Gehalt von 50 Gew.-% besitzt eine Viskosität von 150 mPa · s bei geringer Scherrate, welche schnell auf einen Wert von weniger als 100 mPa · s abfällt. Bei einer Scherrate von 500 1/s beträgt die Viskosität nur noch 50 mPa · s. Die Suspension mit einem A380-Gehalt von 75 Gew.-% weist bei niedriger Scherrate eine Viskosität von 500 mPa · s auf und hat somit den höchsten in dieser Reihe gemessenen Wert. Bereits ab einer

Scherrate von 50 1/s beträgt die Viskosität nur noch weniger als 200 mPa · s und nimmt schließlich bis zur Scherrate von 500 1/s auf einen Wert von etwa 110 mPa · s ab.



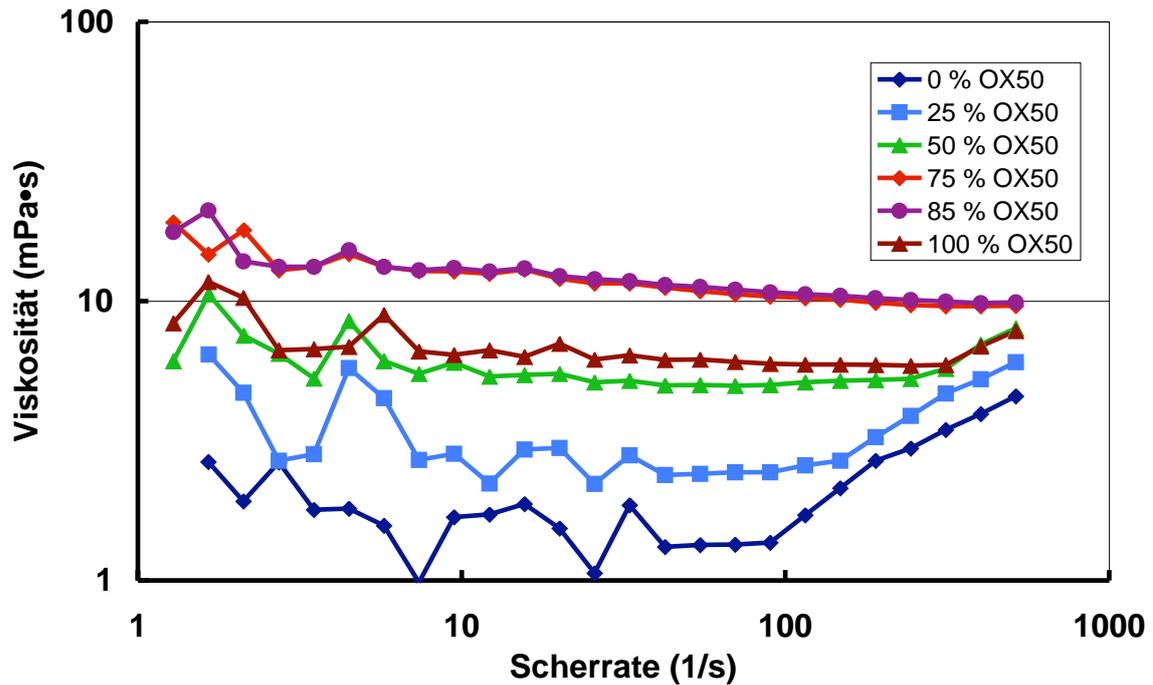
**Abb. 4.8:** Viskosität 40 Gew.-%iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380

Wird der Feststoffgehalt um weitere 10 % auf 50 Gew.-% erhöht, ist bereits die Suspension mit einem A380-Gehalt von 75 Gew.-% so hochviskos, dass sie mit dem verwendeten Rheometer nicht vermessen werden kann. Die Messwerte sind als Funktion der Scherrate für unterschiedliche A380-Gehalte in Abbildung 4.9 dargestellt. Vergleicht man die Viskosität der Suspensionen mit 50 Gew.-% A380 Anteil und 40 bzw. 50 Gew.-% Füllgrad, so lässt sich feststellen, dass die Maximalwerte von 150 mPa · s auf 1200 mPa · s angestiegen sind. Die Viskosität nimmt jedoch, wie bereits bei den Suspensionen mit 40 Gew.-%, mit zunehmender Scherrate sehr rasch ab. Bereits bei einer Scherrate von 25 1/s beträgt die Viskosität der Suspension mit 50 Gew.-% A380 weniger als 400 mPa · s und erreicht mit 140 mPa · s den niedrigsten Wert. Die Suspension mit 25 Gew.-% A380-Anteil besitzt bei niedriger Scherrate eine Viskosität von 520 mPa · s, und unterschreitet bei einer Scherrate von 40 1/s bereits den Wert von 200 mPa · s. Die geringste Viskosität der Suspension beträgt 90 mPa · s. Bei einem A380-Anteil von 15 Gew.-% verläuft die Viskosität von 320 mPa · s beginnend bis hin zu einem Wert von 70 mPa · s. Die aus reinem OX50 bestehende Suspension weist aufgrund des geringeren Feinanteils die niedrigste Viskosität auf. Allerdings beträgt ihre Viskosität aufgrund des hohen Füllgrades bereits für niedrige Scherraten 220 mPa · s und fällt auf einen Wert von 50 mPa · s ab.

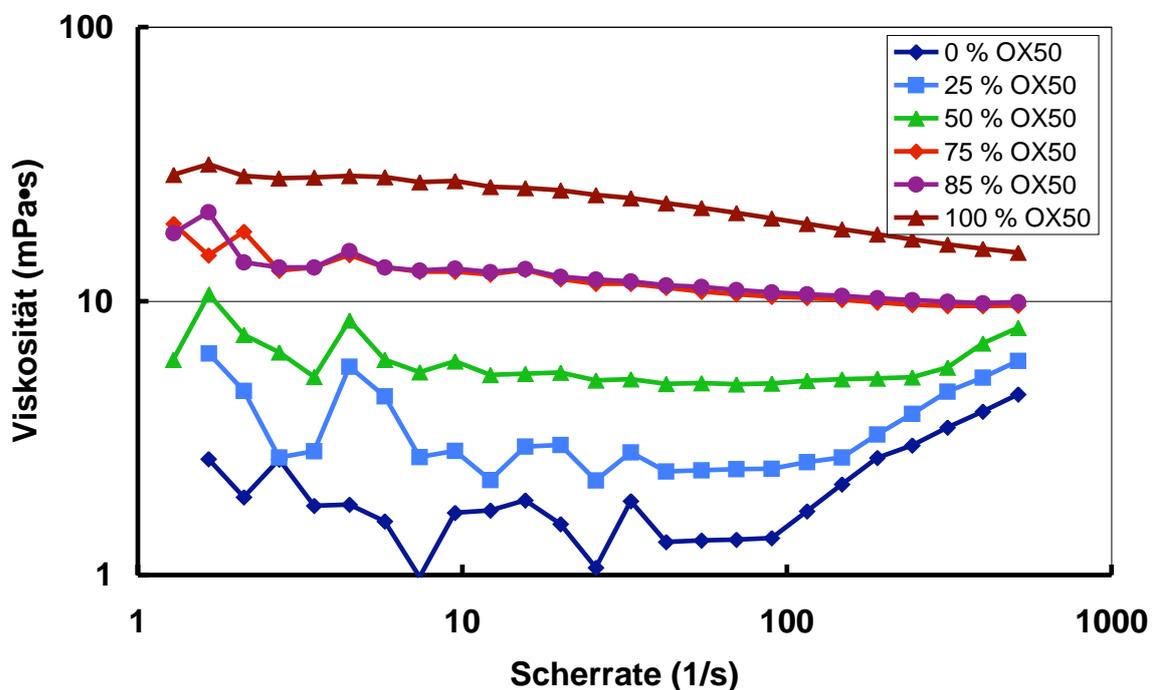


**Abb. 4.9:** Viskosität 50 Gew.-%iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380

Weitere Untersuchungen wurden mit Suspensionen aus SE15 und OX50 durchgeführt. Um die Ergebnisse direkt vergleichen zu können, wurden die gleichen Füllgrade eingestellt, die bereits für die Suspensionen aus OX50 und A380 gewählt wurden. Auf die Verwendung von Sinosi 30 zur Herstellung elektrophoretisch abgeschiedener Pulvermischungen wurde wegen dem geringen Partikelgrößenunterschied zu SE15 und der hohen Sedimentationsneigung verzichtet, so dass auch dessen Einfluss auf die Viskosität nicht weiter betrachtet werden musste. Für die hier untersuchten Pulvermischungen verhält sich die Viskosität als Funktion der Scherrate ähnlich, wie die der nanoskaligen Pulvermischungen, jedoch sind die gemessenen Werte insgesamt wesentlich niedriger. Das ist in erster Linie auf die größeren Partikel, und auf die damit verbundene geringere Partikeloberfläche zurückzuführen. In Abbildung 4.10 - 4.12 sind die Messergebnisse dargestellt. Zunächst lässt sich feststellen, dass im Gegensatz zu den Suspensionen aus OX50 und A380-Gemischen keine der untersuchten Suspensionen zu hochviskos war, um mit dem verwendeten Rheometer untersucht werden zu können. Die in Abbildung 4.10 gezeigten Viskositäten der Suspensionen mit einem Füllgrad von 30 Gew.-% sind alle sehr niedrig und die höchste gemessenen Viskosität betrug nur 22 mPa · s. Die jeweiligen Messwerte unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und folgen in etwa dem gleichen Verlauf. Ab einer Scherrate von 100 1/s befindet sich die Viskosität aller Suspensionen unterhalb von 10 mPa · s. Auffallend ist jedoch der leichte Anstieg der Viskosität oberhalb einer Scherrate von etwa 100 s<sup>-1</sup> bei allen Suspensionen mit einem OX50-Gehalt bis zu 75 Gew.-%.



**Abb. 4.10:** Viskosität 30 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50

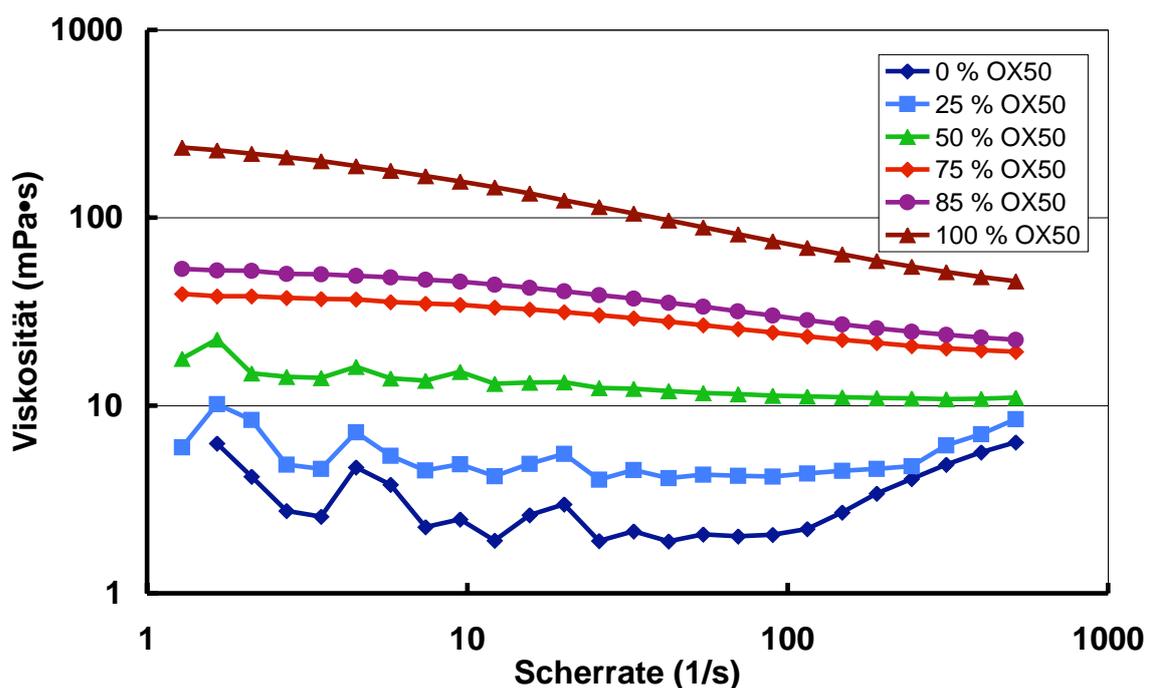


**Abb. 4.11:** Viskosität 40 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50

Durch eine Erhöhung des Füllgrades um 10 % auf 40 Gew.-% nimmt die Viskosität erwartungsgemäß leicht zu. Die höchste gemessene Viskosität betrug  $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  und

ist somit nur leicht oberhalb des höchsten Wertes der 30 Gew.-%-igen Suspensionen. In Abbildung 4.11 sind die entsprechenden Messergebnisse dargestellt. Nachdem die Viskosität mit zunehmender Scherrate abnahm, steigt sie auch in dieser Messreihe bei den Suspensionen mit einem hohen OX50-Anteil leicht an. Dennoch liegen die Viskositätswerte der verschiedenen Suspensionen recht dicht zusammen und unterscheiden sich nur unwesentlich. Abgesehen von der reinen OX50-Suspension, betragen die Viskositäten aller Suspensionen nahezu über den kompletten Scherratenbereich weniger als  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Die Suspensionen mit 50 Gew.-% Füllgrad, deren Viskositäten in Abbildung 4.12 dargestellt sind, zeigen bei einem OX50-Gehalt von maximal 50 Gew.-% ähnlich niedrige Werte wie bereits die Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 30 Gew.-%. Die Werte der Suspension mit 75 bzw. 85 Gew.-% OX50 liegen mit den jeweiligen Viskositäten von  $35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bzw.  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bei niedrigen Scherraten dicht beieinander, und fallen bei hohen Scherraten beide auf etwa  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ab. Lediglich die reine OX50-Suspension zeigt eine entsprechend hohe Viskosität im Bereich von  $240 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bis  $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

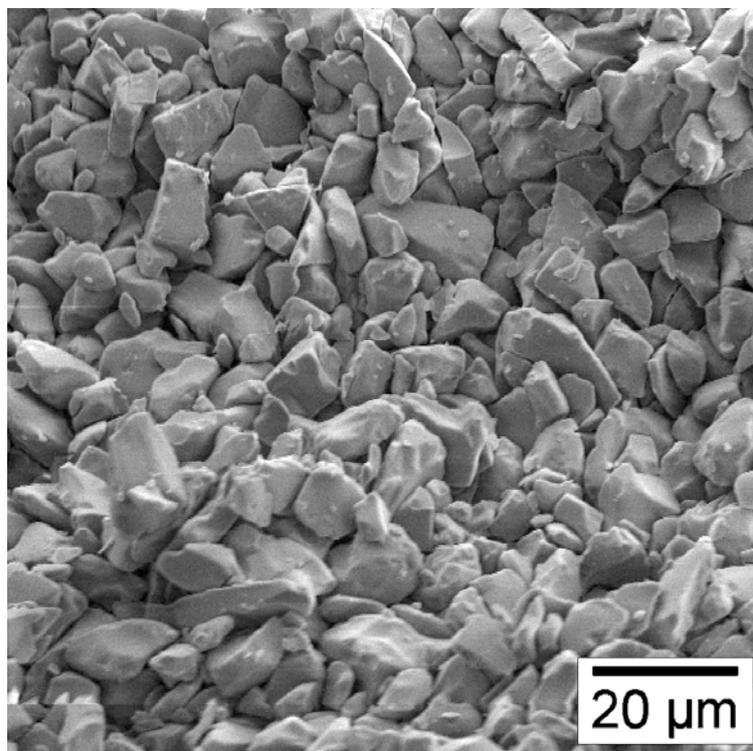


**Abb. 4.12:** Viskosität 50 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50

## 4.3 Membranherstellung

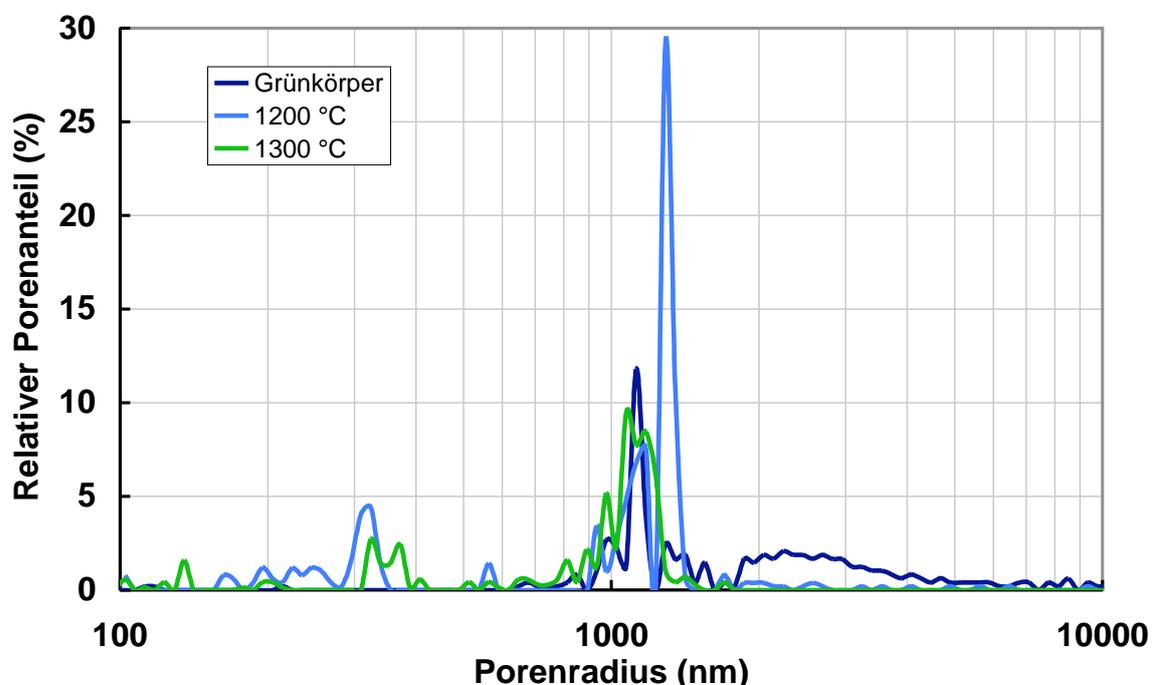
### 4.3.1 Sinosi-Membranen

Zunächst wurden die zur EPI notwendigen Membranen aus Sinosi 30 hergestellt. Dieses Pulver ist äußerst preiswert, und stellt daher eine gute Alternative zu den übrigen, sehr teuren Pulvern dar. In wie weit die damit erzielten Resultate jedoch zufriedenstellend waren, wird in diesem Kapitel näher erläutert werden. Aufgrund seiner großen Partikel sedimentierte das Pulver schnell, so dass die hergestellten Suspensionen nicht elektrophoretisch abgeschieden werden konnten, und die Membranen gießtechnisch hergestellt werden mussten. Hierzu wurden die Suspensionen etwa 10 mm hoch in 50 x 50 mm<sup>2</sup> große Silikonformen gegossen und bei Raumtemperatur langsam getrocknet. Es wurden jeweils Suspensionen mit einem Füllgrad von 60, 65, 66 und 70 Gew.-% hergestellt, allerdings war die Viskosität der 70 Gew.-%-igen Suspension zu hoch, was eine weitere Verarbeitung unmöglich machte. Die Grünkörper, die aus einer Suspension mit 66 Gew.-% Füllgrad hergestellt wurden, sind während des Trocknens gerissen, so dass auch diese Suspension nicht weiter verwendet werden konnte.



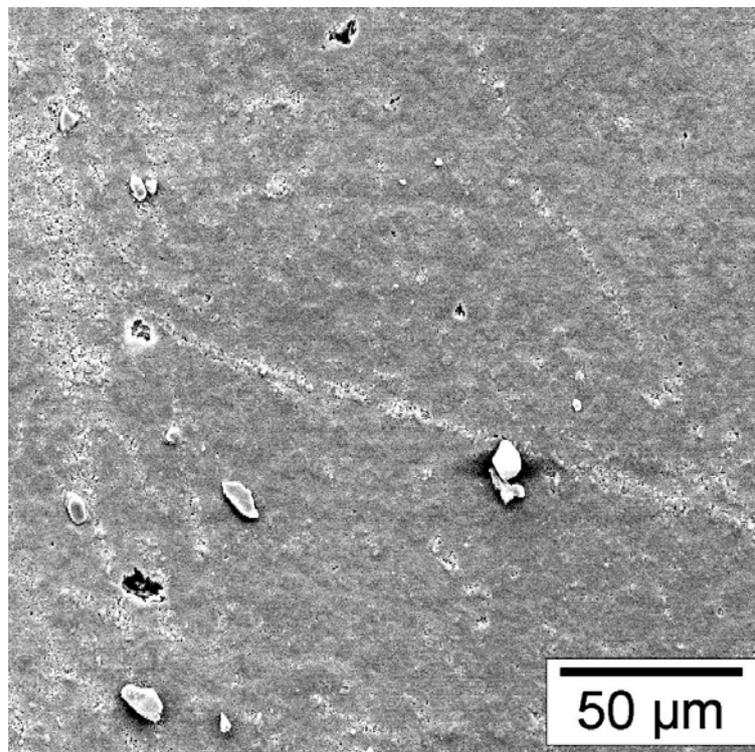
**Abb. 4.13:** Bruchfläche eines Sinosi-30-Grünkörpers, hergestellt aus einer 65 Gew.-%-igen Suspension

Die Suspensionen mit jeweils 60 bzw. 65 Gew.-% Füllgrad ließen sich gut verarbeiten, allerdings hatten die Grünkörper der 60 Gew.-%-igen Suspension eine zu niedrige Grünfestigkeit. Aus diesen Gründen wurden alle weiteren, für die Untersuchungen benötigten Grünkörper aus der 65 Gew.-%-igen Suspension hergestellt. Um ihre Eignung als Membranen für die elektrophoretische Imprägnierung beurteilen zu können, folgten einige Untersuchungen zur Charakterisierung der Grünkörper. In Abbildung 4.13 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche eines solchen Grünkörpers dargestellt. Die Partikel des Grünkörpers sind gut erkennbar, und es sind keine großen Poren im Grünkörper vorhanden. Lediglich kleine, durch die Packungsdichte der kantigen Partikel bedingte Poren sind noch erkennbar. Aufgrund der kantigen Form ist die Haftung der Partikel untereinander nicht besonders gut, so dass die Grünkörper eine äußerst geringe Grünfestigkeit aufwiesen. Um ihre Festigkeit zu erhöhen, wurden die Grünkörper angesintert. Dazu wurden sie auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt, bis einerseits die Festigkeit ausreichend hoch war, um die Probe später als Membran in die EPD-Zelle einbauen zu können, und andererseits die Porosität noch hoch genug war, so dass eine Imprägnierung nach wie vor möglich war. Zur Bestimmung der Porosität wurden die Proben mit dem Quecksilberporosimeter Pascal 140 und Pascal 440 von CE-Instruments untersucht. Abbildung 4.14 zeigt die Porengrößenverteilung eines Grünkörpers im Vergleich zu der einer bei 1200 °C und der einer bei 1300 °C angesinterten Membran.



**Abb. 4.14:** Porengrößenverteilung von ungesinterten und angesinterten Sinosi-30-Grünkörpern, hergestellt aus 65 Gew.-%-igen Suspensionen

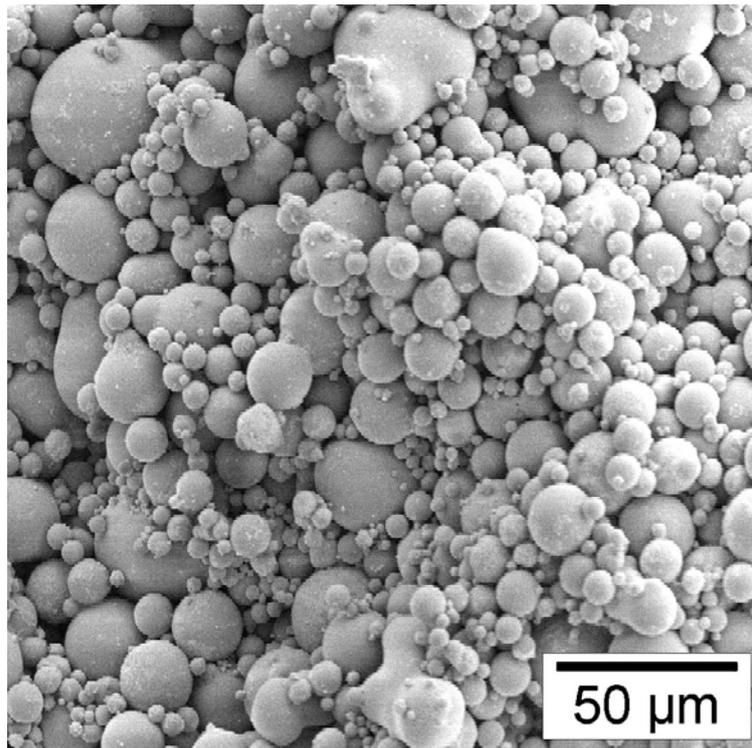
Man kann keinen signifikanten Unterschied erkennen, lediglich das Porenvolumen der bei 1200 °C angesinterten Probe scheint sehr viel höher zu sein, als das der anderen Proben. Der mittlere Porenradius liegt zwischen 1100 nm, für den ungesinterten und den bei 1300 °C angesinterten Grünkörper, und 1300 nm für den bei 1200 °C angesinterten Grünkörper. Die bei 1200 °C angesinterten Grünkörper verfügten aber nach wie vor über eine zu geringe Festigkeit, weswegen dieses Temperaturprogramm nicht weiter zur Anwendung kam. Die bei 1300 °C angesinterten Proben besaßen eine ausreichende Festigkeit, um in die EPD-Zelle eingespannt zu werden. Alle weiteren Membranen wurden somit bei dieser Temperatur angesintert. Die in Abbildung 4.1 dargestellte Partikelgrößenverteilung macht deutlich, dass es sich bei Sinosi 30 um ein Pulver mit einer verhältnismäßig breiten Partikelgrößenverteilung handelt. Nach dem Ansintern bei 1300 °C platzte die während des Trocknens der Luft zugewandte Seite ab. Bei näherer Betrachtung war zu beobachten, dass der Feinanteil aufgeschwommen war, und die aus kleineren Partikeln bestehende Schicht nach dem Ansintern bereits nahezu dicht gesintert war. In Abbildung 4.15 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der dichtgesinterten Schicht dargestellt. Für alle weiteren Versuche wurde diese Schicht nach dem Trocknen des Grünkörpers abgeschliffen.



**Abb. 4.15:** Verglaste Oberfläche eines Sinosi-30-Grünkörpers hergestellt aus einer 65 Gew.-%-igen Suspension

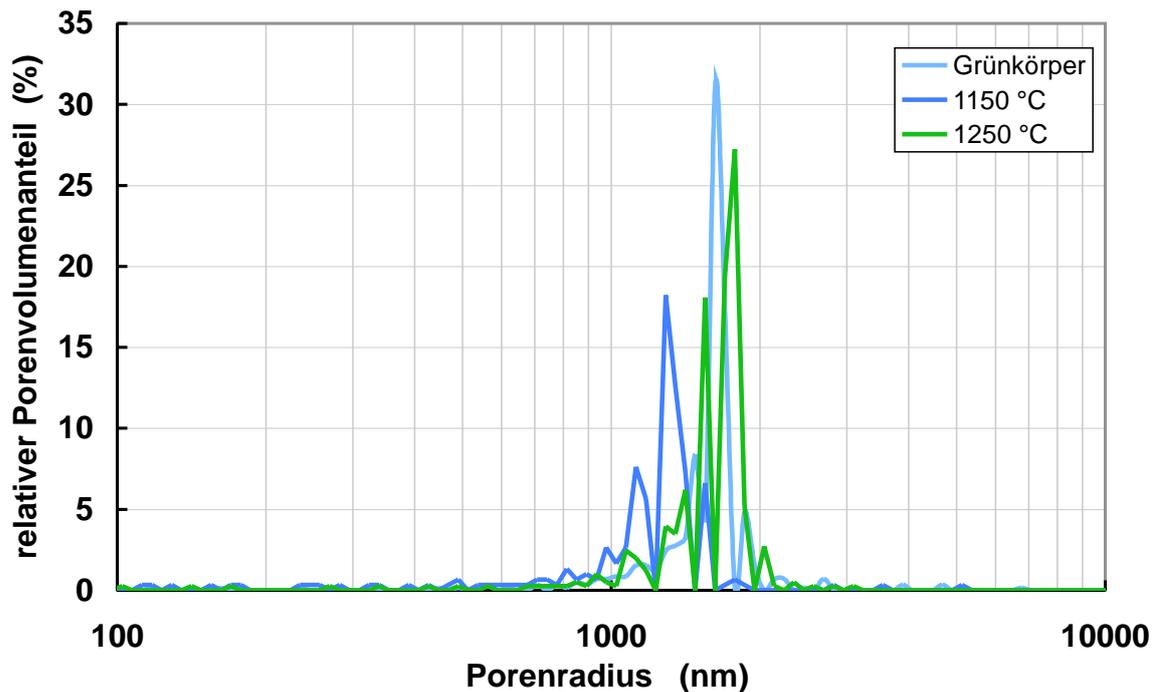
### 4.3.2 SE15-Membranen

Alternativ zu Sinosi 30 wurde auch SE15 zur Herstellung der Membranen verwendet. SE15 ist ebenfalls ein hochreines, röntgenamorphes  $\text{SiO}_2$ -Pulver, das allerdings deutlich teurer ist als das zuvor verwendete Sinosi 30. Aufgrund der mittleren Partikelgröße von  $15\ \mu\text{m}$  sedimentiert auch dieses Pulver sehr schnell und ließ sich daher nicht ausreichend stabilisieren, um es elektrophoretisch abscheiden zu können. Aus diesem Grunde wurden die SE15-Suspensionen ebenfalls gießtechnisch zu den Grünkörpern verarbeitet. Der Füllgrad der verwendeten Suspensionen wurde auf 75, 80 bzw. 85 Gew.-% eingestellt. Aufgrund der großen Partikel und somit geringen Agglomerationsneigung des Pulvers konnte auf eine aufwendige Dispergierung verzichtet werden. Die entsprechende Menge SE15 wurde lediglich unter Einwirkung von Ultraschall in bidestilliertes Wasser eingerührt. Ein Füllgrad von 85 Gew.-% führte zu einer solch hochviskosen Suspension, dass sie selbst gießtechnisch nicht weiter verarbeitet werden konnte. Daher wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur Suspensionen mit 75 bzw. 80 Gew.-% Füllgrad verwendet. Die Grünfestigkeit dieser Grünkörper war aufgrund der sphärischen Partikel und der dadurch höheren Haftung zwischen ihnen zwar wesentlich höher als die der Sinosi-Grünkörper, allerdings nicht ausreichend hoch, um sie zur elektrophoretischen Imprägnierung in die EPD-Zelle einbauen zu können. Daher wurden sie ebenfalls angesintert, wobei auch hier ein Optimum aus Festigkeit und Porosität gefunden werden musste. Nach dem Ansintern zeigten die SE15-Grünkörper ebenfalls eine dünne, aus Feinanteil bestehende Schicht, die meist abplatzt. Um die Bildung dieser Schicht zu verhindern, wurden Anstrengungen unternommen, die Separation zu verhindern. Hierzu wurde eine 75 Gew.-%-ige Suspension hergestellt, welche für etwa 15 min zum Sedimentieren ruhig stehen gelassen wurde. Der Grobanteil sedimentierte in dieser Zeit, und der sich noch in Schwebelage befindliche Feinanteil wurde mit dem Wasser abgegossen. Die abgegossene Menge Wasser wurde dem sedimentierten Pulver wieder zugegeben und erneut aufdispergiert. Die aus dieser Suspension hergestellten Grünkörper hatten zwar einen geringeren Feinanteil, allerdings konnte nach wie vor eine dünne Schicht aus feinen Partikeln festgestellt werden, die beim Trocknen abplatzt oder zumindest zu Rissen führt. Aus diesem Grunde wurde untersucht, in wie weit ein geringer Anteil eines organischen Binders die Separation verhindern kann. In eine 80 Gew.-% Suspension wurde entsprechend der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise 0,05 Gew.-% Methyzellulose bezogen auf den Feststoffanteil zugegeben. Nachdem die Suspension gegossen und getrocknet wurde, wurden die hergestellten Grünkörper auf ihre Homogenität hin untersucht. Es zeigte sich, dass die Separation weitestgehend unterbunden werden konnte.



**Abb. 4.16:** Bruchfläche eines SE15-Grünkörpers hergestellt aus einer 80 Gew.-%-igen Suspension

In Abbildung 4.16 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines so hergestellten SE15-Grünkörpers dargestellt. Die Aufnahme zeigt deutlich die sphärische Partikelform und die breite Partikelgrößenverteilung des Pulvers. Blasen oder größere Poren sind keine zu erkennen. Die Restporosität besteht lediglich aus den Zwischenräumen der sphärischen Partikel. Zur Optimierung des Ansinterns wurden die Grünkörper auf Temperaturen von 1050, 1100, 1150, 1200 und 1250 °C erhitzt und die Festigkeit und die Porosität anschließend beurteilt. Die Porengrößenverteilung wurde mit dem Quecksilberporosimeter Pascal 140 und Pascal 440 von CE-Instruments untersucht. Alle Messungen der Porengrößenverteilung lieferten nahezu deckungsgleiche Diagramme, so dass hier der Übersichtlichkeit halber exemplarisch nur drei Messungen vorgestellt werden. Abbildung 4.17 zeigt die Porengrößenverteilung eines Grünkörpers und zweier Membranen, die bei 1150 bzw. 1250 °C angesintert wurden. Die Messungen ergaben jeweils eine mittlere Porengröße zwischen 1300 und 1800 μm, was somit für eine Imprägnierung mit den nanoskaligen Pulvern OX50 und A380 ausreichend groß ist. Die Festigkeit der bei 1150 °C angesinterten Membranen war bereits sehr hoch, so dass sie beim Einspannen in die EPD-Zelle nicht zerbrachen. Alle weiteren, für die folgenden Untersuchungen notwendigen Membranen wurden daher bei 1150 °C angesintert.



**Abb. 4.17:** Porengrößenverteilung eines SE15 Grünkörpers, hergestellt aus einer 80 Gew.-%-igen Suspension

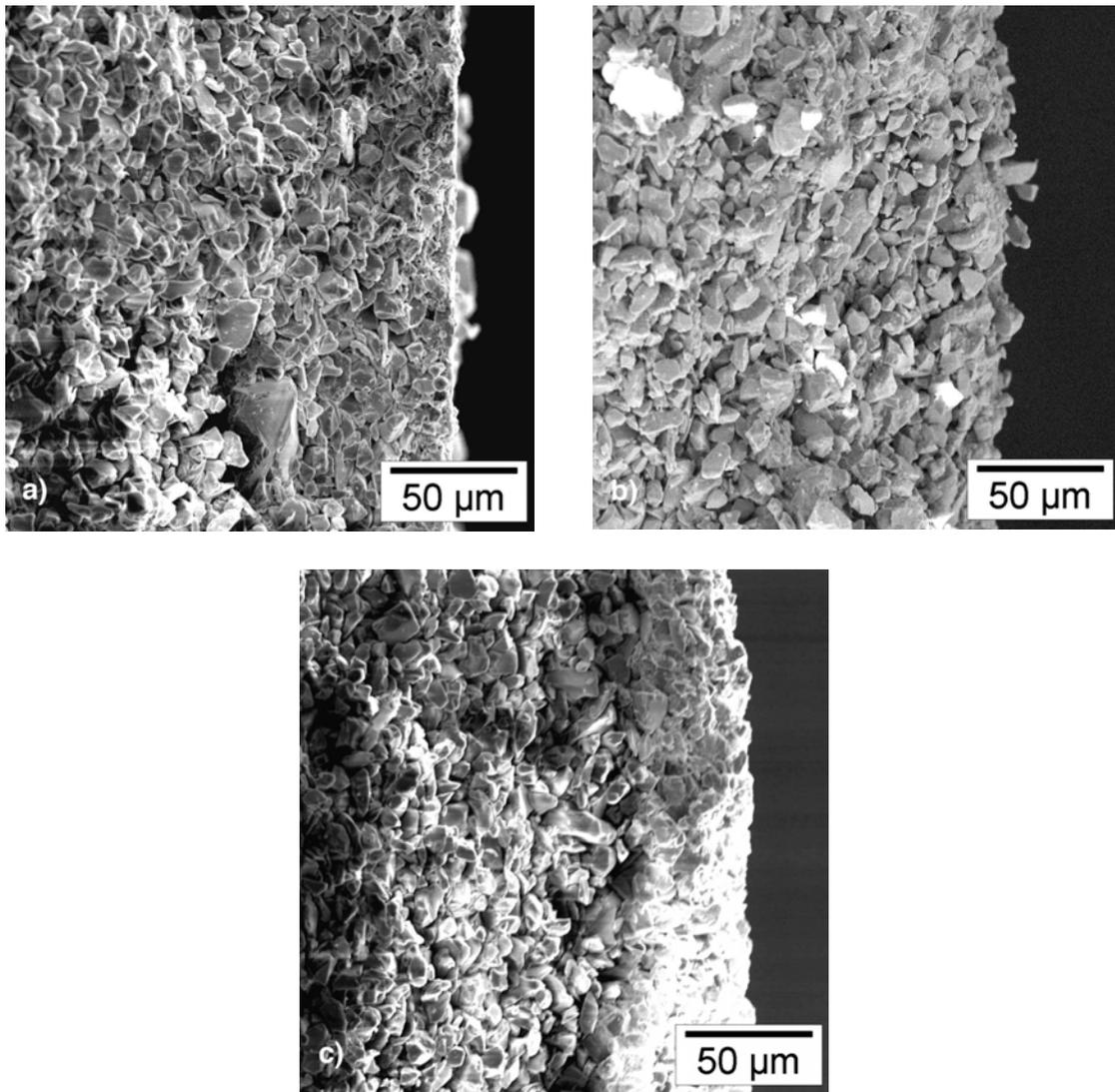
## 4.4 Herstellung und Charakterisierung gradierter Grünkörper

Zur Herstellung der gradiert porösen Grünkörper, die in einem späteren Verfahrensschritt als Grundlage für die gradierten Glas-Metall-Verbundmaterialien dienen, wurden drei Verfahren angewendet. Zum einen kam die elektrophoretische Imprägnierung (EPI) poröser Membranen zum Einsatz, zum anderen wurden Pulvermischungen aus SE15 und OX50 bzw. OX50 und A380 in verschiedenen Mischungsverhältnissen abgeschieden, und schließlich wurde die noch recht unbekannte, gravitationsunterstützte EPD (GEPD) eingesetzt. Im Wesentlichen unterscheiden sich die drei Verfahren in der Anzahl der Prozessschritte zur Herstellung des Gradienten. Die schichtweise Abscheidung von Pulvermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung ist ein mehrstufiger Prozess, dessen Stufenzahl und somit Qualität des Gradienten von der Zahl der abzuschneidenden Schichten abhängt. Die EPI ist ein zweistufiger Prozess, d.h. ein poröser Grünkörper, der in einem ersten Prozessschritt hergestellt wird, dient als Ausgangskörper, und wird in einem zweiten Schritt elektrophoretisch mit einem nanoskaligen Pulver nachverdichtet. Die GEPD stellt einen einstufigen Prozess dar, d.h. der Grünkörper kann bereits während der Abscheidung durch eine Variation des angelegten elektrischen Feldes gradiert werden. Im Folgenden werden zunächst die Ergeb-

nisse der EPI vorgestellt. Anschließend werden zunächst die Ergebnisse, die mittels schichtweiser Abscheidung von Pulvermischungen erzielt wurden, vorgestellt und abschließend die mittels GEPD erzielten Resultate.

#### 4.4.1 Elektrophoretische Imprägnierung der Sinosi-Membranen

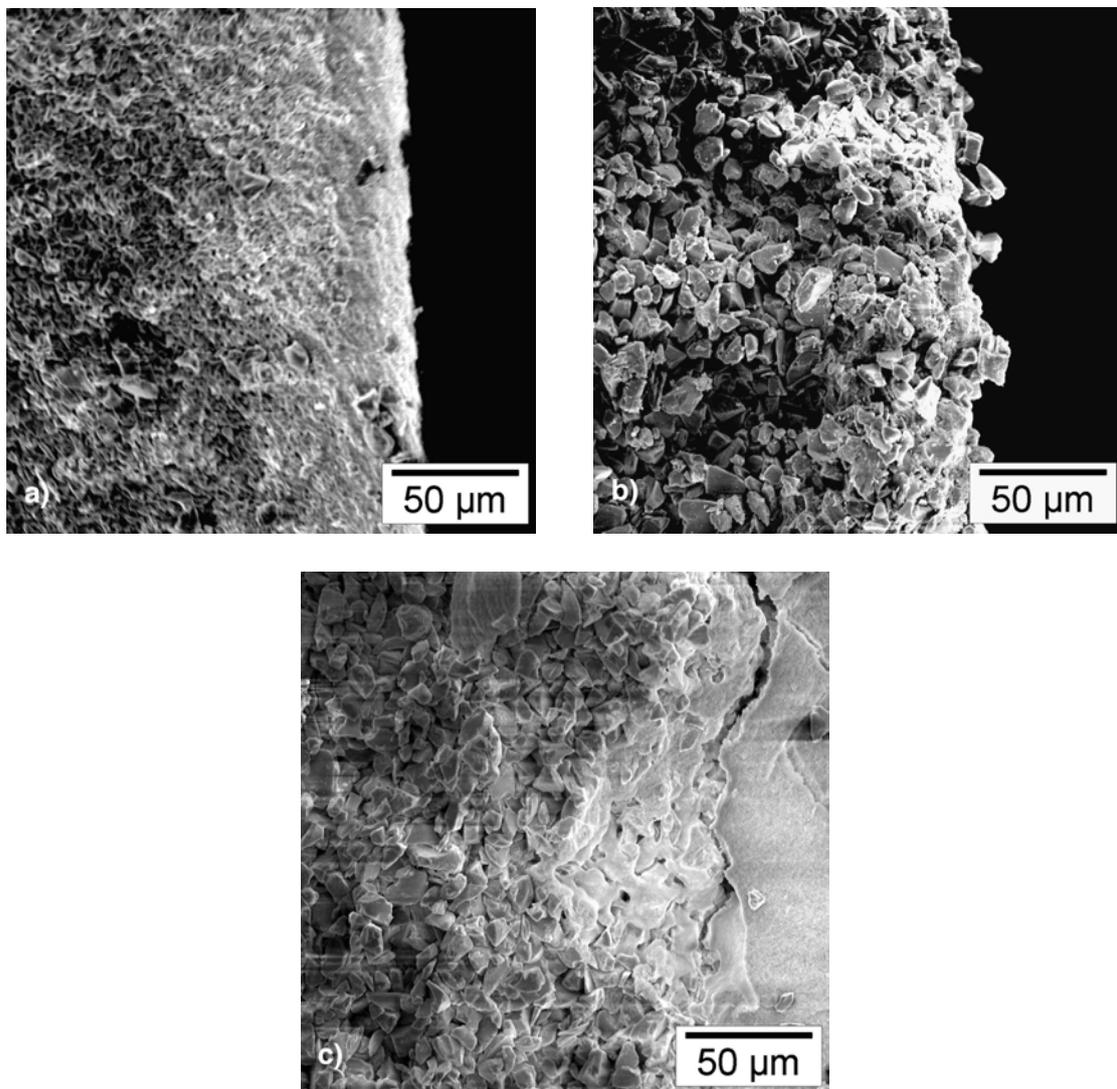
Die Membranen für die elektrophoretische Imprägnierung wurden vor dem Einbau in die EPD-Zelle mit bidestilliertem Wasser oder Ausgleichsflüssigkeit getränkt, um zu verhindern, dass sie sich mit Suspension vollsaugen, und es dadurch zu einer unkontrollierten Imprägnierung kommt. Dies würde die tatsächlich erzielte Imprägniertiefe der EPI verfälschen und eine zuverlässige Aussage über die EPI unmöglich machen. Die mit Wasser getränkten Membranen wurden anschließend mit 6 OX50-Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden imprägniert und charakterisiert. Der Füllgrad der zur Imprägnierung verwendeten Suspensionen betrug 10, 20, 30, 40, 50 bzw. 60 Gew.-%. Die Imprägnierung erfolgte jeweils 3 min lang, bei einem angelegten elektrischen Feld von etwa 1,5 V/cm bzw. 10 V/cm. Nach einer augenscheinlichen Begutachtung der Membranen konnte bei einer elektrischen Feldstärke von 1,5 V/cm keine Veränderung der Membran beobachtet werden, wohingegen mit jeder der 6 Suspensionen bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 10 V/cm eine Abscheidung in Form einer dünnen Schicht auf der Oberfläche der Membran festgestellt werden konnte. Eine Abscheidung der Suspension ist allerdings noch kein Garant für eine erfolgreiche Imprägnierung. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, waren weitere Untersuchungen, wie die Betrachtung der Bruchfläche im Rasterelektronenmikroskop, notwendig. Aufgrund des Trockenschrumpfes platzte die dünne Schicht während der Trocknung ab oder wurde zumindest sehr rissig. In [Abbildung 4.18](#) sind drei REM-Aufnahmen von Bruchflächen dargestellt. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Sinosi-Membranen, welche mit drei unterschiedlich hoch gefüllten OX50-Suspensionen imprägniert wurden. Die Suspensionen hatten jeweils einen Füllgrad von 10, 20 bzw. 30 Gew.-%, und die Abscheidung erfolgte jeweils für 3 min bei einer elektrischen Feldstärke von 1,5 V/cm. Die hier verwendeten Membranen wurden vor dem Einbau in die EPD-Zelle mit bidestilliertem Wasser getränkt. Man kann erkennen, dass die Proben weder eine nennenswerte Imprägnierung, noch Reste einer abgeschiedenen Schicht aufweisen. Wie bereits erläutert, führte eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke, und damit der Triebkraft der EPI auf 10 V/cm zu einer Abscheidung auf der Sinosi-Membran. Um zu beurteilen, ob dies auch zu einer Imprägnierung führte, wurden auch diese Proben unter dem REM untersucht. In [Abbildung 4.19](#) sind die entsprechenden REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Membranen dargestellt. Die verwendeten Suspensionen waren mit denen der vorangegangenen Versuchsreihe identisch.



**Abb. 4.18:** Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 1,5 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, b) 20 Gew.-%, c) 30 Gew.-%

Auch bei einer elektrischen Feldstärke von 10 V/cm ist die Imprägniertiefe nicht besonders hoch. In Abbildung 4.19 a) ist lediglich eine wenige  $\mu\text{m}$  dicke Schicht zu erkennen, in die die nanoskaligen Partikel der 10 Gew.-%-igen Suspension eindringen konnten. Die auf der Membran abgeschiedene Schicht ist während des Trocknens abgeplatzt und kann somit nicht näher untersucht werden. Die 20 Gew.-%-ige Suspension (vgl. Abbildung 4.19 b)) ergibt quasi keine Imprägnierung. Lediglich kleine Cluster des nanoskaligen OX50 sind vereinzelt zu erkennen. Auch bei dieser Probe ist die abgeschiedene Schicht während des Trocknens abgeplatzt und kann nicht weiter untersucht werden. Eine Imprägnierung mit einer Suspension, deren Füllgrad 30 Gew.-% beträgt, ergibt ebenfalls nur eine wenige  $\mu\text{m}$  dicke Imprägnierung. Die auf der Membran abgeschiedene Schicht bleibt in diesem Falle jedoch erhalten. Sie ist in Abbildung 4.19

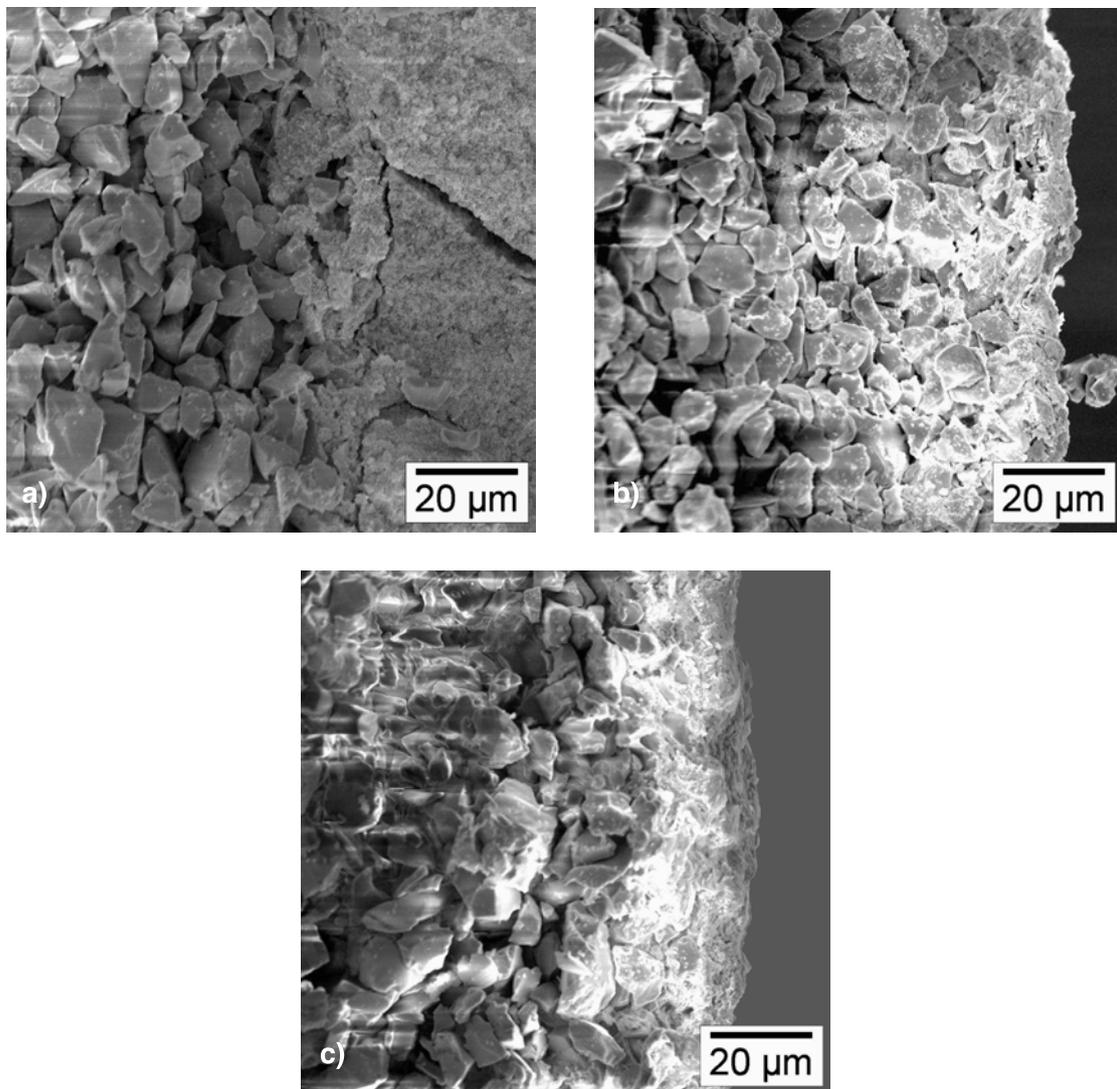
c) gut erkennbar. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Trocknung nicht rissfrei gelingt, und dass ein Riss die Abscheidung fast völlig von der Membran trennt.



**Abb. 4.19:** Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 10 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, b) 20 Gew.-%, c) 30 Gew.-%

Die bisher vorgestellten Ergebnisse wurden alle mit in Wasser getränkten Sinosi-Membranen erzielt. Darüber hinaus wurden auch Sinosi-Membranen mit einer Lösung aus Wasser und Tetramethylammoniumhydroxid, welche auch als Ausgleichsflüssigkeit während der EPI verwendet wurde, getränkt. Dadurch befinden sich in den Poren der Membran Ionen, und die Membran besitzt bereits eine gewisse Leitfähigkeit. Dies soll zu besseren Ergebnissen als mit der Tränkung mit bidestilliertem Wasser führen. Die verwendeten Suspensionen sind mit den vorherigen identisch, allerdings werden nur Suspensionen mit einem Füllgrad von 10, 20 oder 30 Gew.-% eingesetzt. Die abgeschiedenen Schichten sind deutlich gleichmäßiger, dicker und fester als die, der mit

Wasser getränkten Membranen. Die Abscheidung platzt beim Trocknen der Membranen ebenso ab, wie bei den zuvor beschriebenen Versuchsreihen. Auch hier erfolgt die Beurteilung der Imprägnierung unter dem Rasterelektronenmikroskop.



**Abb. 4.20:** Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, 10 V/cm, b) 20 Gew.-%, 7 V/cm, c) 30 Gew.-%, 10 V/cm

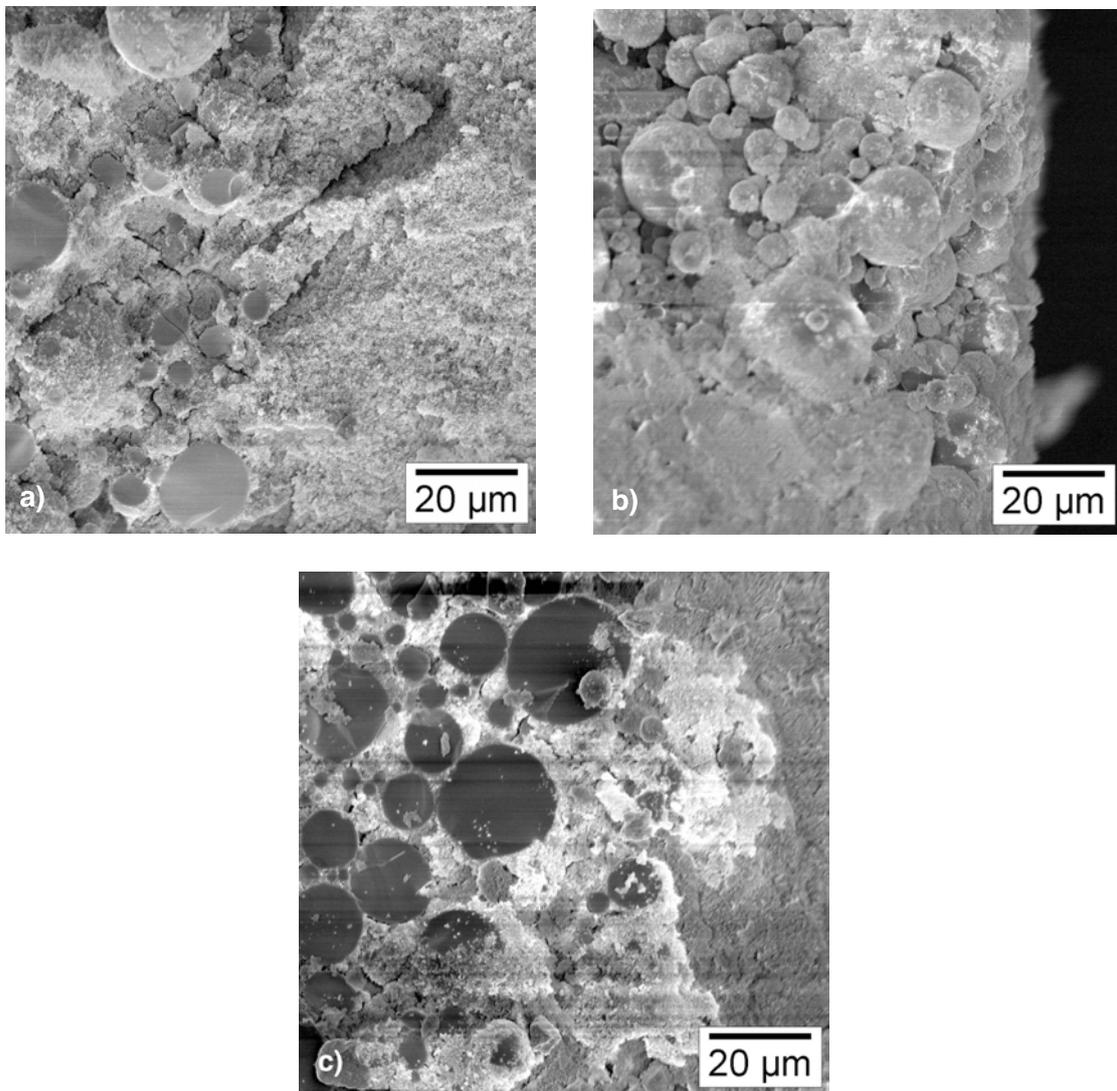
In Abbildung 4.20 sind die rasterelektronischen Aufnahmen der Bruchkanten zur Bestimmung der Imprägniertiefe dargestellt. Die mit Ausgleichsflüssigkeit getränkten Membranen weisen ebenfalls eine äußerst geringe Imprägniertiefe auf und unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht von den mit Wasser getränkten. Die aus Sinosi 30 hergestellten Membranen eignen sich folglich nicht zur nachträglichen Imprägnierung, so dass Membranen, die aus SE15 hergestellt werden, bezüglich ihrer Eignung zum Imprägnieren getestet werden müssen.

### 4.4.2 Elektrophoretische Imprägnierung der SE15-Membranen

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Sinosi-Membranen werden die SE15-Membranen zunächst ebenfalls bei 1300 °C angesintert und ohne organischen Binder hergestellt. Die Schicht, bestehend aus dem Feinanteil, wurde weggeschliffen, so dass eine homogen poröse Membran vorliegt. Da nach Abbildung 4.17 die Porengrößenverteilung einer bei 1050 °C angesinterten Membran kaum von der einer bei 1250 °C angesinterten Membran abwich, und die Bruchfestigkeit ausreichend hoch war, werden die Membranen später nur noch bei 1050 °C angesintert.

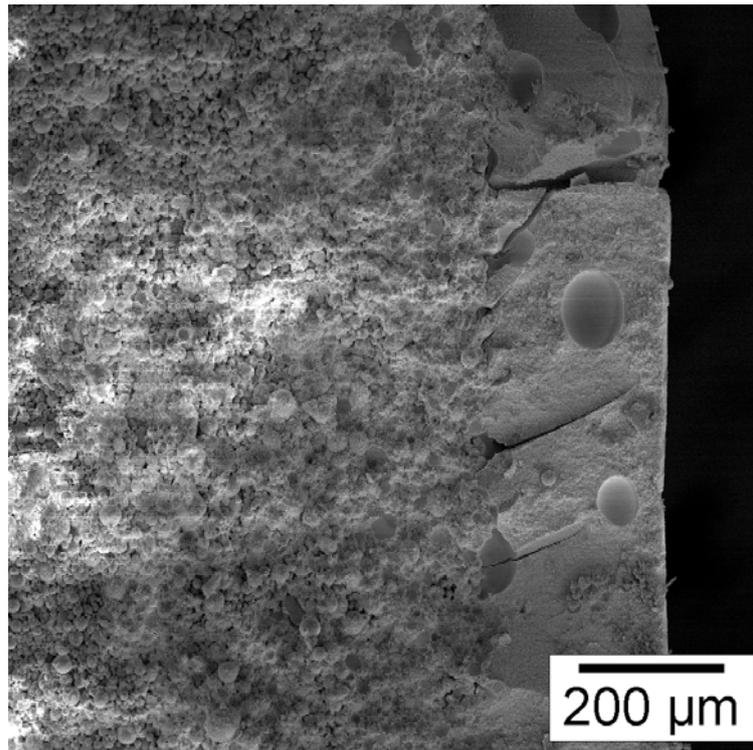
Auch bei den SE15-Membranen muss das unkontrollierte Vollaugen mit Suspension verhindert werden, so dass sie vor dem Einbau in die EPD-Zelle mit Wasser bzw. Ausgleichflüssigkeit getränkt werden müssen. Die zur Imprägnierung verwendeten Suspensionen werden auf die gleiche Weise hergestellt wie die zum Imprägnieren der Sinosi-Membranen. Der Füllgrad der Suspension wurde jeweils auf 10, 20 bzw. 30 Gew.-% eingestellt. Auch bei diesen Untersuchungen führte die Imprägnierung der in Wasser getränkten Membranen zu keinem nennenswerten Ergebnis, so dass im Weiteren die SE15-Membranen für die Imprägnierung ausschließlich mit Ausgleichflüssigkeit getränkt wurden. Nach der Imprägnierung kann auch auf den SE15-Membranen eine dünne Abscheidung festgestellt werden, die während der Trocknung reißt, jedoch nicht abplatzt. Die Tatsache, dass die Abscheidung während des Trocknens nicht abplatzt, lässt den Schluss zu, dass eine Imprägnierung erzielt werden kann. Eine Imprägnierung führt zu einer Verzahnung der Abscheidung mit der Membran, wodurch das Abplatzen der Schichten verhindert werden kann. Um die Imprägniertiefe genauer bestimmen zu können, wurden die Bruchflächen der Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.21 sind die Bruchflächen von SE15-Membranen dargestellt, die jeweils 3 min mit einem elektrischen Gleichfeld 10 V/cm imprägniert wurden. Der Füllgrad, der zur Imprägnierung verwendeten OX50-Suspension, betrug 10, 20 bzw. 30 Gew.-%. Die Abbildungen zeigen, dass eine Imprägnierung in allen drei Fällen gelungen ist und sich in der Größenordnung mehrerer  $\mu\text{m}$  bewegt. Abbildung 4.21 a) zeigt die Grenzfläche zwischen der Abscheidung des nanoskalierten OX50 auf der SE15-Membran und der elektrophoretisch imprägnierten Membran. In der linken Hälfte der Aufnahme sind die großen, von OX50 umschlossenen SE15-Partikel zu sehen. Im Unterschied zu den Sinosi-Membranen ist die Abscheidung noch fest mit der Membran verbunden, und es besteht ein fließender Übergang zwischen der abgeschiedenen Schicht und der imprägnierten Membran. Auch Abbildungen 4.21 b) und c) zeigen die Grenzflächen zwischen abgeschiedener Schicht und Membran. Die Probe aus Abbildung 4.21 c) weist ebenfalls eine tief gehende Imprägnierung auf, und die Abscheidung ist nach wie vor rissfrei mit der imprägnierten Membran verbunden.

Bei der Probe aus Abbildung 4.21 b) ist die Schicht während der Präparation abgeplatzt. Die Imprägniertiefe dieser Probe ist nicht so hoch, wie die der beiden anderen.

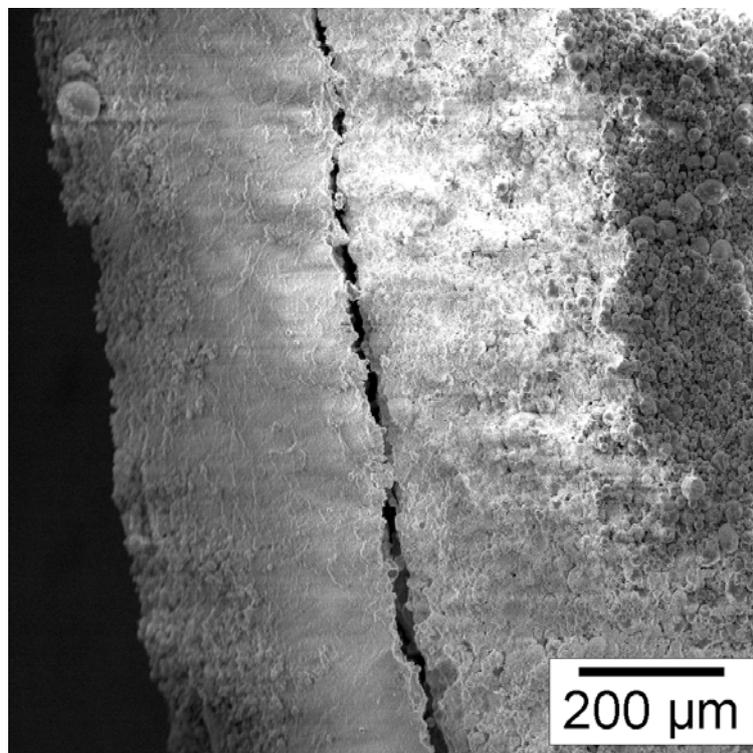


**Abb. 4.21:** Bruchfläche von SE15-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 10 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-% b) 20 Gew.-% c) 30 Gew.-%

Abbildung 4.22 zeigt eine Übersichtsaufnahme der Probe aus Abbildung 4.21 a). Die abgeschiedene Schicht hat eine Dicke von etwa 200 µm und haftet über den kompletten Bereich der Aufnahme fest auf der Membran. Lediglich Trockenrisse senkrecht zur Oberfläche sind erkennbar. Die Imprägniertiefe beträgt zwischen 180 und 200 µm. Die abgeschiedene Schicht zeigt noch Blaseneinschlüsse, die beseitigt werden müssen. Im Vergleich zu dieser Imprägnierung auf einer bei 1300 °C angesinterten Membran ist in Abbildung 4.23 die Imprägnierung einer SE15-Membran dargestellt, die bei 1050 °C angesintert wurde.



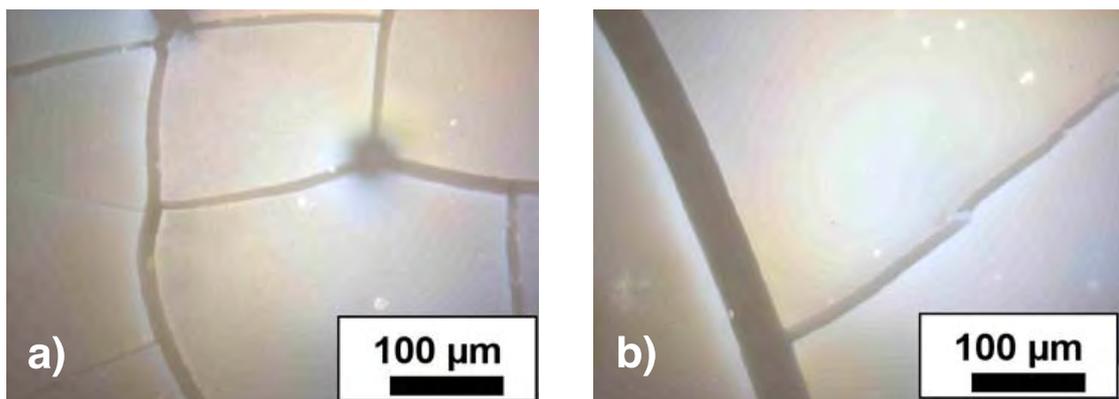
**Abb. 4.22:** Bruchfläche einer SE15-Membran, angesintert bei 1300 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei 10 V/cm



**Abb. 4.23:** Bruchfläche einer SE15-Membran, angesintert bei 1050 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei 10 V/cm

Die Imprägnierung erfolgte ebenfalls mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension und dauerte 3 min. Das angelegte elektrische Gleichfeld betrug 10 V/cm. Der Bereich der Imprägnierung ist gut zu erkennen und erstreckt sich etwa über eine Tiefe von 200 bis 250  $\mu\text{m}$ . Die Abscheidung ist um etwa 100  $\mu\text{m}$  dicker als bei den Sinosi-Membranen und hat sich während des Trocknens nicht abgelöst. Die REM-Aufnahme zeigt jedoch einen Riss, der die Abscheidung vollständig von der Membran trennt. Dies macht eine weitere Optimierung notwendig.

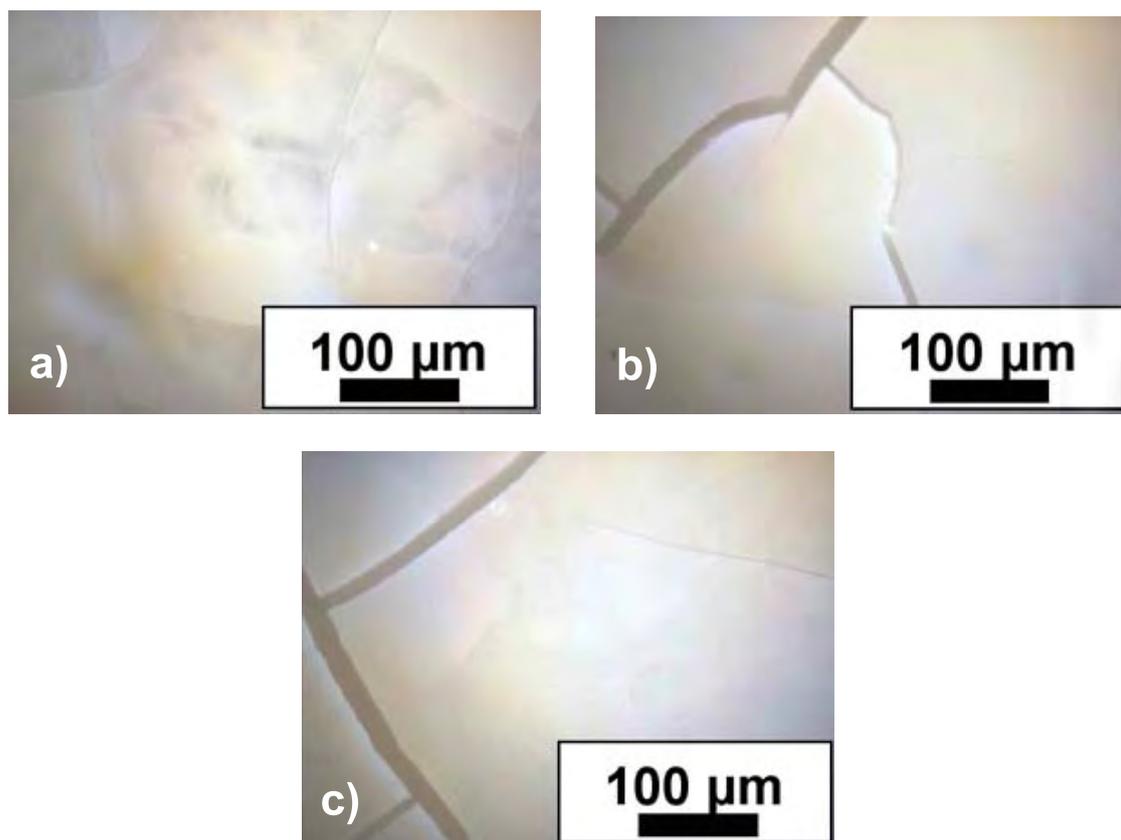
Wie bereits beschrieben, besteht SE15 aus sehr großen Partikeln mit einer verhältnismäßig breiten Partikelgrößenverteilung. Die groben Partikel sedimentieren nach dem Gießen in die Form recht schnell, wohingegen sich der Feinanteil noch in Schwebelage befindet, und sich schließlich zuletzt als dünne Schicht auf den groben Partikeln absetzt. Um den Feinanteil am Aufschwimmen zu hindern, wurden der Suspension, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, 0,05 Gew.-% Methylzellulose bezogen auf den Feststoffgehalt zugegeben. Um den Einfluss der Methylzellulose auf die elektrophoretische Imprägnierbarkeit der Membran zu untersuchen, wurden diese Membranen mit OX50-Suspensionen mit einem Füllgrad von 10, 20, 30 bzw. 40 Gew.-% imprägniert. Das angelegte elektrische Gleichfeld betrug jeweils 10 V/cm, und die Imprägnierung dauerte 3 min. Ein Einfluss auf die Imprägniertiefe kann nicht nachgewiesen werden. Da bei den nach dieser Methode hergestellten Membranen das Entfernen des Feinanteils nach dem Trocknen entfällt, und die erzielten Ergebnisse sich nicht von denen der Membranen ohne Methylzellulose unterscheiden, wurden alle weiterhin verwendeten Membranen so hergestellt. Die abgeschiedenen Schichten zeigen nach dem Trocknen noch Risse (vgl. Abb. 4.24), platzen jedoch nicht ab.



**Abb. 4.24:** OX50-Abscheidung auf SE15-Membranen aus Suspensionen mit einem Füllgrad von a) 10 Gew.-% und b) 30 Gew.-%

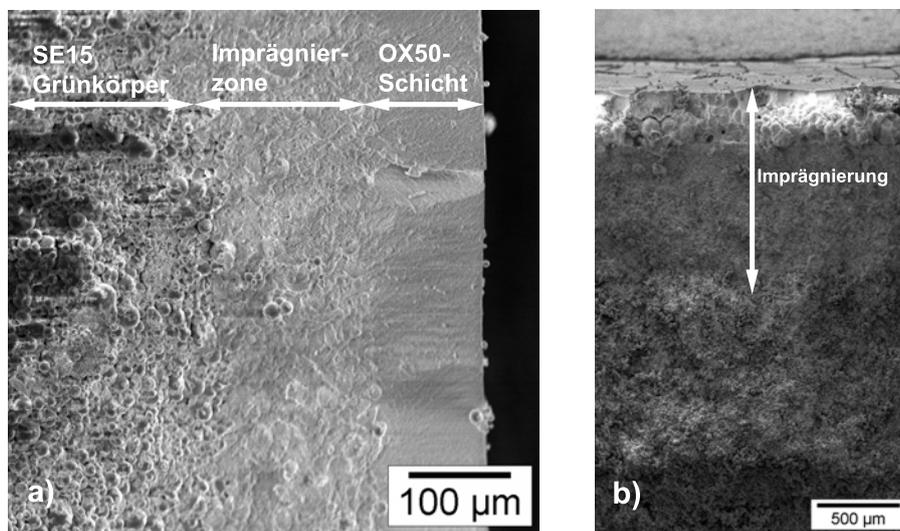
Um auch die Rissbildung während des Trocknens zu unterdrücken, wurden zwei Möglichkeiten untersucht. Zum einen wurde auch der verwendeten 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension 0,5, 1 bzw. 5 Gew.-% Methylzellulose als Binder zugegeben, zum anderen

wurde durch einen Lösungsmittelaustausch mit Ethanol versucht, die Kapillardrücke während des Trocknens zu verringern, und dadurch die Rissbildung zu unterdrücken. Methylzellulose führte jedoch während der elektrophoretischen Imprägnierung zu einer Schaumbildung, so dass entweder keine Imprägnierung erfolgen kann, oder nur eine lokal begrenzte Abscheidung möglich ist. Beides ist nicht zufriedenstellend, und so wurde im Weiteren von dem Einsatz von Methylzellulose in der Suspension abgesehen. Zur Untersuchung der Minimierung der Rissbildung durch einen Lösungsmittelaustausch mit Ethanol wurden SE15 Membranen mit OX50-Suspensionen mit einem Füllgrad von 10, 20 bzw. 40 Gew.-% imprägniert und anschließend 1, 10 oder 20 min lang in Ethanol getaucht. Da Ethanol wesentlich schneller verdunstet, sind die Proben bedeutend schneller trocken, und so kann man im Gegensatz zu den wässrigen Proben, die nach etwa 3-4 Tagen die ersten Risse zeigen, bei den in Ethanol getauchten Proben bereits nach einem Tag erste Risse feststellen. Die Probe, die nur 1 min in Ethanol getaucht wurde, hat deutlich kleinere und weniger Risse als die Wässrigen. In Abbildung 4.25 sind die Rissbilder dargestellt. Exemplarisch sind nur die mit einer 10 Gew.-%-igen Suspension imprägnierten Proben dargestellt.



**Abb. 4.25:** OX50-Abscheidung auf SE15-Membranen aus Suspensionen mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% und abschließender Ethanolbehandlung, a) 1 min, b) 10 min, c) 20 min

Die Imprägnierung der SE15-Membranen mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension durch Anlegen eines elektrischen Feldes von 10 V/cm, zeigt in Kombination mit einem Lösungsmittelaustausch durch Tauchen der Proben in Ethanol für die Dauer von 1 min hinsichtlich der Trockenrisse die besten Ergebnisse. Um darüber hinaus eine Aussage über die Qualität der Imprägnierung treffen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.26 a) zeigt die Bruchfläche einer so hergestellten Probe. Es kann festgestellt werden, dass die elektrophoretisch abgeschiedene Schicht nahtlos in den imprägnierten Bereich übergeht. Risse oder Abplatzungen sind nicht erkennbar, so dass diese Methode der Herstellung gradiert poröser Membranen erfolgsversprechend erscheint. Die Imprägniertiefe der Proben kann mit etwa 150  $\mu\text{m}$  angegeben werden. Um mit den nun weitestgehend optimierten Parametern, die maximal mögliche Imprägniertiefe auszureizen, wurde die angelegte elektrische Feldstärke reduziert, und so den Partikeln mehr Zeit gelassen, in tiefere Regionen vorzudringen, ohne dass von hinten heran drängende Partikel die Poren frühzeitig verstopfen. In Abbildung 4.26 b) ist die Bruchfläche einer SE15-Membran, welche mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für die Dauer von 3 min mit einer elektrischen Feldstärke von 3 V/cm imprägniert wurde, gezeigt. Die Imprägnierzone erstreckt sich etwa bis zu einer Tiefe von 1,2 mm und ist somit die mit Abstand dickste, die erreicht werden kann.

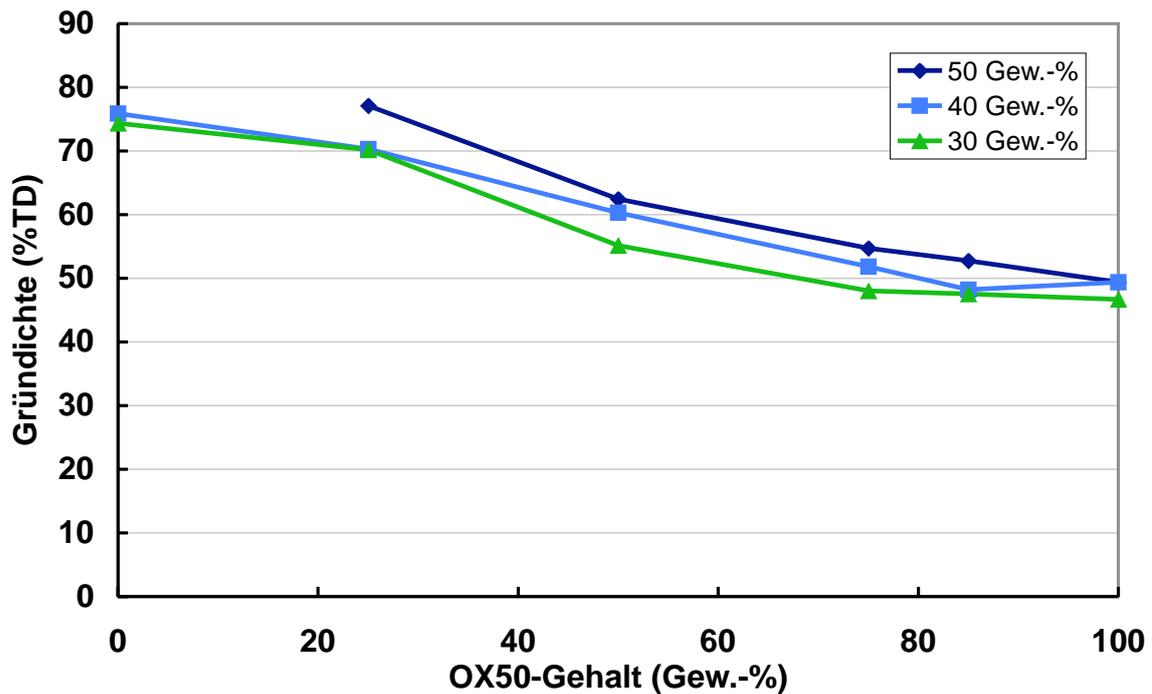


**Abb. 4.26:** Bruchflächen zweier SE15-Membranen, angesintert bei 1050 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei a) 10 V/cm, 1 min in Ethanol getränkt, b) 3 V/cm

### 4.4.3 Schichtweise elektrophoretische Abscheidung von Pulvermischungen

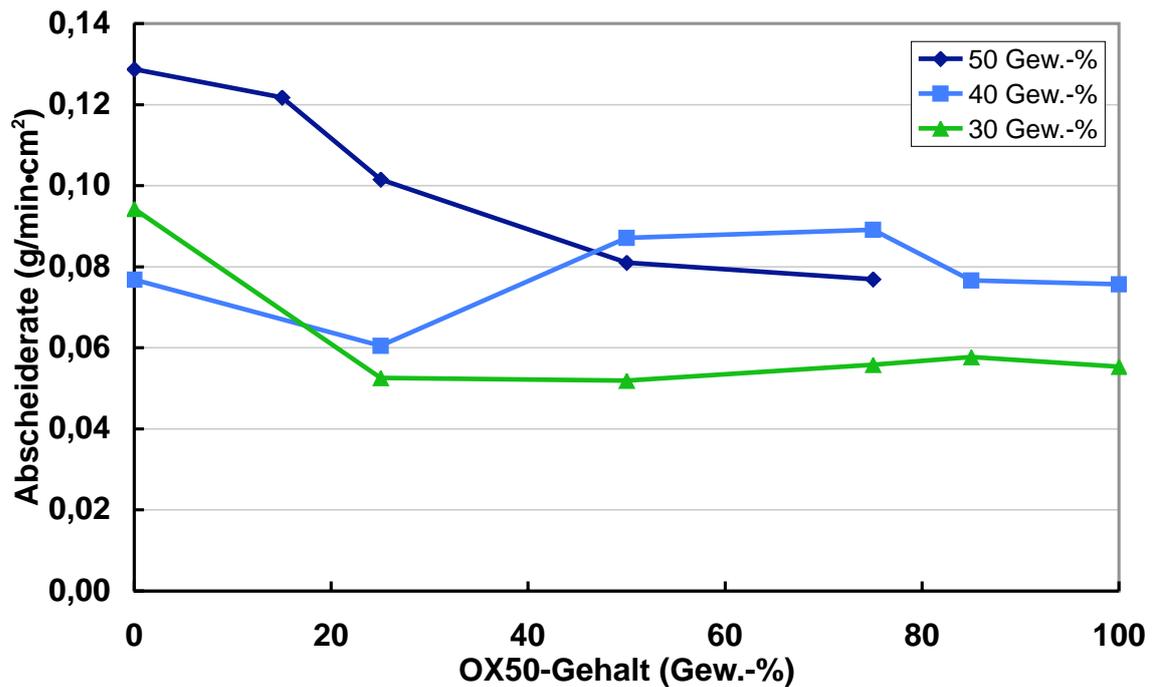
Mittels elektrophoretischer Imprägnierung ist es möglich, einen kontinuierlichen jedoch in seiner Dicke stark beschränkten Gradienten herzustellen. Zur Herstellung dickerer Gradienten müssen anderen Methoden angewendet werden. Beispielsweise ist es möglich, elektrophoretisch Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung oder Dichte aufeinander abzuscheiden, und so zu einem gradierten Verbund zu gelangen. Die Dimension dieses Gradienten hängt dabei in erster Linie von der Anzahl der Schichten und ihrer jeweiligen Dicke ab. Ein kontinuierlicher Gradient, wie bei der EPI, kann mit diesem Verfahren nicht erzielt werden. Um die schichtweise Abscheidung unterschiedlicher Suspensionen hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von gradiert porösen Grünkörpern, die die Grundlage zur Herstellung der Glas-Metall-Gradienten darstellen, zu überprüfen, wurden  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen mit unterschiedlichem Füllgrad und unterschiedlicher Zusammensetzung einzeln elektrophoretisch abgeschieden und charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgte in erster Linie hinsichtlich der Gründichte und der Abscheiderate. Die Abscheidung erfolgte bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von 5 V/cm und dauerte jeweils 3 min. Der Füllgrad der Suspension wurde zwischen 30, 40 bzw. 50 Gew.-% variiert. Um möglichst dichte Schichten zu erhalten, wurde mikroskaliges SE15 mit nanoskaligem OX50 gemischt und abgeschieden. Das Mischungsverhältnis SE15 zu OX50 wurde variiert und betrug 0/100, 15/85, 25/75, 50/50, 75/25 bzw. 100/0 jeweils in Gewichtsprozent. Schichten geringerer Gründichte können durch die Abscheidung von Pulvermischungen aus OX50 und A380 erhalten werden. Der Füllgrad der verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen wurde ebenfalls auf 30, 40 bzw. 50 Gew.-% eingestellt, und das Verhältnis von OX50 zu A380 betrug 100/0, 85/15, 75/25, 50/50 25/75 oder 0/100 jeweils in Gewichtsprozent. Aufgrund der starken Viskositätszunahme der Viskosität bei hohem Füllgrad und gleichzeitig hohem Feinanteil, können nicht alle Suspensionen elektrophoretisch abgeschieden werden.

In Abbildung 4.27 sind die Gründichten von SE15-OX50 Pulvermischungen mit unterschiedlichem Füllgrad als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Die Messwerte der Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades liegen alle recht dicht zusammen, so dass ein signifikanter Unterschied nicht erkennbar ist. Mit zunehmendem OX50-Gehalt sinkt die Gründichte unabhängig vom Füllgrad der Suspension. Die höchste Gründichte von 75 % der theoretischen Dichte erreicht reines SE15 sowohl mit 30, als auch mit 40 Gew.-% Füllgrad. Mit zunehmendem OX50-Anteil sinkt die Gründichte kontinuierlich, bis sie schließlich bei reinem OX50 nur noch ca. 50 % der theoretischen Dichte beträgt.

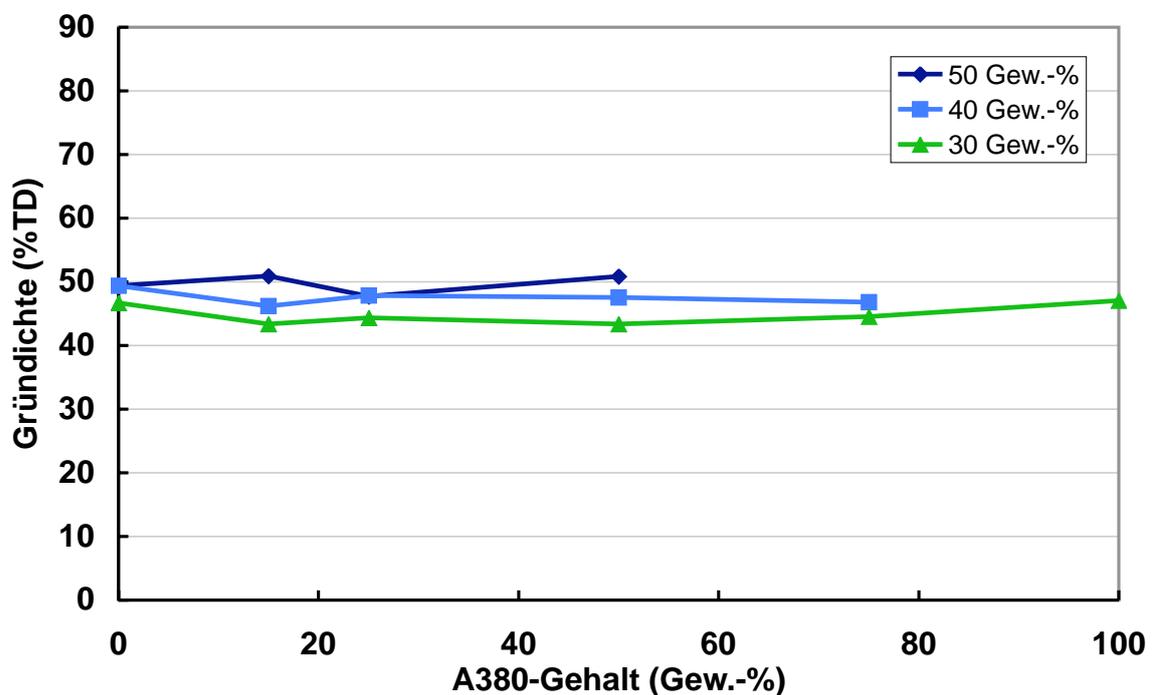


**Abb. 4.27:** Relative Gründichte der abgeschiedenen SE15/OX50-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade

Da nicht nur die erreichte Gründichte ein wesentliches Charakteristika der EPD darstellt, sondern auch die Abscheiderate berücksichtigt werden muss, wurde auch diese gemessen. Über die Abscheiderate kann in Kombination mit der Gründichte abgeschätzt werden, wie dick die Abscheidung nach einer gewissen Zeit sein wird. Die Kenntnis hierüber ist gerade zur Herstellung der Gradienten wichtig, damit die abgeschiedenen Schichten in etwa gleich dick werden, und so der Gradient möglichst gleichmäßig verläuft. Die Abscheideraten wurden für alle verwendeten Füllgrade und Mischungsverhältnisse bestimmt. In Abbildung 4.28 sind die gemessenen Werte für die Suspensionen aus SE15 und OX50-Gemischen dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass diese Messungen zwar kleine Unterschiede zwischen den Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades zeigen, diese aber so gering sind, dass sie keinen bedeutenden Einfluss auf die Abscheidung haben. Wie bereits bei der Gründichte beobachtet wurde, zeigt auch die Abscheiderate eine abnehmende Tendenz mit zunehmendem Feinanteil. Die mit  $0,13 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2$  höchste Abscheiderate wurde mit einer reinen SE15-Suspension und einem Füllgrad von 50 Gew.-% erreicht. Die Abscheiderate der 50 Gew.-%-igen Suspension nahm stetig ab und betrug bei einem SE15-Anteil von 25 Gew.-% nur noch  $0,08 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2$ . Die gemessenen Werte der 40 Gew.-%-igen Suspension schwanken leicht um  $0,08 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2$ , und die 30 Gew.-%-ige Suspension weist eine Abscheiderate von  $0,09 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2$  bei reinem SE15 und  $0,06 \text{ g/min} \cdot \text{cm}^2$  bei reinem OX50 auf.



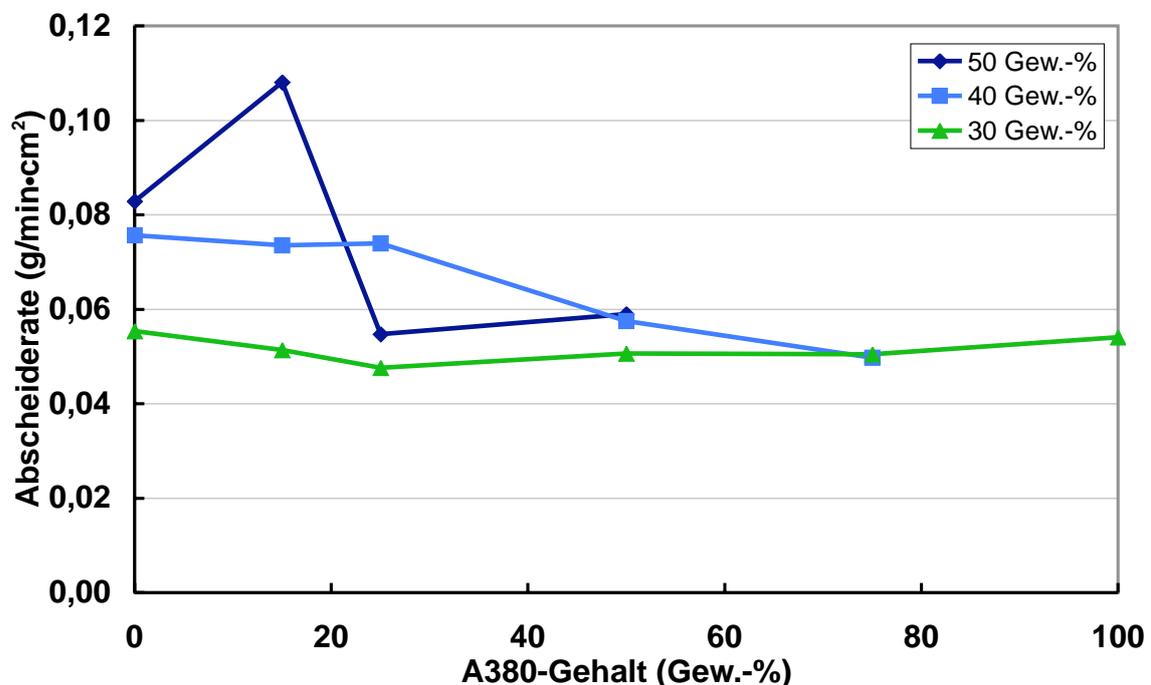
**Abb. 4.28:** Abscheiderate der abgeschiedenen SE15/OX50-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade



**Abb. 4.29:** Relative Gründichte der abgeschiedenen OX50/A380-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade

Die nanoskaligen Pulvermischungen aus OX50 und A380 wurden auf die gleiche Weise charakterisiert wie bereits die Mischungen aus SE15 und OX50. In Abbildung 4.29

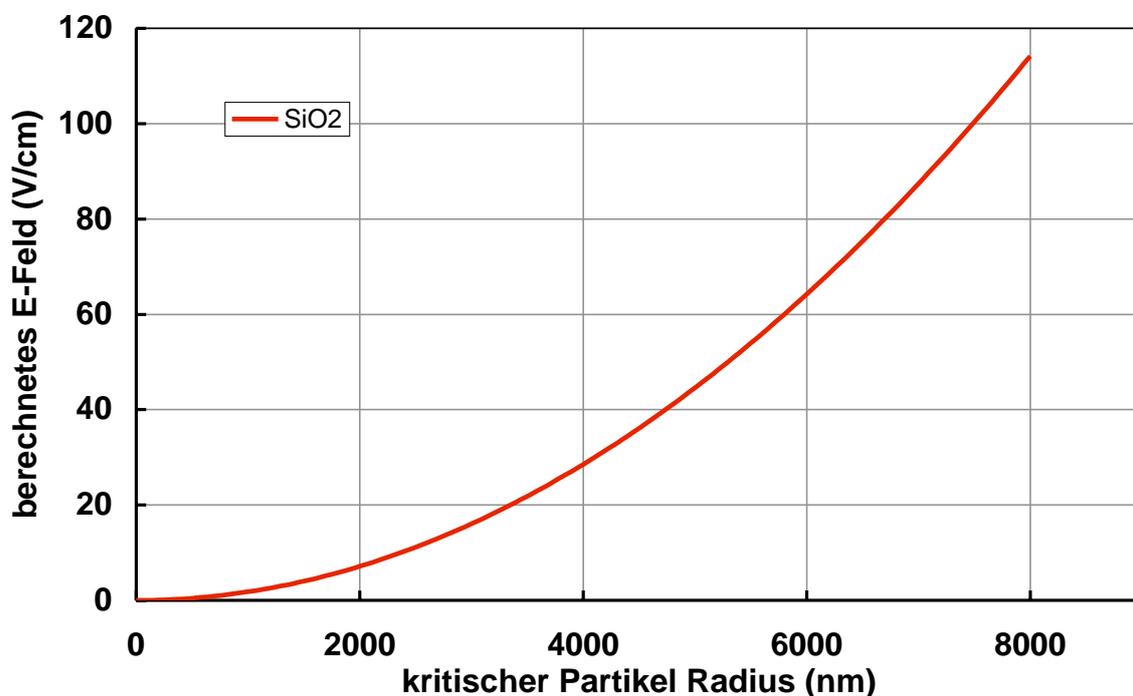
sind die Gründichten der 3 verwendeten Suspensionen als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Ein klarer Zusammenhang zwischen Gründichte und Zusammensetzung, wie er bei den Pulvermischungen aus SE15 und OX50 erkennbar war, kann hier nicht beobachtet werden. Die Gründichte ist vom A380-Gehalt nahezu unabhängig. Weiterhin kann die Feststellung getroffen werden, dass die Gründichte weitestgehend unabhängig vom Füllgrad der Suspension ist. Die Gründichte variierte lediglich zwischen etwa 51 %TD bei einer 50 Gew.-%-igen Suspension mit 15 Gew.-% A380 und 43 %TD bei einer 30 Gew.-%-igen Suspension der gleichen Zusammensetzung. Die in Abbildung 4.30 dargestellten Abscheideraten der gleichen 3 Suspensionen als Funktion der Zusammensetzung zeigen ebenfalls nur eine unwesentliche Abhängigkeit von dem Füllgrad und der Zusammensetzung der Suspension. Betrachtet man den Messpunkt der 50 Gew.-%-igen Suspension mit 15 Gew.-% A380 als Ausreißer, was aufgrund der Auffälligkeit der gleichen Suspension bei der Gründichtenmessung zulässig ist, so kann die Abscheiderate als Funktion der Zusammensetzung als weitestgehend konstant angesehen werden. Eine sinnvolle Variation der Gründichte und der Schichtdicke durch die Abscheiderate ist in diesem Falle nicht möglich. Hinzu kommt, dass schichtweise abgeschiedene Proben aus SE15 und OX50-Gemischen beim Trocknen einen starken Verzug durch den unterschiedlichen Sinterschrumpf zeigten. Daher wurde eine weitere Methode, die gravitationsunterstützte EPD (GEPD), näher untersucht.



**Abb. 4.30:** Abscheiderate der abgeschiedenen OX50/A380-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade

#### 4.4.4 Herstellung gradierter Grünkörper mittels GEPD

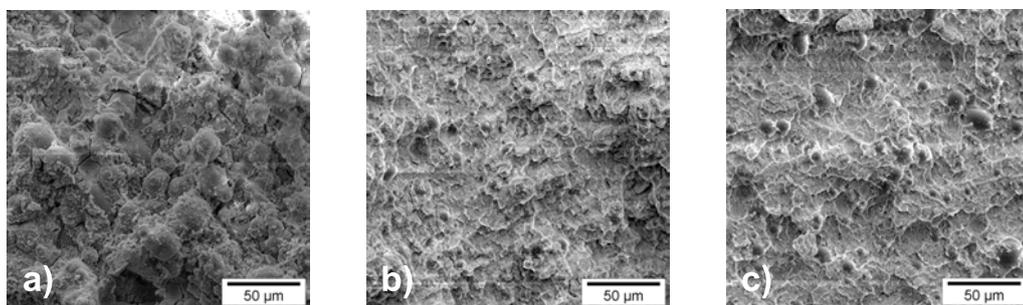
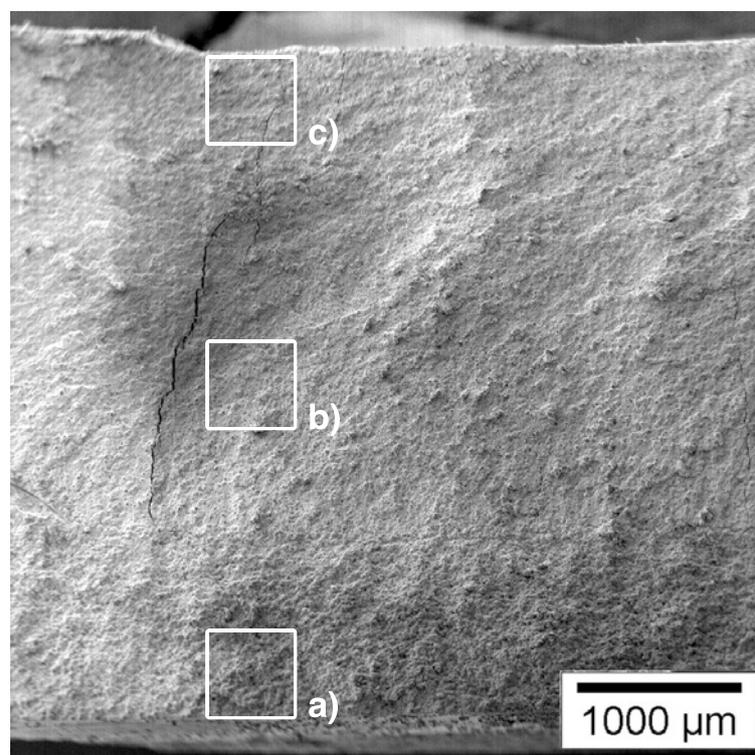
Die gravitationsunterstützte EPD hat gegenüber den übrigen Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden, den entscheidenden Vorteil, dass der gradierete Grünkörper in einem Prozessschritt hergestellt, und zudem seine Dicke durch die gewählten Prozessparameter gut gesteuert werden kann. Die Dicke des Gradienten ist nicht beliebig einstellbar, jedoch kann ein Gradient realisiert werden, der mehrere Millimeter beträgt, und somit dicker ist als bei der EPI. Für die Versuchsreihen wurden Pulvermischungen aus SE15 und OX50 in einem Verhältnis von 50/50 zu Suspensionen mit einem Füllgrad von 50 Gew.-% verarbeitet und anschließend elektrophoretisch nach dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Prinzip abgeschieden. Nach Gleichung 2.14 kann das benötigte elektrische Feld als Funktion des kritischen Radius und der Materialkonstanten des verwendeten Pulvers berechnet werden. Um dies besser zu verdeutlichen, stellt Abbildung 4.31 diesen Zusammenhang graphisch dar. Der Berechnung wurde eine Dichte von  $2,2 \text{ g/cm}^3$  und ein Zetapotenzial von 70 mV zugrunde gelegt. Anhand des Graphen wird schnell deutlich, dass für mikroskalige Pulver wie SE15 sehr große elektrische Feldstärken von bis zu 60 V/cm notwendig wären, um die Partikel in Schwebelage zu halten. Nanoskalige Pulver mit etwa 200 nm Partikeldurchmesser können bereits mit 0,02 V/cm in Schwebelage gehalten werden.



**Abb. 4.31:** Berechnung des elektrischen Feldes als Funktion des kritischen Radius für SiO<sub>2</sub>

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das elektrische Feld zunächst als Gegenfeld geschaltet, so dass die

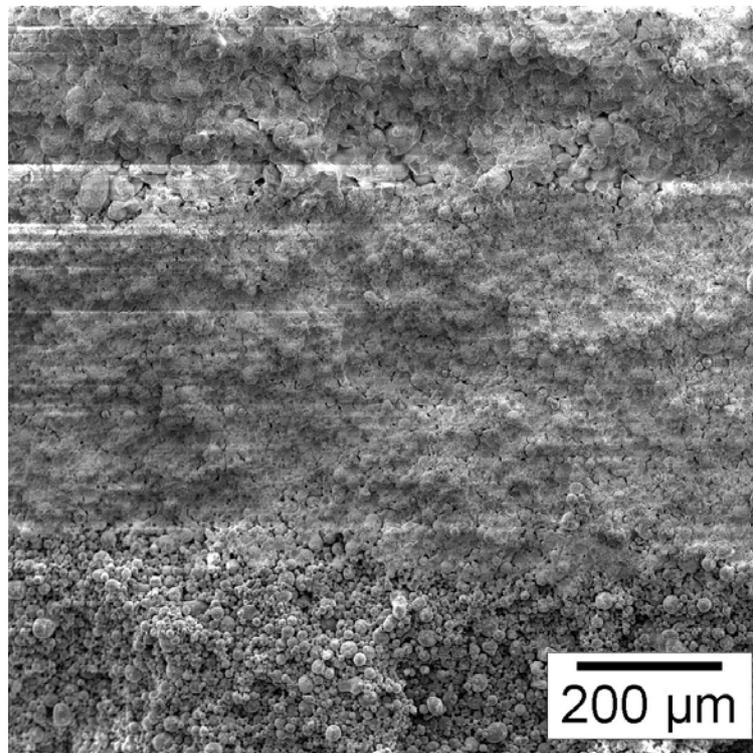
feinen Partikel problemlos von der Membran ferngehalten werden können. Die große Sedimentationsneigung der groben Partikel führt trotz des elektrischen Gegenfeldes zu einer Abscheidung auf der Membran. Um stufenweise den Feinanteil in der Abscheidung zu erhöhen, wurde das elektrische Feld jeweils nach 30 s beginnend bei 16,6 V/cm schrittweise um 3,3 V/cm verringert. Anschließend wurde das Feld umgekehrt und ebenfalls in Schritten von 3,3 V/cm bis 16,6 V/cm erhöht. In Abbildung 4.32 oben ist die Bruchfläche eines so hergestellten Grünkörpers dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Anzahl der groben SE15 Partikel von links nach rechts abnimmt. In den darunter befindlichen Detailaufnahmen der in der Übersichtsaufnahme markierten Stellen, ist dies noch deutlicher zu erkennen.



**Abb. 4.32:** Bruchfläche eines mittels GEPD gradiert abgeschiedenen Grünkörpers. a) hoher, b) geringerer, c) geringster Anteil großer SE15-Partikel

Abbildung 4.32 a) zeigt zwar den höchsten Anteil an groben SE15-Partikeln, allerdings sind die dazwischen befindlichen Hohlräume und Zwickel weitestgehend mit den nano-

skaligen OX50 gefüllt, so dass die Dichte an dieser Stelle etwa 80 Gew.-% beträgt. Im Gegensatz dazu beträgt die Dichte bei reinem OX50 ca. 50 Gew.-%. Ein Dichtegradient, der zur Herstellung eines gradierten Glas-Metall-Übergangs notwendig wäre, kann somit nicht erzielt werden. Eine Möglichkeit den Effekt zu verstärken, könnte in der Kombination der EPI mit der GEPD liegen. Dabei können die feinen OX50-Partikel, die mit den groben SE15-Partikeln abgeschieden werden, in die Poren der SE15-Membran eindringen und so die Übergangszone verbreitern. Um dies zu überprüfen, wurde auf SE15 Membranen mittels GEPD abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte mit den gleichen Parametern, mit denen die Probe in Abbildung 4.32 hergestellt wurde. Abbildung 4.33 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche einer so hergestellten Probe. Der Übergangsbereich zwischen Membran und Abscheidung ist deutlich zu erkennen. Eine Imprägnierung der Membran mit OX50 erfolgte in keinem nennenswerten Maße.



**Abb. 4.33:** Bruchfläche einer mittels GEPD abgeschiedenen Schicht auf einer SE15-Membran

## 4.5 Herstellung des Verbundes

Nachdem die Herstellung eines porösgradierten Grünkörpers mittels unterschiedlicher Verfahren untersucht wurde und mittels EPI erfolgreich gelang (vgl. Abbildung 4.26), wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Imprägnierung der Grünkörper

mit der metallischen Zweitphase gelegt. Als Metall wurde Wolfram ausgewählt, weil es durch seine guten thermischen Eigenschaften breite Anwendung im Hochtemperaturbereich findet, und daher für die Anwendung der Glas-Metall-Verbunde bestens geeignet erscheint. Jedoch stellte sich heraus, dass sich die porösen Grünkörper nur schwierig mit Wolfram imprägnieren lassen. Um dennoch Wolfram als metallische Phase einbringen zu können, muss die Methoden zur Zweitphaseneinbringung gut ausgewählt werden und während der Versuchsreihen immer wieder modifiziert werden. Außerdem muss die Menge der Parameter möglichst klein gehalten werden, um eine zuverlässige Aussage über die Qualität der jeweiligen Methode treffen zu können. Diesem Anspruch wurde Rechnung getragen, indem auf die Imprägnierung porösgraderter Grünkörper verzichtet wurde, und die Verfahren an homogenen SE15-Grünkörperen charakterisiert wurden. Zur Imprägnierung wurden drei Verfahren näher betrachtet:

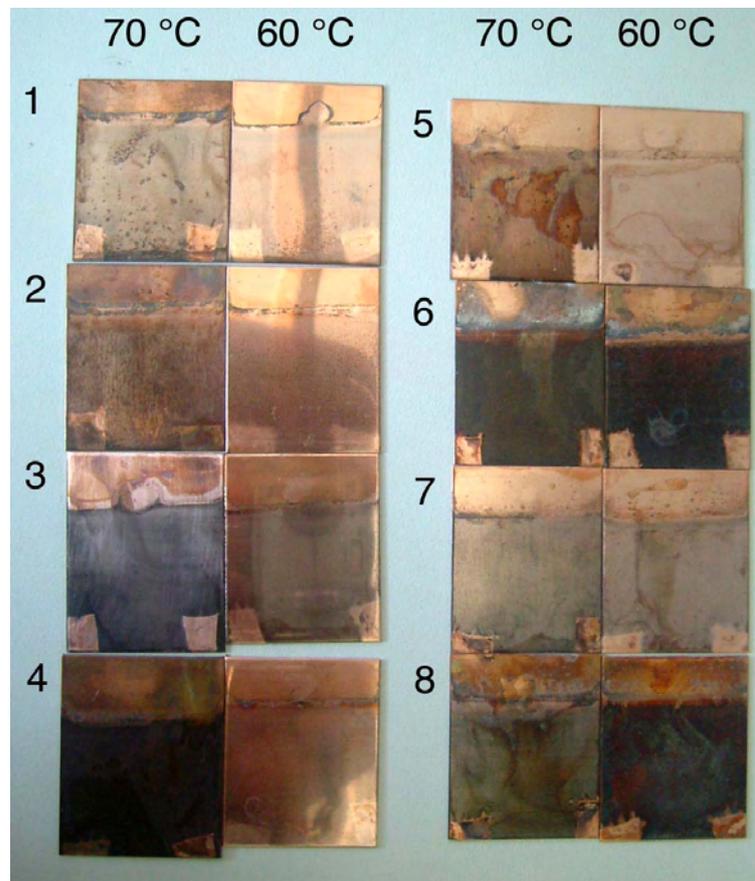
- Elektrolytische Abscheidung
- Tränken mit Natriumwolframat und anschließender chemischer Fällung
- Tränken mit Ammoniumwolframat

### 4.5.1 Elektrolytische Abscheidung

Die elektrolytische Abscheidung ist ein Verfahren, das meist zum Beschichten von Materialien verwendet wird, um dadurch entweder teures Material einzusparen, weil nur eine dünne Schicht aus diesem bestehen muss, oder um Materialien vor Korrosion zu schützen. Das zu beschichtende Material muss dazu elektrisch leitend sein. So werden zum Beispiel Stähle durch Verchromen vor Korrosion geschützt und sehen außerdem optisch ansprechend aus. Da Chrom ein sehr hartes Metall ist schützt es das darunter liegende Material darüber hinaus auch vor Verschleiß. Der Überlegung das Verfahren zur Herstellung eines Glas-Metall-Verbundes zu verwenden, lag die Idee zugrunde, den porösen Grünkörper auf einer Seite mit einer leitenden Metallschicht zu besputtern, welche dann als Elektrode dienen soll. Auf ihr erfolgt anschließend die elektrolytische Abscheidung, welche in den Grünkörper hineinwächst und die Poren des Grünkörpers auffüllt. Durch die Vorgabe des Gradienten in Form eines Porengradienten, wie er bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, ergibt sich so der notwendige Gradient der Materialzusammensetzung.

Zunächst war es erforderlich, zu untersuchen, welche Elektrolytlösungen sich zum Abscheiden von Wolfram eignen, und welche Mengen Wolfram elektrolytisch abgeschieden werden können. Um die Abscheidung besser beurteilen zu können, wurden keine besputterten, porösen Grünkörper als Kathode verwendet, sondern Kupferbleche.

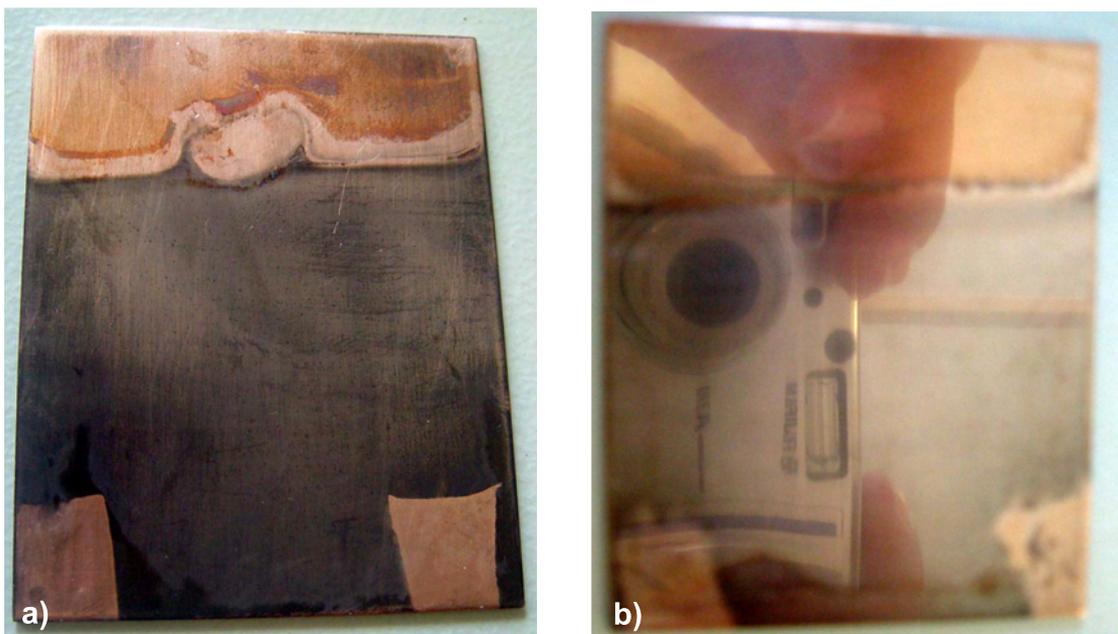
An ihnen lässt sich leichter beurteilen, ob Wolfram abgeschieden werden kann, und durch eine Wägung vor und nach dem Abscheiden kann die Masseänderung leicht bestimmt werden. Aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit und der dadurch bedingten geringen Verfälschung der Ergebnisse, wurde als Anodenmaterial auf Platin zurückgegriffen.



**Abb. 4.34:** Elektrolytische Abscheidungen verschiedener wolframhaltiger Elektrolyte auf Kupferelektroden bei 60 °C bzw. 70 °C Elektrolyttemperatur

Zur Abscheidung wurden acht Elektrolyte mit unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet, deren genaue Zusammensetzung in Tabelle 3.1 aufgeführt ist. Die Qualität der elektrolytischen Abscheidung und die abgeschiedenen Mengen hängen in erster Linie mit der Temperatur des Elektrolyten während der Abscheidung und der angelegten Stromstärke zusammen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Temperaturen gewählt, jedoch stellte sich 60 °C bzw. 70 °C als die vielversprechendsten heraus, und daher wurde eine dieser beiden Temperaturen bei weiteren Untersuchungen eingestellt. Abbildung 4.34 zeigt die Kupferelektroden, auf denen Wolfram aus den unterschiedlichen Elektrolyten bei jeweils 60 °C bzw. 70 °C abgeschieden wurde im direkten Vergleich zueinander. Die Stromstärke wurde auf 1000 mA eingestellt, und während der gesamten Zeit konstant gehalten. Es ist gut zu erkennen, dass sich einige

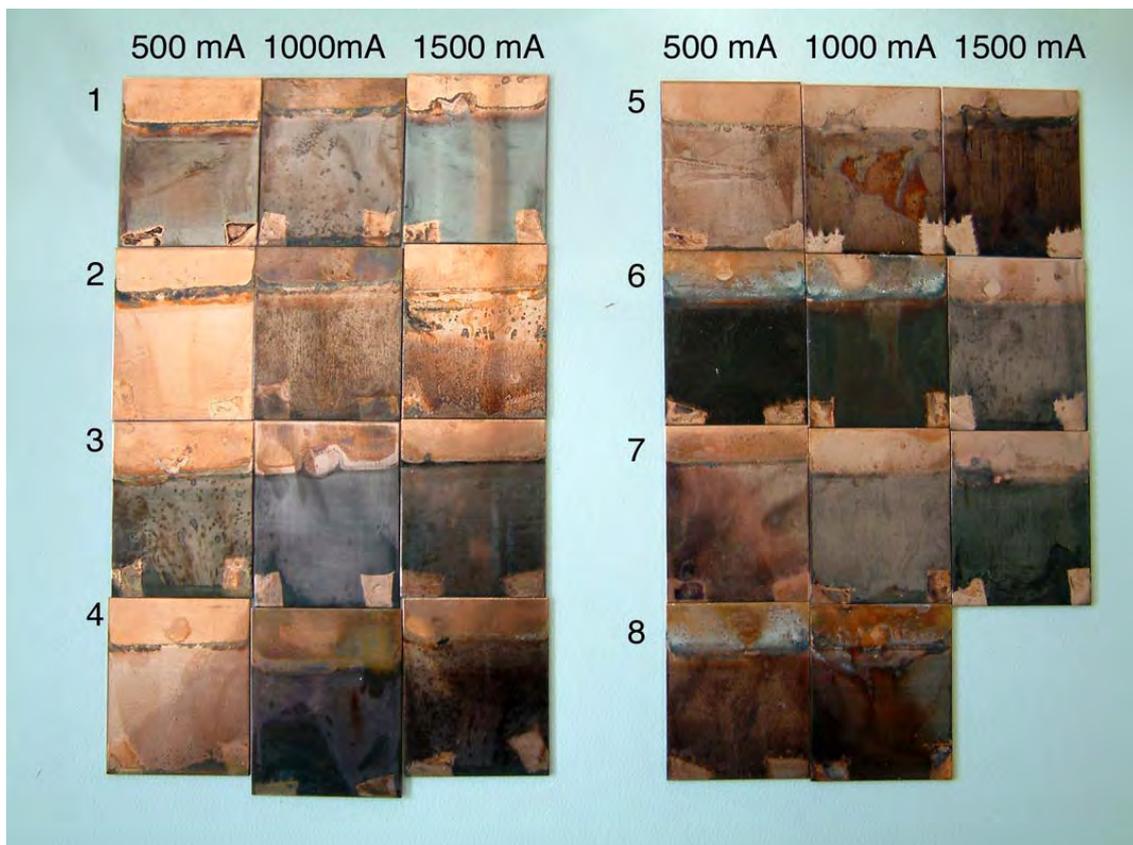
Abscheidungen bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen sehr deutlich voneinander unterscheiden. Die Abscheidungen aus den Elektrolyten 3 und 4 machen dies besonders deutlich. Allerdings erfolgte auf den meisten Elektroden keine oder zumindest keine nennenswerte Abscheidung. Lediglich einige wenige zeigen eine dunkle, und noch weniger zeigen eine metallische glänzende Schicht, die von einer Wolframschicht herrühren könnte. In Abbildung 4.35 ist der Unterschied besonders gut zu erkennen. Diese Abscheidung wurde mit dem Elektrolyten 3 und einer Stromstärke von 1000 mA erzielt. Die linke Aufnahme zeigt die bei 70 °C abgeschiedene Schicht und die rechte die bei 60 °C abgeschiedene. Links bildete sich eine matte und dunkelgraue Schicht, wohingegen sich rechts einen silberfarbene und metallisch hochglänzende Schicht abscheiden ließ. Beide Schichten sind sehr dünn, so dass die Farbe des darunter liegenden Kupfers noch durchscheint. Die abgeschiedene Menge Wolfram ist folglich sehr gering und muss durch Variation der Abscheidetparameter noch erhöht werden, wenn das Verfahren zum Imprägnieren von porösen Grünkörpern eingesetzt werden soll.



**Abb. 4.35:** Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 3 auf Kupferelektroden bei 1000 mA und einer Elektrolyttemperatur von a) 70 °C, b) 60 °C

Da, wie bereits beschrieben, neben der Elektrolyttemperatur auch die Stromstärke, bei der die Abscheidung erfolgt, einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität und Menge der Abscheidung hat, wurden exemplarisch 3 Stromstärken gewählt und die acht Elektrolyte auf Kupferelektroden abgeschieden. Die Elektrolyttemperatur wurde während der Abscheidung konstant auf 70 °C gehalten. In Abbildung 4.36 sind die Proben dargestellt, die mit 500 mA, 1000 mA bzw. 1500 mA abgeschieden wurden.

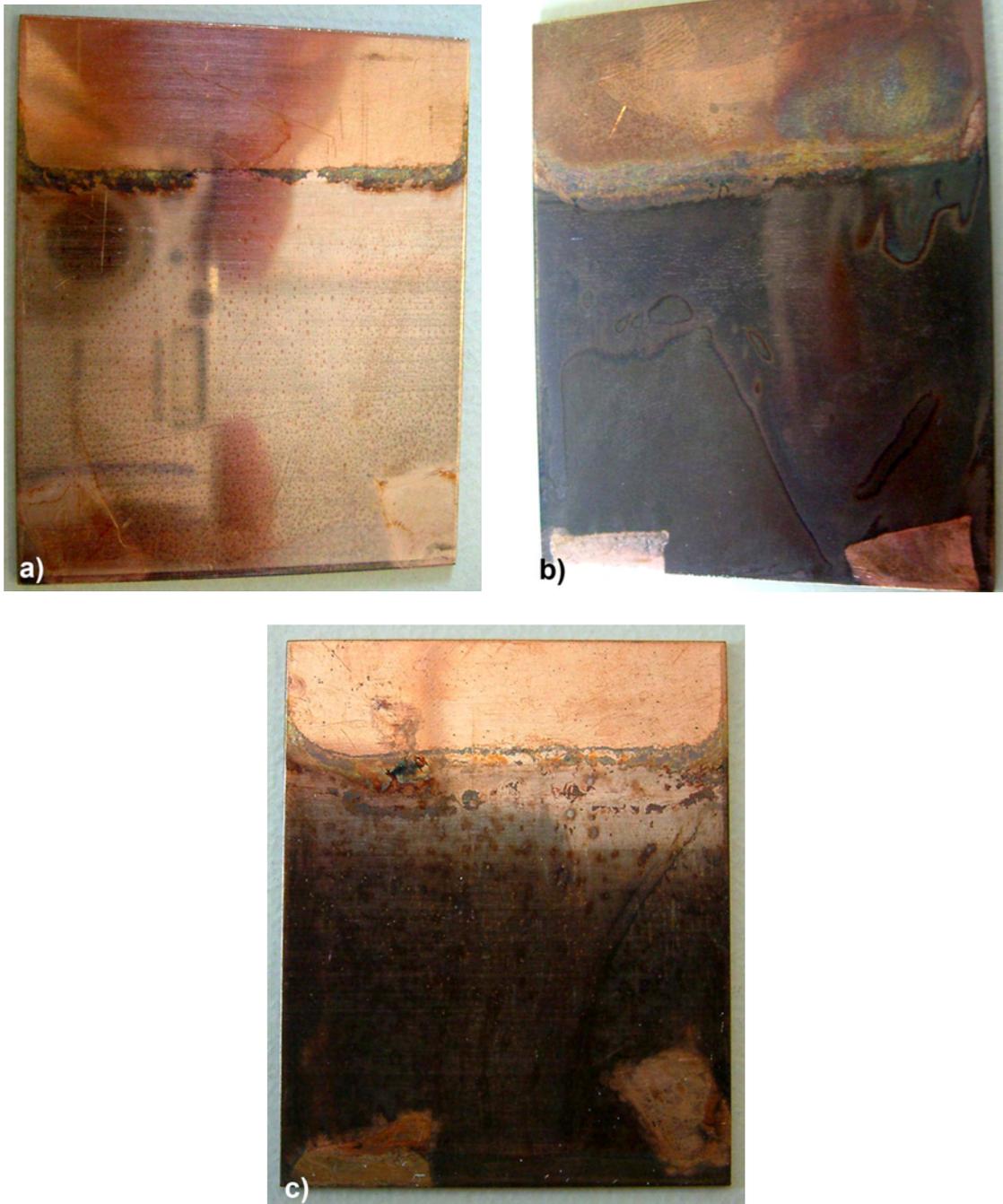
Wie bereits bei der Variation der Elektrolyttemperatur zeigt sich auch bei dieser Gegenüberstellung der Proben, dass die Abscheidung bei ansonsten gleichen Parametern sehr unterschiedlich aussehen kann. Besonders auffallend sind die Proben, die mit den Elektrolyten 2, 4 und 7 abgeschieden wurden. Die meisten Elektroden zeigen keine Beschichtung, lediglich einige weisen eine dünne, dunkelgraue Schicht auf, die auf eine Wolframschicht hindeutet.



**Abb. 4.36:** Elektrolytische Abscheidungen verschiedener wolframhaltiger Elektrolyte auf Kupferelektroden mit 500 mA, 1000 mA bzw. 1500 mA Abscheidestrom

Abbildung 4.37 zeigt drei Kathoden, auf denen der Elektrolyt 4 bei jeweils unterschiedlicher Stromstärke und einer gleichbleibenden Elektrolyttemperatur von 70 °C abgeschieden wurde. Aufnahme 4.37 a) zeigt die Kathode, die mit einer Stromstärke von 500 mA beschichtet wurde. Die Elektrode weist nahezu keine Beschichtung auf, lediglich ein leichter silbrig-metallischer Glanz ist erkennbar. Die auf den ersten Blick am besten wirkende Abscheidung ist auf dem Bild 4.37 b) dargestellt. Hier ist eine sehr dichte, dunkelgraue bis schwarze Schicht erkennbar, die mit einer Stromstärke von 1000 mA abgeschieden wurde. Ein Durchscheinen der Kupferelektrode ist hier nicht festzustellen. Die Abscheidung, welche mit einer Stromstärke von 1500 mA erzielt wurde, ist in Abbildung 4.37 c) dargestellt. Auch hier ist eine dunkelgraue Schicht zu erkennen. Da allerdings die Kupferelektrode nach wie vor hindurch scheint, ist er-

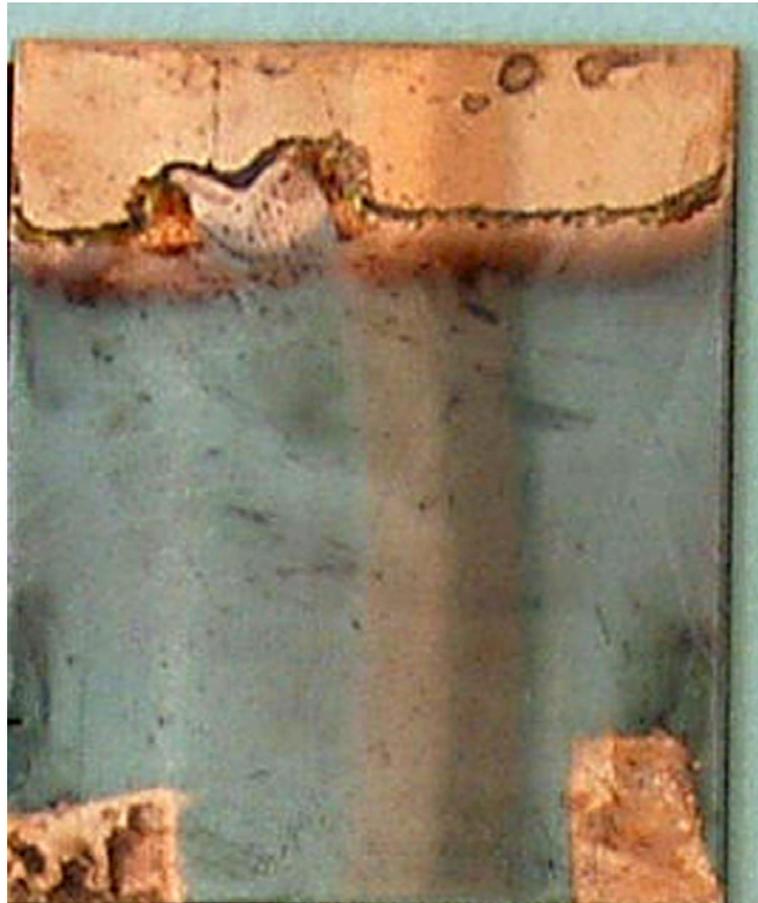
sichtlich, dass die Schichtdicke geringer ist als bei einer Stromstärke von 1000 mA. Außerdem weist sie Flecken auf und wirkt daher qualitativ schlechter, da sie insgesamt heterogener ist.



**Abb. 4.37:** Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 4 auf Kupferelektroden bei 70 °C Elektrolyttemperatur und einer Stromstärke von a) 500 mA , b) 1000 mA, c) 1500 mA

In Abbildung 4.38 ist die Probe dargestellt, deren Parameter augenscheinlich die beste Wolframbeschichtung durch elektrolytische Abscheidung ergeben. Die Abscheidung

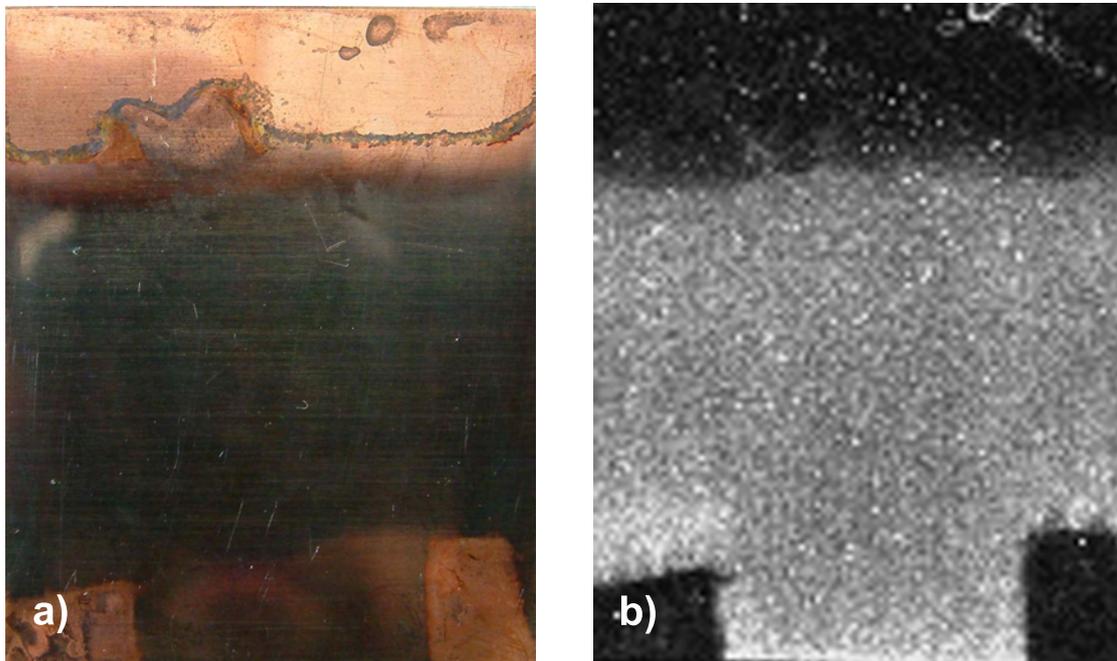
erfolgt unter Verwendung des Elektrolyten 1 und die Elektrolyttemperatur beträgt 70 °C. Die angelegte Stromstärke beträgt 1500 mA. Die metallisch glänzende Schicht ist gut zu erkennen. Das darunterliegende Kupfer scheint kaum noch durch, was auf eine dickere Schicht als beispielsweise in Abbildung 4.35 b) schließen lässt. Zum Nachweis, dass es sich bei der elektrolytisch abgeschiedenen Schicht tatsächlich um Wolfram handelt, wurde die Wolframverteilung von zwei Proben mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse gemessen.



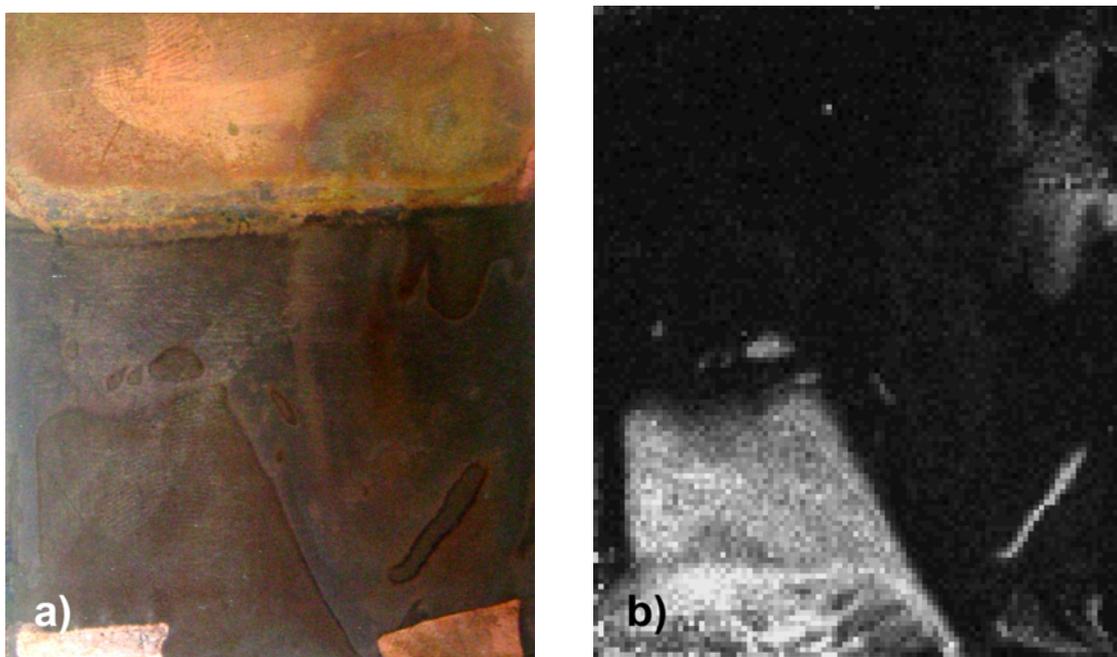
**Abb. 4.38:** Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 1 auf einer Kupferelektrode bei 70 °C Elektrolyttemperatur und einer Stromstärke von 1500 mA

Ausgewählt wurden zum einen die Elektrode, die mit dem Elektrolyt 4 bei einer Stromstärke von 1000 mA und zum anderen die Elektrode, die mit dem Elektrolyten 1 bei einer Stromstärke von 1500 mA beschichtet wurde. Letztere ist bereits in Abbildung 4.38 größer dargestellt. Die beiden Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen jeweils links ein Foto der beschichteten Elektrode und rechts die mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Verteilung des Wolframs anhand der Wolfram-M-Linie. Je heller der Grauton, umso höher ist die gemessene Wolframkonzentration. Die Probe aus Abbildung 4.39 weist eine gleichmäßige Graufärbung im Bereich der Beschichtung auf. Hieraus ist der

Rückschluss zulässig, dass die elektrolytische Abscheidung von Wolfram möglich ist. Im Unterschied hierzu ist die Wolframverteilung der in Abbildung 4.40 dargestellten Probe nicht sehr gleichmäßig. Lediglich in einem kleinen Bereich der Abscheidefläche kann Wolfram nachgewiesen werden.



**Abb. 4.39:** Elektrode mit Elektrolyt 1 bei 70 °C und 1500 mA beschichtet. a) Foto, b) Mikro-RFA-Aufnahme, Wolfram-M-Linie



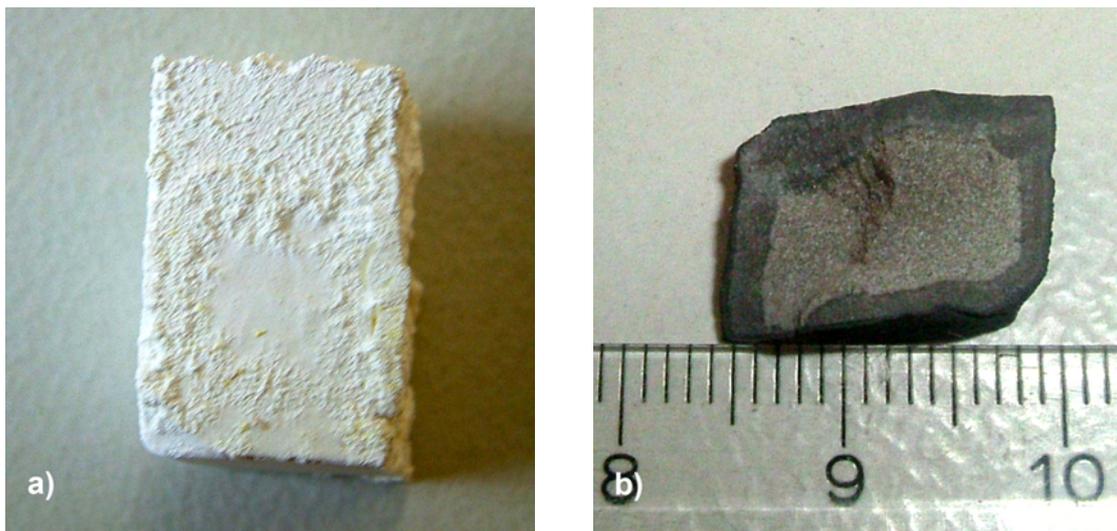
**Abb. 4.40:** Elektrode mit Elektrolyt 4 bei 70 °C und 1000 mA beschichtet. a) Foto, b) Mikro-RFA-Aufnahme, Wolfram-M-Linie

Zwar kann die elektrolytische Abscheidung von Wolfram mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse nachgewiesen werden, allerdings ist die abgeschiedene Masse äußerst gering und kann somit gravimetrisch nicht nachgewiesen werden. Die Schichtdicke kann mit weniger als 10 µm abgeschätzt werden. Da diese geringen Mengen zur Imprägnierung eines porösen Grünkörpers nicht ausreichen, ist dieses Verfahren unwirtschaftlich und daher ungeeignet. Weiterhin wird untersucht, ob es möglich ist, Nickel in den Poren von Kieselglasgrünkörpern abzuscheiden. Nickel wurde gewählt, weil es sich gut elektrolytisch abscheiden lässt. Die Grünkörper wurden hierzu direkt vor einer Kupferelektrode angebracht. Eine elektrolytische Abscheidung, die in den Grünkörper hineinragt kann allerdings nicht realisiert werden. Die Grünkörper wurden lediglich mit der Nickellösung getränkt. Um gradierte Glas-Metall-Verbindungen wirtschaftlich herstellen zu können, müssen Wege gefunden werden, in kurzer Zeit größere Mengen Wolfram in die Poren einbringen zu können. Mit den in den folgenden beiden Kapiteln beschriebenen Methoden, soll diesem Anspruch Rechnung getragen werden.

## 4.5.2 Tränken mit Natriumwolframat

Poröse Materialien durch Tränken mit einer Flüssigkeit zu dotieren, ist ein Verfahren, dass schon seit einiger Zeit angewendet wird. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieses Verfahren jedoch zur Herstellung von Verbundmaterialien angewandt werden. Durch die größere Menge Zweitphase, die bei Verbundmaterialien eingebracht werden muss, stellen sich etwas andere Anforderungen an den Prozess. Die Flüssigkeit, mit der getränkt werden soll, muss eine möglichst hohe Konzentration der Zweitphase besitzen, so dass die Anzahl der Prozessschritte minimiert werden kann. Darüber hinaus müssen allerdings auch die zum Dotieren notwendigen Bedingungen erfüllt sein. So muss die zum Tränken verwendete Verbindung der Zweitphase bei Temperaturen, die den porösen Werkstoff nicht schädigt oder gar aufschmelzen, in flüssiger Form vorliegen und zudem in der Lage sein, das poröse Material zu benetzen, um durch die Kapillarwirkung in die Poren gesaugt zu werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu wasserlösliche Wolframsalze, wie beispielsweise Natriumwolframat, eingesetzt. Nachdem die porösen Grünkörper vollständig mit der Salzlösung getränkt sind, folgt die Trocknung der Proben. Dabei stellt sich das Problem, dass sich die gelösten Salze mit dem Wasser zur Probenoberfläche bewegen, und sich in der Randzone anreichern. Zum Teil bilden sich Salzkristalle auf der Oberfläche, wie sie in [Abbildung 4.41 a\)](#) zu sehen sind. In [Abbildung 4.41 b\)](#) ist die Bruchfläche einer so hergestellten Probe dargestellt, die nach dem Trocknen bei 1200 °C unter Wasserstoffatmosphäre kalziniert wurde. Durch die stark reduzierend wirkende Atmosphäre wurde das in den Poren befindliche Natriumwolframat zu metallischem Wolfram reduziert, was

durch die für Wolfram typische dunkelgraue Färbung gut zu erkennen ist. Aufgrund der durch die Trocknung bedingten, deutlich höheren Wolframkonzentration in der Randzone, ist die Färbung der Probe dunkler. Diese Inhomogenität macht es unmöglich, einen gleichmäßigen Gradienten herzustellen und muss durch eine Immobilisierung der Wolframionen verhindert werden. Durch die chemische Reaktion von hochkonzentrierter Salzsäure mit Natriumwolframat entsteht gelbes Wolframtrioxid, welches wasserunlöslich ist, und aufgrund seiner Größe gleichmäßig verteilt in den Poren der Probe verbleibt.



**Abb. 4.41:** SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat ohne anschließende chemische Fällung, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C

Diese chemische Fällung eignet sich hervorragend zur Immobilisierung des Wolframs und wurde daher näher untersucht. Im Laufe der Untersuchungen zeigte es sich, dass es wichtig ist, die mit Natriumwolframat getränkte Probe zum Fällen des Wolframtrioxids nicht vollständig mit hochkonzentrierter Salzsäure zu bedecken. Andernfalls wird die sich im Grünkörper befindliche Flüssigkeit eingeschlossen, wodurch ein Durchmischen verhindert wird. Ein vollständiges und ungestörtes Ablaufen der chemischen Fällungsreaktion, welche eine gleichmäßige Verteilung des Wolframs gewährleistet, bleibt dadurch aus. Es kommt lediglich in einer dünnen Randzone der Probe zu einer Reaktion. In [Abbildung 4.42](#) ist eine Probe dargestellt, die nach dem Tränken mit Natriumwolframat vollständig in konzentrierte Salzsäure eingetaucht wurde. Anhand der gelben Färbung ist gut zu erkennen, dass eine Durchmischung der beiden Flüssigkeiten im Inneren der Probe und eine dadurch bedingte Fällung des gelben Wolframtrioxids ausbleibt. Dies ändert sich auch nicht signifikant, wenn die Probe länger getränkt wird. Um dennoch eine vollständige Fällung zu erreichen, werden die

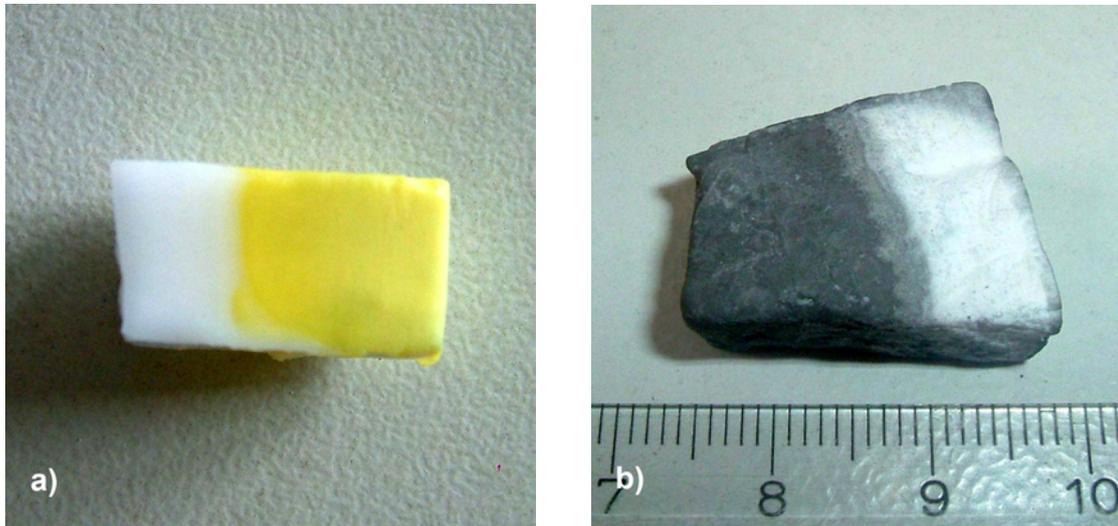
Proben lediglich mit einer Seite in die konzentrierte Salzsäure gestellt. Dadurch kann die Natriumwolframatlösung mit der Salzsäure reagieren und das verbleibende Wasser über die freien Oberflächen entweichen und verdampfen. Die Reaktionsfront bewegt sich dabei von unten beginnend nach oben durch den gesamten Grünkörper hindurch, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Durch die hellgelbe Farbe kann visuell beurteilt werden, wie weit die Reaktionsfront bereits durch den Grünkörper vorangeschritten ist, so dass das Ende der Fällungsreaktion gut beurteilt werden kann.



**Abb. 4.42:** SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat mit anschließender chemischer Fällung von Wolframtrioxid, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C

Durch Betrachten von Bruchflächen so hergestellter Proben kann man den gleichmäßigen Verlauf der gelben Färbung erkennen. Messungen der Elementverteilung mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse bestätigen die homogene Verteilung des Wolframs. In Abbildung 4.43 ist eine solche Probe nach dem Trocknen und nach dem Kalzinieren dargestellt. Um zu zeigen, wie gut die Immobilisierung funktioniert, wurden die Proben nur zu etwa  $\frac{2}{3}$  mit Natriumwolframat und anschließend von der gegenüberliegenden Seite aus mit hochkonzentrierter Salzsäure getränkt. Abbildung 4.43 a) zeigt eine Probe, welche von rechts mit Natriumwolframatlösung und anschließend von links mit hochkonzentrierter Salzsäure getränkt wurde. Durch die gelbe Farbe des Wolframtrioxids lässt sich der imprägnierte Bereich von dem unbehandelten gut unterscheiden. Auffallend ist die scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Bereichen.

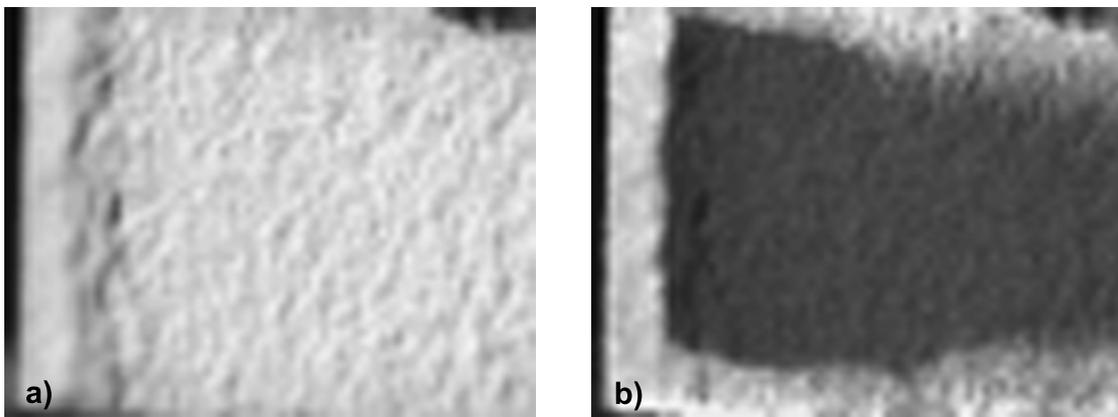
Sie belegt, dass der Prozess gut kontrollierbar ist. Abbildung 4.43 b) zeigt die gleiche Probe nach der Reduktion des gelben Wolframtrioxid unter Wasserstoffatmosphäre. Der Übergang zwischen dem imprägnierten und dem unbehandelten Bereich bleibt bestehen und ist daher ein Beleg für die gute Immobilisierung des Wolframs durch die chemische Fällung von Wolframtrioxid.



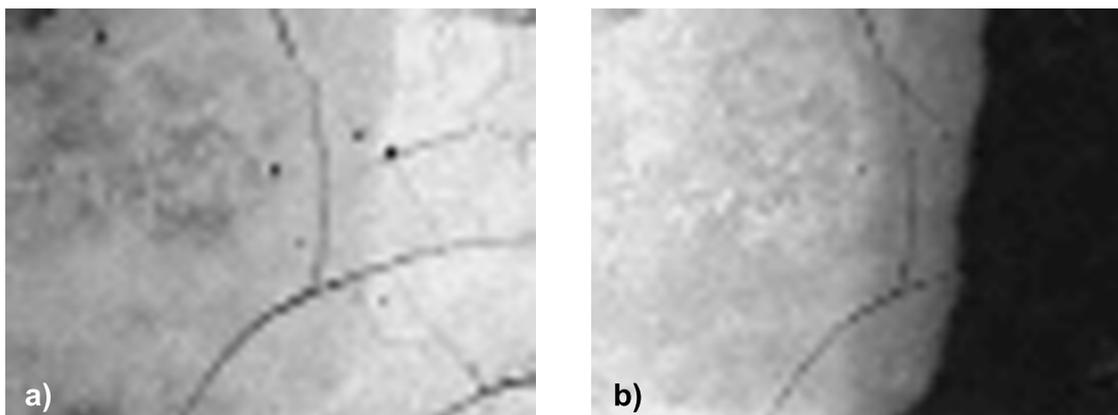
**Abb. 4.43:** SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat mit anschließender chemischer Fällung von Wolframtrioxid, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C

Um jedoch die Qualität der Immobilisierung letztlich beurteilen zu können, ist es notwendig mittels Elementmapping, die tatsächliche Verteilung des Wolframs mit und ohne chemischer Fällung zu messen, und zu vergleichen. Zur Bestimmung der Silizium- und Wolframverteilung wurde die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt. Statt der Wolfram-M-Linie, wie bei den Elektroden der elektrolytischen Abscheidung, wird bei den imprägnierten Kieselglasgrünkörpern die Wolfram-L-Linie betrachtet. Das ist notwendig, da die Energien der Wolfram-M-Linie und der Silizium-K-Linie zu dicht beieinander liegen, und daher eine zuverlässige Unterscheidung unmöglich ist. Abbildung 4.44 a) und b) zeigen die Silizium bzw. die Wolframverteilung der Probe, die nach dem Tränken mit Natriumwolframat nicht mit Salzsäure immobilisiert wurde. In dieser Abbildung repräsentiert jedes Pixel einen Messpunkt, und die jeweilige Graustufe ist ein Maß für die vorhandene Menge des entsprechenden Elementes. Je heller der Grauton, desto höher der Anteil des untersuchten Elementes. In Abbildung 4.44 b) ist die Inhomogenität der Wolframverteilung durch die Bewegung der Ionen zur Probenoberfläche während des Trocknens, und der dadurch bedingten Anreicherung in der Randzone deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu den Proben in Abbildung 4.44 handelt es sich bei den Proben in Abbildungen 4.45 um die mittels chemischer Fällung von Wolframtri-

oxid hergestellten, welche bereits in Abbildung 4.43 vorgestellt wurden. Auch auf den Messungen der Elementverteilung ist der Übergang der imprägnierten zur nicht imprägnierten Zone erkennbar. Aufnahme a) zeigt die Verteilung des Siliziums, welche im linken Bereich etwas niedriger ist. Dies deckt sich mit der Wolframverteilung aus Aufnahme b), welche links einen höheren Wolframanteil zeigt. Diese Messung ist ein Beleg dafür, dass die Zweitphaseneinbringung durch die chemische Fällung äußerst homogen bewerkstelligt werden kann. Spätere Messungen an gesinterten Proben zeigen jedoch, dass es durch Reste von Natrium zur Kristallisation der Gläser kommt, und daher nach weiteren Möglichkeiten gesucht werden muss, durch die die Zweitphase ohne Kristallisation des Verbundes eingebracht werden kann.



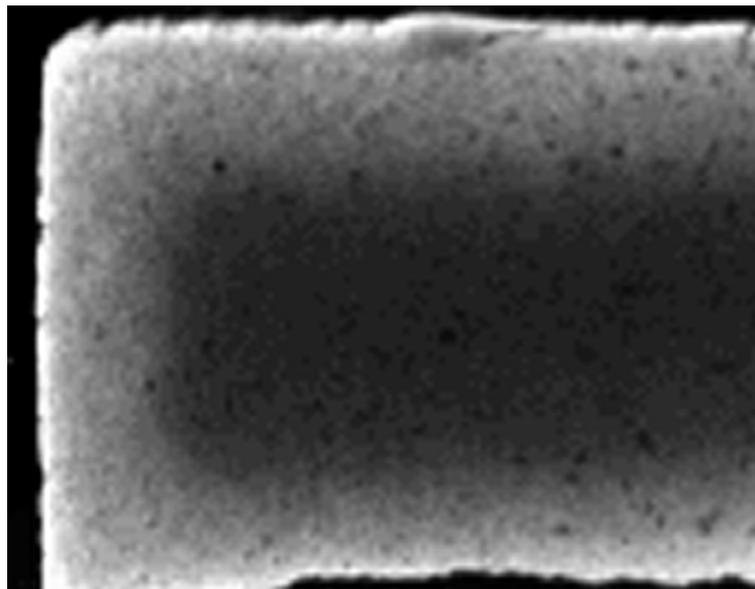
**Abb. 4.44:** Elementverteilung anhand der Silizium-K und der Wolfram-L-Linie von Proben ohne chemischer Fällung, a) Si-Verteilung, b) W-Verteilung



**Abb. 4.45:** Elementverteilung anhand der Silizium-K und der Wolfram-L-Linie von Proben mit chemischer Fällung, a) Si-Verteilung, b) W-Verteilung

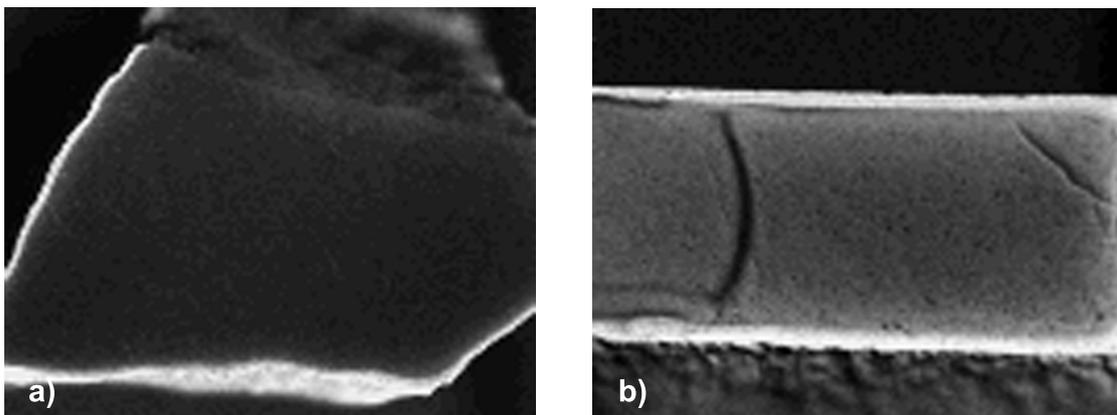
### 4.5.3 Tränken mit Ammoniumwolframat

Zur Herstellung eines Verbundes aus Kieselglas und Wolfram ohne die in Kapitel 4.5.2 erwähnte Kristallisation des Glases, wurde alternativ die Tränkung der Grünkörper mit Ammoniumwolframatlösung untersucht. Die Wahl fiel auf diese Verbindung, weil sie zum einen sehr gut wasserlöslich ist, und zum anderen keine Elemente beinhaltet, die zur Kristallisation des Kieselglases führen könnten. Wie bereits beim Tränken mit Natriumwolframat, zeigen auch die mit Ammoniumwolframat getränkten Proben nach dem Trocknen einen Gradienten der Wolframverteilung. In Abbildung 4.46 wird dies anhand einer Messung der Elementverteilung mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse verdeutlicht. Die vermessene Probe wurde nach dem Tränken mit Ammoniumwolframat im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet, um durch die schnellere Trocknung die Bewegung der Ionen zur Oberfläche etwas einzuschränken. Auch in dieser Abbildung entspricht jedes Pixel einem Messpunkt, und die Graustufe repräsentiert den Anteil des untersuchten Elementes, in diesem Falle Wolfram anhand der Wolfram-L-Linie. Der Gradient kommt, wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben, durch die Bewegung der Ionen mit dem Wasser während des Trocknens zur Probenoberfläche zustande. Um eine Immobilisierung des Wolframs zu erreichen, wurde nach geeigneten Fällungsreaktionen gesucht. Im Unterschied zum vorherigen Verfahren kann in diesem Falle jedoch keine chemische Fällungsreaktion gefunden werden, so dass andere Methoden, wie Gefriertrocknung, Verringern der Löslichkeit durch Lösungsmittel-austausch usw., in Erwägung gezogen wurden. Die erzielten Ergebnisse werden im Laufe dieses Kapitels ausführlich vorgestellt.



**Abb. 4.46:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie einer mit Ammoniumwolframat getränkten und bei 120 °C getrockneten Probe ohne Immobilisierung

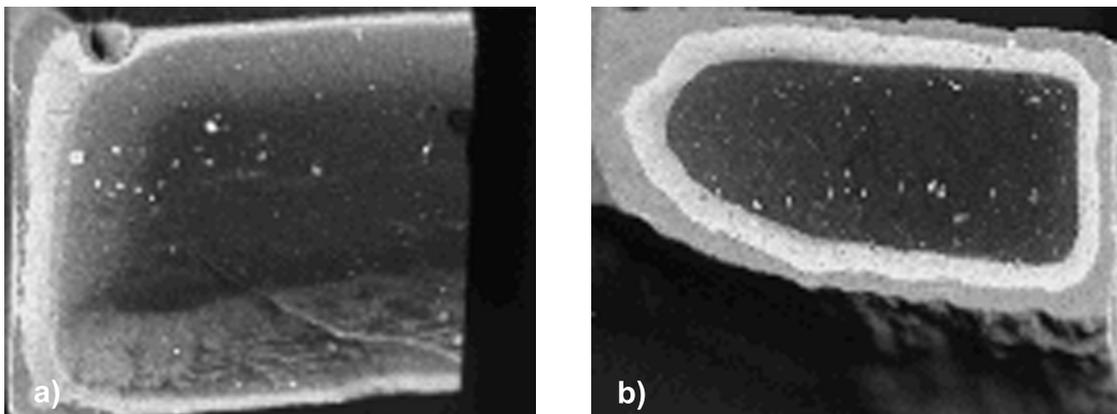
Durch Zugabe von Ethanol zu einer Ammoniumwolframatlösung verändert sich die Löslichkeit des Ammoniumwolframates, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das erhaltene Filtrat unter Wasserstoffatmosphäre reduziert. Dadurch kann nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Niederschlag um eine Wolframverbindung handelte. Inwieweit sich diese Verschiebung der Löslichkeit zur Immobilisierung des Wolframs innerhalb der Poren des Kieselglasgrünkörpers eignet, wurde im Weiteren untersucht. Hierzu wurde eine mit Ammoniumwolframatlösung getränkte Probe mit Ethanol behandelt. Dabei wurden die Proben, wie bereits zuvor die mit Natriumwolframatlösung getränkten, lediglich mit einer Seite in die Flüssigkeit getaucht, um eine vollständige Durchmischung, und dadurch bedingte Reaktion zu gewährleisten. Zur Charakterisierung der Wolframverteilung wurde wiederum die Mikroröntgenfluoreszenz eingesetzt. In Abbildung 4.47 a) ist das entsprechende Mapping dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine gleichmäßige Reaktion im Grünkörper erreicht werden kann. Aus der hellen Farbe des Mappings kann abgeleitet werden, dass lediglich in der Randzone Wolfram immobilisiert wurde und, sich dort auch stark konzentriert. Auch nach langen Reaktionszeiten verbessert sich die Verteilung nicht signifikant.



**Abb. 4.47:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung, a) getränkt mit Ethanol, b) getränkt mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch

Da die Verschiebung der Löslichkeit nicht den gewünschten Erfolg bringt, wurde darüber hinaus die Überlegung angestellt, Ammoniumwolframat durch die Zugabe eines starken Oxidationsmittels zu Wolframtrioxid zu oxidieren, und dadurch die notwendige Immobilisierung zu erreichen. Als Oxidationsmittel wurde ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis von 2/1 verwendet. Schon nach kurzer Reaktionszeit bildete sich das hellgelbe Wolframtrioxid. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurden die Proben etwa 24 h mit dem Oxidationsmittel behandelt. Bruchflächen der Proben lassen bereits mit bloßem Auge erkennen, dass die Reakti-

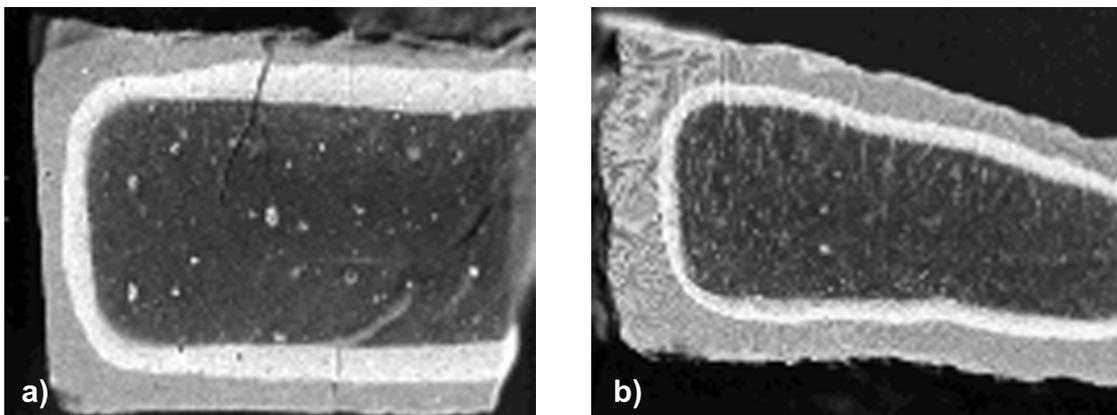
on nicht gleichmäßig durch den gesamten Grünkörper hindurch erfolgt ist. Die genaue Verteilung wurde durch ein Elementmapping gemessen, und ist in Abbildung 4.47 b) dargestellt. Die Messung der Wolframverteilung belegt das nach dem Betrachten der Bruchfläche erwartete Ergebnis: Es ist keine gleichmäßige Oxidation erfolgt. Die Reaktion erfolgte auch bei diesem Verfahren lediglich in einer dünnen Randzone, so dass auch diese Methode zur Herstellung homogener Verbundmaterialien als ungeeignet betrachtet werden kann. Eine weitere Überlegung ist, die Ionen durch Gefriertrocknung in ihrer Beweglichkeit derart einzuschränken, dass sie homogen verteilt im Grünkörper verbleiben. Dazu wurden Proben nach dem Tränken auf unterschiedliche Weise eingefroren und in einer Gefriertrocknungsanlage unter Vakuum getrocknet. Da das gefrorene Wasser dabei unmittelbar in den gasförmigen Zustand übergeht, ohne den flüssigen Aggregatzustand zu durchlaufen, können die Ionen nicht mit zur Oberfläche transportiert werden und sollten gleichmäßig verteilt zurückbleiben. Nachdem die Proben tiefgefroren, gefriergetrocknet und unter Wasserstoffatmosphäre reduziert waren, wurden sie wiederum mittels Elementmapping durch die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert. Der wesentliche Unterschied in der Behandlung der Proben liegt in der Temperatur, bei der sie eingefroren wurden, und damit in der Zeit, die die Proben zum vollständigen Gefrieren benötigten. Die niedrigste Temperatur, und somit die langsamste Gefriermethode, liegt bei  $-18\text{ °C}$  und erfolgt in einem handelsüblichen Gefrierschrank. In Abbildung 4.48 a) ist die entsprechende Wolframverteilung dargestellt. Deutlich ist die Inhomogenität der Wolframverteilung zu erkennen.



**Abb. 4.48:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung durch Gefriertrocknung, a) eingefroren bei  $-18\text{ °C}$ , b) eingefroren mit flüssigem Stickstoff

Die Probe zeigt vier Bereiche mit unterschiedlicher Wolframkonzentration. In der Mitte befindet sich nahezu kein Wolfram, wohingegen nach außen die Konzentration zunächst zunimmt, um schließlich in der äußersten Zone wieder abzunehmen. Abbildung 4.48 b) zeigt eine Probe, die nach dem Tränken mit Ammoniumwolframat durch Eintau-

chen in flüssigen Stickstoff tiefgefroren wurde. Die Inhomogenität ist vergleichbar mit der bei  $-18\text{ °C}$  gefrorenen Probe, mit der Ausnahme, dass nur drei Konzentrationsbereiche vorhanden sind. In der Mitte befindet sich ebenfalls nahezu kein Wolfram, wohingegen die nächste, nach außen liegende Zone die höchste Konzentration aufweist. Die Randzone der Oberfläche weist eine mittlere Konzentration auf. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Bereichen sind wesentlich schärfer als die der in Abbildung 4.48 a) gezeigten Probe. Wird statt einer gefrorenen eine noch nasse Probe in die Gefriertrocknungsanlage gelegt und das zur Gefriertrocknung notwendige hohe Vakuum angelegt, sinkt die Sidetemperatur des Wassers stark ab, wodurch es sehr rasch verdunstet. Durch die Verdunstungskälte des Wassers wird der Gefrierpunkt binnen Sekunden unterschritten, so dass das restliche, in den Proben befindliche Wasser, gefriert und anschließend über die Gefriertrocknung entfernt werden kann. Dieses Verfahren stellt mit Abstand die schnellste Methode zum Gefrieren der Proben dar, die während dieser Untersuchungen angewendet wurde. In Abbildung 4.49 a) ist die Wolframverteilung einer solchen Probe dargestellt. Die Wolframverteilung ist auch bei diesem Verfahren sehr inhomogen, und ein signifikanter Unterschied zu der mit flüssigem Stickstoff tiefgefrorenen Probe ist nicht erkennbar. Die Konzentration lässt sich ebenso in die bereits beschriebenen drei Zonen unterteilen.



**Abb. 4.49:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung durch Gefriertrocknung, a) eingefroren durch Anlegen eines hohen Vakuums, b) eingefroren bei  $-85\text{ °C}$

Bei der letzten Methode, die zum Gefrieren der Probe angewendet wurde, herrschte eine Temperatur von  $-85\text{ °C}$ . Nachdem die Probe vollständig gefroren war, wurde sie genau wie die übrigen gefriergetrocknet. Aus Abbildung 4.49 b) ist die gemessene Wolframverteilung ersichtlich. Genau wie bei der in flüssigem Stickstoff und der unter Vakuum eingefrorenen Probe ist die Konzentration des Wolframs sehr inhomogen. Die drei Konzentrationszonen sind auf die gleiche Weise angeordnet.

Da die bisher erläuterten Methoden zur homogenen Wolframeinbringung durch Tränken

mit einer Ammoniumwolframatlösung nur zu unbefriedigenden Ergebnissen führen, wurde noch eine weitere Methode angewendet. Die Idee dabei basiert auf der Möglichkeit, durch Änderung eines äußeren Zustandes die Viskosität der Lösung stark zu erhöhen. Hierzu wurde der Tränklösung Methylzellulose zugegeben, und die damit getränkte Probe im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Bei einer Temperatur von mehr als 80 °C geliert die Methylzellulose, und die darin enthaltenen Ionen werden in ihrer Bewegungsfreiheit weitestgehend eingeschränkt. Die Viskosität der Lösung ist allerdings bereits bei Raumtemperatur höher, so dass außerdem auch Proben hergestellt wurden, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Abbildung 4.50 zeigt den Vergleich zwischen zwei Proben, die beide an Luft getrocknet wurden. Der Unterschied besteht in der Zusammensetzung der Ammoniumwolframatlösung. Die Lösung der linken Probe bestand lediglich aus bidestilliertem Wasser und Ammoniumwolframat, wohingegen die rechte Probe mit einer Lösung getränkt wurde, die mit 3,3 Gew.-% Methylzellulose bezogen auf den Wassergehalt versetzt wurde. Die linke Probe zeigt deutliche Salzkristallbildung auf der Oberfläche, was ein eindeutiges Indiz für die inhomogene Verteilung des Ammoniumwolframates darstellt. Die rechte Probe hingegen sieht nach dem Trocknen wie ein un behandelter Grünkörper aus und zeigt keinerlei Salzablagerungen. Die Wolframverteilung dieser Proben wurde nach dem Dichtsintern untersucht.



**Abb. 4.50:** Zwei mit Ammoniumwolframat getränkte und an Luft getrocknete Proben, links ohne Methylzellulose, rechts mit Methylzellulose

## 4.6 Sinterung und Charakterisierung der Gläser

Im Kapitel 4.5.2 wurde bereits angesprochen, dass die Imprägnierung der Proben mit Natriumwolframat zur Kristallisation des Kieselglases führt. In Abbildung 4.51 wird eine Probe gezeigt, die nach dem Tränken mit Natriumwolframat und einer chemischen Fällung mit konzentrierter Salzsäure im Hochtemperaturvakuumofen bei 1650 °C gesintert wurde. Die weiße, etwas glasig schimmernde Farbe der Probe ist ein eindeutiges Anzeichen für die Kristallisation. Außerdem ist zu erkennen, dass Teile der Probe abgeplatzt sind, was auf die durch die Phasenumwandlung bedingten Spannungen zurückzuführen ist. Diese Proben sind für weitere Untersuchungen ungeeignet, so dass dieses Verfahren zur Herstellung gradierter Glas-Metall-Verbunde als uninteressant eingestuft werden kann. Um nun letztlich die Imprägnierung aus Ammoniumwolframatlösungen bzgl. ihrer Eignung einstufen zu können, werden auch so hergestellte Proben dichtgesintert und charakterisiert.



**Abb. 4.51:** Aufnahme einer mit Natriumwolframat getränkten Probe, die bei 1650 °C dichtgesintert wurde

In Abbildung 4.52 sind die Proben nach dem Dichtsintern dargestellt, die bereits in Abbildung 4.50 vor dem Sintern abgebildet waren. Auch hier befindet sich die Probe, die ohne zur Hilfenahme von Methylzellulose getränkt wurde, auf der linken Seite. Die mit Methylzellulose hergestellte befindet sich auf dem Bild rechts. Die Proben wurden nach dem Tränken und Trocknen zur Reduktion des Ammoniumwolframates zu metallischem Wolfram bei 1200 °C unter Wasserstoffatmosphäre behandelt und anschließend im Hochtemperaturvakuumofen bei 1650 °C dichtgesintert. Weiterhin wurden die Proben an einer Seite angeschliffen, so dass die Struktur im Innern der Probe beurteilt

werden kann. Die linke Probe zeigt, wie zu erwarten, in der Randzone der Oberfläche eine, durch die höhere Wolframkonzentration bedingte, andere Färbung als im Innern der Probe. Die rechte Probe weist sehr große Blasen auf, was durch die in den Proben befindliche Methylzellulose bei den hohen Temperaturen und dem herrschenden Vakuum verursacht wird. Aufgrund des fehlenden Sauerstoffs kann die Methylzellulose nicht ausgebrannt werden und bläht die Probe folglich auf. Um diese Blasenbildung zu vermeiden, müssen diese Proben einen weiteren Behandlungsschritt erfahren. Sie werden an Luft für etwa 1 h auf 500 °C erhitzt, wobei die Methylzellulose ausgebrannt, und das Ammoniumwolframat zu Wolframtrioxid oxidiert wird. Der Umweg über die Methylzellulose ist dennoch notwendig, da sie es ermöglichte, dass die Wolframionen während des Trocknens gleichmäßig verteilt im Grünkörper verblieben, und dann in den Poren oxidiert und endgültig immobilisiert werden können.

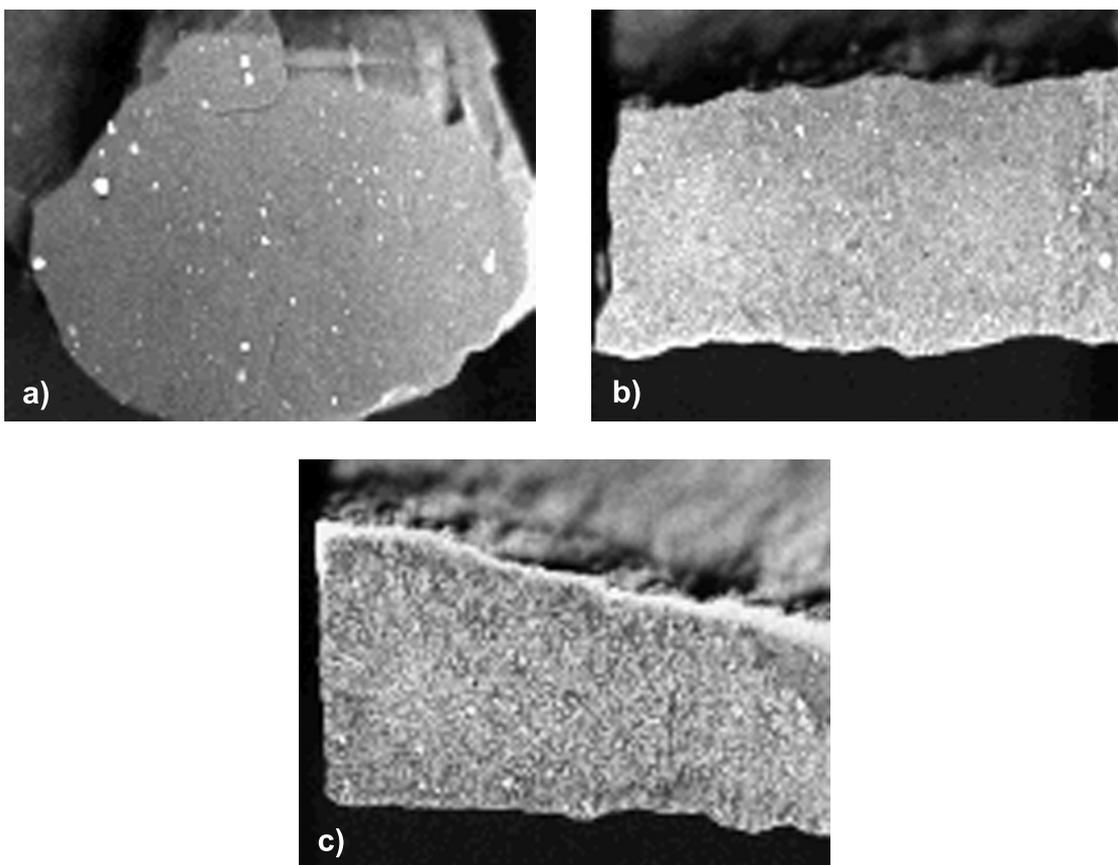


**Abb. 4.52:** Zwei mit Ammoniumwolframat getränkte und an Luft getrocknete Proben nachdem sie unter Wasserstoff reduziert und anschließend bei 1650 °C gesintert wurden, links ohne Methylzellulose, rechts mit Methylzellulose

Nachdem die Methylzellulose ausgeheizt wurde, und die Proben dichtgesintert waren, blieb die Blasenbildung aus, und die Proben wiesen augenscheinlich eine homogene Wolframverteilung auf. Die endgültige Überprüfung der Homogenität erfolgte, wie bereits bei den vorher aufgeführten Proben, durch ein mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erstelltes Elementmapping anhand der Wolfram-L-Linie. In Abbildung 4.53 sind die entsprechenden Messungen dargestellt. Die hier aufgeführten Messungen wurden an Proben durchgeführt, die nach dem Tränken an Luft getrocknet wurden. Um die Trocknung etwas schonender und langsamer ablaufen zu lassen, und somit die Diffusion der Ionen zur Probenoberfläche zu unterbinden, wurden die Proben mit einer Folie abgedeckt, welche nur wenige Löcher zum Entweichen des Wasserdampfes besaß. Die

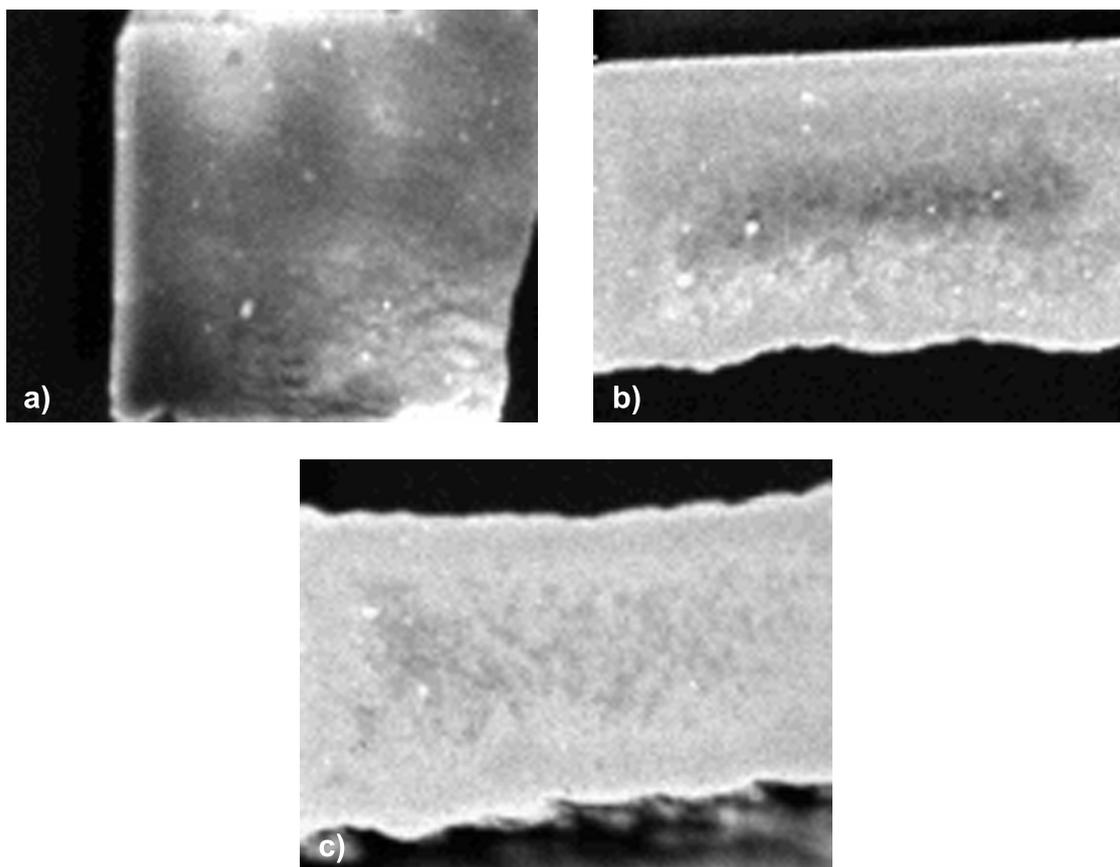
drei Proben, deren Wolframverteilung in Abbildung 4.53 dargestellt ist, unterscheiden sich in der Konzentration der Ammoniumwolframatlösung. Die Probe in Abbildung a) wurde mit einer 20 Gew.-%-igen Lösung getränkt, wohingegen die Probe in Abbildung b) mit einer 50 Gew.-%-igen und die in Abbildung c) mit einer 70 Gew.-%-igen Lösung getränkt wurde. Deutlich ist die hervorragende Homogenität zu erkennen, mit der die Proben hergestellt werden können.

Die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse bietet auch die Möglichkeit, die Konzentration des jeweiligen Elementes berechnen zu lassen. Die Messung ist nicht sehr genau, aber reicht aus, um eine ungefähre Abschätzung treffen zu können. Die genaue Konzentration wurde mittels ICP-AES bestimmt. Die Berechnung aus den Ergebnissen der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ergeben für die mit 20 Gew.-%-iger Lösung getränkte Probe 11,8 Gew.-% bzw. 2 At.-% Wolfram, für die mit 50 Gew.-%-iger Lösung getränkte Probe 21,1 Gew.-% bzw. 3,9 At.-% Wolfram und für die mit 70 Gew.-% getränkte Probe 27,5 Gew.-% bzw. 5,5 At.-% Wolfram.



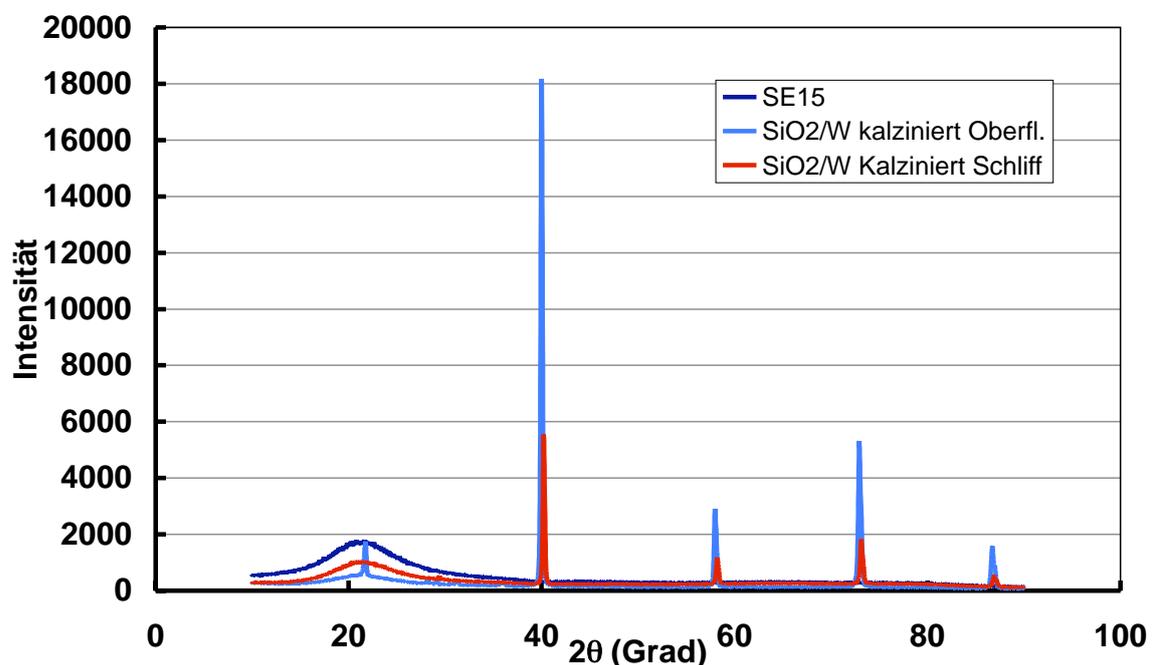
**Abb. 4.53:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie dreier mit unterschiedlich konzentrierter Ammoniumwolframatlösung getränkter Proben mit Immobilisierung durch Methylzellulose, getrocknet an Luft, a) 20 Gew.-%-ige , b) 50 Gew.-%-ige, c) 70 Gew.-%-ige Lösung

Die Messung mittels ICP-AES führt zu etwas anderen Werten und ergibt für die mit 20 Gew.-%-iger Lösung getränkte Probe 3,2 Gew.-%  $\pm 0,21$  Wolfram, für die mit 50 Gew.-%-iger Lösung getränkte Probe 6,2 Gew.-%  $\pm 0,29$  Wolfram und für die mit 70 Gew.-% getränkte Probe 28,6 Gew.-%  $\pm 1,62$  Wolfram. Da Methylzellulose bei Temperaturen oberhalb 80 °C geliert, dadurch die Beweglichkeit der Ionen weitestgehend eingeschränkt wird, und darüber hinaus die Zeit zum Trocknen der Probe deutlich minimiert werden kann, wurden drei Proben mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen getränkt und im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die Wolframverteilung der Proben ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Die Homogenität ist recht gut, auch wenn sie nicht ganz so gut ist wie bei den an Luft getrockneten Proben. Vor allem die Probe aus Abbildung a) zeigt Inhomogenitäten, die zur Herstellung eines Glas-Metall-Verbundes nicht akzeptabel sind. Mit zunehmendem Ammoniumwolframatgehalt wird auch die Homogenität besser, was in erster Linie daran liegt, dass die Viskosität der Tränklösung mit dem Salzgehalt zunimmt.



**Abb. 4.54:** Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie dreier mit unterschiedlich konzentrierter Ammoniumwolframatlösung getränkter Proben mit Immobilisierung durch Methylzellulose, getrocknet bei 120 °C, a) 20 Gew.-%-ige , b) 50 Gew.-%-ige, c) 70 Gew.-%-ige Lösung

Somit wäre auch eine ausreichende Homogenität mit geringer Salzkonzentration möglich, wenn zugleich die Menge Methylzellulose und somit die Viskosität erhöht werden würde. Da durch die Tränkung sowohl mit Ammoniumwolframat als auch mit Methylzellulose keinerlei Elemente in den Grünkörper eingebracht werden, die zur Kristallisation führen, ist damit zu rechnen, dass das Kieselglas nach wie vor in amorpher Form vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurde eine Analyse der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.55 dargestellt. Hier sind die Messergebnisse des hochreinen SE15 und der dichtgesinterten, mit Wolfram imprägnierten Probe verglichen. Die imprägnierte Probe wurde jeweils auf ihrer Oberfläche und an einer Schlieffläche, zur Charakterisierung der inneren Struktur, untersucht. Die Messung im Innern der Probe zeigt keine für Christoballit typischen Peaks. Die für Wolfram typischen Peaks sind jedoch zu finden, so dass eindeutig gezeigt werden kann, dass sowohl amorphes Kieselglas, als auch Wolfram Bestandteil der Probe sind. An der Oberfläche sind jedoch Peaks gemessen worden, die geringe Mengen Christoballit nachweisen. Dies ist nicht ungewöhnlich, da es immer wieder vorkommt, dass Formen nicht restlos sauber sind, oder geringe Verunreinigungen während des Trocknens oder der thermischen Behandlung den Grünkörper kontaminieren. Einen Einfluss auf die hier vorgestellten Untersuchungen hat das allerdings nicht.



**Abb. 4.55:** Röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung an reinem SE15 und einem mit Wolfram imprägnierten, aus SE15 hergestellten Kieselglas

Dass dieser geringe Anteil kristalliner Phase unkritisch ist, wird deutlich, wenn man sich die in Abbildung 4.56 dargestellte Probe anschaut. Die Probe wurde zu etwa 80 %

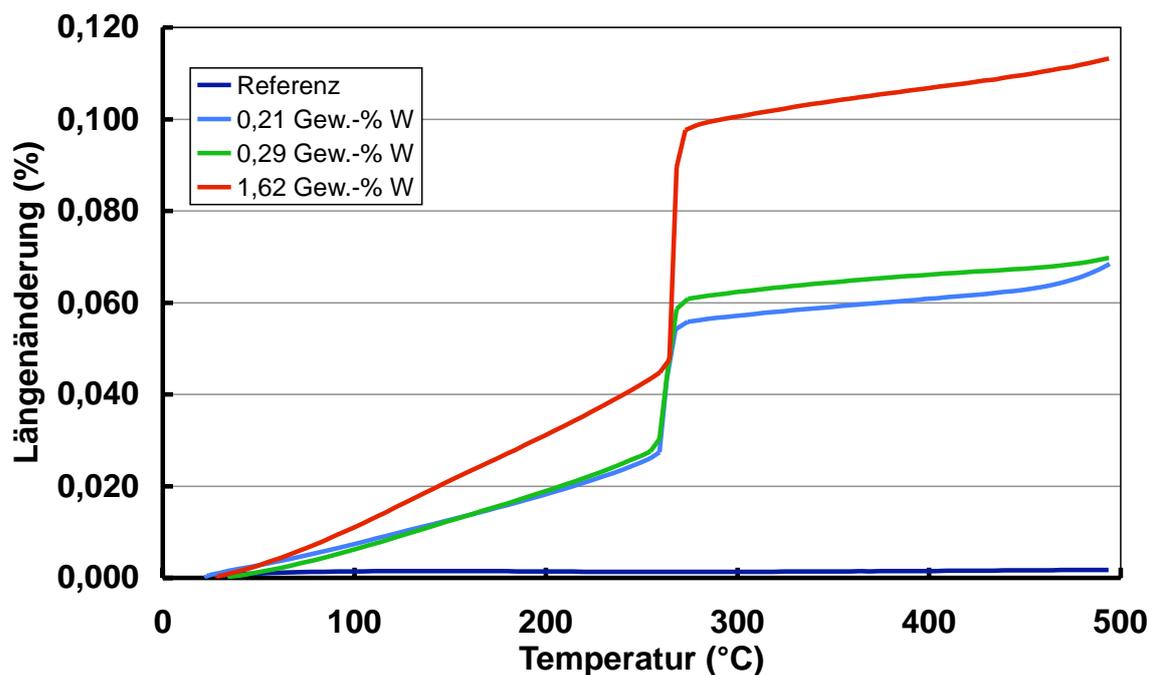
von rechts beginnend mit Ammoniumwolframatlösung versetzt mit Methylzellulose getränkt, und nach der Reduzierung dichtgesintert. Der linke Bereich, der aus reinem Kieselglas besteht, ist nach wie vor transparent, wohingegen der imprägnierte Bereich erwartungsgemäß dunkelgrau ist. Eine störende kristalline Phase ist nicht erkennbar. Das Glas weist keinerlei Risse auf, die auf zu große innere Spannungen während des Herstellungsprozesses hindeuten würden. Außerdem kann mit diesem Verfahren, ähnlich wie bereits bei der Tränkung mit Natriumwolframat gefolgt von der Immobilisierung durch das Fällen von Wolframtrioxid, eine verhältnismäßig scharfe Grenze zwischen imprägniertem und reinem Kieselglas realisiert werden. Durch die Erhöhung der Viskosität aufgrund der Zugabe von Methylzellulose lässt sich folglich die Imprägnierung gut kontrollieren und steuern. Darüber hinaus stellt sich allerdings noch die Frage, wie sich die metallische Zweitphase auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten auswirkt.



**Abb. 4.56:** Eine zu etwa 80 % mit Wolfram imprägnierte Kieselglasprobe, deren linkes Ende aus reinem Kieselglas besteht

Um diese Frage zu klären, wurden durch Tränken von porösen Kieselglasgrünkörpern mit einer Ammoniumwolframatlösung, deren Viskosität durch Methylzellulose erhöht wurde, homogene Glas-Metall-Verbunde hergestellt, und mittels Dilatometer charakterisiert. Die Wolframkonzentration entsprach der in Abbildung 4.47 vorgestellten Proben. Aus den Proben wurden Stäbe mit einer quadratischen Aufstandsfläche von etwa  $25 \text{ mm}^2$  und einer Höhe von etwa 20-22 mm herausgeschliffen. Die thermische Ausdehnung wurde anschließend in einem Dilatometer bis etwa  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 4.57 aufgetragen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des als Referenz verwendeten reinen Kieselglases wurde mit  $0,83 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und liegt somit recht nahe an dem in der Literatur angegebenen Wert von  $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .

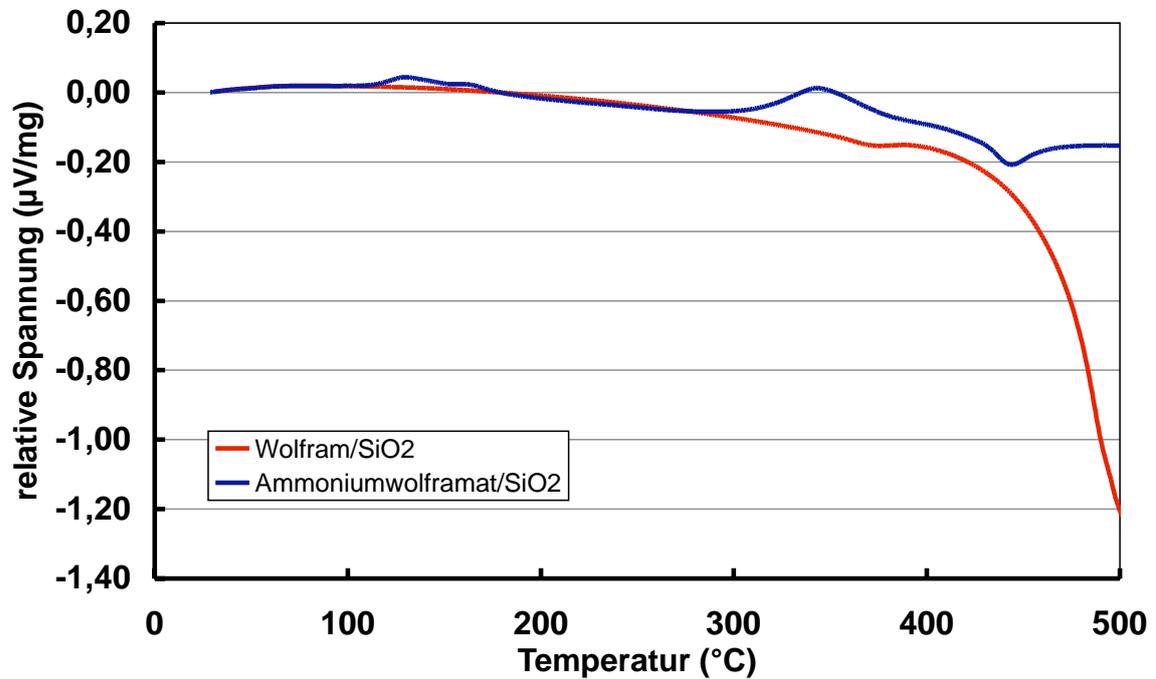
Anhand der drei Messkurven der mit Wolfram versetzten Proben ist deutlich erkennbar, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient mit der Wolframkonzentration zunimmt. Allerdings weisen alle Proben zwischen 260 °C und 270 °C einen starken Anstieg in der thermischen Dehnung auf. Betrachtet man lediglich die thermisch bedingte Längenänderung zwischen dem Start- und Endwert, so errechnen sich für einen Wolframgehalt von 0,21 Gew.-% ein Ausdehnungskoeffizient von  $30,65 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ , für 0,28 Gew.-% Wolfram ein Wert von  $30,17 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und für 1,62 Gew.-% ein Wert von  $31,45 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .



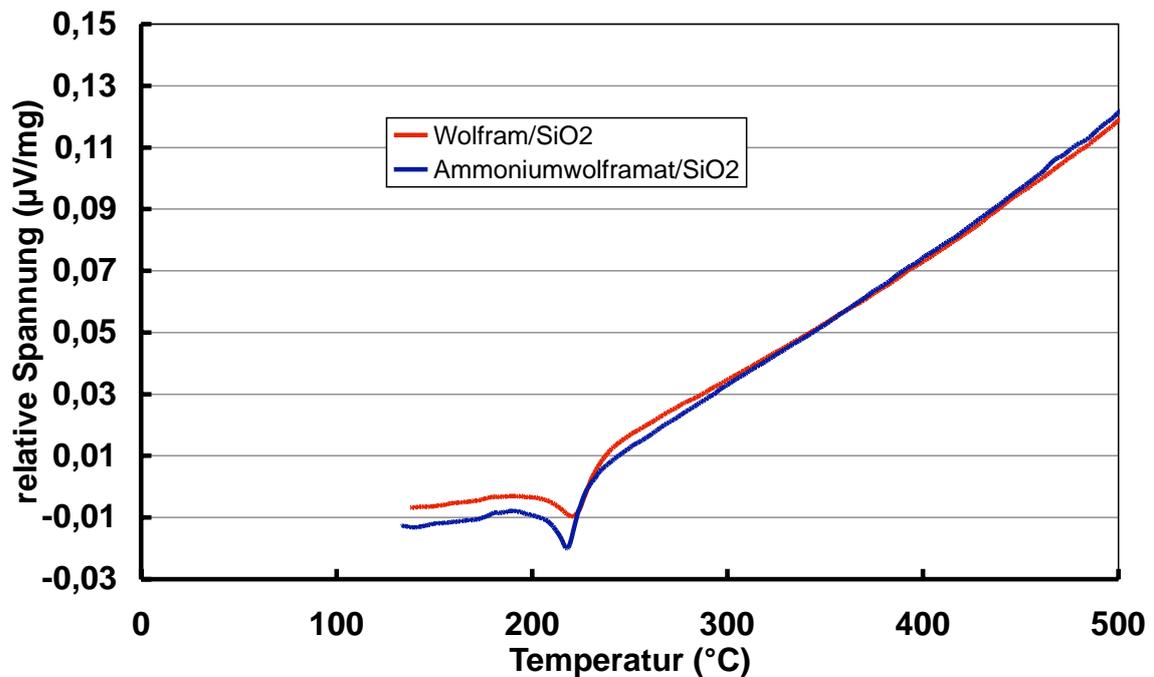
**Abb. 4.57:** Prozentuale Längenänderung von Proben mit unterschiedlichem Wolframgehalt bis 500 °C

Diese Werte sind um knapp eine Größenordnung zu hoch und lassen sich lediglich durch eine Phasenumwandlung und den dadurch bedingten großen Sprung der thermischen Dehnung zwischen 260 °C und 270 °C erklären. Visuell weisen die Proben keine Veränderung auf. Um diesen Verdacht zu erhärten, wurde reines SE15 mit mikroskaligem Wolframpulver, bzw. mit Ammoniumwolframat in einem Verhältnis von 50/50 vermischt und mittels DTA/TG untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.58 und 4.59 dargestellt. Die Messung erfolgte bis zu einer Temperatur von 1500 °C, jedoch wird hier nur der Bereich bis zu einer Temperatur von 500 °C abgebildet, um die Ergebnisse besser mit der thermischen Längenänderung in Abbildung 4.57 vergleichen zu können. Abbildung 4.58 zeigt die Aufheizkurve der beiden Proben. Die mit Ammoniumwolframat versetzte Probe hat bei etwa 130, 165 und 345 °C Peaks, die mit einem Masseverlust in der TG-Messung korreliert werden können. Diese Peaks

können daher dem entweichenden Kristallwasser des Ammoniumwolframat zugeordnet werden. Eine endo- bzw. exotherme Reaktion, die sich mit dem Sprung der thermischen Längenänderung korrelieren lässt, kann nicht festgestellt werden.



**Abb. 4.58:** DTA-Analyse eines Wolfram-SiO<sub>2</sub>-Gemisches und eines Ammoniumwolframat-SiO<sub>2</sub>-Gemisches, Aufheizkurve



**Abb. 4.59:** DTA-Analyse eines Wolfram-SiO<sub>2</sub>-Gemisches und eines Ammoniumwolframat-SiO<sub>2</sub>-Gemisches, Abkühlkurve

Im Gegensatz dazu zeigt die in Abbildung 4.59 dargestellte Abkühlkurve bei einer Temperatur von etwa 220 °C eine exotherme Reaktion auf, die auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen ist. Die Umwandlungstemperatur liegt knapp 40 °C unterhalb der Umwandlungstemperatur, die durch die thermische Längenänderung bestimmt wurde. Dies lässt sich allerdings dadurch erklären, dass es sich bei dieser Messung um eine Abkühlkurve und bei der Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten um eine Aufheizkurve handelt. Da zur Phasenumwandlung eine bestimmte Schwelle der Triebkraft überschritten werden muss, kommt es zu einer Hysterese der Umwandlung, die sich beim Abkühlen der Probe in einer niedrigeren Temperatur äußert.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Einerseits führt die Kombination verschiedener Werkstoffe zur Verbesserung einer bestimmten physikalischen Eigenschaft, wie beispielsweise Zähigkeit, andererseits ergeben sich aufgrund großer Unterschiede weiterer physikalischer Eigenschaften auch Probleme, die den Verbund unter Umständen schädigen können oder seine Herstellung unmöglich erscheinen lassen. So ist beispielsweise ein Verbund von Materialien mit stark unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizient insbesondere für die Anwendung bei hohen Betriebstemperaturen, schwierig zu realisieren, da es dabei innerhalb des Verbundes zu hohen Spannungen kommt, die zum Versagen des Bauteils führen können. Dennoch gibt es Anwendungsbereiche, die gerade einen solchen Verbund benötigen, so dass nach Mitteln und Wegen gesucht werden muss, den jeweiligen Ansprüchen gerecht werden zu können. Ein Beispiel für einen Werkstoffverbund, der solch widersprüchliche Kombinationen physikalischer Eigenschaften vereinen muss, ist der Glas-Metall-Verbund. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der meisten Metalle, und der hohen elektrischen Isolation, der hervorragenden chemischen Beständigkeit und der guten Temperaturstabilität der meisten Gläser, bietet sich eine Kombination dieser Werkstoffgruppen an. Im Niedertemperaturbereich sind solche Verbundmaterialien leicht zu bewerkstelligen und zum Beispiel als emaillierte Bleche bereits seit Jahrzehnten im Einsatz. Sollen die Glas-Metall-Verbunde bei hohen Betriebstemperaturen eingesetzt werden, müssen die thermischen Spannungen berücksichtigt und idealerweise vermieden werden. Ein großer Anwendungsbereich der genannten Werkstoffkombination ist die Herstellung von Lampen mit einer hohen Leistungsdichte, wie beispielsweise Gasentladungslampen. Durch den zwischen den Elektroden befindlichen Lichtbogen können die Elektroden bis zu 1000 °C heiß werden, so dass nur hochschmelzende Materialien wie Molybdän bzw. Wolfram für die Elektroden und Kieselglas bzw. Aluminiumoxid für den Lampenkolben verwendet werden können. Da diese Lampen, neben der thermischen Belastung, meist auch einer chemischen, aufgrund der meist sehr reaktionsfreudigen Lampengase, ausgesetzt sind, ist die Verwendung anderer Materialien in der Regel unmöglich. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der oben genannten Materialien betragen jeweils  $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  für Molybdän,  $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  für Wolfram,  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  für Kieselglas und  $\alpha = 8,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  für Aluminiumoxid. Die Ausdehnungskoeffizienten der Metalle lie-

gen von dem des Kieselglases etwa eine Größenordnung auseinander, und führen so offensichtlich zu enormen Spannungen bei hohen Temperaturen. Durch einen gradierten Übergang des Elektrodenmaterials hin zum Material, aus dem der Lampenkolben besteht, kann zwar der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht reduziert werden, sehr wohl jedoch die Spannungen.

Aus den oben genannten Überlegungen ergibt sich die Zielsetzung dieser Arbeit, zur Herstellung gradierter Glas-Metall-Übergänge. In erster Linie musste ein Verfahren entwickelt werden, das sich zur Herstellung eines gleichmäßigen und ausreichend dicken Gradienten eignet. Bei der Auswahl geeigneter Methoden mussten Randbedingungen, wie Prozesstemperatur und Komplexität des Verfahrens, berücksichtigt werden, so dass beispielsweise schmelztechnologische Verfahren außen vor blieben. Wie frühere Untersuchungen zeigen, können zur Herstellung von Bulkmaterialien durch den Einsatz von Pulvern nicht nur die Prozesstemperaturen gesenkt werden, sondern es besteht auch die Möglichkeit, gradierte Materialien zu erzeugen. Die unterschiedlichen Methoden, die zur Herstellung der Verbunde zum Einsatz kamen, und die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden ausführlich diskutiert.

## 5.1 Pulver- und Suspensionseigenschaften

Zur Herstellung gradierter poröser Grünkörper ist es notwendig, Pulver mit stark unterschiedlicher Partikelgröße zu verwenden. Aus Pulvern mit mikroskaliger Partikelgrößenverteilung hergestellte Grünkörper besitzen recht große Poren und Zwickel, die zum Erreichen des Porengradienten teilweise mit nanoskaligen Pulvern aufgefüllt werden können. Nanoskalige Pulver besitzen jedoch aufgrund ihrer großen Oberfläche, im Vergleich zum Volumen, die Eigenschaft, diese minimieren zu wollen und neigen daher bereits während der Herstellung zur Bildung von Agglomeraten und Aggregaten, die deutlich größer sind als die Primärpartikel. Um die Eigenschaften der Nanopulver dennoch nutzen zu können, ist eine entsprechende Behandlung zur Zerstörung der Agglomerate und Aggregate notwendig. Hierzu sind zunächst Kenntnisse über Pulvereigenschaften, wie Partikelgröße und -form, Grundvoraussetzung.

Die beiden mikroskaligen Pulver, die für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurden, unterscheiden sich sehr stark im Preis, sollen aber entsprechend den Herstellerangaben weitestgehend vergleichbare Eigenschaften haben. Die Messung der Partikelgrößenverteilung bestätigt dies zunächst. Das günstigere Sinosi 30 besitzt einen  $d_{50}$ -Wert von etwa 11  $\mu\text{m}$ . Das teure SE15 ist mit einem  $d_{50}$ -Wert von etwa 15  $\mu\text{m}$  nur unwesentlich größer. Die engere Partikelgrößenverteilung des Sinosi 30 wäre zur Herstellung homogen poröser Grünkörper, die zur Herstellung gradiert

poröser Grünkörper eine wesentliche Voraussetzung darstellen, besser geeignet. Betrachtet man jedoch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen beider Pulver, wird der Unterschied schnell deutlich. Das deutlich günstigere Sinosi 30 besteht aus splittrigen, scharfkantigen Partikeln, die sich zur Formgebung ohne Bindemittel nur schlecht eignen. Diese Partikelform führt dazu, dass die Kontaktflächen zwischen den Partikeln äußerst klein ausfallen und somit die auf Van-der-Waals-Kräften beruhende Festigkeit des Grünkörpers sehr gering ist. Außerdem können sich diese Partikel nicht in einer hohen Packungsdichte anordnen, da sie sich aufgrund ihrer kantigen Form gegenseitig in ihrer Bewegung zu stark hemmen. SE15 hingegen besteht aus perfekt sphärischen Partikeln, deren Größe in einer gewissen Bandbreite streut.

Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme kann man erkennen, wie sich die kleineren Partikel in den Lücken zwischen den größeren ansammeln und so nicht nur die Packungsdichte, sondern letztlich auch die zur Festigkeit des Grünkörpers entscheidende Kontaktfläche erhöhen. Für die Untersuchungen zur Herstellung der porös gradierten Grünkörper wäre jedoch eine enge Partikelgrößenverteilung ohne Feinanteil besser, da dies zu Grünkörpern mit größeren Poren führt, die sich wiederum besser gradiert auffüllen lassen. Laut Hersteller handelt es sich bei beiden Pulvern um „fused silica“, also um ein schmelztechnologisch hergestelltes Kieselglas. Sofern kein weiterer Behandlungsschritt vorgenommen wurde, ist dies in der Regel gleichbedeutend mit einer sphärischen Partikelgröße. Die Tatsache, dass Sinosi 30 fused silica ist und dennoch aus splittrigen Partikeln besteht, ist dadurch zu erklären, dass die Partikelgröße der hergestellten Pulver durch Mahlen großer Partikel auf die gewünschte Größe eingestellt wurde.

Das Zetapotenzial beider mikroskaliger Pulver weist einen nahezu identischen Verlauf auf. Lediglich im sauren Bereich ist das Zetapotenzial des SE15 leicht positiv, wohingegen das Zetapotenzial des Sinosi 30 leicht negative Werte besitzt. Das ist für die durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht relevant, da die hergestellten Suspensionen einen pH-Wert von 11 bis 12 besaßen. Beide Pulver besitzen ein Zetapotenzial, das mit einem maximalen Wert von ca. 10 mV sehr niedrig ausfällt. Da dieses Zetapotenzial zum Stabilisieren der Suspensionen nicht ausreicht, sedimentieren die Pulver sehr schnell. Dadurch ist eine elektrophoretische Abscheidung dieser beiden Pulver nicht möglich. Abgesehen davon, dass das Zetapotenzial zu einer ausreichenden Stabilisierung dieser Pulver nicht ausreicht, ist auch die für die elektrophoretische Abscheidung notwendige Triebkraft, die direkt mit dem Zetapotenzial zusammenhängt, nicht groß genug, um Grünkörper hoher Qualität herzustellen. Um letztlich zu beurteilen, ob die Pulver zur Herstellung qualitativ hochwertiger Kieselgläser geeignet sind, müssen sie hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung und Sintertemperatur analysiert werden. Die mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführte Phasenanalyse ermöglicht einen Aus-

sage darüber, ob das untersuchte Pulver röntgenamorph ist oder kristalline Bestandteile enthält. Kristalline Bestandteile sind unbedingt zu vermeiden, da sie während des Sinterns zur vollständigen Kristallisation des Formkörpers führen können. Die beiden mikroskaligen Pulver zeigen keinerlei Reflexion, die durch ein Kristallgitter hervorgerufen wurde. Beide Pulver sind somit zweifelsfrei röntgenamorph und für die weiteren Untersuchungen geeignet. Das Sinterverhalten der Pulver wurde bestimmt, indem sie zu zylindrischen Presslingen mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von ca. 7 mm verarbeitet wurden. Anschließend wurde in einem Dilatometer die Änderung der Höhe während des gesamten Sintervorgangs vermessen. Das Sinterverhalten der beiden mikroskaligen Pulver ist sehr ähnlich. Beide Pulver beginnen bei etwa 1250 °C zu sintern, allerdings ist die Sinterung des Sinosi 30 bei etwa 1500 °C abgeschlossen, wohingegen SE15 Temperaturen von etwa 1550 °C benötigt, um vollständig zu sintern.

Die nanoskaligen Pulver OX50 und A380 wurden auf die gleiche Weise wie die mikroskaligen charakterisiert. Sie sind beide vom gleichen Hersteller und unterscheiden sich in erster Linie in der Größe der Primärpartikel. Die Messung der Partikelgrößenverteilung ergab, dass OX50 im Vergleich zu A380 eine wesentlich breitere Verteilung besitzt und der Unterschied der mittleren Partikelgröße der beiden Pulver etwa eine halbe Größenordnung auseinander liegt. Die beiden Pulver ergänzen sich somit zur Herstellung eines entsprechenden Porengradienten hervorragend. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Pulver ergab, dass es sich in beiden Fällen um sphärische Partikel handelt. Eine Nachbehandlung zur Reduzierung der Partikelgröße, so wie es bei Sinos 30 erfolgte, kann hier ausgeschlossen werden. Die Kombination aus geringer Partikelgröße und sphärischer Form lässt den Rückschluss zu, dass sich diese Pulver zur pulvertechnologischen Herstellung von Grünkörpern ausgezeichnet eignen. Um sie speziell für die elektrophoretische Abscheidung verwenden zu können, müssen jedoch noch weitere Anforderungen an ihre Eigenschaften erfüllt werden. Wie bereits bei den mikroskaligen Pulvern beschrieben, ist dazu vor allem ein betragsmäßig hohes Zetapotenzial von Nöten. Die Messungen des Zetapotenzials ergaben, dass beide Pulver ein negatives Zetapotenzial über den gesamten Messbereich von pH=2 bis pH=12 besitzen. Die betragsmäßig höchsten Werte betragen für OX50 75 mV bei einem pH-Wert von 10,5 und für A380 50 mV bei einem pH-Wert von 12. Der große Unterschied zu dem Zetapotenzial der mikroskaligen Pulver ist in der größeren Partikeloberfläche, und der dadurch verhältnismäßig größeren Ionenhülle zu sehen. Das Zetapotenzial der Suspensionen, die einen pH-Wert von 11-12 besaßen, ist somit ausreichend hoch, um eine gute Stabilisierung zu gewährleisten. Die Phasenanalyse der Pulver ergab, wie bereits zuvor bei den mikroskaligen, dass es sich auch in diesem Fall um röntgenamorphes Kieselglas handelt und keinerlei kristalline Phase

enthalten ist. Der Sinterverlauf des A380 konnte mit der hier angewendeten Methode nicht gemessen werden, weil es nicht gelang, ausreichend stabile Presslinge herzustellen. OX50 konnte hingegen verpresst werden, und somit auch mittels Dilatometrie die Änderung der Länge über die Temperatur gemessen werden. Die Sinterung beginnt bereits bei ca. 1150 °C, was etwa 100 °C niedriger ist als die mikroskaligen Pulver. Die Sinterung ist bei 1240 °C und somit bereits mehr als 250 °C früher abgeschlossen. Dies ist in der großen Oberfläche der nanoskaligen Pulver begründet. Die zusätzliche Oberflächenenergie unterstützt den Sintervorgang, wodurch niedrigere Temperaturen zum Dichtsintern erforderlich sind. Das bedeutend kleinere A380 müsste demzufolge bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen sintern.

Aufgrund der gemessenen Pulvereigenschaften können grundsätzlich alle vier Pulver als geeignet zur pulvertechnologischen Herstellung von Kieselglaskörpern betrachtet werden. Die Verarbeitungsmethode muss jedoch, vor allem bei den mikrokaligen, gut ausgewählt werden. In erster Linie muss dabei das Zetapotenzial beachtet werden, welches zu gering ist, um Suspensionen, bestehend aus großen Partikeln, stabilisieren zu können. Die kantige und splittrige Form der Sinosi 30 Partikel stellt einen weiteren Parameter dar, der bei der weiteren Verarbeitung berücksichtigt werden muss. Neben der zu erwartenden geringen Gründichte, führt sie aufgrund der geringen Kontaktfläche der Partikel zu einander zu einer geringen Grünfestigkeit.

Die Viskosität der verwendeten Suspensionen ist eine wichtige Größe, vor allem wenn sie elektrophoretisch verarbeitet werden sollen. Da die Viskosität der Suspensionen zum einen vom Füllgrad und zum anderen von der Partikelgröße der Pulver abhängt, muss sie für den jeweiligen Zustand untersucht werden und dieser unter Umständen soweit angepasst werden, dass sich die Suspension noch verarbeiten lässt. Eine Methode zur Herstellung der gradiert porösen Grünkörper ist die schichtweise elektrophoretische Abscheidung von Pulvermischungen. Die Tatsache, dass in jedem Prozessschritt eine Suspension andere Zusammensetzung und unterschiedlichem Feinanteil verwendet wird, macht es notwendig, das Viskositätsverhalten genau zu kennen. Hierzu wurden Suspensionen aus SE15 und OX50 bzw. OX50 und A380 mit jeweils 30, 40 bzw. 50 Gew.-% Füllgrad und variierender Zusammensetzung hergestellt und die Viskosität bis zu einer Scherrate von 512 s<sup>-1</sup> gemessen. Die Suspensionen bestehend aus OX50 und A380 mit einem Füllgrad von 30 Gew.-% konnten in allen Mischungsverhältnissen vom reinen A380 bis hin zum reinen OX50 vermessen werden.

Die Viskosität dieser Suspensionen war auch ausreichend niedrig, um sie elektrophoretisch abscheiden zu können. Nachdem der Füllgrad der Suspensionen um 10 Gew.-% erhöht wurde, stieg die Viskosität bereits soweit an, dass die zu 100 % aus A380 bestehende Suspension nicht mehr vermessen werden konnte. Eine weitere Erhöhung des Füllgrades um 10 Gew.-% auf 50 Gew.-% erlaubte die Messung der Viskosität le-

diglich bis zu einem A380-Anteil von 50 Gew.-%. Diese Suspension konnte jedoch aufgrund der äußerst hohen Viskosität elektrophoretisch nur noch schwierig abgetrennt werden. Die Pulvermischungen, bestehend aus SE15 und OX50, waren diesbezüglich weniger empfindlich. Auf die Verwendung des Sinosi 30 zur elektrophoretischen Abscheidung wurde aufgrund der hohen Sedimentationsneigung, die bedeutend höher war als die des ansonsten vergleichbaren SE15, verzichtet. Die Pulvermischungen aus SE15 und OX50 konnten unabhängig vom Füllgrad in allen Mischungsverhältnissen vom reinen SE15 hin zum reinen OX50 bezüglich ihrer Viskosität gemessen werden. Die Partikel des mikroskaligen SE15 haben eine verhältnismäßig kleine Oberfläche und binden somit in der sie umgebenden Ionenhülle weniger Wassermoleküle bzw.  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen, wodurch ihr Einfluss auf die Viskosität wesentlich geringer ist. Die starke Sedimentationsneigung des SE15 war jedoch auch bei diesen Messungen ein Problem und führte zum Teil zu einer leichten Verfälschung der Messergebnisse. Die elektrophoretische Abscheidung der Pulvermischungen gelang problemlos.

## 5.2 Membranherstellung

Zur Herstellung der Membranen, die elektrophoretisch imprägniert wurden, um so den Porengradienten einzustellen, wurde zum einen Sinosi 30, zum anderen SE15 verwendet. Aufgrund der starken Sedimentationsneigung der beiden Pulver, die im vorangehenden Kapitel bereits ausführlich besprochen wurde, konnten diese Pulver nicht elektrophoretisch abgetrennt werden. Stattdessen wurden die Pulver zu Suspensionen verarbeitet, und anschließend in quadratische Formen gegossen. Hierzu wurden Suspensionen unterschiedlicher Füllgrade hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung zur gießtechnischen Verarbeitung und der Qualität der Grünkörper beurteilt. Bei den Suspensionen aus Sinosi 30 zeigte es sich, dass ein Füllgrad von 70 Gew.-% zu einer solch hohen Viskosität führte, dass sich die Suspension nicht formfüllend gießen ließ. 66 Gew.-% Füllgrad führten zu ausgeprägten Trockenrissen und die aus der 60 Gew.-%-igen Suspension hergestellten Grünkörper besaßen eine zu geringe Festigkeit, um sich gut entformen zu können. Ein Füllgrad von 65 Gew.-% stellte sich als Optimum heraus, da zum einen die Grünfestigkeit ausreichend hoch war, um die Grünkörper entformen zu können, und zum anderen die Suspension noch ausreichend niedrigviskos war, und sich daher gut gießen ließ.

Wie bereits in Kapitel 5.1 anhand der Pulvercharakterisierung vermutet, hatten alle Grünkörper eine ungewöhnlich niedrige Grünfestigkeit, was in erster Linie auf die Partikelform, und die damit zusammenhängende geringe Kontaktfläche und Van-der-

Waals-Kräfte zurückgeführt werden kann. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme stützt diese These. Hier ist ein Grünkörper, der offensichtlich aus locker aneinander haftenden Partikel besteht, abgebildet. Eine thermische Behandlung zur Steigerung der Festigkeit wurde daher unumgänglich. Diese steht allerdings in einem gewissen Widerspruch dazu, dass die Grünkörper zur Imprägnierung eine hohe, offene Porosität aufweisen müssen. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, wurden möglichst niedrige Temperaturen zum Ansintern eingestellt, und anschließend die Festigkeit der Proben durch Zerschneiden beurteilt.

Proben mit ausreichend hoher Festigkeit wurden darüber hinaus bezüglich ihrer Porengrößenverteilung charakterisiert. Die Messungen ergaben, dass eine thermische Behandlung bis zu einer Temperatur von 1300 °C nahezu keinen Einfluss auf die Porengrößenverteilung hatte, die Festigkeit jedoch entscheidend zunahm. Die mittlere Porengröße betrug jeweils zwischen 1 und 2 µm, was zur Imprägnierung mit den nanoskaligen Pulvern ausreichend ist. Das Ansintern der Grünkörper führte auch dazu, dass von allen Grünkörpern eine dünne Schicht abplatzte. Diese bestand aus dem Feinanteil, der nach dem Gießen langsamer sedimentierte, und sich somit zuletzt, in konzentrierter Form, absetzte. Der Feinanteil sinterte bereits bei 1300 °C und platzte, aufgrund des höheren Schrumpfens und der damit verbundenen Spannungen, ab. Um die hergestellten Grünkörper dennoch verwenden zu können, wurde diese Schicht zukünftig vor dem Ansintern abgeschliffen.

Neben den Sinosi-Membranen wurden auch Membranen aus SE15 gießtechnisch hergestellt. SE15 führte erst ab einem Füllgrad von 85 Gew.-% zu einer Viskosität, die ein formfüllendes Gießen unmöglich machte. Die Ursache hierfür ist wiederum in der Partikelform zu sehen, da sich die sphärischen Partikel in ihrer Bewegung weniger stark gegenseitig behindern als die splittrigen. Suspensionen mit einem Füllgrad von 75 bzw. 80 Gew.-% ließen sich gut gießen. Die Grünfestigkeit der gegossenen SE15-Membranen war wesentlich höher als die der Sinosi-Membranen, allerdings waren auch sie den Drücken beim Einspannen in die EPD-Zelle nicht gewachsen. Um die Festigkeit soweit zu steigern, dass das Einspannen in die EPD-Zelle ohne Risse und Brüche erfolgen konnte, mussten auch die SE15-Membranen angesintert werden. Es zeigte sich, dass die Festigkeit dieser Grünkörpern bereits ab einer Temperatur von 1150 °C ausreichend hoch war, und die mittlere Porengröße ebenfalls zwischen 1 und 2 µm lag. Da SE15 eine noch breitere Partikelgrößenverteilung aufwies als Sinosi 30, war zu erwarten, dass sich auch bei diesen Proben eine dünne, aus Feinanteil bestehende Schicht bildet, die während des Ansinterns abplatzt. Um zu verhindern, dass es überhaupt erst zu dieser Separation kommt, wurde zum einen versucht, den Feinanteil zu entfernen, und zum anderen, ihn durch einen organischen Binder an die groben Partikel zu binden. Letztere Methode führte zu guten Ergebnissen, und ein Abplatzen

einer Schicht konnte vollständig verhindert werden. Die im weiteren Verlauf der Untersuchungen verwendeten Grünkörper wurden daher nach diesem Verfahren hergestellt.

## 5.3 Herstellung und Charakterisierung gradierter Grünkörper

Die bisher erzielten Ergebnisse bezüglich der Herstellung von Grünkörpern bestehend aus Kieselglas, die zur Herstellung gradierter Glas-Metall-Verbindungen eingesetzt werden sollen, stellen lediglich eine Vorstufe für die tatsächlich porös gradierten Grünkörper dar. Diese Grünkörper werden später zur Charakterisierung der metallischen Zweitphaseneinbringung benötigt und dienen darüber hinaus als Membran zur elektrophoretischen Imprägnierung. Die elektrophoretische Imprägnierung, sowie die schichtweise Abscheidung unterschiedlicher Pulvermischungen und die gravitationsunterstützte EPD sind Verfahren, die zum Herstellen der gradiert porösen Grünkörper näher untersucht wurden. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

### 5.3.1 Elektrophoretische Imprägnierung der Sinosi-Membranen

Der bei der EPD als Membran verwendete Grünkörper trennte die Kammer mit der Ausgleichsflüssigkeit von der Suspensionskammer. Um zu vermeiden, dass sich die Membranen nach dem Einbauen in die EPD-Zelle aufgrund der Kapillarkräfte unkontrolliert mit Suspension oder Ausgleichsflüssigkeit vollsaugen, wurden sie vorher entweder mit bidestilliertem Wasser oder mit Ausgleichsflüssigkeit getränkt. Dieser Schritt stellte sicher, dass die Partikel der Suspension nur aufgrund des angelegten elektrischen Feldes in den Poren der Membran abgeschieden wurden.

Zunächst wurden die Untersuchungen nur mit in bidestilliertem Wasser getränkten Proben durchgeführt. Eine augenscheinliche Begutachtung der 6 mit unterschiedlichen Suspensionen und bei einem elektrischen Feld von 1,5 V/cm imprägnierten Sinosi-Membranen ließ vermuten, dass es zu keiner Imprägnierung der Membranen kam. Dieser Rückschluss ergab sich daraus, dass üblicherweise beim Imprägnieren der Membranen auch eine dünne Schicht an der Oberfläche abgeschieden wird, welche diese Proben nicht aufwiesen. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten diese Vermutung. Wurde zur Imprägnierung ein elektrisches Feld von 10 V/cm angelegt, wiesen die Membranen auf ihrer Oberfläche eine dünne Schicht auf. Um zu überprüfen, ob die EPD neben der Beschichtung auch zu einer Imprägnierung führte, wurden auch diese Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass diese Proben zwar eine Imprägnierung aufwiesen, diese je-

doch nur wenige  $\mu\text{m}$  dick war und somit nicht ausreichte. Eine Möglichkeit die Eindringtiefe der Partikel zu erhöhen, war die Tränkung der Membranen mit Ausgleichsflüssigkeit an Stelle von Wasser. Der Vorteil liegt darin, dass die Ausgleichsflüssigkeit durch die in ihr enthaltenen Ionen elektrisch leitfähig ist, und somit auch die Membran über eine gewisse Leitfähigkeit verfügt. Die Imprägnierung ergab eine dünne, gleichmäßige Schicht auf den Membranen, doch die Vermutung einer guten Imprägniertiefe ließ sich durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen nicht bestätigen. Auch mit den hier gewählten Parametern konnte nur eine geringe Eindringtiefe der Partikel festgestellt werden. Alle auf den Sinosi-Membranen abgeschiedenen Schichten platzten während des Trocknens ab oder wurden zumindest sehr rissig. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die Sinosi-Membranen nicht zur Herstellung mittels EPD imprägnierter Grünkörper eignen. Hinzu kommt die schlechte Pulverqualität, die bereits bei der Herstellung der Membranen zu Komplikationen führte. Die Untersuchungen mit Sinosi-Pulver wurden daher eingestellt und mit dem deutlich teureren SE15 der Firma Tokuyama weitergeführt.

### 5.3.2 Elektrophoretische Imprägnierung des SE15-Membranen

Bereits bei der Pulvercharakterisierung und den Eigenschaften der Grünkörper konnten mit SE15 deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als mit Sinosi. Um zu zeigen, dass dies auch für die Herstellung der imprägnierten Grünkörper gilt, wurden die angewendeten Verfahren möglichst beibehalten. Das Tränken der SE15-Membranen erfolgte ebenfalls mit Ausgleichsflüssigkeit bzw. bidestilliertem Wasser. Die mit bidestilliertem Wasser getränkten SE15-Membranen zeigten, wie bereits die Sinosi-Membranen, keine abgeschiedene Schicht, so dass auch hier keine nennenswerte Imprägnierung zu erwarten war. Die angefertigten rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten diesen Verdacht. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Untersuchungen mit in Ausgleichsflüssigkeit getränkten Membranen durchgeführt. Die Imprägnierung dieser Membranen ergab eine dünne Schicht auf der Oberfläche, die während des Trocknens zwar riss, allerdings nicht abplatzte. Dieser Umstand kann auf eine gewisse Verzahnung der Membran mit der Schicht zurückgeführt werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Analyse von Membranen, die mit einem elektrischen Feld von  $10 \text{ V/cm}$  und unterschiedlichem Suspensionsfüllgrad imprägniert wurden, bestätigte diese erste Vermutung. Die Eindringtiefe der Partikel betrug bereits mehrere  $\mu\text{m}$ , musste allerdings noch erhöht werden, um einen ausreichend dicken Gradienten zu erreichen. Die abgeschiedenen Schichten hafteten hervorragend auf den Membranen und wiesen lediglich Trockenrisse senkrecht zur Oberfläche auf. Aufgrund der zu geringen Grünfestigkeit mussten die Membranen, wie bereits zuvor näher erläutert, angesintert werden. Die

Messung der Porengrößenverteilung, der bei unterschiedlichen Temperaturen angesinterten Membranen, zeigte keinen wesentlichen Unterschied. Nach der Imprägnierung und einer anschließenden rasterelektronenmikroskopischen Analyse zeigte sich, dass eine bei 1300 °C angesinterte Membran lediglich ca. 180 µm tief, und eine bei 1050 °C angesinterte Membran ca. 250 µm tief imprägniert werden konnte. Zur weiteren Optimierung der EPI war es notwendig, die Rissbildung während des Trocknens zu verhindern, oder zumindest zu minimieren. Da Ethanol eine deutlich geringere Oberflächenspannung hat als Wasser, und somit beim Trocknen die Drücke in den Kapillaren niedriger ausfallen, wurde versucht, das in den Membranen enthaltene Wasser, nach dem Imprägnieren durch Ethanol zu ersetzen. Hierzu wurden die Membranen nach der Imprägnierung in Ethanol getränkt, wodurch ein Lösungsmittelaustausch erfolgte. Durch diese Methode konnte die Rissbildung nicht ganz verhindert werden, allerdings zeigten besonders die Probe, die nur eine Minute in Ethanol getaucht wurde eine deutliche Minimierung der Rissanfälligkeit. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Imprägnierung der SE15-Membranen zur Herstellung des Porengradienten gute Ergebnisse erbrachte. Die höchste Imprägniertiefe betrug knapp 2 mm.

### **5.3.3 Schichtweise elektrophoretische Abscheidung von Pulvermischungen**

Die Untersuchungen zur Herstellung der gradierten Grünkörper mittels EPI ergaben, dass diese Methode durchaus gut geeignet ist. Die Dicke des Gradienten und seine Ausprägung ist jedoch unter Umständen etwas zu gering. Um den Anforderungen, auch dickere Gradienten herstellen zu können, gerecht zu werden, wurden Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades und unterschiedlicher Zusammensetzung aufeinander abgeschieden. Um geeignete Suspensionen auswählen zu können, wurden jeweils Grünkörper hergestellt, und anschließend charakterisiert. Die Auswertung der Gründichte als Funktion des OX50-Gehaltes der Suspensionen, aus SE15 und OX50 bestehend, ergab für 30, 40 bzw. 50 Gew.-% Füllgrad einen nahezu identischen Verlauf. Die Gründichte der Proben, die aus diesen Suspensionen abgeschieden wurden, nahm gleichmäßig mit zunehmendem OX50-Gehalt ab, was gleichbedeutend damit ist, dass die Porosität zunahm. Durch den geringen Unterschied der Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades zueinander, bietet es sich sowohl aus Kostengründen, als auch wegen der einfacheren Handhabbarkeit der Suspension an, die mit dem geringsten Füllgrad zu wählen. Die Suspensionen, die aus OX50 und A380-Pulvermischungen hergestellt wurden, zeigten zwar ebenfalls keinen signifikanten Unterschied bei variiertem Füllgrad, allerdings blieb die Gründichte auch bei steigendem A380-Gehalt weitestgehend konstant. Dies führt dazu, dass diese Suspensionen nicht zur Herstellung

der gradiert porösen Grünkörper geeignet sind. Somit ist die Herstellung des Gradienten durch die schichtweise Abscheidung nur mit einer geringen Variation der Porosität umsetzbar. Außerdem führt der große Unterschied des Trockenschumpfes der einzelnen Schichten dazu, dass sich die Grünkörper stark krümmen und somit als Membranen nicht eingesetzt werden konnten. Dieses Verfahren ist folglich nur sehr eingeschränkt zur Herstellung der Gradienten geeignet und hat verglichen mit der EPI keine hervorstechenden Vorteile. Zudem ist es durch die schrittweise Abscheidung, technologisch schwierig umzusetzen und kostenintensiv.

### 5.3.4 Herstellung gradierter Grünkörper mittels GEPD

Das letzte im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Herstellung des gradiert porösen Grünkörpers stellt eine Abwandlung der EPD dar. Der Vorteil der GEPD gegenüber der konventionellen EPD, ist die nach Größe der Partikel getrennte Abscheidung. Die GEPD stellt somit ein Verfahren dar, das durch nur einen einzigen Prozessschritt zur Herstellung eines Gradienten führt und dadurch sehr kostengünstig ist. Es wurde sowohl untersucht, inwieweit sich die GEPD zur Abscheidung entgegen der Gravitation als auch mit der Gravitation eignet. Beide Versionen der GEPD haben ihre Vor- aber auch ihre Nachteile. So muss bei der Abscheidung gegen die Gravitation beispielsweise verhindert werden, dass die nach oben steigenden Gasblasen in den Grünkörper eingebaut werden. Darüber hinaus stellte es sich allerdings als sehr schwierig heraus, die Sedimentationsneigung der sehr groben SE15-Partikel zu überwinden, und sie an der Membran abzuscheiden. Außerdem wurden bei diesen großen Feldstärken auch die noch in der Suspension verbliebenen nanoskaligen Partikel mit abgeschieden, so dass die Grünkörper gegen Ende der Abscheidung tendenziell dichter wurden.

Die Abscheidung mit dem Schwerefeld hingegen hatte den Vorteil, dass die sich an der Membran anlagernden Gasblasen nicht in den Grünkörper eingebaut werden konnten und ungehindert nach oben aufsteigen konnten. Das elektrische Feld wurde bei dieser Variante so gewählt, dass zunächst ein Gegenfeld eingestellt wurde, so dass die kleinen Partikel von der Abscheidung ferngehalten wurden. Die groben Partikel sedimentierten dennoch und begannen mit der Bildung eines Grünkörpers. Durch allmähliche Reduzierung des Gegenfeldes bis hin zu einem elektrischen Feld, das entsprechend der Abscheiderichtung gerichtet war, wurde nach und nach der Feinanteil erhöht. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass der Anteil der großen Partikel über den Querschnitt der Probe sukzessive zunimmt. Allerdings wurden durch die Sedimentation der großen Partikel, trotz des wirkenden Gegenfeldes, viele nanoskalige Partikel mitgerissen und in den Grünkörper eingebaut. Um den Gradienten noch

zu verstärken, wurde die GEPD mit der EPI kombiniert, indem ein Grünkörper aus SE15 als Membran verwendet wurde, und eine mit der Gravitation gerichtete Abscheidung auf ihm erfolgte. Die nähere Untersuchung der Probe ergab allerdings, dass die Grenzfläche zwischen Membran und Abscheidung zu scharf war, und den Gradienten zu stark unterbrach. Die GEPD eignet sich hervorragend zur Herstellung von Gradienten bezüglich der Materialzusammensetzung, wenn die verwendeten Pulver entweder einen sehr großen Unterschied in der Dichte aufweisen, oder eines der verwendeten Materialien als Pulver mit einer wesentlich größeren Partikelgröße vorliegt. Zur Herstellung eines Porengradienten ist dieses Verfahren allerdings nicht geeignet.

## 5.4 Herstellung des Verbundes

Die Herstellung eines geeigneten porös gradierten Grünkörpers ist Grundvoraussetzung zur Umsetzung eines gradierten Glas-Metall-Verbundes. In einem weiteren Schritt mussten nun Wege gesucht werden, die Poren dieses Grünkörpers in ausreichender Menge mit dem gewünschten Metall, hier Wolfram, aufzufüllen. Dazu wurden drei unterschiedliche Verfahren angewendet und zunächst an homogen porösen Grünkörpern getestet. Die erhaltenen Proben wurden anschließend bezüglich der homogenen Einbringung des Metalls und der eingebrachten Menge charakterisiert.

### 5.4.1 Elektrolytische Abscheidung

Um die elektrolytische Abscheidung von Wolfram, und die Unterschiede der verwendeten Elektrolyte und Elektroden gut beurteilen zu können, wurden für diese Versuchsreihen keine Grünkörper verwendet, sondern Elektroden aus Kupfer. Außer der Elektrolytzusammensetzung wurden noch die Elektrolyttemperatur und die Stromstärke variiert. Für eine eindeutige Charakterisierung ist es wichtig, dass alle Parameter während der elektrolytischen Abscheidung möglichst konstant gehalten werden. Die Abscheidung der acht verwendeten Elektrolyte führten jeweils zu einer sehr unterschiedlichen Beschichtung der Kupferelektroden. Alle Abscheidungen zeichneten sich durch eine äußerst dünne Beschichtung aus, die zum Teil einen metallischen Glanz aufwies, zum Teil jedoch schwarz und matt erschien.

Besonders bemerkenswert ist, dass beispielsweise bei dem Elektrolyten 3 eine Temperaturänderung von nur 10 °C in völlig unterschiedlich erscheinenden Schichten resultierte. Ähnlich verhielt es sich mit Abscheidungen, die mit unterschiedlicher Stromstärke durchgeführt wurden. Hierbei fallen vor allem die aus den Elektrolyten 2 und 4 hergestellten Proben auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schichten, bei ansonsten konstanten Parametern, durch Variation der Stromstärke optisch stark unterschiedlich

aussehen. Teilweise sind die Schichten sehr inhomogen und weisen Flecken auf. In Abbildung 4.37 sind diese großen Unterschiede deutlich erkennbar. Allen Proben ist aber gemein, dass die abgeschiedene Menge aufgrund der sehr geringen Schichtdicke gering blieb und gravimetrisch nicht nachgewiesen werden konnte. Mit dem Elektrolyten 1 konnte das augenscheinlich beste Ergebnis erzielt werden. Jedoch musste diese Annahme noch durch Messungen gestützt werden, wozu Mikro-RFA-Messungen an unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden. Die Ergebnisse waren sehr verschieden. So zeigte beispielsweise die in Abbildung 4.39 b) dargestellte Probe aus dem Elektrolyten 1 eine relativ gleichmäßige Wolframverteilung, wobei der Wolframgehalt trotzdem äußerst gering war. Die aus dem Elektrolyten 4 abgeschiedenen Proben weisen einen Bereich auf, der sich augenscheinlich vom Übrigen unterscheidet. Die Mikro-RFA-Messung zeigt hier eine zur Umgebung unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Die Wolframkonzentration ist in diesem Bereich deutlich höher. Die Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass eine elektrolytische Abscheidung von Wolfram nicht in ausreichendem Maße möglich ist, so dass sie daher nicht weiter untersucht wurde.

## 5.4.2 Tränken mit Natriumwolframat

Alternativ zu der elektrolytischen Abscheidung wurde das Tränken poröser Grünkörper mit wasserlöslichen Wolframverbindungen untersucht. Die ersten Versuche zeigten, dass es während des Trocknens zur Ionenbewegung hin zur Oberfläche des Grünkörpers kam, was sich in für Salzlösungen typischen Ausblühungen zeigte. Nach dem Reduzieren des Wolframsalzes unter Wasserstoff zeigte sich die durch das Trocknen verursachte Inhomogenität noch deutlicher. In den Randzonen ist die Wolframkonzentration wesentlich höher als im Kern der Probe. Dieser Ionenwanderung konnte durch eine Immobilisierung entgegen gewirkt werden, wobei man ausnutzte, dass durch eine einfache Fällungsreaktion mit hochkonzentrierter Salzsäure aus Natriumwolframat Wolframtrioxid gefällt werden kann. Die Versuche, diese Fällungsreaktion zur Immobilisierung des Wolframs in den Poren des Grünkörpers ablaufen zu lassen, gelangen nicht auf Anhieb. Wurde die Probe ganz in hochkonzentrierte Salzsäure eingetaucht, kam es durch den von allen Seiten gleichen Flüssigkeitsdruck zu einer unzureichenden Durchmischung der Reaktanden und folglich nur zu einer Fällung in den Randzonen der Probe. Durch Stellen der Probe in ein Salzsäure-Fußbad konnte überflüssige Flüssigkeit nach allen Seiten entweichen, und die ungestörte Fällung des Wolframtrioxides konnte gewährleistet werden. Die hellgelbe Farbe des Wolframtrioxides machte eine Beurteilung der Fällung hinsichtlich Fortschritts und Homogenität gut möglich. Die Probe, die nicht vollständig mit Natriumwolframatlösung getränkt und anschließend

von der trockenen Seite beginnend mit hochkonzentrierter Salzsäure getränkt wurde, machte deutlich, dass die Reaktion eine recht scharfe Trennung des mit Wolfram imprägnierten Bereichs vom unbehandelten möglich macht, der auch nach der Reduktion des Wolframs erhalten bleibt. Dies wird durch die Mikro-RFA-Messungen bestätigt. Dadurch wird insbesondere deutlich, dass die Immobilisierung des Wolframs auch bei hohen Temperaturen bestehen bleibt, was ein Beleg dafür ist, dass sich diese Methode außerordentlich gut zur Herstellung von Verbundmaterialien eignet. Lediglich die Tatsache, dass Natrium unweigerlich zur Kristallisation von Kieselglas führt, resultierte darin, dass die Verwendung von Natriumwolframat für weitere Untersuchungen nicht in Betracht gezogen werden konnte. Als Modellsystem zur grundsätzlichen Betrachtung war es allerdings aufschlussreich.

### 5.4.3 Tränken mit Ammoniumwolframat

Eine weitere Fällungsreaktion, die mit für Kieselglas unkritischen Reaktanden durchgeführt werden könnte, konnte nicht gefunden werden. Allerdings ergaben erste Versuche mit Ammoniumwolframat ohne Immobilisierung viel versprechende Ergebnisse hinsichtlich Kristallisationsneigung und eingebrachter Wolframmenge. Daher wurden Möglichkeiten gesucht, Ammoniumwolframat weitestgehend zu immobilisieren, und somit homogen in den Grünkörper einzubringen. Im Becherglas konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Ethanol die Löslichkeit des Ammoniumwolframates in Wasser soweit zurück ging, dass es zu einem weißen Niederschlag kam. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche, in den Poren der mit Ammoniumwolframatlösung getränkten Grünkörper durch Ethanol eine Fällung zu erreichen, schlugen jedoch fehl. Die mittels Mikro-RFA gemessene Wolframverteilung zeigte sogar eine noch schlechtere Homogenität der Wolframverteilung. Die Proben besaßen in einer Randzone sehr geringer Dicke eine hohe Wolframkonzentration, und im Inneren war nahezu kein Wolfram vorhanden.

Ähnlich verhielt es sich mit dem Tränken in einem Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch. Auch dieses starke Reduktionsmittel ergab keine gleichmäßige Fällung von Wolframtrioxid, obwohl das im Becherglas durchaus beobachtet werden konnte. Es ist denkbar, dass die Fällungsreaktion in der Randzone dazu führte, dass das Reduktionsmittel bzw. das Ethanol in seinem Fluss behindert wurde und nicht mehr in ausreichendem Maße zu den tiefer liegenden Bereichen vordringen konnte. Durch Gefriertrocknen gelang es ebenso wenig, eine homogene Verteilung des Wolframs zu gewährleisten. Die sinkende Temperatur führte dazu, dass sich die Löslichkeit des Ammoniumwolframates reduzierte, und die Gefrierfront trieb die Flüssigphase mit ansteigendem Wolframgehalt vor sich her, bis die Temperatur schließlich ausreichend niedrig

war, um die restliche Flüssigphase endgültig gefrieren zu lassen.

Allerdings ist die Wolframkonzentration im Kern der Probe am geringsten, was sich hierdurch nicht so ohne weiteres erklären lässt. Denkbar wäre die Tatsache, dass sich das Ammoniumwolframat bereits während des Tränkens in der Randzone ansammelte, und im Inneren nicht die gleiche Konzentration erreicht werden konnte. Diese Annahme konnte allerdings durch spätere Versuche widerlegt werden. Hierbei wurde der Tränklösung ein geringer Anteil Methylcellulose zugegeben, wodurch die Viskosität erhöht wurde. Hätte bei den zuvor diskutierten Ergebnissen bereits nach dem Tränken eine inhomogene Verteilung vorgelegen, müsste diese auch bei den mit Methylcellulose versetzten Lösungen auftreten. Nach der Trocknung zeigten so hergestellte Proben keine Ausblühungen an der Oberfläche, was als erfolgreiche Immobilisierung gedeutet werden konnte. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 5.5 ausführlich diskutiert.

## 5.5 Sinterung und Charakterisierung der Gläser

Nachdem ein Verfahren zur homogenen Herstellung der Kieselglas-Wolfram-Verbunde erarbeitet wurde, war es notwendig, die hergestellten Proben weiter zu charakterisieren, und hinsichtlich ihrer Eignung als Verbundmaterialien für den Hochtemperaturbereich zu untersuchen. Wurden die Proben, die mit der mit Methylcellulose versetzten Ammoniumwolframatlösung getränkt wurden, auf die gleiche Weise wie die übrigen gesintert, bildeten sich Blasen im Grünkörper, die auf die unzureichende Verbrennung der Methylcellulose zurückgeführt werden konnten. Die Verbrennung konnte aufgrund der reduzierenden Atmosphäre nicht abgeschlossen werden, solange die Proben noch offene Porosität aufwiesen, und so verdampfte die Methylcellulose bei hoher Temperatur und führte zu den Blasen. Durch eine vorgeschaltete Temperaturbehandlung des Grünkörpers bei 500 °C unter Umgebungsluft konnte die Verbrennung abgeschlossen und so die Bildung der Blasen vermieden werden. Ein positiver Nebeneffekt der zusätzlichen Temperaturbehandlung war die Bildung von Wolframtrioxid aus Ammoniumwolframat, wodurch die Immobilisierung weiterhin erhalten blieb. Betrachtet man die Mikro-RFA-Messungen der so hergestellten Proben, stellt man fest, dass die Wolframverteilung außerordentlich homogen ist. Die Erhöhung der Viskosität durch die Verwendung von Methylcellulose brachte somit das gewünschte Ergebnis, ohne jedoch die Eigenschaften der Proben negativ zu beeinflussen. Darüber hinaus konnte auch die eingebrachte Wolframmenge mit dieser Methode gut gesteigert werden. Hervorzuheben ist die Möglichkeit, die Viskosität der Tränklösung beim Trocknen der Proben bei einer Temperatur von mehr als 80 °C weiter zu erhöhen, was den Trocknungsprozess entscheidend beschleunigt. Diese Tatsache ist auf die Thermogelierung

der Methylcellulose zurückzuführen. Die röntgendiffraktometrische Analyse der Proben belegte, dass es zu keinen negativen Veränderungen der Proben kam, und das Kieselglas weiterhin röntgenamorph blieb. Die so hergestellten Proben konnten aufgrund der ausgezeichneten Homogenität weitergehend charakterisiert und so bezüglich ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten vermessen werden. Die Messungen ergaben allerdings, dass alle Proben bei einer Temperatur zwischen 260 °C und 270 °C einen Sprung der thermischen Ausdehnung aufwiesen. Diese Tatsache kann nur durch eine Phasenumwandlung bei dieser Temperatur erklärt werden, was durch die DTA-Analyse bestätigt werden konnte. Möglich wäre, dass sich Wolframsilizid ( $WSi_x$ ) oder Wolframatokieselsäure ( $H_4O_{40}SiW_{12}$ ) bilden.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Verfahren entwickelt werden, mit dessen Hilfe es möglich ist, gradierte, hochtemperaturstabile Glas-Metallverbindungen herzustellen, die beispielsweise als Elektrodendurchführungen im Lampenbau eingesetzt werden könnten. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Kieselglas und Wolfram verwendet.

Die Herstellung gradierter Glas-Metall-Verbunden lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, die zunächst auch während der durchgeführten Untersuchungen getrennt voneinander betrachtet wurden. Zum einen ist dies die Herstellung geeigneter, gradierter poröser  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper, zum anderen die möglichst vollständige Imprägnierung dieser Grünkörper mit der metallischen Zweitphase. Zuerst lag der Schwerpunkt auf der Herstellung gradierter poröser Grünkörper, die als Ausgangspunkt zur Herstellung des Verbundes dienen sollten. Die Grünkörper wurden auf unterschiedliche Weise hergestellt, und jedes Verfahren anschließend bezüglich seiner Eignung charakterisiert. Die Ausgangsmaterialien waren hochreine, röntgenamorphe, nano- und mikroskalige  $\text{SiO}_2$ -Pulver, die zu Suspensionen verarbeitet wurden und anschließend mittels elektrophoretischer Abscheidung oder durch Gießen zur plattenförmigen Grünkörpern verarbeitet wurden. Die nasschemische Verarbeitung bietet die entscheidenden Vorteile, dass durch die mechanische Aufarbeitung in einem Dissolver Agglomerate zerstört werden können, und somit weitestgehend Primärpartikel vorliegen. Die korrekte Pulveraufbereitung führte dazu, dass die so hergestellten Grünkörper gute mechanische Eigenschaften und eine gute Homogenität aufwiesen. Die Elektrophorese wurde in unterschiedlichen Abwandlungen eingesetzt. Zum einen wurden die Grünkörper durch schichtweise Abscheidung von Pulvermischungen mit variierendem Feinanteil hergestellt, zum anderen durch die noch recht unbekannte gravitationsunterstützte EPD. Durch die schichtweise Abscheidung von Suspensionen mit unterschiedlichem Feinanteil ergibt sich die Möglichkeit, unterschiedlich dichte Schichten abzuscheiden, und somit einen Dichtegradienten herzustellen. Durch den unterschiedlichen Schrumpf der Schichten kommt es jedoch leicht zu einem Verzug der Proben, so dass sie nicht weiter verwendet werden konnten. Bei der gravitationsunterstützten EPD macht man es sich zu Nutze, dass größere Partikel schneller sedimentieren als feine, so dass man mit einem der Gravitation entgegengesetzten elektrischen Feld die feinen Partikel den-

noch abscheiden kann. Durch die Erhöhung des elektrischen Feldes können so immer größere Partikel abgeschieden werden. Auch die umgekehrte Variante ist denkbar. Dabei sorgt das elektrische Feld dafür, dass die feinen Partikel nicht abgeschieden werden, wohingegen die groben Partikel ungehindert sedimentieren können. Durch schrittweise Änderung des Feldes werden immer mehr feine Partikel mit abgeschieden, bis schließlich alle Partikel abgeschieden werden können. Die so hergestellten Gradienten waren für die Herstellung gradiert Glas-Metall-Verbindungen nicht ausreichend. Eine weitere Abwandlung der EPD ist die elektrophoretische Imprägnierung, mit deren Hilfe ein Grünkörper mit einer Porengröße von wenigen  $\mu\text{m}$  mit nanoskaligen Partikeln gradiert werden kann. Die Herstellung der hierfür notwendigen Grünkörper erfolgte aus zwei mikroskaligen Pulvern, die aufgrund ihrer großen Sedimentationsneigung nicht elektrophoretisch, sondern gießtechnisch verarbeitet werden mussten. Die hiermit hergestellten Gradienten erreichten eine Dicke von bis zu 2 mm, was ein durchaus zufriedenstellendes Ergebnis war.

Der zweite große Arbeitsbereich bestand in der Einbringung der Zweitphase. Hierbei musste zunächst der Schwerpunkt auf die homogene Einbringung der metallischen Phase in den porösen Grünkörper gelegt werden, da man an der Abweichung von der Homogenität erkennen kann, wie gut das Verfahren kontrollierbar ist. Drei Verfahren wurden hinsichtlich der Qualität der Zweitphase und der Menge, die eingebracht werden konnte, genauer untersucht. Die elektrolytische Abscheidung ist überwiegend als Beschichtungsverfahren bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte sie jedoch eingesetzt werden, um auf einer Elektrode eine Schicht abzuscheiden, die in den davor angebrachten Grünkörper hineinwächst und die Poren auffüllt. Die Schwierigkeit bestand allerdings darin, dass Wolfram nur sehr schlecht elektrolytisch abgeschieden werden kann. Das Verfahren erwies sich somit als ungeeignet. Alternativ wurden Tränkverfahren angewendet, wobei die Wolframionen der Lösung durch eine chemische Fällung immobilisiert wurden. Diese chemische Fällung war notwendig, weil die Ionen andernfalls während des Trocknens mit zur Probenoberfläche wanderten, und sich so ein starkes Konzentrationsgefälle einstellte. Für Wolfram konnte diesbezüglich nur eine chemische Fällung gefunden werden, die auf der Fällung von Wolframtrioxid aus Natriumwolframat basiert. Durch in der Probe verbliebenes Natrium kam es allerdings zur Kristallisation des Kieselglases. Als Modellsystem lieferten die Versuche aufschlussreiche Ergebnisse, eigneten sich allerdings nicht zur Herstellung von Kieselglas-Wolfram-Verbunden. Ammoniumwolframat führte zu keiner nennenswerten Veränderung der Eigenschaften des Kieselglases und eignete sich folglich hervorragend zur Zweitphaseneinbringung. Die Immobilisierung der Ionen konnte statt durch eine Fällungsreaktion durch die Steigerung der Viskosität der Tränklösung erreicht werden. Dazu wurde der Lösung etwas Methylcellulose zugegeben. An den so hergestell-

ten und sehr homogenen Verbundmaterialien konnte der thermischen Ausdehnungskoeffizient gemessen werden. Die Messungen wiesen auf eine Phasenumwandlung bei etwa 260 - 270 °C hin, die durch eine DTA-Analyse bestätigt werden konnte. Diese Arbeit umfasst grundlegende Untersuchungen zur Herstellung eines gradierten Glas-Metall-Verbundes. Neben der Herstellung eines Porengradienten wurde vor allem ein einfaches und gut geeignetes Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die metallische Zweitphase homogen in den Grünkörper eingebracht werden konnte. Erste Sinterversuche zeigten, dass die Zweitphase auch im Glas homogen verteilt vorlag. An dieser Arbeit anknüpfend müssten nun in erster Linie Anstrengungen unternommen werden, den Zweitphasengehalt weiter zu erhöhen. Ein möglicher Schritt hierzu wäre ein wiederholtes Tränken, wobei das Tränken jeweils mit der Reduzierung des Wolframs unter Wasserstoff abgeschlossen werden müsste. Unter Umständen wäre es auch möglich, weitere wasserlösliche Wolframverbindungen zu finden, mit denen die eingebrachte Wolframmenge pro Behandlungsschritt gesteigert werden kann. Die Untersuchung anderer Verfahren, wie die elektrolytische Abscheidung, kann vom derzeitigen Kenntnisstand aus, als wenig erfolgsversprechend eingestuft werden. Weiterhin müsste die Phasenumwandlung des Wolfram-Kieselglas-Verbundes genauer betrachtet werden, denn dieser große Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten macht die Entwicklung des gradierten Verbundes und die dadurch angedachte Reduzierung der thermischen Spannungen zunichte. Um einen Gradienten, von reinem Kieselglas zu reinem Wolfram herstellen zu können, wäre eine schichtweise Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  und nanoskaligem  $\text{WO}_3$  denkbar. Durch eine Behandlung bei 1200 °C unter Wasserstoff kann anschließend  $\text{WO}_3$  zu Wolfram reduziert werden. Allerdings müssten noch geeignete Verfahren zur Herstellung des benötigten, nanoskaligen  $\text{WO}_3$  entwickelt werden.

# 7 Literaturverzeichnis

- [1] MÜLLER, G.: Glas-Metall-Verbunde. In: *Feinwerktechnik & Messtechnik* 87 (1979), Nr. 3, S. 110–113 4
- [2] LANKARD, D. R. ; SHEETS, H. D.: Use of Steel Wire Fibers In Refractory Castables. In: *The American Ceramic Society Bulletin* 50 (1971), Nr. 5, S. 497–500 4
- [3] ANON: Features and Performance of Laminated glass. In: *Glass* Vol. 61 (1984), Nr. Nr. 3, S. 105,107 5
- [4] DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. In: *Sprechsaal, Coburg* 75 (1942), Nr. 9/10, S. 82–85 5
- [5] VIELHABER, L.: *Emailtechnik*. 2. Auflage. Düsseldorf : Deutscher Ingenieur-Verlag GmbH, 1953 5
- [6] GARLAND, B.T.: The Designing of Products utilising the Special Properties of Vitreous Enamel. In: *Materials & Design* 7 (1986), Nr. 1, S. 44–47 5
- [7] MENNING, M. ; WEBER, J.: Glas auf Metall. In: *JOT* 45 (2005), Nr. 12, S. 46–48 5
- [8] *HVG-Fortbildungskurse*. Bd. Fortbildungskurs 1995: *Fügen von Glas*. Frankfurt am Main : Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, 1995 5, 6, 8
- [9] PARTRIDGE, J. H. ; TURNER, W. E. S.: *Glass-to-metal seals*. Sheffield : Society of Glass Technology, 1949 5, 10
- [10] HARDY, A.: Mit Kugellinsen in den Massenmarkt. In: *SCHOTT INFO* 96 (2000), S. 22–23 5
- [11] PAN, J. J.: New Millimeter Wave Technology for Tactical Application. In: *14 th IEEE int. Conf. on Communications (ICC '78)*. Toronto, Canada, June 1978, 1978, S. 40.44.41–40.44.44 5
- [12] ESPER, F. J. ; FRIESE, K. H.: Druckdichte Hochspannungsdurchführungen aus Keramik, Glas und Metall. In: *cfi / DKG* 58 (1981), Nr. 6, S. 399–404 5
- [13] DONALD, I. W.: Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. In: *J. Mater. Sci.* 28 (1993), S. 2841–2886 6

- [14] PASK, J. A.: From Technology to the Science of Glas/Metal and Ceramic/Metal Sealing. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 66 (1987), Nr. Nr. 11, S. 1587–1592 6
- [15] TOMSIA, A. P. ; PASK, J. A.: Chemical reactions and adherence at glass/metal interfaces: an analysis. In: *Dent. Mater.* 2 (1986), S. 10–16 6
- [16] KLOMP, J. T.: Ceramic-Metal Reactions and their Effect on the Interface Microstructure. In: *Ceramic Microstructure '86* (1987), S. 307–317 6
- [17] REKHSOON, S. M.: Annealing of glass-to-metal and glass-to-ceramic seals. Part 1. Theory. In: *Glass Technol.* 20 (1979), Nr. Nr. 1, S. 27–34 6
- [18] REKHSOON, S. M.: Annealing of glass-to-metal and glass-to-ceramic seals. Part 2. Experimental. In: *Glass Technol.* Vol. 20 (1979), Nr. Nr. 4, S. 132–143 6
- [19] VARSHNEYA, A. K.: Stresses in Glass-to-Metal Seals. In: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 22 (1982), S. 241–306 6
- [20] RIECK, G. D.: *Tungsten and its compounds*. Pergamon Press Ltd., 1967 7
- [21] NEUMANN, G. M.: Halogenglühlampen. In: ALBRECHT, H. (Hrsg.): *Optische Strahlungsquellen*. Grafenau : Technische Akademie Esslingen, 1977, S. 91–132 7
- [22] FRANCK, G.: Niederdruckentladungsstrahler - Leuchtstofflampen. In: ALBRECHT, H. (Hrsg.): *optische Strahlungsquellen*. Grafenau : Technische Akademie Esslingen, 1977, S. 133–155 7, 8
- [23] DOBRUSSKIN, A. ; LEYENDECKER, H.: Halogen-Metalllampen mit Seltenen Erden. In: *Technisch-Wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft* 11 (1972), S. 163–188 8
- [24] LEICHTFRIED, G. ; THURNER, G. ; WEIRATHER, R.: Molybdenum alloys for glass-to-metal seals. In: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* Vol. 16 (1998), S. 13–22 9
- [25] ZINCKE, A.: *Technisch-Physikalische Monographien*. Bd. Vol. 12: *Technologie der Glasverschmelzungen*. Leipzig : Akademischen Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1961 10
- [26] HUXLEY, L.: *Quartz Glass Lamp and Method for Forming a Quartz Glass Lamp*. 24.11.2005 2005. – pdf vorhanden 11
- [27] BARRY, T. I. ; LAY, L. A. . ; EVANS, D. T.: Glass Ceramic for intermediate seals in lamps with fused quartz envelopes. In: *Glass Technol.* Vol. 17 (1976), Nr. Nr. 2, S. 60–65 11, 13
- [28] LARCHE, K.: *Verfahren zum vakuumdichten Einschmelzen einer Molybdänfolie im Quarzglas*. 1953 12
- [29] MORTENSEN, A. ; SURESH, S.: Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1. Processing. In: *Int. Mater. Rev.* 40 (1995), Nr. 6, S. 239–265 14

- [30] BEVER, M. B. ; DUWEZ, P. E.: Gradients in Composite Materials. In: *Mater. Sci. Eng.* 10 (1972), S. 1–8 14
- [31] SHEN, M. ; BEVER, M. B.: Gradients in polymeric materials. In: *J. Mater. Sci.* 7 (1972), S. 741–746 14
- [32] RUYS, A. J. ; KERDIC, J. A. ; SORRELL, C. C.: Thixotropic casting of ceramic-metal functionally gradient materials. In: *J. Mater. Sci.* 31 (1996), S. 4347 – 4355 15
- [33] TAKAHASHI, M. ; ITOH, Y. ; MIYAZAKI, M. ; TAKANO, H. ; OKUHATA, T.: Fabrication of Tungsten/Copper Graded Material. In: *Int. J. Refractory and Hard Materials* Vol. 12 (1993), S. 243–250 15, 18
- [34] ILIČ, D. I. ; FISCINA, J. ; GONZÁLEZ-OLIVER, C. J. R. ; MÜCKLICH, F.: Properties of Cu-W Functionally Graded Materials Produced by Segregation and Infiltration. In: *Mater. Sci. Forum* Vol. 492-493 (2005), S. 123–128 15
- [35] KIEBACK, B. ; NEUBRAND, A. ; RIEDEL, H.: Processing techniques for functionally graded materials. In: *Mater. Sci. Eng.* A362 (2003), S. 81–105 16, 17
- [36] ZHANG, J. ; WANG, Y.-Q. ; ZHAO, B.-L. ; WU, X.-Q.: Functionally graded Al/Mg<sub>2</sub>Si in-situ composites, prepared by centrifugal casting. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998), S. 1677–1679 16
- [37] WATANABE, Y. ; YAMANAKA, N. ; FUKUI, Y.: Orientation of Al<sub>3</sub>Ti Platelets in Al-Al<sub>3</sub>Ti Functionally Graded Material Manufactured by Centrifugal Method. In: *Z. Metallkd.* 88 (1997), Nr. 9, S. 717–721 16
- [38] ZIMMERMANN, G. ; SCHIEVENBUSCH, A.: Materials with an acoustic impedance gradient. In: *Mater. Sci. Forum* 308-311 (1999), S. 533–538 16
- [39] GÜNTNER, A. ; SAHM, P. R.: Graded metal matrix composites produced by a multi-pouring method with controlled mold filling. In: *Mater. Sci. Forum* 308-311 (1999), S. 187–192 16
- [40] CORBIN, S. F. ; ZHAO-JIE, X. ; HENEIN, H. ; APTE, P. S.: Functionally graded metal/ceramic composites by tape casting, lamination and infiltration. In: *Mater. Sci. Eng.* A262 (1999), S. 192–203 17
- [41] SABATELLO, S. ; FRAGE, N. ; DARIEL, M. P.: Graded TiC-based cermet. In: *Mater. Sci. Eng.* A288 (2000), S. 12–18 18
- [42] MONTGOMERY, J. K. ; FABER, K. T.: Processing of stepped-density alumina via gelcasting and reaction bonding techniques. In: *Scripta mater.* 42 (2000), S. 283–287 18
- [43] SCHULTZE, W. ; SCHINDLER, S. ; DEINSENROTH, F. U.: *Keramik-MetallVerbundstoffe*. 19.07.90 1990. – Als PDF vorhanden 18
- [44] MIURA, Y. ; JOSHIDA, H. ; TAKEUCHI, Y. ; ITO, K.: *Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers*. 02.08.1985 1986. – Als PDF vorhanden 18

- [45] JEDAMZIK, R. ; NEUBRAND, A. ; RÖDEL, J.: Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration: application to tungsten/copper composites. In: *J. Mater. Sci.* 35 (2000), S. 477–486 18
- [46] KEVORKIJAN, V.: Ceramic-metal composites obtained by reactive pressureless counterflow infiltration/penetration (RPCI) of a ceramic substrate with two different metallic infiltrants. In: *Yazawa International Symposium: Metallurgical and Materials processing: Principles and Technologies; Materials Processing Fundamentals and New Technologies* Bd. 1. Maribor, Slovenia, 2003, S. 1191–1205 18
- [47] RENDTEL, P. ; WAGNER, F. ; JANSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Graded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminide bodies: processing and microstructure. In: *Mater. Sci. Forum* 30-311 (1999), S. 181–186 18
- [48] MARPLE, B. R. ; VOYER, J. ; BECHARD, P.: Sol infiltration and heat treatment of alumina-chromia plasma-sprayed coatings. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001), S. 861–868 18
- [49] SINGH, M. ; LOW, I. M.: Depth-profiling of phase composition and preferred orientation in a graded alumina/mullite/aluminium-titanate hybrid using X-ray and synchrotron radiation diffraction. In: *Mater. Res. Bull.* 37 (2002), S. 1279–1291 18
- [50] ASMI, D. ; LOW, I. M.: Infiltration and physical characterisation of functionally graded alumina/calcium-hexaluminate composites. In: *Proc. Int. Conf. on Advances in Materials and Processing Technologies*. Dublin, Irland, 3-6 August 1999, 1999, S. 1271–1280 18, 25
- [51] BANDYOPADHYAY, A. ; DAS, K. ; MARUSICH, J. ; ONAGRUWA, S.: Application of fused deposition in controlled microstructure metal-ceramic composites. In: *Rapid Prototyping J.* 12 (2006), Nr. 3, S. 121–128 19
- [52] PUT, S. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van d.: Functionally graded WC-Co materials produced by electrophoretic deposition. In: *Scripta Materialia* 45 (2001), S. 1139–1145 19
- [53] VANMEENSEL, K. ; ANNÉ, G. ; JIANG, D. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van D.: Processing of a graded ceramic cutting tool in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Ti(C,N) system by electrophoretic deposition. In: *Mat. Sci. Forum* 492-493 (2005), S. 705–710 19
- [54] PUT, S. ; ANNÉ, G. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van d.: Advanced symmetrically graded ceramic and ceramic-metal composites. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 881–888 19
- [55] WINTER, A. N. ; CORFF, B. A. ; REIMANIS, I. E. ; RABIN, B. H.: Fabrication of Graded Nickel-Alumina Composites with a Thermal-Behavior-Matching Process. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 9, S. 2147–2154 19

- [56] TABELLION, J. ; OETZEL, C. ; CLASEN, R.: Densification of Porous Ceramics and Glasses by Electrophoretic Impregnation. In: *International Conference On Electrophoretic deposition: Fundamentals and Applications*. Banff, Canada : Electrochemical Society, 2002 19
- [57] ZHAO, C. ; VLEUGELS, J. ; VANDEPERRE, L. ; BASU, B. ; BIEST, O. Van D.: Y-TZP/Ce-TZP functionally graded composite. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998), Nr. 1998, S. 1453–1455 19
- [58] ZHANG, L. M. ; XIONG, H. P. ; CHEN, L. D. ; HIRAI, T.: Microstructures of W-Mo functionally graded material. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000), S. 955–958 20
- [59] DIAZ, M. ; BARTOLOMÉ, J. F. ; REQUENA, J. ; MOYA, J. S.: Wet processing of mullite/molybdenum composites. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000), S. 1907–1914 20
- [60] BIESHEUVEL, P. M. ; VERWEIJ, H.: Calculation of the composition profile of a functionally graded material produced by centrifugal casting. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 4, S. 743–749 20
- [61] LEUSHAKE, U. ; WINTER, A. N. ; RABIN, B. H. ; CORIFF, B. A.: General aspects of FGM fabrication by powder stacking. In: *Mater. Sci. Forum* 308-311 (1999), S. 13–18 20
- [62] GOOCH, W. A. ; CHEN, B. H. C. ; BURKINS, M. S. ; PALICKA, R. ; RUBIN, J. ; RAVICHANDRAN, R.: Development and ballistic testing of a functionally gradient ceramic/metatl applique. In: *Mater. Sci. Forum* 308-311 (1999), S. 614–621 20
- [63] DOLLMEIER, K. ; ILSCHER, B. ; THIELE, W.: Pilot study related to the continuous fabrication of FGM strip by powder metallurgy. In: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* 37 (1994), Nr. 7, S. 922–928 20
- [64] ZENG, Y.-P. ; JIANG, D.-L.: Fabrication and Properties of Tape-Cast Laminated and Functionally Gradient Alumina-Titanium Carbide Materials. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 12, S. 2999–3003 20
- [65] TAKEMURA, M. ; HYAKUBU, T. ; YOSHITAKE, A. ; TAMURA, M. ; NIINO, M. ; KUMAKAWA, A.: Evaluation of thermal and mechanical properties of functionally gradient materials of ZrO<sub>2</sub>-Ni system. In: HOLT, J. B. (Hrsg.) ; KOIZUMI, M. (Hrsg.) ; HIRAI, T. (Hrsg.) ; MUNIR, Z. A. (Hrsg.): *Third International Ceramic Science & Technology Congress Bd. 34*. San Francisco, Ca. : American Ceramic Society, 1992 (Functional Graded Materials), S. 271–278 20
- [66] ZHANG, Y. ; HAN, J. ; ZHANG, X. ; HE, X. ; LI, Z. ; DU, S.: Rapid prototyping and combustion synthesis of TiC/Ni functionally gradient materials. In: *Mater Sci Eng A299* (2001), S. 218–224 20
- [67] RUDER, A. ; BUCHKREMER, H. P. ; JANSEN, H. ; MALLÉNER, W. ; STÖVER, D.: Wet powder spraying—a process for the production of coatings. In: *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992), S. 71–74 20

- [68] KAWASAKI, A. ; WATANABE, R.: Fabrication of sintered functionally gradient materials by powder spray forming process. In: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* 37 (1990), Nr. 7, S. 922–928 20
- [69] KIEBACK, B. ; MEYER-OLBERSLEBEN, F.: Bauteile mit konträren Eigenschaften aus Gradientenwerkstoffen herstellbar. In: *Maschinenmarkt* 105 (1999), Nr. 1/2, S. 38–40 20
- [70] FERRARI, B. ; GONZALEZ, S. ; MORENO, R. ; BAUDIN, C.: Multilayer Coatings with improved reliability produced by aqueous electrophoretic deposition. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 26 (2006), S. 27–36 20
- [71] DELFOSSE, D. ; ILSCHNER, B.: Pulvermetallurgische Herstellung von Gradientenwerkstoffen. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 23 (1992), S. 235–240 21
- [72] BIRTH, U. ; JOENSSON, M. ; KIEBACK, B.: Powder metallurgical processing and properties of cooper/tungsten gradients. In: *Mater. Sci. Forum* 308-311 (1999), S. 766–773 21
- [73] MILLER, D. P. ; LANUTTI, J. J. ; YANCEY, R. N.: Functionally Gradient NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Structures. In: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 13 (1992), S. 365–373 21
- [74] BIESHEUVEL, P. M. ; BREEDVELD, V. ; HIGLER, A. P. ; VERWEIJ, H.: Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. In: *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), S. 3517–3525 21
- [75] NAGAI, M. ; NISHHINO, T.: Fabrication and Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgCl-AgI Composites by Use of Electrochemical Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 4, S. 1057–1060 21
- [76] SARKAR, P. ; SAKAGUCHI, S. ; YONEHARA, E. ; HAMAGAMI, J. ; YAMASHITA, K. ; UMEGAKI, T.: Electrophoretic Forming of Functionally-Graded Barium/Strontium Titanate Ceramics. In: SHIOTA, I. (Hrsg.) ; MIYAMOTO, M. Y. (Hrsg.): *Proc. 4th Int. Symp. on Functionally Graded Materials*. Tsukuba, Japan 1996, 1996, S. 221–226 21
- [77] LI, T. ; CHEN, Y. H. ; MA, J.: Characterization of FGM monomorph actuators fabricated using EPD. In: *J. Mat. Sci.* 40 (2005), S. 3601–3605 21
- [78] KOIZUMI, M. ; NIINO, M.: Overview of FGM research in Japan. In: *MRS Bulletin* (1995), S. 19–46 21
- [79] CHEN, Y. H. ; LI, T. ; MA, J.: Investigation on the electrophoretic deposition of a FGM piezoelectric monomorph actuator. In: *J. Mater. Sci.* 38 (2003), S. 2803–2807 21
- [80] ROGIER, R. ; PERNOT, F.: Glass-ceramic-metal composites for making graded seals in prosthetic devices. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2 (1991), S. 153–161 21

- [81] SANCHEZ-HERENICA, A. J. ; MORENO, R. ; JURADO, J. R.: Electrical transport properties in zirconia/alumina functionally graded materials. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 20 (2000), Nr. Nr. 10, S. 1611–1620 21
- [82] ARAKI, M. ; SASAKI, M. ; KIM, S. ; SUZUKI, S. ; NAKAMURA, K. ; AKIBA, M.: Thermal response experiments of SiC/C and TiC/C functionally gradient materials as plasma facing materials for fusion application. In: *J. of Nuclear Mater.* Vol. 212-215 (1994), S. 1329–1334 22
- [83] JIAN, C. Y. ; HASHIDA, T. ; TAKAHASHI, H. ; SHIMODA, N. ; SAITO, M.: An accelerated testing method of ZrO<sub>2</sub>-based FGM coating for gas turbine blades. In: ILSCHNER, B. (Hrsg.) ; CHERRADI, N. (Hrsg.): *Proceedings of the 3rd International Symposium on Structural and Functional Materials*. Lausanne, 1995, S. 419–424 22
- [84] STEFFENS, H. D. ; BABIAK, Z. ; FISCHER, U.: Herstellen metal-keramischer Verbundkörper u. a. mit gradiertem Aufbau. In: *Werkstoffe und Werkstoffverbunde in TEchnik und Medizin: Vortrags- und Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (DGM)* Bd. 1, 1989, S. 129–136 22
- [85] LEE, W. Y. ; STINTON, D. P. ; BERNDT, C. C. ; ERDOGAN, F. ; LEE, Y. D. ; MUTASIM, Z.: Concept of Functionally Graded Materials for Advanced Thermal Barrier Coating Application. In: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 79 (1996), Nr. Nr. 12, S. 3003–3012 22
- [86] WATANABE, R. ; KAWASAKI, A. ; TANAKA, M. ; LI, J.-F.: Fabrication of SiC-AlN/Mo Functionally Gradient Material for High Temperature Use. In: *Int. J. Refractory and Hard Materials* Vol. 12 (1993), S. 187–193 22
- [87] SASAKI, K. ; GAUCKLER, L. J.: Functional gradient electrode/electrolyte for solid oxide fuel cells: Gradient materials design for an electrochemical energy conversion device. In: ILSCHNER, B. (Hrsg.) ; CHERRADI, N. (Hrsg.): *Proceedings of the 3rd International Symposium on Structural and Functional Materials*. Lausanne, 1995, S. 651–656 22
- [88] UCHIDA, T. ; FURUKAKAWA, M. ; KITANO, I. ; KOIZUMI, K. ; MATSUMURA, H.: Optical characteristics of a Light-Focusing Fiber Guide and its application. In: *IEEE J. Quantum. Electron.* QE-6 (1970), Nr. 10, S. 606–612 22
- [89] HAMMOND, C. R. ; NORMAN, S. R.: Silica based binary glass systems-refractive index behaviour and composition optical fibres. In: *Opt. & Quantum Electron.* 9 (1977), S. 399–409 22
- [90] PRESBY, H. M. ; KAMINOW, I. P.: Binary silica optical fibers: refractive index and profile dispersion measurements. In: *Appl. Opt.* 15 (1976), Nr. 12, S. 3029–3037 22
- [91] LAKHTAKI, A.: The future of matching layers in optics: functional gradient materials. In: *Speculations Sci. Technol.* 18 (1995), S. 75–81 22

- [92] MARUNO, S. ; BAN, S. ; WANG, Y.-F. ; IWATA, H. ; ITOH, H.: Properties of Functionally Gradient Composite Consisting of Hydroxyapatite Containing Glass Coated Titanium and Character for Bioactive Implant. In: *J. Ceram. Soc. Japan* Vol. 100 (1992), Nr. 4, S. 362–367 23
- [93] BISHOP, A. ; LIN, C.-Y. ; NAVARATNAM, M. ; RAWLINGS, R. D. ; MCSHANE, H. B.: A functionally gradient material produced by a powder metallurgical process. In: *J. Mater. Sci. Lett.* Vol. 12 (1993), S. 1516–1518 23
- [94] ANNÉ, G. ; VANMEENSEL, K. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van d.: Electrophoretic Deposition as a Novel Near Net Shaping Technology for Functionally Graded Biomaterials. In: *Mater. Sci. Forum* Vol. 492-493 (2005), S. 213–218 23
- [95] ZHU, X. ; WANG, Q. ; MENG, Z.: A functionally gradient piezoelectric actuator prepared by powder metallurgical process in PNN-PZ-PT system. In: *J. Mater. Sci. Lett.* Vol. 14 (1995), S. 516–518 23
- [96] KAWAI, T. ; MIYAZAKI, S. ; ARARAGI, M.: A new method for forming a piezoelectric FGM using a dual dispenser system. In: YAMANOUCHI, M. (Hrsg.) ; KOIZUMI, M. (Hrsg.) ; HIARA, T. (Hrsg.) ; SHIOTA, I. (Hrsg.): *Proceedings of the 1st International Symposium of FGM, FGM Forum*. Tokyo, 1990, S. 191–196 23
- [97] HUANG, Y. ; VOHS, J. M. ; GORTE, R. J.: SOFC cathodes prepared by infiltration with various LSM precursors. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006), Nr. 5, S. A237–A240 24
- [98] WANG, H. J. ; GAO, P. Z. ; JIN, Z. H.: Processing of carbon / ceramic gradient composites by the dipping method. In: *Mater. Forum* 29 (2005), S. 420–423 24
- [99] ARMSTRONG, T. J. ; RICH, J. G.: Anode-Supported solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3\text{-Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_2$  Composite cathodes Fabricated by an infiltration method. In: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), Nr. 3, S. A515–A520 25
- [100] LOW, I. M.: Synthesis and properties of in situ layered and graded aluminium titanate/alumina composites. In: *Mater. Res. Bull.* 33 (1998), Nr. 10, S. 1475–1482 25
- [101] ASMI, D. ; LOW, I. M. ; KENNEDY, S. ; DAY, R. A.: Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminate composite. In: *Mater. Lett.* 40 (1999), S. 96–102 25
- [102] ASMI, D. ; LOW, I. M.: Processing of an in-situ layered and graded Alumina/Calcium-Hexaluminate composite: physical characteristics. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998), S. 2019–2024 25
- [103] BECKER, B. S. ; BOLTON, J. D. ; MORRIS, A. E. P. ; SHANAHAN, M. E. R.: Novel 'composite' materials using porous sintered stainless steel adherends mechanically 'bonded' with synthetic elastomers. In: *INT. J. Mater. Prod. Technol.* 15 (2000), Nr. 3, S. 149–171 25

- [104] PRATAPA, S. ; LOW, I. M. ; O'CONNOR, B. H.: Infiltration-processed, functionally graded aluminium titanate/zirconia-alumina composite. In: *J. Mater. Sci.* 33 (1998), S. 3037–3045 [26](#)
- [105] MIAO, X. ; HU, Y. ; LIU, J. ; TIO, B. ; CHEANG, P. ; KHOR, K. A.: Highly interconnected and functionally graded porous bioceramics. In: *Key. Eng. Mat.* 240-242 (2003), S. 595–598 [26](#)
- [106] MARPLE, B. R. ; GREEN, D. J.: Graded compositions and microstructures by infiltration processing. In: *J. Mater. Sci.* 28 (1993), S. 4637–4643 [26](#)
- [107] KHOPIN, V. F. ; UMNIKOV, A. A. ; GU'YANOV, A. N. ; BUBNOV, M. M. ; SENATROV, A. K. ; DIANOV, E. M.: Doping of optical fiber preforms via porous silica layer infiltration with salt solution. In: *Inorg. Mater.* 41 (2005), Nr. 3, S. 303–307 [26](#)
- [108] RYU, H. W. ; PARK, K. H.: Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> Nanopowders and their electrical properties. In: *J. Kor. Phys. Soc.* 42 (2003), Nr. 6, S. L727–L730 [26](#)
- [109] BULIAN, C. J. ; DYE, R. C. ; SON, S. F. ; JORGENSEN, B. S. ; PERRY, W. L.: *Preparation of tungsten oxide*. 28.07.2003 2005. – PDF vorhanden [26](#)
- [110] PERRY, W. L. ; SMITH, B. L. ; BULLIAN, C. J. ; BUSSE, J. R. ; MACOMBER, C. S. ; DYE, R. C. ; SON, S. F.: Nano-Scale tungsten oxides for metastable intermolecular composites. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 29 (2004), Nr. 2, S. 99–105 [26](#)
- [111] BALÁZSI, C. ; PFEIFER, J.: Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment. In: *Solid State Ionics* 151 (2002), S. 353–358 [27](#)
- [112] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Controlling of Green Density and Pore Size Distribution of Electrophoretically Deposited Green Bodies. In: BANSAL, N. P. (Hrsg.) ; SINGH, J. P. (Hrsg.): *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites IV*. Bd. 115. Westerville : Am. Ceram. Soc., 2000, S. 185–196 [27](#)
- [113] BESRA, L. ; LIU, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). In: *Prog. Mater. Science* 20 (2007), S. 1–61 [27](#)
- [114] BIEST, O. O. Van d. ; VANDEPERRE, L. J.: Electrophoretic Deposition of Materials. In: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999), S. 327–352 [27](#), [35](#)
- [115] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Herstellung funktionell gradierter Glas-Metall-Verbunde mittels potentialunterstützter Verfahren / Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik. 2001. – Forschungsbericht [28](#)
- [116] WITTEWER, H. ; KRÜGER, H. G.: Möglichkeiten und Grenzen der Elektrophorese. In: *cfi/Ber. DKG* 72 (1995), Nr. 9, S. 556–560 [28](#)

- [117] SHANE, M. J. ; TALBOT, J. B. ; KINNEY, B. G. ; E.SLUZKY ; HESSE, K. R.: Electrophoretic Deposition of Phosphors. II. Deposition Experiments and Analysis. In: *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994), S. 334–340 28
- [118] ZHANG, J. ; LEE, B. I.: Electrophoretic deposition and characterization of micrometer-scale BaTiO<sub>3</sub> based X7R dielectric thick films. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 10, S. 2417–2422 28
- [119] MATTHEWS, D. ; KAY, A. ; GRÄTZEL, M.: Electrophoretically deposited titanium dioxide thin films for photovoltaic cells. In: *Aust. J. Chem.* 47 (1994), S. 1869–1877 28
- [120] NEGISHI, H. ; SAKAI, N. ; YAMAJI, K. ; HORITA, T. ; YOKOKAWA, H.: Application of Electrophoretic Deposition Technique to Solid Oxide Fuel Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), Nr. 5, S. 1682–1687 28
- [121] FERRARI, B. ; MORENO, R. ; SAKAR, P. ; NICHOLSON, P. S.: Electrophoretic deposition of MgO from organic suspensions. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000), S. 99–106 28
- [122] BERGER, U.: Elektrophoretische Klarlackierung - Anwendungsmöglichkeiten für die dekorative Galvanotechnik. In: *mo* 52 (1998), Nr. 9, S. 682–684 28
- [123] SARKAR, P. ; NICHOLSON, P. S.: Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), Nr. 8, S. 1987–2001 28, 34
- [124] MAYO, M. J.: Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles. In: *Int. Mater. Rev.* 41 (1996), S. 85–115 28
- [125] HUNTER, R. J.: *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*. London, San Diego, New York, Berkeley, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto : Academic Press, 1981 29, 31
- [126] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Advanced ceramic or glass components and composites by electrophoretic deposition/ impregnation using nanosized particles. In: LIN, H.-T. (Hrsg.) ; SINGH, M. (Hrsg.): *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures* Bd. 23. Cocoa Beach, Florida, USA : The American Ceramic Society, 2002 (Ceram. Eng. Sci. Proc.), S. 617–627 29
- [127] OETZEL, C.: *Eigenschaften und Herstellung faserverstärkter Keramik und Glasmatrixverbundwerkstoffe*, Universität des Saarlandes, Studienarbeit, 2001 29
- [128] ZHANG, J. J. ; NING, J. W. ; LIU, X. J. ; PAN, Y. B. ; HUANG, L. P.: A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with different Tb concentration. In: *Mater. Lett.* 57 (2003), Nr. 20, S. 3077–3081 31
- [129] CHAPMAN, D. L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481 31

- [130] DERJAGUIN, B.: On the Repulsive Forces between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobic Sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215 [32](#)
- [131] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. Th. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids The Interaction of Sol Particles having an Electric Double Layer*. Amsterdam-New York : Elsevier Publishing Company, 1948 [32](#)
- [132] DÖRFLER, H.-D.: 10.6.1 Grundlagen und Voraussetzungen. In: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim : VCH, 1994, S. 328–333 [32](#), [148](#)
- [133] OVERBEEK, J. T. G.: How colloid stability affects the behavior of suspensions. In: DAVIES, R. F. (Hrsg.) ; III, H. P. (Hrsg.) ; PORTER, R. L. (Hrsg.): *Emergent process methods for high-technology ceramics*. Bd. 17. New York, London : Plenum Press, 1984, S. 25–44 [33](#)
- [134] SMOLUCHOWSKI, M. v.: Elektrische Endosmose und Strömungsströme. In: GRAETZ, L. (Hrsg.): *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* Bd. 2. Leipzig, 1921, S. 366–387 [33](#)
- [135] HÜCKEL, E.: Die Kataphorese der Kugel. In: *Physik. Z.* 25 (1924), S. 204–210 [33](#)
- [136] DEBYE, P. ; HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. II. In: *Physik. Z.* 24 (1923), Nr. 15, S. 305–325 [33](#)
- [137] HENRY, D. C.: The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. -The Equation of Cataphoresis. In: *Proc. R. Soc. (London) A* 133 (1931), S. 106–141 [34](#)
- [138] HENRY, D. C.: The Electrophoresis of Suspended Particles: IV. The Surface Conductivity Effect. In: *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948), S. 1021–1026 [34](#)
- [139] OVERBEEK, J. T. G.: Thermodynamics of Electrokinetic Phenomena. In: *J. Colloid Sci.* 8 (1953), S. 420–427 [34](#)
- [140] HAMAKER, H. C. ; VERWEY, E. J. W.: The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 180–185 [34](#)
- [141] KOELMANS, H.: Suspensions in non-aqueous media. In: *Philips Res. Reports* 10 (1955), S. 161–193 [34](#)
- [142] SADER, J. E. ; CHAN, D. Y. C.: Electrical Double-Layer Interaction between Charged Particles near Surfaces and in Confined Geometries. In: *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1999), S. 423–432 [35](#)
- [143] SADER, J. E. ; CHAN, D. Y. C.: Long-Range Electrostatic Attractions between Identically Charged Particles in Confined Geometries and the Poisson-Boltzmann Theory. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 324–331 [35](#)

- [144] DE, D. ; NICHOLSON, P. S.: Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 11, S. 3031–3036 35
- [145] NICHOLSON, P. S. ; FUKADA, Y. ; NAGARAJAN, N. ; MEKKY, W. ; BAO, Y. ; KIM, H.-S.: Electrophoretic deposition- mechanism, myths and materials. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 787–801 35
- [146] ESTRELLA-LOPEZ, V. R. ; UL'BERG, Z. R. ; OVSYANNIKOVA, T. A. ; DEINEGA, Y. F.: The mechanism of the initial stage in the electrophoretic deposition of dispersions. In: *Coll. J. USSR (Engl. Transl.)* 42 (1980), S. 156–159 35
- [147] SOLOMENTSEV, Y. ; BÖHMER, M. ; ANDERSON, J. L.: Particle Clustering and Pattern Formation during Electrophoretic Deposition: A Hydrodynamic Model. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 6058–6068 35
- [148] GUELCHER, S. A. ; SOLOMENTSEV, Y. ; ANDERSON, J. L.: Aggregation of pairs of particles on electrodes during electrophoretic deposition. In: *Powder Technol.* 110 (2000), S. 90–97 36
- [149] SOLOMENTSEV, Y. ; GUELCHER, S. A. ; BEVAN, M. ; ANDERSON, J. L.: Aggregation Dynamics for Two Particles during Electrophoretic Deposition under Steady Fields. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 9208–9216 36
- [150] MEISEL, R. L. ; NASS, R. ; SCHMIDT, H.: Elektrophoretische Abscheidung von submicron-SiC-Pulvern mit partikulären Sinteradditiven aus nichtwässrigen Schlickern. In: PETZOW, G. (Hrsg.) ; TOBOLSKI, J. (Hrsg.) ; TELLE, R. (Hrsg.): *Hochleistungskeramiken Herstellung, Aufbau, Eigenschaften*. Stuttgart : DFG, 1994 (Keramische Hochleistungswerkstoffe), S. 365–379 36
- [151] BOUYER, F. ; FOISSY, A.: Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 8, S. 2001–2010 36
- [152] BOUYER, F. ; PERSELLO, J. ; FOISSY, A. ; VANDEPERRE, L. ; BIEST, O. van d.: Electrophoretic shaping of silicon carbide materials. In: *Euromat 95 Bd. Symp. H*, Vol. 4. Padua, 1995 36
- [153] GANI, M. S. J.: Electrophoretic Deposition - A Review. In: *Industrial Ceramics* 14 (1994), Nr. 4, S. 163–174 37
- [154] CHRONBERG, M. S. ; HÄNDLE, F.: Processes and equipment for the production of materials by electrophoresis ELEPHANT. In: *Interceram* 27 (1978), Nr. 1, S. 33–34 37
- [155] CLASEN, R.: *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*, Fakultät Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften an der RWTH Aachen, Habilitationsschrift, 1989 37
- [156] CLASEN, R.: Forming of compacts of submicron silica particles by electrophoretic deposition. In: HAUSNER, H. (Hrsg.) ; MESSING, G. L. (Hrsg.) ; HIRANO, S.

- (Hrsg.): *2nd Int. Conf. on Powder Processing Science*. Berchtesgaden, 12.-14. 10. 1988 : Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1988, S. 633–640 **38**
- [157] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004 **38, 41**
- [158] KAYA, C. ; KAYA, F. ; BOCCACCINI, A. R. ; CHAWLA, K. K.: Fabrication and Characterisation of Ni-Coated Carbon Fibre-Reinforced Alumina Ceramic Matrix Composites using Electrophoretic Deposition. In: *Acta mater.* 49 (2001), S. 1189–1197 **39**
- [159] MORITZ, K. ; MÜLLER, E.: Electrophoretic infiltration of woven carbon fibre mats with SiC powder suspensions. In: *Key Engineering Materials* 206-213 (2002), S. 193–196 **39**
- [160] KAWAI, C. ; WAKAMATSU, S.: Fabrication of C/SiC composites by an electrodeposition/sintering method and the control of the properties. In: *J. Mater. Sci.* 31 (1996), S. 2165–2170 **39**
- [161] BOCCACCINI, A. R. ; MACLAREN, I. ; LEWIS, M. H. ; PONTON, C. B.: Electrophoretic Deposition Infiltration of 2-D Woven SiC Fibre Mats with Mixed Sols of Mullite Composition. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 17 (1997), S. 1545–1550 **39**
- [162] TRUSTY, P. A. ; PONTON, C. B. ; BOCCACCINI, A. R.: Fabrication of woven Nicalon<sup>TM</sup> (NL607) SiC fibre-yttrium disilicate CMCs using electrophoretic deposition. In: MESSING, G. L. (Hrsg.) ; LANGE, F. F. (Hrsg.) ; HIRANO, S.-I. (Hrsg.): *Ceramic Processing Science* Bd. 83. Westerville, Ohio : The American Ceramic Society, 1998, S. 391–398 **39**
- [163] BOCCACCINI, A. R. ; KAYA, C. ; KRÜGER, H.-G.: Elektrophoretische Abscheidung zur Herstellung von faserverstärkten Keramik- und Glasmatrix-Verbundwerkstoffen - Eine übersicht. In: *Chem.-Ing. Tech.* 73 (2001), Nr. 5, S. 443–452 **39**
- [164] KAYA, C. ; BOCCACCINI, A. R.: Colloidal processing of complex shape stainless steel woven fiber mat reinforced alumina ceramic matrix composites using electrophoretic deposition. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001), S. 1465–1467 **39**
- [165] KAYA, C. ; KAYA, F.: Fabrication of Stainless-Steel-Fiber-Reinforced Cordierite-Matrix Composites of Tubular Shape Using Electrophoretic Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002), Nr. 10, S. 2575–2577 **39**
- [166] KAYA, C. ; KAYA, F. ; BOCCACCINI, A.: Electrophoretic deposition infiltration of 2-D metal fibre-reinforced cordierite matrix composites of tubular shape. In: *J. Mater. Sci.* 37 (2002), S. 4145–4153 **39**
- [167] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Manufacturing of advanced ceramic components via electrophoretic deposition. In: *Key Engineering Materials* 206-213 (2002), S. 397–400 **39**

- [168] TABELLION, J. ; OETZEL, C. ; CLASEN, R.: Densification of porous ceramics and glasses by electrophoretic impregnation. In: *Electrochem. Soc. Proc.* 2002-21 (2002), S. 31–38 39, 40
- [169] TABELLION, J. ; OETZEL, C. ; CLASEN, R.: Manufacturing of glass and ceramic matrix composites by electrophoretic impregnation with nanosized powders. In: LIN, H.-T. (Hrsg.) ; SINGH, M. (Hrsg.): *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures* Bd. 23. Cocoa Beach, Florida, USA : The American Ceramic Society, 2002 (Ceram. Eng. Sci. Proc.), S. 577–584 39
- [170] GEORGI, C. ; SCHINDLER, U. ; H.-G.KRÜGER ; KERN, H.: Nanokomposite für die Herstellung oxidischer Matrices keramischer Faserverbundwerkstoffe. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 34 (2003), S. 623–626 39
- [171] HERNÁNDEZ, A. ; LÓPEZ, R. ; CALVO, J. I. ; PRÁDANOS, P.: A network microcapillary model for electrokinetic phenomena through microporous membranes. In: *Colloids Surf. A* 145 (1998), S. 11–24 40
- [172] YANG, R.-J. ; FU, L.-M. ; LIN, Y.-C.: Electroosmotic Flow in Microchannels. In: *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001), S. 98–105 40
- [173] SCHMID, G.: Electrochemistry of capillary systems with narrow pores - I. Overview. In: *J. Membrane Sci.* 150 (1998), Nr. 2, S. 151 – 157 40
- [174] SCHMID, G.: Electrochemistry of capillary systems with narrow pores - II. Electroosmosis. In: *J. Membrane Sci.* 150 (1998), Nr. 2, S. 159 – 170 40
- [175] FUKUI, Y. ; YUU, S. ; USHIKI, K.: Electroosmotic Flow in Rectangular Microelectrophoresis Cells. In: *Powder Technol.* 54 (1988), S. 165–174 40
- [176] GHOSAL, S. ; LU, Z.: Electroosmotic Flow and Zone Broadening in Microfluidic Channels of variable Cross-Section and Wall Charge. In: *Modeling Simulation Microsyst.* (2002), S. 68–70 40
- [177] KIM, N. ; KIM, B. H. ; LEE, D.: Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte. In: *J. Power Sources* 90 (2000), Nr. 2, S. 139–143 40
- [178] J.P.GLEESON: Electroosmotic Flows with Random Zeta Potential. In: *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2002), S. 217–226 40
- [179] KANG, Y. ; YANG, C. ; HUANG, X.: Electroosmotic flow in a capillary annulus with high zeta potentials. In: *J. Colloid Interface Sci.* 253 (2002), S. 285–294 40
- [180] KATZ, J. L. ; XING, Y. ; CAMMARATA, R. C.: Magnetophoretic deposition of nanocomposites. In: *J. Mater. Res.* 14 (1999), Nr. 12, S. 4457–4459 40
- [181] SOUNART, T. L. ; BAYGENTS, J. C.: Electrically-driven fluid motion in channels with streamwise gradients of the electrical conductivity. In: *Colloids Surf. A* 195 (2001), S. 59–75 40

- [182] BONNAS, S. ; TABELLION, J. ; HAUSSELT, J.: Effect of Particle Size Distribution and Sedimentation Behaviour on Electrophoretic Deposition of Ceramic Suspensions. In: *Key Eng. Mat.* Vol. 314 (2006), S. 69–74 41
- [183] BONNAS, S. ; TABELLION, J. ; RITZHAUPT-KLEISSL, H.-J. ; HAUSSELT, J.: Systematic Interactions of Sedimentation and Electrical Field in Electrophoretic Deposition. In: MENZ, Wolfgang (Hrsg.) ; DIMOV, Stefan (Hrsg.) ; FILLON, Bertrand (Hrsg.): *4M 2006 - Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture*. Grenoble, France : Elsevier, 2006 41
- [184] HAMAKER, H. C.: Formation of a Deposit by Electrophoresis. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 279–287 41
- [185] ZHANG, Z. ; HUANG, Y. ; JIANG, Z.: Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994), Nr. 7, S. 1946–1949 41
- [186] KYNCH, G. J.: A Theory of Sedimentation. In: *Trans. Faraday Soc.* Vol. 48 (1951), S. 166–176 41
- [187] GUO, Z. ; ZHU, X. ; ZHAI, D. ; YANG, X.: Electrodeposition of Ni-W Amorphous Alloy and Ni-W-SiC Composite Deposits. In: *J. Mater. Sci. Technol.* 16 (2000), Nr. 3, S. 323–326 42
- [188] HUANG, C.-H.: Effect of imides on nickel-tungsten alloy electroforming. In: *J. Mater. Sci.* 34 (1999), Nr. 6, S. 1373–1377 42
- [189] KRISHNAN, R. M. ; KENNEDY, C. J. ; JAYAKRISHNAN, S. ; SRIVEERARAGHAVAN, S. ; NATARAJAN, S. R. ; VENKATAKRISHNAN, P. G.: Electrodeposition of Nickel-Tungsten Alloys. In: *Met. Finish.* 93 (1995), Nr. 7, S. 33–39 42
- [190] BRATOEVA, M. ; GENTSCHIEVA, K. ; TSATSCHIEVA, T. ; ATANASSOV, N.: Elektrolytische Nickel-Wolfram-Abscheidung. In: *Galvanotechnik* 54 (2000), Nr. 10, S. 24–28 42
- [191] TAKEI, T.: Studies on the electrodeposition from organic solutions of metals that are difficult to deposit from aqueous solutions. In: *Surf. Technol.* 9 (1979), S. 285–302 42
- [192] YABE, H. ; EMA, K. ; ITO, Y.: The effect of silver ion on electrodeposition of tungsten and tungsten carbide from molten chloride. In: *Electrochim. Acta* 35 (1990), Nr. 1, S. 187–189 42
- [193] KATAGIRI, A. ; SUZUKI, M. ; TAKEHARA, Z.-I.: Electrodeposition of Tungsten in ZnBr<sub>2</sub>-NaBr and ZnCl<sub>2</sub>-NaCl Melts. In: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 138 (1991), Nr. 3, S. 767–773 42
- [194] MASUDA, M. ; TAKENISHI, H. ; KATAGIRI, A.: Electrodeposition of Tungsten and Related Voltammetric Study in a Basic ZnCl<sub>2</sub>-NaCl (40-60 mol In: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 148 (2001), Nr. Nr. 1, S. C59–C64 42, 43

- [195] TAKENISHI, H. ; KATAGIRI, A.: Effect of Oxide on the Electrodeposition of Tungsten in the ZnCl<sub>2</sub>-NaCl (60-40 mol In: *Electrochem.* Vol. 67 (1999), Nr. No. 6, S. 669–676 42, 43
- [196] PECORARO, E. ; SAMPAIO, J. A. ; NUNES, L. A. O. ; GAMA, S. ; BAESSO, M. L.: Spectroscopic properties of water free Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 277 (2000), S. 73–81 44
- [197] WASHBURN, E. W.: Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. In: *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921), S. 115 49
- [198] SCHWEBEL, E.: *Elektrolytische und elektrophoretische Imprägnierung von SiO<sub>2</sub>-Grünkörpern zur Herstellung von Wolfram-Kieselglas-Verbunden*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2001 49
- [199] YAMASAKI, T. ; SCHLOSSMACHER, P. ; EHRLICH, K. ; OGINO, Y.: Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and their Nanocrystallization. In: *NanoStructured Materials* 10 (1998), Nr. 3, S. 375–388 49
- [200] LEE, S.-L. ; LEE, Y.-F. ; CHANG, M.-H. ; LIN, J.-C.: Pulse plating effects during Ni-W electrodeposition. In: *Corros. Prev. Control* 46 (1999), Nr. 3, S. 71–76 49
- [201] YAMASAKI, T.: High-Strength Nanocrystalline Nickel-Tungsten Alloys Produced by Electrodeposition. In: *Galvanotechnik* 90 (2000), Nr. 9, S. 2603–2606 49
- [202] BRATOEVA, M. ; ATANASSOV, N.: Nickel-Tungsten Alloy Electrodeposition from a Sulfamate Electrolyte. In: *Met. Finish.* 96 (1998), Nr. 6, S. 92–99 49

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Moybdänfolieneinschmelzung . . . . .	13
2.2	Schematische Darstellung der Wolframstabeinschmelzung . . . . .	14
2.3	Schematische Darstellung der Doppelschicht nach den Modellen von Stern, Gouy-Chapman und Helmholtz . . . . .	32
2.4	Energieabstandsfunktionen bei stabiler und instabiler Dispersion. Dabei stellt $E_R$ den repulsiven, $E_A$ den attraktiven und $E_t$ den Gesamtenergieterm dar [132]	32
2.5	Schematische Darstellung des Membranverfahrens . . . . .	38
3.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die GEPD . . . . .	48
4.1	Partikelgrößenverteilung der verwendeten $\text{SiO}_2$ -Pulver . . . . .	54
4.2	Rasterelektromikroskopische Aufnahme der verwendeten mikroskaligen Pulver, a) SE15, b) Sinosi 30 . . . . .	55
4.3	Rasterelektromikroskopische Aufnahme der verwendeten nanoskaligen Pulver, a) OX50, b) A380 . . . . .	55
4.4	Zetapotenzial der verwendeten $\text{SiO}_2$ -Pulver . . . . .	56
4.5	Röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung von SE15 und OX50 . . . . .	57
4.6	Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens von SE15, Sinosi 30 und OX50	58
4.7	Viskosität 30 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380 . . . . .	59
4.8	Viskosität 40 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380 . . . . .	60
4.9	Viskosität 50 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis von OX50 und A380 . . . . .	61
4.10	Viskosität 30 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50 . . . . .	62
4.11	Viskosität 40 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50 . . . . .	62
4.12	Viskosität 50 Gew.-%-iger Suspensionen bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis SE15 und OX50 . . . . .	63

4.13 Bruchfläche eines Sinosi-30-Grünkörpers, hergestellt aus einer 65 Gew.-%-igen Suspension . . . . .	64
4.14 Porengrößenverteilung von ungesinterten und angesinterten Sinosi-30-Grünkörpern, hergestellt aus 65 Gew.-%-igen Suspensionen . . . . .	65
4.15 Verglaste Oberfläche eines Sinosi-30-Grünkörpers hergestellt aus einer 65 Gew.-%-igen Suspension . . . . .	66
4.16 Bruchfläche eines SE15-Grünkörpers hergestellt aus einer 80 Gew.-%-igen Suspension . . . . .	68
4.17 Porengrößenverteilung eines SE15 Grünkörpers, hergestellt aus einer 80 Gew.-%-igen Suspension . . . . .	69
4.18 Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 1,5 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, b) 20 Gew.%, c) 30 Gew.-% . . . . .	71
4.19 Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 10 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, b) 20 Gew.%, c) 30 Gew.-% . . . . .	72
4.20 Bruchfläche von Sinosi-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min imprägniert wurden, a) 10 Gew.-%, 10 V/cm, b) 20 Gew.%, 7 V/cm, c) 30 Gew.-%, 10 V/cm . . . . .	73
4.21 Bruchfläche von SE15-Membranen, welche mit OX50-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades jeweils 3 min bei 10 V/cm imprägniert wurden, a) 10 Gew.-% b) 20 Gew.% c) 30 Gew.-% . . . . .	75
4.22 Bruchfläche einer SE15-Membran, angesintert bei 1300 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei 10 V/cm . . . . .	76
4.23 Bruchfläche einer SE15-Membran, angesintert bei 1050 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei 10 V/cm . . . . .	76
4.24 OX50-Abscheidung auf SE15-Membranen aus Suspensionen mit einem Füllgrad von a) 10 Gew.-% und b) 30 Gew.-% . . . . .	77
4.25 OX50-Abscheidung auf SE15-Membranen aus Suspensionen mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% und abschließender Ethanolbehandlung, a) 1 min, b) 10 min, c) 20 min . . . . .	78
4.26 Bruchflächen zweier SE15-Membranen, angesintert bei 1050 °C, imprägniert mit einer 10 Gew.-%-igen OX50-Suspension für 3 min bei a) 10 V/cm, 1 min in Ethanol getränkt, b) 3 V/cm . . . . .	79
4.27 Relative Gründichte der abgeschiedenen SE15/OX50-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade . . . . .	81
4.28 Abscheiderate der abgeschiedenen SE15/OX50-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade . . . . .	82

4.29	Relative Gründichte der abgeschiedenen OX50/A380-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade . . . . .	82
4.30	Abscheiderate der abgeschiedenen OX50/A380-Pulvermischungen für verschiedene Füllgrade . . . . .	83
4.31	Berechnung des elektrischen Feldes als Funktion des kritischen Radius für SiO <sub>2</sub>	84
4.32	Bruchfläche eines mittels GEPD gradiert abgeschiedenen Grünkörpers. a) hoher, b) geringerer, c) geringster Anteil großer SE15-Partikel . . . . .	85
4.33	Bruchfläche einer mittels GEPD abgeschiedenen Schicht auf einer SE15-Membran	86
4.34	Elektrolytische Abscheidungen verschiedener wolframhaltiger Elektrolyte auf Kupferelektroden bei 60 °C bzw. 70 °C Elektrolyttemperatur . . . . .	88
4.35	Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 3 auf Kupferelektroden bei 1000 mA und einer Elektrolyttemperatur von a) 70 °C, b) 60 °C . . . . .	89
4.36	Elektrolytische Abscheidungen verschiedener wolframhaltiger Elektrolyte auf Kupferelektroden mit 500 mA, 1000 mA bzw. 1500 mA Abscheidestrom . . . . .	90
4.37	Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 4 auf Kupferelektroden bei 70 °C Elektrolyttemperatur und einer Stromstärke von a) 500 mA , b) 1000 mA, c) 1500 mA . . . . .	91
4.38	Elektrolytische Abscheidungen des Elektrolyten 1 auf einer Kupferelektrode bei 70 °C Elektrolyttemperatur und einer Stromstärke von 1500 mA . . . . .	92
4.39	Elektrode mit Elektrolyt 1 bei 70 °C und 1500 mA beschichtet. a) Foto, b) Mikro-RFA-Aufnahme, Wolfram-M-Linie . . . . .	93
4.40	Elektrode mit Elektrolyt 4 bei 70 °C und 1000 mA beschichtet. a) Foto, b) Mikro-RFA-Aufnahme, Wolfram-M-Linie . . . . .	93
4.41	SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat ohne anschließende chemische Fällung, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C . . . . .	95
4.42	SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat mit anschließender chemischer Fällung von Wolframtrioxid, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C . . . . .	96
4.43	SE15-Grünkörper getränkt mit Natriumwolframat mit anschließender chemischer Fällung von Wolframtrioxid, a) nach dem Trocknen, b) nach dem Kalzinieren unter Wasserstoffatmosphäre bei 1200 °C . . . . .	97
4.44	Elementverteilung anhand der Silizium-K und der Wolfram-L-Linie von Proben ohne chemischer Fällung, a) Si-Verteilung, b) W-Verteilung . . . . .	98
4.45	Elementverteilung anhand der Silizium-K und der Wolfram-L-Linie von Proben mit chemischer Fällung, a) Si-Verteilung, b) W-Verteilung . . . . .	98
4.46	Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie einer mit Ammoniumwolframat getränkten und bei 120 °C getrockneten Probe ohne Immobilisierung . . . . .	99

4.47 Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung, a) getränkt mit Ethanol, b) getränkt mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch . . . . .	100
4.48 Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung durch Gefriertrocknung, a) eingefroren bei -18 °C, b) eingefroren mit flüssigem Stickstoff . . . . .	101
4.49 Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie zweier mit Ammoniumwolframat getränkter Proben mit Immobilisierung durch Gefriertrocknung, a) eingefroren durch Anlegen eines hohen Vakuums, b) eingefroren bei -85 °C . . . . .	102
4.50 Zwei mit Ammoniumwolframat getränkte und an Luft getrocknete Proben, links ohne Methylzellulose, rechts mit Methylzellulose . . . . .	103
4.51 Aufnahme einer mit Natriumwolframat getränkten Probe, die bei 1650 °C dichtgesintert wurde . . . . .	104
4.52 Zwei mit Ammoniumwolframat getränkte und an Luft getrocknete Proben nachdem sie unter Wasserstoff reduziert und anschließend bei 1650 °C gesintert wurden, links ohne Methylzellulose, rechts mit Methylzellulose . . . . .	105
4.53 Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie dreier mit unterschiedlich konzentrierter Ammoniumwolframatlösung getränkter Proben mit Immobilisierung durch Methylzellulose, getrocknet an Luft, a) 20 Gew.-%-ige , b) 50 Gew.-%-ige, c) 70 Gew.-%-ige Lösung . . . . .	106
4.54 Elementverteilung anhand der Wolfram-L-Linie dreier mit unterschiedlich konzentrierter Ammoniumwolframatlösung getränkter Proben mit Immobilisierung durch Methylzellulose, getrocknet bei 120 °C, a) 20 Gew.-%-ige , b) 50 Gew.-%-ige, c) 70 Gew.-%-ige Lösung . . . . .	107
4.55 Röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung an reinem SE15 und einem mit Wolfram imprägnierten, aus SE15 hergestellten Kieselglas . . . . .	108
4.56 Eine zu etwa 80 % mit Wolfram imprägnierte Kieselglasprobe, deren linkes Ende aus reinem Kieselglas besteht . . . . .	109
4.57 Prozentuale Längenänderung von Proben mit unterschiedlichem Wolframgehalt bis 500 °C . . . . .	110
4.58 DTA-Analyse eines Wolfram-SiO <sub>2</sub> -Gemisches und eines Ammoniumwolframat-SiO <sub>2</sub> -Gemisches, Aufheizkurve . . . . .	111
4.59 DTA-Analyse eines Wolfram-SiO <sub>2</sub> -Gemisches und eines Ammoniumwolframat-SiO <sub>2</sub> -Gemisches, Abkühlkurve . . . . .	111