

Verbesserung der keramischen Prozessroute durch feldgestützte Transportmechanismen

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

Durchgeführt am
Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik

Prof. Dr. Rolf Clasen

Michaela Elke Müller

Im
Dezember 2011

Tag des Kolloquiums: 13.04.2012

Dekan: Prof. Dr. W. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Clasen
Prof. Dr. W. Arnold

Vorsitz: Prof. Dr. H. Vehoff

Akad. Mitarbeiter: Dr. M. Schmitt

Abstract

Two possibilities of applying electric fields to the ceramic production process after forming of green bodies are investigated. First one is the field assisted sintering technique (FAST, SPS). The influence of the electric field on the sintering behaviour of nanoscaled powders using a modified experimental setup of FAST is investigated. The electric current path is restricted to the powder mould by electric insulation while thermal energy is supplied by an outer heating element. A DOE method was applied to investigate the influence of sintering parameters. The results show no impact of the field on the microstructure of the powders under investigation.

The second investigation explores the enhancement of drying. Solvent-based forming technologies like EPD, tape casting or dip coating result in high-performance processing. These technologies allow the production of crack-free green bodies and coatings with high densities and contour accuracy. The critical point during production of solvent-based ceramics is the drying step. Before sintering complete evaporation is needed to inhibit sintering defects like bursting of the green body. The aim of the present work is to show how high intensity electric fields influence the drying of green bodies and coatings. It will be shown the drying process is accelerated according to the electric field geometry and corona current. This method is furthermore applied to optimize the drying of coatings.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob der Einsatz elektrischer Felder nach der Formgebung die Produktion keramischer Bauteile verbessern kann. Hierzu wurden zwei Verfahren ausgewählt. Das feldgestützte Sintern (FAST, SPS) ist eine effiziente Sintermethode, da die Prozesszeiten, auf Grund der hohen Heizraten und kurzen Haltezeiten auf Sintertemperatur, im Vergleich zu konventionellen Sintermethoden, um ein Vielfaches verkürzt werden. So entsteht ein ökonomischer Vorteil. Die kurzen Prozesszeiten führen zu einer Unterdrückung des Kornwachstums und der applizierte hohe Druck führt gleichzeitig zu einer maximalen Verdichtung. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Beitrag zur Klärung des Beitrags des E-Feldes zur Prozessverbesserung untersucht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss elektrischer Hochspannungsfelder auf die Grünkörper- und Schichttrocknung untersucht. Dies ist notwendig, da die Trocknung von Grünkörpern und Schichten vor der Sinterung den kritischen Verfahrensschritt während der Produktion darstellt. Eine Beschleunigung des Trocknungsprozesses in Abhängigkeit von Elektrodengeometrie und Korona-Strom konnte gemessen werden. Die an getränkten Grünkörpern abgeleiteten Ergebnisse wurden anschließend auf die Schichttrocknung übertragen und zur schnelleren Trocknung dicker Schichten optimiert.

Danksagung

Meinen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Clasen für die Bereitstellung dieses spannenden und herausfordernden Themas aussprechen.

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

Zudem möchte ich mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, besonders bei Herrn Dipl.-Ing. Alexander Nold, Frau Dipl.-Ing. Myriam Wendel, Frau Dipl.-Ing. Daniela Petri, Herrn Dr. Rodrigo Mayén und Herrn Dr.-Ing. Christoph Rivinius, für die vielen hilfreichen Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Christian Oswald für die Unterstützung bei den handwerklichen Arbeiten zum Versuchsaufbau, sowie bei Herrn Philippe Barreau und Herrn Marc Cartarius für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Natürlich gilt mein Dank auch ebenso allen anderen, nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen, die für ein gutes Arbeitsklima gesorgt haben.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Michael Hoffmann vom Institut für angewandte Materialien - Keramik im Maschinenbau des KIT, wo die Messungen an der kommerziellen FAST-Apparatur durchgeführt wurden.

Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Schäf danke ich für die Bereitschaft, mir nach der Arbeit noch bei den REM-Untersuchungen zu helfen.

Ein großes Dankeschön an alle, die diese Arbeit mit Geduld Korrektur gelesen haben, namentlich noch nicht erwähnt sind Frau Kathrin Sahner, Frau Dipl.-Psych. Edeltraud Müller, Herrn Dr.-Ing. Johannes Zeiner und Herrn Dipl.-Ing. Michael Ewen.

Ebenso möchte ich mich bei Frau Dipl.-Biol. Daniela Schmitz für die wertvollen Tipps zum Umgang mit organischen Lösungsmitteln und bei Frau Dipl.-Ing. Christina Schmitt für die Bereitstellung des Perthometers und der Möglichkeit, das Labor in Notzeiten zu benutzen, bedanken.

Last but not least danke ich meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinen Freunden, die mich während der gesamten Zeit immer unterstützt haben und die nie müde wurden, mir Zuspruch zu geben. Ein allerletzter besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten, der mir auch in der - unabhängig von der Vollendung dieser Arbeit - schweren Zeit im letzten Jahr immer eine Stütze war.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1	Keramische Prozesstechnologie	3
2.1.1	Grundlagen der Kolloidchemie	4
2.1.2	Foliengießen	7
2.1.3	Trocknung	10
2.1.4	Sinterung	15
2.2	Elektrische Feldeffekte und Transportmechanismen	17
2.2.1	Elektrophorese	18
2.2.2	Dielektrophorese	20
2.2.3	Electrowetting	21
2.2.4	Korona-Entladung und Korona-Wind	24
2.2.5	Elektroosmose	30
2.2.6	Elektromigration	32
2.2.7	Joulesche Wärme	33
2.3	Feldunterstützte Trocknung	33
2.4	Feldunterstützte Sinterung	36
2.4.1	Entwicklung und Prozessablauf	36
2.4.2	Einflussgrößen	39
2.4.2.1	Druck	39
2.4.2.2	Sintertemperatur	41
2.4.2.3	Heizrate	42
2.4.2.4	Stromfluss / E-Feld	43
2.4.2.5	Entstehung eines Plasmas	44
2.5	Statistische Versuchsplanung	46
2.5.1	Schlüsselbegriffe	46
2.5.2	Methoden der statistischen Versuchsplanung	47

3	Experimentelle Durchführung	51
3.1	Verwendete Materialien	51
3.2	Pulvercharakterisierung	53
3.3	Suspensionsherstellung und -charakterisierung	53
3.4	Formgebung und Grünkörpercharakterisierung	55
3.4.1	Koagulationsverfahren	55
3.4.2	Elektrophoretische Abscheidung	56
3.4.3	Trockenpressen	56
3.4.4	Grünkörpercharakterisierung	56
3.5	Feldgestützte Trocknung	58
3.5.1	Schichtherstellung und -charakterisierung	58
3.5.1.1	Blade-Casting	58
3.5.1.2	Schichtcharakterisierung	59
3.5.2	Trocknung von Grünkörpern im Exsikkator	60
3.6	Feldgestützte Sinterung	61
3.6.1	Apparatur	61
3.6.2	Sinterung	64
3.6.2.1	Variablenvergleich zur Prozessverbesserung	64
3.6.2.2	Sinterung von Vergleichsproben	65
3.6.3	Charakterisierung der Sinterkörper	65
4	Experimentelle Ergebnisse	66
4.1	Feldunterstützte Sinterung	67
4.1.1	Pulvercharakterisierung	67
4.1.2	Grünkörpercharakterisierung	70
4.1.3	Charakterisierung der Versuchsanlage	71
4.1.4	Ergebnisse der Sinterversuche	72
4.2	Feldunterstützte Trocknung	79
4.2.1	Pulvercharakterisierung	79
4.2.2	Suspensionscharakterisierung	80
4.2.3	Grünkörpercharakterisierung	82
4.2.4	Untersuchungen des Trocknungsmechanismus	83
4.2.4.1	Einfluss der Elektrodengeometrie	83
4.2.4.2	Einfluss des E-Feldes auf die Oberflächenspannung	89
4.2.4.3	Einfluss thermischer Effekte	96
4.2.5	Untersuchungen zum Stromfluss	97
4.2.6	Anwendung auf keramische Prozesstechnik	112
4.2.6.1	Vorversuche	112

4.2.6.2	Einfluss der Dispergierzusätze auf die Trocknung . . .	113
4.2.6.3	Trocknung von Schichten in Platte-Spitze-Geometrie . .	115
4.2.6.4	Trocknung von Schichten in Platte-Draht-Geometrie . .	126
4.2.6.5	Energieeffizienz	128
5	Diskussion	130
5.1	Feldgestütztes Sintern	130
5.1.1	Pulvercharakterisierung	130
5.1.2	Grünkörpercharakterisierung	131
5.1.3	Charakterisierung der Versuchsapparatur	131
5.1.4	Ergebnisse der Sinterversuche	132
5.1.5	Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen	134
5.2	Trocknung	136
5.2.1	Pulvercharakterisierung	136
5.2.2	Suspensionscharakterisierung	137
5.2.3	Grünkörpercharakterisierung	138
5.2.4	Untersuchungen des Trocknungsmechanismus	139
5.2.5	Einfluss des Stromflusses	146
5.2.6	Anwendung auf die keramische Prozesstechnik	151
6	Zusammenfassung und Ausblick	158
7	Abkürzungsverzeichnis	161

Kapitel 1

Einleitung

Elektrische Entladungen sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig. Dabei werden sie in Form von Blitzen während eines Gewitters meist am intensivsten wahr genommen. Diese Leuchtentladungen faszinieren und ängstigen zugleich. Gewaltige Potenzialunterschiede entladen sich in einigen Millisekunden mit hohen Strömen. Der folgende Donner verstärkt das Empfinden von Bedrohlichkeit und Faszination dieser Naturgewalt. Wenn es nun gelingt, die Leistung solcher Entladungsformen zu beherrschen und für den Menschen nutzbar zu machen, ergeben sich großartige Möglichkeiten.

Gasentladungen finden in elektrischen Feldern statt. Durch die räumliche Ausbildung eines Potenzialunterschiedes kommt es zur Ausbildung eines Feldgradienten, der danach strebt, ausgeglichen zu werden. Dieser Ausgleich geschieht in der Regel durch den Transport geladener Teilchen wie beispielsweise Elektronen und Ionen. Er kann jedoch nicht nur in der Gasphase, sondern auch in fester und flüssiger Materie erfolgen. Als alltägliche Beispiele für den Ladungstransport auf Grund elektrischer Felder müssen beispielsweise das Glühen einer Glühlampe oder das Leuchten einer Neonröhre genannt werden. Diese scheinbar elementaren Bestandteile unseres Alltags wären ohne das Verständnis elektrischer Felder und Transportmechanismen undenkbar. Auch Elektronikanwendungen wie sie in Computern, Telekommunikationsmedien und der Medizintechnik eingesetzt werden, wären ohne den gezielten Nutzen elektrischer Feldeffekte nicht möglich.

Aus diesem Grund entsteht das Bestreben, elektrische Feldeffekte immer weiter zu erforschen und auszunutzen. Dies gilt sowohl für den Bereich der Mikroelektronik, wo kleinste Chipanwendungen mit komplexen Feldabläufen als „Lab-on-a-chip“ entstehen, als auch für den Bereich der Produktion, in dem feldgestützte Techniken, wie beispielsweise die Ausnutzung von Mikrowellen zur Sinterung von Werkstoffen, erforscht werden.

Eine Betrachtung der keramischen Prozesskette zeigt, dass auch hier bereits in den letzten 50 Jahren Anstrengungen in Richtung der Nutzung von Feldeffekten zur ef-

fektiveren Produktion keramischer Bauteile und Formkörper unternommen wurden. Als Beispiele können hier die Herstellung von Schichten durch Hochfrequenzsputtern sowie das Elektroprühen genannt werden. Besonders zur Produktion keramischer Formkörper mit hoher Strukturhomogenität und guten Abformungseigenschaften hat sich die Elektrophorese als Mittel zur Partikelbewegung bewährt. Mit Hilfe der membran gestützten elektrophoretischen Abscheidung können heute Formkörper aus nanoskaligen Keramikpulvern detailgenau abgeformt werden.

Ein weiterer Schritt wurde mit der Entwicklung der feldgestützten Sinterung begonnen. Dieser Technik ermöglicht die schnelle Produktion und gleichzeitige Sinterung keramischer Bauteile in einer Graphitmatrize mit angelegtem elektrischen Feld. Bis zum Beginn dieser Arbeit blieb jedoch noch unklar, ob und inwiefern dieses E-Feld den Sinterprozess aktiv unterstützt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen Beitrag zur Prüfung der Anwendbarkeit elektrischer Felder und Transportmechanismen auf die keramische Produktion zu leisten. Der Fokus soll dabei im Rahmen der nasschemischen Verfahren nach dem Prozessschritt der Formgebung beginnen, da diese durch die elektrophoretische Abscheidung bereits sehr gut einsetzbar ist. Zudem soll untersucht werden, inwiefern die elektrischen Felder im Rahmen der feldgestützten Sinterung zur Verbesserung der Produktion keramischer Formkörper beitragen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Der Herstellungsprozess keramischer Werkstoffe gliedert sich in die in Abbildung 2.1 dargestellten Schritte. Als Ausgangsstoffe dienen Pulver, welche in lösungsmittelbasierten, kolloidchemischen Formgebungsverfahren oder durch Trockenpressen zu Grünkörpern verarbeitet werden. Diese Grünkörper werden gegebenenfalls getrocknet und modifiziert. Ein besonderes Kennzeichen keramischer Werkstoffe ist, dass die Grünkörper in einem anschließenden Schritt mit Hilfe eines Sinterprozesses zu einem dichten Werkstück gebrannt werden müssen. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung, ob und inwiefern sich der Einsatz elektrischer Felder nach der Formgebung, insbesondere während der Trocknung und der Sinterung, positiv auf den Prozessverlauf auswirkt. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel zunächst die keramische Prozessroute nach der Formgebung erläutert und auf Beschichtungsverfahren, Trocknungsmöglichkeiten und Sintermechanismen eingegangen. Im Anschluss werden die Feldeffekte erläutert, die in den zuvor genannten Verfahrensschritten bei angelegtem E-Feld auftreten können. In einem weiteren Schritt wird auf den aktuellen Stand der Technik in der feldgestützten Trocknung und Sinterung eingegangen. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Einführung in die verwendeten Methoden der statistischen Versuchsplanung.

2.1 Keramische Prozesstechnologie

Die keramische Prozesstechnologie kann, wie bereits erwähnt, in die drei Hauptteile Pulvertechnologie, d.h. Pulverherstellung und Charakterisierung, Formgebung und abschließende Sinterung unterteilt werden. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf den Prozessschritten, die der Formgebung folgen, also der Trocknung und Sinterung der Grünkörper. Aus diesem Grund werden im Folgenden lediglich die für diese Arbeit relevanten Formgebungsprozesse sowie die Grundlagen der Trocknung und Sinterung

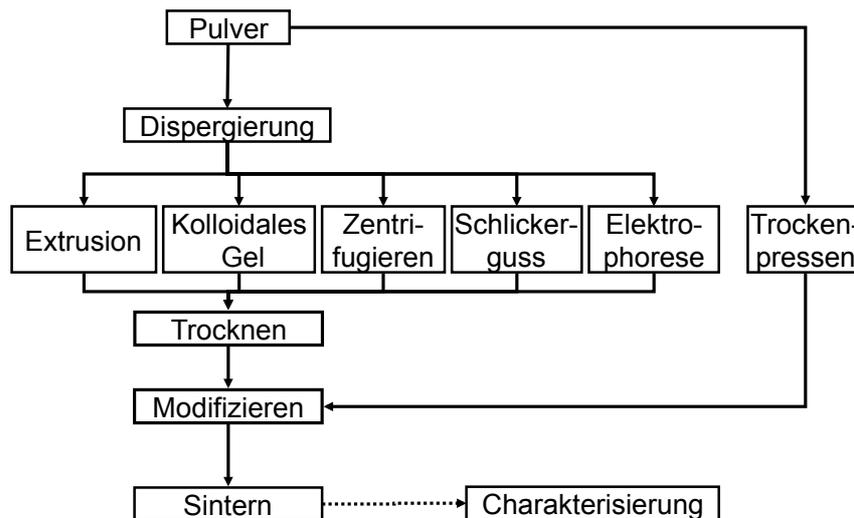


Abbildung 2.1: Prozesskette zur Herstellung von Keramik

erläutert. Zu Beginn soll kurz auf die Grundlagen der Kolloidchemie, die für die Herstellung der verwendeten Grünkörper relevant ist, eingegangen werden.

2.1.1 Grundlagen der Kolloidchemie

Die Formgebung auf nasschemischem Weg gelingt mit Hilfe von Dispersionen. Da in der vorliegenden Arbeit nur mit Suspensionen auf Wasserbasis gearbeitet wurde, sollen in diesem Abschnitt lediglich die Eigenschaften wässriger Suspensionen betrachtet werden, wobei für organische Suspensionen auf die entsprechende Literatur verwiesen wird [1–6].

Zur Herstellung einer Suspension wird Pulver in ein Dispergiermedium, hier deionisiertes Wasser, gegeben. Haben die Pulverteilchen einen Durchmesser, der weniger als 500 nm beträgt, so wird das Pulverteilchen in der wässrigen Lösung als Kolloid bezeichnet [7]. Kolloide zeichnen sich demnach dadurch aus, dass ihre feste Phase ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen hat und ihre Eigenschaften von den Eigenschaften der Festkörperoberfläche dominiert werden. Nicht selten wird eine Ladungsdichte der Oberfläche von $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ überschritten [8].

Um eine solche Suspension verarbeiten zu können, müssen die Kolloide stabilisiert werden. Ihre Stabilität wird von thermodynamischen und kinetischen Aspekten bestimmt. Thermodynamisch betrachtet sind Kolloide umso instabiler, je kleiner ihre Oberfläche wird, da die Änderung der freien Energie mit kleiner werdender Oberfläche negativ sein muss. Damit es nicht zur Agglomeration der Kolloidpartikel kommt, muss eine kinetische Hinderung vorliegen. Diese kinetische Hinderung kann auf drei Arten erreicht werden. Zunächst kann es auf Grund der Anlagerung von Ladungsträgern auf der Oberfläche der Partikel zur elektrostatischen Stabilisierung kommen. Dies bedeu-

tet, dass die Oberfläche zweier benachbarter Partikel mit gleichnamigen Ladungen belegt ist und die Partikel sich folglich abstoßen. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung ist die sterische Stabilisierung, bei der langkettige Polymere in die Suspension gegeben werden, die sich auf der Oberfläche der Teilchen anlagern, was ebenfalls die Agglomeration verhindert. Die dritte Art der Stabilisierung ist eine Kombination aus den beiden genannten Methoden, die elektrosterische Stabilisierung [9].

Die elektrostatische Stabilisierung wird im Fall von Kieselglaspulvern bevorzugt, da die Entfernung der langkettigen Polymere bei der Sinterung Verunreinigungen im Glas hinterlassen kann, die zu Beeinträchtigungen der optischen Eigenschaften führen [10]. Werden anorganische Partikel als kolloidale Phase in Wasser gegeben, so gibt es nach Hülsenberg [11] vier Möglichkeiten, warum es zur Ausbildung negativer Oberflächenladungen kommen kann. Die erste Möglichkeit ergibt sich durch den Ersatz von Gitterionen (z.B. Si^{4+} oder Al^{3+}) auf Grund von Fehlordnungen durch positive Ionen geringerer Wertigkeit. Ein weiterer Grund liegt in der Löslichkeit von Oberflächenionen in der wässrigen Phase, bei dem die Alkali- und Erdalkalitionen bevorzugt in Lösung gehen. Die Möglichkeit der Absättigung offener Bindungen von Si^{4+} oder Al^{3+} im basischen Bereich, sowie die Anlagerung dehydratisierter Anionen an die Oberfläche bilden die beiden anderen Mechanismen. Im betrachteten System hochreiner Kieselgläser sind die letzten beiden Möglichkeiten die wahrscheinlichsten.

Um Ladungsneutralität des gesamten Systems zu erreichen, muss die Oberfläche der Kolloidpartikel mit positiven Gegenionen belegt sein. Die Modelle der sich ausbildenden Schichten von Gegenladungen wurden von Helmholtz [12], Gouy und Chapman [13] sowie Stern [14] entwickelt. Eine grafische Darstellung der sich ausbildenden Schichten ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Helmholtz ging zunächst davon aus, dass sich die Gegenionen in einer starren, ortsfesten Schicht direkt auf der Oberfläche anlagern, wohingegen Gouy und Chapman in ihrer Theorie die thermische Bewegung der Ionen mit einbeziehen und so die Existenz einer diffusen Schicht aus Gegenionen um die Oberfläche beschreiben. Hierbei nimmt die Konzentration der Gegenionen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab und die Konzentration der in der Lösung befindlichen gleichnamigen Ionen steigt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche wieder an. Beide Theorien werden für sich allein betrachtet als unzulänglich eingeschätzt, da das Helmholtz-Modell die Festigkeit der Schicht überschätzt und das Modell nach Gouy und Chapman die innere Schichtstruktur unterschätzt. Die Kombination beider Modelle, wie es Stern getan hat, kommt nach heutigem Kenntnisstand der Realität am Nächsten.

Die Existenz von Kationen und Anionen in der elektrischen Doppelschicht und der damit verbundene Potenzialabfall von der Partikeloberfläche zur Suspension hin lässt sich durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschreiben [8]. Das Potenzial, das sich

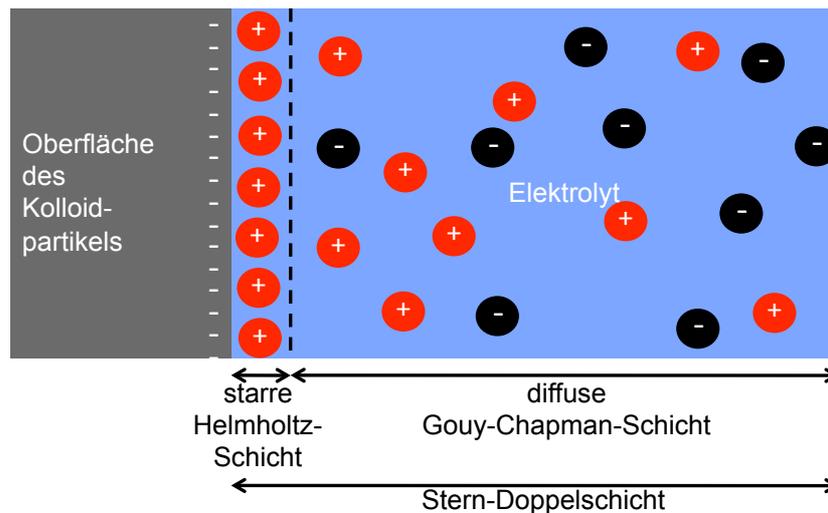


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht

in der Scherebene zwischen der starren Helmholtz-Schicht und der diffusen Schicht ausgebildet, wird als elektrokinetisches Potenzial oder ζ -Potenzial bezeichnet. Eine Abschätzung der Schichtdicke gelingt mit Hilfe der Debyeschen Abklinglänge $1/\kappa$. So ergibt sich für monovalente Elektrolyte, die in molarer Konzentration c_0 in der Lösung vorliegen, die Gleichung [13]

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{c_0}} \quad (2.1)$$

Eine mathematische Modellierung der Doppelschicht wurde gleichzeitig von Derjaguin und Landau [15] sowie von Verwey und Overbeek [16] vorgenommen. Die so entstandene Theorie wird als DLVO-Theorie bezeichnet und basiert auf der Annahme, dass ein System stabil ist, wenn die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln die Anziehungskräfte überwiegen [8]. Sie etabliert somit ein Gleichgewicht zwischen beiden Kräften. Die Abstoßungskräfte beruhen auf der elektrostatischen Abstoßung zweier Partikel mit gleichnamiger Doppelschicht auf ihrer Oberfläche und die damit verbundene Änderung der freien Energie auf Basis der Modelle von Gouy und Chapman bzw. Stern. Die damit ins Gleichgewicht gesetzten Anziehungskräfte sind eine Summierung der Van-der-Waals- bzw. London-Kräfte, die zwischen den Partikeln mit Abstand a bestehen. Die Grenzen der DLVO-Theorie werden erreicht, wenn die Elektrolytkonzentration steigt und somit $1/\kappa$ gemäß Gleichung 2.1 sinkt. Das bedeutet, dass die repulsiven Kräfte auf Grund der verringerten Schichtdicke kleiner werden und so eine Ausflockung stattfinden kann. Ebenso kann eine Erhöhung der Valenz der Gegenionen und eine Verringerung des absoluten Oberflächenpotenzials zu dieser Instabilität führen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der DLVO-Theorie kann wie folgt formuliert werden:

$$\kappa a \gg 1 \quad (2.2)$$

Eine Diskussion über die Adaptation der DLVO-Theorie auf den jeweiligen Anwendungsfall findet sich in [8, 17]. Damit die DLVO-Theorie Anwendung finden kann, ist es außerdem notwendig, dass das gemessene ζ -Potenzial einen Wert von 40 mV übersteigt [18].

2.1.2 Foliengießen

Die Herstellung dünner keramischer Formkörper durch die Technik des Foliengießens (engl. tape casting) wurde erstmals von Howatt [19] patentiert. Es handelt sich um einen lösungsmittelbasierten Prozess, bei dem eine Folie mit Hilfe eines schabenden Messers, auch als Rakel oder Doctor Blade bezeichnet, geformt wird. Die Rakel beschichtet eine sich bewegende Fläche gleichmäßig mit einem Schlicker, der anschließend trocknet und eine Grünfolie formt, die in verschiedene Formen geschnitten werden kann. Diese Folie wird im Anschluss gebrannt, sodass sie einen flachen keramischen Körper formt, der grundsätzlich zweidimensional ist [20]. Die so hergestellten Folien weisen Dicken zwischen 5 und 3000 μm auf [21]. Die Ausdehnung in der xy-Ebene kann je nach Anlagengröße bei einer Breite von mehreren Zentimetern und einer Länge von einigen Metern liegen. Das Verhältnis von der sich in z-Richtung ausdehnenden Dicke zu den Dimensionen in xy-Richtung liegt bei weniger als 10^{-3} [22]. Die Anwendungen dieser Technik finden sich vor allem in der Produktion mikroelektronischer Bauteile [23] wie Kondensatoren und piezoelektrischer Bauteile [21]. Werden gleichzeitig oder nacheinander mehrere Schichten übereinander angeordnet und ggf. Leiterbahnen auf die Schichten gedruckt, so können komplette Bauteile für die Halbleiterelektronik und -schaltungen hergestellt werden [21, 24]. Mehrschichtsysteme können auch zur Herstellung von Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC) verwendet werden [24]. Die Herstellung von elektrooptischen PLZT-Keramiken [25], Hochtemperatursupraleitern [26] und Al_2O_3 -basierter Dentalkeramiken [27] wurde ebenfalls untersucht.

Eine schematische Darstellung des Foliengießens ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Schlicker befindet sich in einer Schlickeraufgabe, die auf einem Trägermaterial, z.B. einem Edelstahlband oder Polymerfolien aufliegt. Bewegt sich das Band, wird der Schlicker unter der Rakel hindurch auf dem Trägermaterial verteilt. Die Dicke dieser nassen Folie ist idealerweise gleich der eingestellten Rakelhöhe. Das Band mit der nassen Fo-

lie durchläuft im Anschluss eine oder mehrere Kammern, in denen das Lösungsmittel unter kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtebedingungen verdunstet und die Folie trocknet. Am Ende des Bandes befindet sich eine Folienabnahme, auf die die getrocknete Folie aufgerollt wird. Zur weiteren Verarbeitung wird die Folie in die gewünschte Größe geschnitten oder gestanzt und im Anschluss zu einer dichten Folie gesintert. Variationen zu der abgebildeten Anlage können darin bestehen, dass beispielsweise das Substrat ortsfest ist und die Schlickeraufgabe sich zusammen mit der Rakel über dem Substrat bewegt, welches in diesem Fall oft eine Glasplatte ist [24]. Dieser in vielen Laboranlagen verwendete Prozess wird als „batch tape casting“ bezeichnet. Anlagen mit ortsfestem Doctor Blade und bewegtem Substrat werden als kontinuierliches Foliengießen bezeichnet [22].

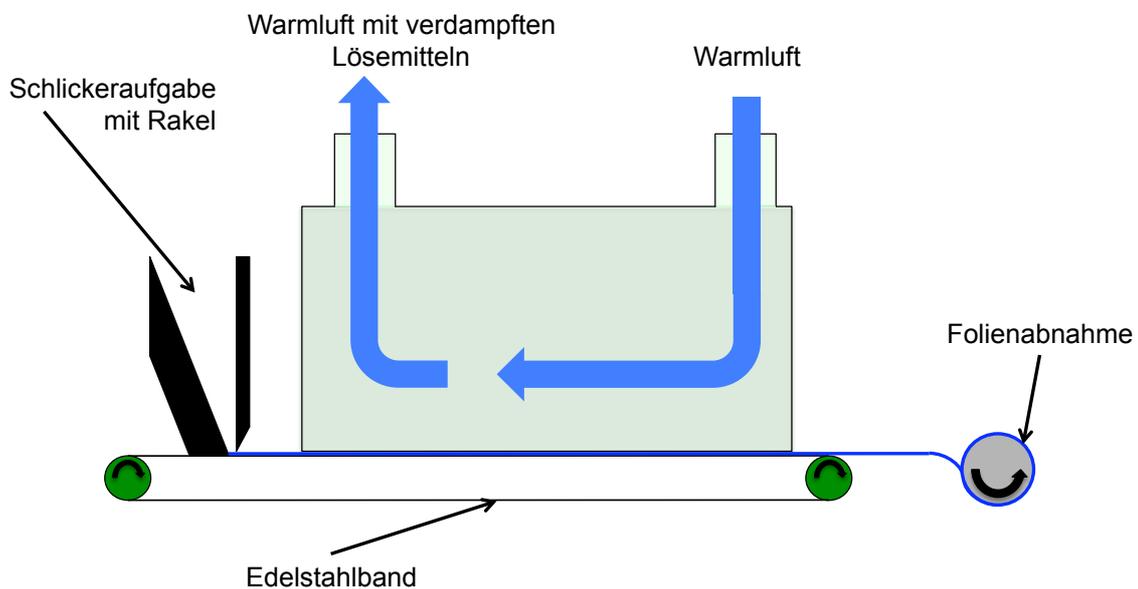


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Foliengießanlage nach [21]

Der Foliengießprozess wird hauptsächlich durch die Form der Rakel und ihrer Höhe über dem Substrat, den Füllstand der Suspension im Reservoir, die Geschwindigkeit des Substrates und die rheologischen Eigenschaften des Schlickers, wie seiner Viskosität, bestimmt [19]. Hier verweist die Literatur auf eine Vielzahl von Ansätzen zur Vorhersage und Modellierung des Prozesses.

Abhängig vom rheologischen Verhalten des Schlickers müssen unterschiedliche Annahmen getroffen werden. Wird beispielsweise ein Schlicker mit newtonschem Verhalten betrachtet, so kann die Dicke δ der getrockneten Folie über die von Chou [28] aufgestellte Formel berechnet werden:

$$\delta = \frac{K_F}{2} \frac{\rho}{\rho'} h_0 \left[1 + \frac{h_0^2 \Delta p}{6\eta u L} \right] \quad (2.3)$$

Hier steht K_F für den Korrekturfaktor des seitlichen Flusses, ρ für die Dichte der Suspension, ρ' für die Dichte der nassen Folie, h_0 für die Höhe der Rakel über dem Substrat, Δp für den hydrostatischen Druck im Schlickereservoir, η für die Schlickerviskosität, u für die Substratgeschwindigkeit und L für die Breite der Rakel.

Da es sich jedoch bei den meisten Schlickern, die für das Foliengießen verwendet werden, um scherverdünnende, also pseudoplastische Suspensionen handelt, die ein nicht-newtonsches Verhalten aufweisen [19, 29, 30], muss eine Korrektur der Formel für die Enddicke der Folie eingeführt werden. Die Herleitung der entsprechenden Gleichungen finden sich in der Literatur [23, 29] und es soll in der Folge nicht weiter darauf eingegangen werden. Berechnungsmodelle für viskoplastische Flüssigkeiten [31] und den Einfluss der Rakelform [32] wurden ebenfalls entwickelt.

Die Trocknung der Folien vollzieht sich im Wesentlichen in z-Richtung [20] und stellt die größte Herausforderung an den Prozess dar [24]. Zunächst wird das Lösungsmittel auf Grund von Kapillarkräften oder Flüssigphasendiffusion vertikal durch den Schlicker zur Oberfläche transportiert, wo es anschließend verdampft. Ist der Lederhartpunkt erreicht, muss die restliche Flüssigkeit durch Diffusion durch das gebildete Gel an die Oberfläche transportiert werden, welches den langsamsten und somit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Trocknung wird in den Trockenkammern der Foliengießanlage derart angepasst, dass keine Haut an der Oberfläche durch zu schnelle Lösungsmittelverdampfung aus den obersten Schichten entsteht. Diese Hautbildung, die besonders bei organischen Schlickern im ersten Trocknungsstadium einsetzt, wirkt verlangsamernd auf die Trocknung der Folien, da das Lösungsmittel durch die trockene Oberfläche nur durch Diffusion transportiert werden kann.

Als Lösungsmittel für die Foliengießschlicker werden in der Regel organische Lösungsmittel verwendet. Diese bieten den Vorteil einer geringen latenten Verdunstungswärme und der guten Handhabbarkeit der Grünfolien. Ein Vergleich von wässrigen zu organischen Schlickern erlaubt den Rückschluss, dass die Folien, die mit organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, einfacher zu verarbeiten sind. Darüber hinaus sind Qualität und ihre Grünkörpereigenschaften besser maßzuschneidern [19]. Der Vorteil wässriger Suspensionen liegt hingegen klar in ihrer besseren Umweltverträglichkeit, wodurch die Prozess- und Entsorgungskosten gravierend gesenkt werden können, wenn ihr Handling beherrscht wird [19]. Der Nachteil wässriger Suspensionen liegt in ihrer höheren latenten Verdampfungswärme, durch die die Trocknung, vor allem durch einsetzende Rissbildung, sehr kritisch wird. Mistler [19] beschreibt jedoch die Entwicklung eines Suspensionssystems auf Wasserbasis, bei der der Binder nicht gelöst wird, sondern mit dem Wasser eine Emulsion bildet. Diese Suspension ermöglicht die schnelle Trocknung auch im ersten Stadium, da die Hautbildung durch die Bildung ei-

nes Netzwerkes aus Binder und anorganischer Phase verhindert wird. Auf diese Weise können höhere Trocknungsraten erzielt werden.

Eine abgewandelte Form des Foliengießens, das sogenannte „Layer-wise slurry deposition“-Verfahren wird in [33] vorgestellt. Hierbei wird eine ca. 100 µm dicke Schicht mit Hilfe einer Hohlrakel mit einem Spaltmaß von 0,6 mm auf eine konvektiv beheizte keramische Arbeitsplatte aufgetragen. Die wässrige Suspension wird mit Hilfe einer Schlauchdruckpumpe gefördert und mit Hilfe eines Roboters, der die Rakel hält, auf dem Substrat verteilt. Über dem Substrat angeordnete Flächenstrahler sorgen für eine schnelle Verdampfung des Wassers, sodass Temperaturgradienten in der Schicht vermieden werden und die Schicht schnell trocknet. Die verwendeten Al_2O_3 - und SiO_2 -Suspensionen haben einen Füllgrad von bis zu 70 Gew.-% und sind binderfrei. Die auf diese Weise hergestellte Schicht wird in der Folge für ein Rapid-Prototyping-Verfahren, das selektive Lasersintern (SLS), verwendet. Dieser zweistufige Prozess setzt sich aus Schichtauftrag und Lasersintern zusammen. Ist die aufgetragene Schicht getrocknet, wird sie an bestimmten Stellen mit einem CO_2 -Laser bestrahlt, sodass die Pulverteilchen miteinander versintern können. Diese Stellen ergeben sich aus einem durch CAD-Verfahren berechneten Schichtmodell des Formstückes. Im Anschluss an die Bestrahlung mit dem CO_2 -Laser wird eine neue Schlickerschicht aufgetragen, getrocknet und erneut an definierten Stellen mit dem Laser gesintert. So können dreidimensionale Formkörper entstehen. Auch bei dieser Technik ist die Suspensionstrocknung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Schichten längere Trocknungszeiten benötigen, je mehr Schichten übereinander aufgetragen wurden. Eine vollständige Trocknung ist unabdingbar, um Risse während der Sinterung zu vermeiden. Die hergestellten Grünkörper müssen im Anschluss im Kammerofen zur vollständigen Dichte gebrannt werden. Dieses Verfahren eignet sich außerdem gut zur Herstellung dreidimensionaler Formkörper aus Porzellan [34–36], hochreiner SiO_2 -Tiegel [37] und von Dentalkeramiken [38].

2.1.3 Trocknung

Die Trocknung einer keramischen Masse oder eines Formkörpers beschreibt den Prozess der Verdampfung eines Lösungsmittels, bis keine Flüssigkeit mehr in den Poren des porösen Festkörpers zurückbleibt. Da in der vorliegenden Arbeit eine Einschränkung der Untersuchungen auf wässrige Systeme gemacht werden soll, wird im Folgenden nur die Trocknung wässriger Systeme theoretisch betrachtet. Als „System“ soll gleichermaßen die Trocknung keramischer Massen sowie die Trocknung suspensionsbasierter Formkörper bezeichnet werden, sofern dies nicht anders präzisiert wird.

Eine thermodynamische Betrachtung der Trocknung zeigt, dass das im System befindliche Wasser bestrebt ist, seine Energie zu verringern, indem seine Entropie vergrößert wird. Daher geht es während der Trocknung von der flüssigen Phase in den gasförmigen Zustand über. Hierzu muss es Energie aus der Umgebung aufnehmen. Diese Zustandsänderung wird durch die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$ beschrieben [7]. Die molare Verdampfungsentropie $\Delta_V S$ ist mit der Verdampfungsenthalpie über die Beziehung

$$\Delta_V S = \frac{\Delta_V H}{T} \quad (2.4)$$

verknüpft. Hierbei bezeichnet T die absolute Temperatur in Kelvin. Da das Wasser die zur Verdampfung benötigte Energie seiner Umgebung entzieht, nimmt die Temperatur des Körpers bis zur Feuchttemperatur ab [39], wenn keine Bewegung der umgebenden Luft zu verzeichnen ist. Der Dampfdruck der Umgebungsluft bei einer bestimmten Temperatur T_1 entspricht in diesem Fall dem Sättigungsdampfdruck p_S . Kommt es hingegen zu einer messbaren Bewegung der den Körper umgebenden Luft, so ist der Dampfdruck der Umgebung p_U bei der Temperatur T_1 immer kleiner als der Sättigungsdampfdruck p_S . Hieraus kann mit Hilfe der Sättigungsdampfkurve wie in [39] beschrieben, die Temperatur des Taupunktes der Umgebung T_T bestimmt werden. Je nach Trocknungsbedingungen, wie zusätzlicher Beheizung oder Zuführung von Strahlungswärme, kann diese gesenkte Temperatur der Feuchttemperatur der Oberfläche T_O entsprechen oder erheblich von ihr abweichen. Diese Methode ist zur genauen Charakterisierung der Trocknung nur insofern geeignet, als dass die Oberflächentemperatur des trocknenden Körpers im ersten Trocknungsabschnitt immer kleiner ist als die Umgebungstemperatur.

Der Dampfdruck p_V des Systems bei einer bestimmten Temperatur kann näherungsweise mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnet werden [7]:

$$\frac{d \ln p_V}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2} \quad (2.5)$$

Mit der idealen Gaskonstante R ergibt sich hierbei näherungsweise für 20 °C ein Wert $p = 0,024$ hPa [7].

Die Trocknung keramischer Grünkörper wird in zwei Hauptphasen unterteilt. Die erste Phase wird als „Trocknung mit konstanter Geschwindigkeit“ (engl. constant rate period, CRP) bezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgänge wurde von Scherer vorgenommen [40]. Während dieser Phase verdunstet das Wasser, wenn der Atmosphärendruck p_A kleiner ist als der Dampfdruck p_V der Flüssigkeit, welcher mit der

Kapillarspannung $P = 2\gamma_{LV}/r$ über die Beziehung

$$p_A < p_V = p_0 \exp\left(\frac{2V_m\gamma_{LV}}{RT r}\right) \quad (2.6)$$

verknüpft ist. Es gilt die Annahme, dass während der ersten Trocknungsperiode der Dampfdruck der Flüssigkeit proportional zum Dampfdruck über einer freien Wasseroberfläche p_0 ist. V_M ist das Molvolumen der Flüssigkeit, γ_{LV} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, T die Temperatur und r der Radius des Flüssigkeitsmeniskus. Die Verdunstungsrate v ist in der Folge proportional zur Differenz zwischen p_A und p_V und ergibt sich zu

$$v = K(p_V - p_A) \quad (2.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor K hängt von Temperatur, Luftströmung und Geometrie ab. Als Haupttriebkraft gilt das Darcysche Flussgesetz, welches den Fluss der Flüssigkeit J_{Fluss} mit dem Druckgradienten in ihrem Inneren ∇p_L verbindet:

$$J_{Fluss} = -\frac{D}{\eta} \nabla p_L \quad (2.8)$$

Dieses Gesetz wurde empirisch durch Beobachtungen an Böden ermittelt und ist analog zum Hagen-Poiseuille-Gesetz, welches Strömungen von Fluiden durch Rohre beschreibt [41]. Hierbei ist η die Viskosität der Flüssigkeit und D beschreibt die Permeabilität des porösen Grundgerüsts. Eine schematische Darstellung der ersten Trocknungsphase ist in Abbildung 2.4 a) zu sehen. Pro Volumeneinheit verdunsteten Wassers muss eine Volumeneinheit Wasser aus dem Inneren des Grünkörpers an die Oberfläche nachfließen, um die Bildung energetisch ungünstiger Grenzflächen zwischen Festkörper und Gas zu verhindern. Dies ist notwendig, da die Grenzflächenenergie zwischen fester und gasförmiger Phase γ_{SV} größer ist als die Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase γ_{LV} . Der Meniskus der Flüssigkeit ist auf Grund ihrer Oberflächenspannung gekrümmt, sein Radius r ist jedoch wegen der herrschenden Druckverhältnisse immer noch zu groß, um ins Innere der Poren vorzudringen. Er bleibt an der Oberfläche. Die steigende Kapillarspannung in der Flüssigkeit führt in der Folge dazu, dass sich die feste Phase auf Grund der resultierenden Zugspannung zusammenzieht. Es kommt zur Trockenschwindung des Grünkörpers, welche proportional zum verdampften Flüssigkeitsvolumen ist.

Hat sich der Grünkörper durch die entstehenden Druckspannungen schließlich soweit zusammen gezogen, dass sich die keramischen Partikel berühren, ist der Lederhartpunkt erreicht. Er ist in Abbildung 2.4 b) dargestellt. Die Größenverteilung der mit

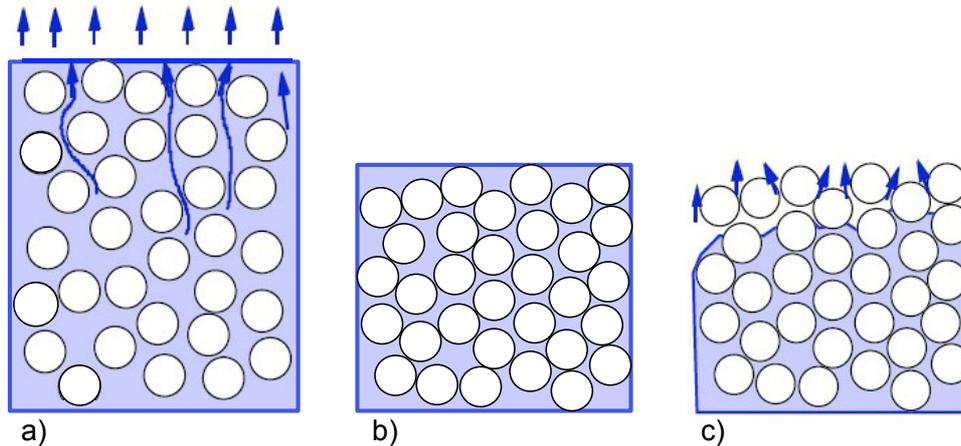


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Vorgänge während der Trocknung: a) Trocknung mit konstanter Geschwindigkeit, b) Lederhartpunkt, c) Trocknung mit abnehmender Geschwindigkeit

Flüssigkeit gefüllten Poren zwischen den Partikeln entspricht nun der Porenverteilung des getrockneten Grünkörpers. An diesem Punkt ist die maximale Kapillarspannung erreicht und der Radius des Flüssigkeitsmeniskus kleiner oder gleich dem Porenradius, sodass er in die Poren eindringen kann. Um weiterhin die Bildung von Grenzflächen zwischen Festkörper und Gas zu verhindern, fließt eine geringe Wassermenge an der Porenoberfläche entlang, um diese zu bedecken.

Die in Abbildung 2.4 c) dargestellte zweite Phase der Trocknung, die als „Trocknung mit abnehmender Geschwindigkeit“ (engl. falling rate period, FRP) bezeichnet wird, beginnt ab dem Lederhartpunkt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Menisken immer weiter in den Grünkörper zurückziehen und das Wasser durch die Gasphase an die Oberfläche transportiert wird. Dieser diffusive Fluss J_{Diff} wird mit dem Fickschen Gesetz

$$J_{Diff} = -\frac{D_C C}{RT} \nabla \mu \quad (2.9)$$

beschrieben, wobei D_C der chemische Diffusionskoeffizient, C die Konzentration und μ das chemische Potenzial sind. Da der Transport durch die Gasphase wesentlich langsamer ist als der durch eine flüssige Phase, sinkt in dieser Trocknungsperiode die Verdampfungsgeschwindigkeit, je weiter der Meniskus in das Innere des Festkörpers vordringt. Je nach Art des zu trocknenden Werkstoffes, kann eine weitere FRP, die sogenannte FRP2 nachgewiesen werden. Sie bezeichnet die Verdampfung von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser oder solchem, das sich in sehr engen Kapillaren befindet [21]. Das Ende der Trocknung ist erreicht, wenn sich kein Wasser mehr zwischen den Partikeln des Grünkörpers befindet. Dieses Kriterium ist in der Praxis üblicherweise am Ende von FRP1 hinreichend erfüllt.

Der Verlauf des Feuchtigkeitsverlustes eines Grünkörpers kann durch verschiedene Diagramme dargestellt werden [21]. In der Praxis finden sich am häufigsten die Bigot-Kurve, sowie das in Abbildung 2.5 dargestellte Diagramm, in dem die Trocknungsgeschwindigkeit über der Feuchte des Grünkörpers aufgetragen wird. Eine quantitative Beschreibung der Trocknung in Form von Modellen wird in [42] vorgestellt. Die Beschreibung des S-förmigen Verlaufes des Feuchtigkeitsgehaltes in Abhängigkeit von der Zeit wird mit Hilfe einer erf-Funktion approximiert.

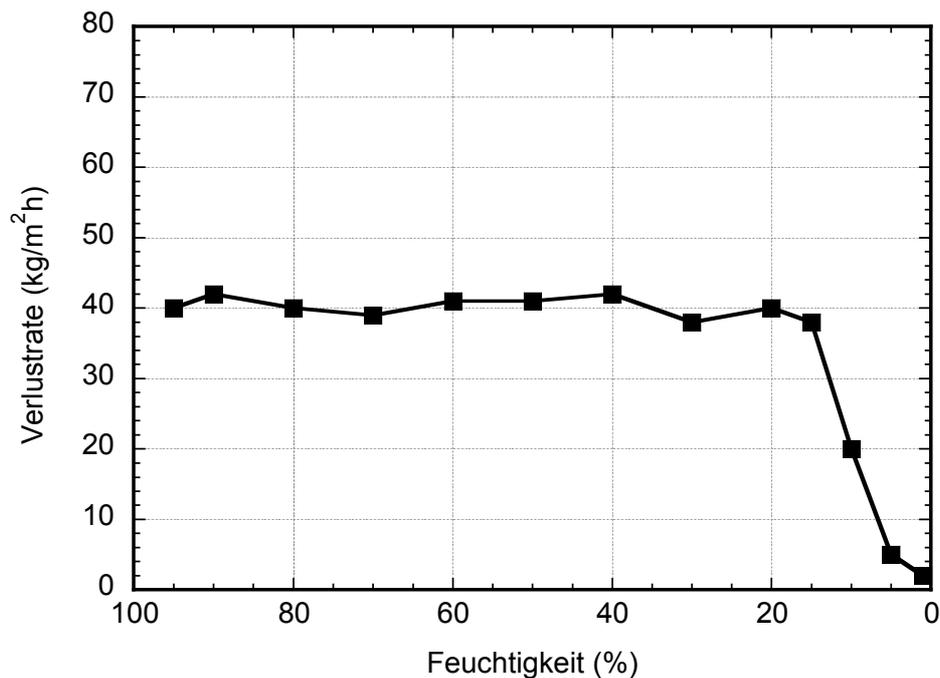


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Masseverlustrate während der Trocknung

Ein Problem bei der Trocknung stellt die Rissbildung in den Grünkörpern dar. Hierfür wurden verschiedenste Modelle entwickelt, wobei die genaue Ursache jedoch bislang unklar bleibt, sodass im Folgenden für detailliertere Ausführungen auf die Literatur verwiesen wird [40, 43–47]. Unumstritten ist die Tatsache, dass die Rissbildung durch Spannungen initiiert wird, die durch inhomogene Verteilungen der Restfeuchte im Grünkörper und die dadurch entstehenden Zugspannungsverteilungen in der Flüssigkeit verursacht werden. Diese führen in der Folge zu Druckspannungen im Festkörper und bei Überschreitung der kritischen Bruchzähigkeit K_{IC} zum Fortschreiten des Risses [40, 48].

Um die Rissbildung während der Trocknung zu vermeiden, wurden die im Folgenden erläuterten Strategien entwickelt. Zunächst ist eine Veränderung der Chemie der Suspension, wie beispielsweise die Zugabe eines oberflächenaktiven Tensids, denkbar [49, 50]. Dies verändert die Grenzflächenspannung und führt somit zu geringeren

Spannungen in der Flüssigkeit. Eine Verringerung der Rissbildung konnte durch diese Methode zwar beobachtet werden, jedoch konnte sie nicht komplett verhindert werden. Die überkritische Trocknung ist vor allem in der Sol-Gel-Technik ein Mittel, mit dessen Hilfe die Rissbildung verhindert werden kann [51]. Der Grünkörper wird bis auf eine Temperatur und einen Druck oberhalb des kritischen Punktes des Lösungsmittels gebracht. Dort bildet er ein Aerogel. Anschließend wird der Druck im Autoklaven gesenkt, während die Temperatur konstant gehalten wird. Das entstehende Aerogel hat ein Volumen ähnlich dem des nassen Grünkörpers [52–54]. Analog zur überkritischen Trocknung wird auch bei der Gefriertrocknung die Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig nicht überquert. Hierbei wird der nasse Grünkörper sehr schnell eingefroren und anschließend das Lösungsmittel sublimiert. Diese Technik wird häufig in der Lebensmitteltechnologie angewendet. Sie eignet sich auf Grund des einsetzenden Kristallitwachstums jedoch nur schlecht zur Trocknung keramischer Formkörper [40]. Eine weitere Möglichkeit bietet die Mikrowellentrocknung, bei der die Flüssigkeit im Festkörper homogen und schnell erhitzt wird [21]. Sie wird jedoch auf Grund des schlechten Wirkungsgrades wenig genutzt.

2.1.4 Sinterung

Den letzten Schritt in der Prozessroute bildet die Sinterung, also die Konsolidierung des porösen Grünkörpers durch eine thermische Behandlung. In einem Sinterprogramm werden hierzu die Parameter Temperatur, Heizrate, Druck und Haltezeit festgelegt. Die adäquate Wahl der richtigen Prozessparameter hat Auswirkungen auf die erreichbare Enddichte und das Gefüge. Allgemein wird zwischen drucklosen und druckunterstützten Verfahren unterschieden. Die Applikation des Druckes kann notwendig sein, da vor allem Poren in Oxidkeramiken drucklos nur schwer beseitigt werden können.

Um die Poren zu schließen, müssen Diffusionsprozesse stattfinden können. Hierbei ist die treibende Kraft, vor allem beim drucklosen Sintern, die Verringerung der Oberfläche. Durch diese Reduktion wird die Enthalpie und somit die freie Energie des Körpers verringert [55, 56]. Als Gegenkraft wirken die während der Sinterung gebildeten Korngrenzen, die ihrerseits die Enthalpie wieder erhöhen. Um alle Grenzflächen zu minimieren, findet während der Sinterung das Kornwachstum durch Diffusionsprozesse statt [57, 58].

Die Diffusion D ist ein thermisch aktivierter Prozess, der mit Hilfe eines Arrhenius-Gesetzes beschrieben wird:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

D_0 beschreibt die materialabhängige Diffusionskonstante, Q die Aktivierungsenergie des Prozesses, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur in Kelvin. Bei den Diffusionsmechanismen wird zwischen Oberflächen- und Volumentransport unterschieden. Die bei tieferen Temperaturen ablaufenden Oberflächenmechanismen wie Oberflächendiffusion, Evaporation und Kondensation an der Teilchenoberfläche tragen nicht zur Verdichtung bei, wohingegen die Mechanismen für Volumentransport, nämlich die Volumendiffusion, die Grenzflächendiffusion und das kristallplastische Fließen bei hohen Temperaturen das Material verdichten können [58]. Die Diffusionsmechanismen sind in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

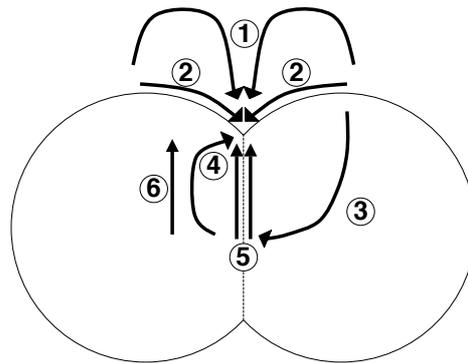


Abbildung 2.6: Diffusionswege im Sinterkörper nach [59]: 1) Evaporation und Kondensation; 2) Oberflächendiffusion; 3) Volumendiffusion von der Oberfläche aus; 4) Volumendiffusion von den Korngrenzen aus; 5) Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen; 6) Kristallplastisches Fließen

Die Sinterung wird in drei Teilbereiche unterteilt. Im Anfangsstadium werden die Sinterhalse gebildet und so die Kontakte zwischen den Partikeln hergestellt [58, 60]. Es kommt auf Grund von Diffusionseffekten zu einer Änderung der Krümmung der Oberfläche der Partikel. Im mittleren Sinterstadium haben alle Partikel eine gleichmäßige Krümmung erreicht und die miteinander verbundenen Poren bilden ein offenes Netzwerk. Eine weitere Verdichtung führt zum Zusammenwachsen dieses offenporigen Netzwerkes, bis sich schließlich im Sinterendstadium eine geschlossene Porosität einstellt. Diese geschlossenen Poren verkleinern sich und es kommt zum Kornwachstum [58].

Bedingt durch die treibende Kraft, nämlich die Reduzierung der Oberflächenspannung, ergibt sich eine Erhöhung der Sinteraktivität mit abnehmendem Partikelradius. Je kleiner das Pulverteilchen, desto größer ist sein Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und um so größer das Bestreben, die Oberfläche zu minimieren [61].

2.2 Elektrische Feldeffekte und Transportmechanismen

Der folgende Abschnitt soll sich mit den durch elektrische Felder induzierten Effekten und Transportmechanismen beschäftigen, die im Rahmen der keramischen Prozesstechnik auftreten können. In Tabelle 2.1 sind die Prozessschritte und die möglicherweise einsetzbaren Feldeffekte einander gegenüber gestellt. Im Anschluss werden die Transportphänomene in der Reihenfolge ihres Erscheinens genannt.

Tabelle 2.1: Prozessschritte in der keramischen Produktion mit möglichen Feldeffekten

Prozessschritt	Feldeffekt
Formgebung	Elektrophorese
Beschichtung / Foliengießen	Elektrophorese
	Dielektrophorese
	Electrowetting
Trocknung	Korona-Wind
	Elektroosmose
	Dielektrophorese
	Joulesche Wärme
Sinterung	Elektromigration
	Joulesche Wärme

Allgemein wird die Kraft auf ein Fluid mit dielektrischen Eigenschaften, das sich in einem elektrostatischen Feld befindet, durch Gleichung 2.11 beschrieben [62–64]:

$$F_v = \sigma_v E - \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \nabla \epsilon + \frac{\epsilon_0}{2} \nabla \left[E^2 \frac{d\epsilon}{d\rho} \right] \quad (2.11)$$

Der erste Term ist die elektrostatische Coulomb-Kraft, zu deren Berechnung die Leitfähigkeit des Fluides herangezogen wird. Der zweite Term reflektiert die Variation der Permittivität $\nabla \epsilon$ eines Fluides im inhomogenen E-Feld. Der dritte Term beschreibt die Elektrostriktion und die damit auf das Fluid wirkenden Deformationskräfte. In den folgenden Abschnitten wird diese Gleichung je nach Phänomen dargestellt und angewendet.

2.2.1 Elektrophorese

Die auf dem Prinzip der Elektrophorese basierende elektrophoretische Abscheidung (engl. electrophoretic deposition, EPD) ist ein Phänomen, das zu den elektrokinetischen Transportphänomenen gezählt wird. Die elektrokinetischen Transportphänomene umfassen außer der Elektrophorese noch die Elektroosmose, das Strömungspotenzial und das Sedimentationspotenzial. Bei der elektrophoretischen Abscheidung handelt es sich um ein nasschemisches Formgebungsverfahren, bei dem geladene kolloidale Teilchen aus einer Suspension abgeschieden werden. Hierbei wird im Suspensionsgefäß durch Plattenelektroden ein elektrisches Gleichspannungsfeld aufgebaut, das dazu führt, dass sich die geladenen Teilchen in Richtung der zu ihnen entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegen und bei ihrem Auftreffen auf derselben abgeschieden werden.

Die Vorteile der EPD liegen in der Möglichkeit, sehr homogene und dicht gepackte Grünkörper herzustellen. Dies liegt darin begründet, dass die Teilchengeschwindigkeit im elektrischen Feld unabhängig vom Partikeldurchmesser ist. Nach Hamaker [65] kann die Geschwindigkeit der Partikel v_E nach Gleichung 2.12 aus der Permittivität des Dispergiermediums ϵ_r , dem gemessenen Zeta-Potenzial ζ , der Viskosität der Suspension η und dem angelegten elektrischen Feld E genähert werden:

$$v_E \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} E \quad (2.12)$$

Dabei stellt ϵ_0 die Permittivität des Vakuums dar. Ein weiterer Grund für die hohe Gründichte ist die Tatsache, dass bimodale Pulvermischungen verwendet werden können. Die feineren Partikel lagern sich in die Zwickel zwischen den groberen Partikeln ein. Auf diese Weise können Grünkörper mit einer Gründichte bis zu etwa 80 % der theoretischen Dichte abgeschieden werden [66]. Der resultierende Sinterschrumpf liegt bei etwa 4 %. Weitere Vorteile der EPD stellen die gute Reproduzierbarkeit, die Einstellbarkeit von Porengröße und Gründichte, sowie die niedrigen Prozesskosten dar [67].

Die EPD kann sowohl für wässrige als auch für organisch basierte Kolloidsysteme angewendet werden. Hierbei bieten wässrige Systeme den entscheidenden Vorteil, sowohl kostengünstig als auch umweltverträglich zu sein. Darüber hinaus ist die Abscheidungsgeschwindigkeit auf Grund der hohen Permittivität von Wasser ($\epsilon_r = 80$) wesentlich höher als in organischen Medien [68]. Die Anwendung wässriger Systeme wird durch die niedrige Zersetzungsspannung von Wasser jedoch beschränkt. Ab einer Spannung oberhalb von 2 V findet an den Elektroden die Elektrolyse von Wasser statt. Gelangen die hierbei entstehenden Gasblasen in den Grünkörper, kommt es zu irrepa-

rablen Fehlern. Zur Verhinderung der Elektrolyse haben sich vier Verfahren etabliert:

1. Verwendung einer Opferanode (z.B. Zink)
2. Verwendung oxidierbarer Elektrolyte
3. Verwendung einer Palladiumelektrode
4. Anwendung des Membranverfahrens

Die ersten beiden Verfahren verhindern die Blasenbildung durch Oxidation der Elektrode bzw. von Ionen im Elektrolyten. Materialien wie Palladium bieten die Möglichkeit der Einlagerung von Wasserstoff in die Elektrode, sind jedoch durch die geringe Aufnahmekapazität auf die Abscheidung von Schichten beschränkt. Eine räumliche Trennung vom Ort der Abscheidung und dem Ort der Blasenbildung geschieht durch das Membranverfahren [69]. Hierbei wird eine ionenpermeable Membran in die Elektrophoresezelle eingesetzt. Die Abscheidung erfolgt auf der Membran, die für die keramischen Partikel nicht durchlässig ist. Die Ionen können in die hinter der Membran befindliche Ausgleichskammer diffundieren. Die Rekombination der Ionen findet an der Anode in der Ausgleichskammer statt. Eine schematische Darstellung des Membranverfahrens ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

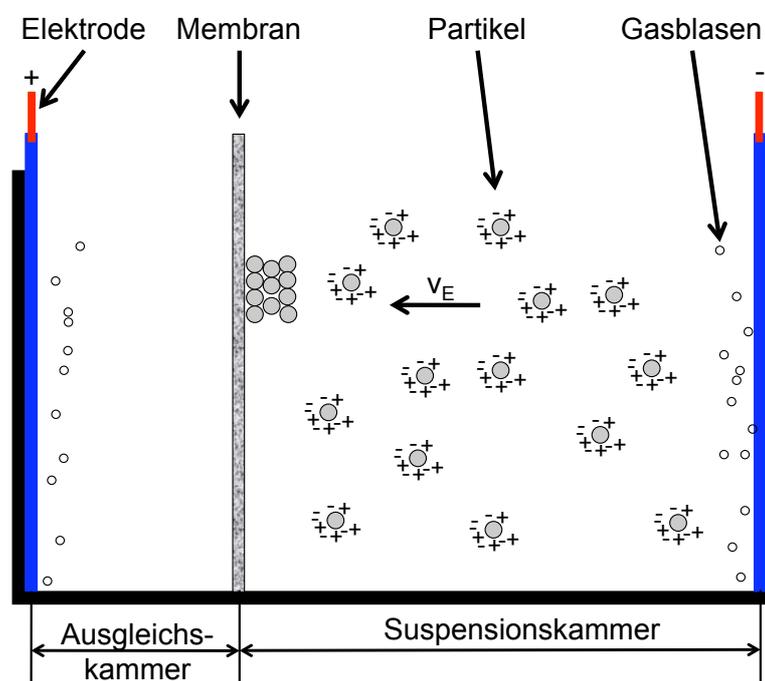


Abbildung 2.7: Schema des Membranverfahrens

Die EPD kann in verschiedensten Bereichen eingesetzt werden. Die kataphoretische Tauchlackierung nutzt die EPD zur Beschichtung von Karosserieteilen, bei denen sich an Ecken und Kanten besonders dicke Lackschichten ausbilden [70]. Keramische Werk-

stoffe wie Implantate [71], Optokeramiken [72, 73] und dotierte Keramiken [74] lassen sich ebenfalls elektrophoretisch herstellen.

2.2.2 Dielektrophorese

Wie in Tabelle 2.1 dargestellt, können elektrophoretische Phänomene sowohl zur Formgebung als auch zur Herstellung von Beschichtungen genutzt werden. Im Folgenden sollen nun die Dielektrophorese und das Electrowetting als mögliche Einflussfaktoren im Rahmen der Herstellung von Beschichtungen betrachtet werden.

Das Phänomen der Dielektrophorese wird definiert als die translatorische Bewegung neutraler Materie in inhomogenen elektrischen Feldern, die durch Polarisierungseffekte hervorgerufen wird [75]. Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, dass die Ladung auf den bewegten Teilchen nicht notwendigerweise eine positive oder negative Nettoladung sein muss, sondern dass die Polarisationsfähigkeit der Teilchen und damit die Erzeugung eines Dipols gegeben sein muss. Diese Tatsache bildet den entscheidenden Unterschied zur Elektrophorese, bei der die bewegten Teilchen bereits eine Nettoladung aufweisen müssen. Der durch Polarisierung im E-Feld entstehende Dipol hat einen Vektor μ , der sich aus der Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit α und dem Volumen V berechnet [76]. Somit entsteht die wirkende Kraft auf ein sphärisches Teilchen im E-Feld:

$$F = \mu \nabla E = \alpha V \nabla E \quad (2.13)$$

Mit Hilfe dieser Definition eröffnet sich die Möglichkeit der Bewegung permanenter Dipole im E-Feld. Im Gegensatz zur Elektrophorese wird somit die feldinduzierte Bewegung von Wassermolekülen möglich. Eine schematische Darstellung der Dielektrophorese ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Das inhomogene E-Feld führt in einem ersten Schritt zur Polarisierung und anschließend zur Ausrichtung der induzierten Dipole. In Richtung der Elektrode mit der stark ausgebildeten Singularität wirkt eine starke Feldkraft. Die entsprechenden Dipolbereiche werden von dieser Feldkraft stärker angezogen als von der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Aus diesem Grund kann die translatorische Bewegung in Richtung der Singularität einsetzen. Ein weiterer grundlegender Unterschied zwischen Dielektrophorese und EPD besteht in der Möglichkeit der Feldumkehr. Wird bei der EPD die Ladung der Elektroden umgekehrt, so ändert sich folglich die Bewegungsrichtung der geladenen Teilchen. Im Falle der Dielektrophorese führt die Feldumkehr jedoch lediglich zu einer Drehung der Dipole, bevor sie sich weiter in Richtung der Singularität bewegen. Diese Tatsache bedeutet, dass die Dielektrophorese ebenfalls in Wechselfeldern funktioniert [75, 76].

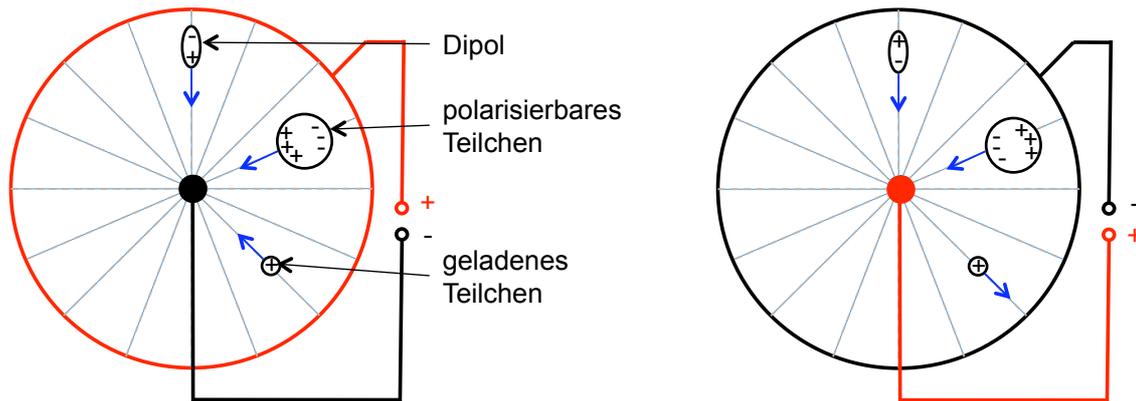


Abbildung 2.8: Schema der dielektrophoretischen Dipolbildung und Teilchenbewegung

Pohl [75] leitet aus Gleichung 2.13 unter Einbeziehung der Permittivitäten der Teilchen ϵ_T und des umgebenden Mediums ϵ_M die effektive translatorische Feldkraft F_e ab:

$$F_e = 2\pi r^3 \epsilon_M \epsilon_0 \frac{\epsilon_T - \epsilon_M}{\epsilon_T + 2\epsilon_M} \nabla E^2 \quad (2.14)$$

Es ist erkennbar, dass diese proportional zur dritten Potenz des Partikelradius r und zum Quadrat des elektrischen Feldes ist. Die Proportionalität zum Partikelradius bedeutet eine höhere Wirksamkeit für größere Teilchen. Die Abhängigkeit vom E-Feld bestätigt die bereits oben gemachte Aussage der Möglichkeit der Feldumkehr unter Beibehaltung der Kraftrichtung. Die Geschwindigkeit der Teilchen v_D ergibt sich folglich unter Zuhilfenahme der Viskosität des Mediums:

$$v_D = \frac{1}{3\eta} r^2 \epsilon_M \epsilon_0 \frac{\epsilon_T - \epsilon_M}{\epsilon_T + 2\epsilon_M} \nabla E^2 \quad (2.15)$$

Die Dielektrophorese kann in biophysiologicalen Systemen zur Klassifikation von Mikroorganismen [76], aber auch zur Abscheidung von Teilchen aus Suspensionen sowie zur Durchmischung derselben angewendet werden [75]. Eine neuere Anwendung ergibt sich aus der Kombination von Dielektrophorese und Electrowetting, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Hierbei wird die Herstellung von Mikrochips durch die gezielte Steuerung einer Flüssigkeit entlang von Leiterbahnen auf Platinen anvisiert [77, 78].

2.2.3 Electrowetting

Als Electrowetting (EW, dt. Elektrobenetzung) wird ein Phänomen bezeichnet, bei dem sich das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit in Kontakt mit einer weiteren nicht mischbaren Flüssigkeit oder einem Gas durch Anlegen eines elektrischen Feldes an die Elektroden ändert. In Abbildung 2.9 ist eine solche Anordnung schematisch dar-

gestellt. Ein Tropfen leitfähiger Flüssigkeit, in der Regel eine wässrige Salzlösung [79], wird auf eine Plattenelektrode aufpipettiert. Der Tropfen ist entweder von einer mit ihm nicht mischbaren Flüssigkeit oder von einem Gas umgeben. In ihn taucht die aktive Elektrode ein. Bei Einschalten der Spannung kommt es im Bereich des Dreiphasenpunktes, an dem feste, flüssige und gasförmige Phase aneinander grenzen, zur Umverteilung der Ladungen in der flüssigen Phase von der Grenzfläche flüssig-gasförmig γ_{LV} zur Grenzfläche fest-flüssig γ_{SL} . Die Tropfenbasis vergrößert sich somit und mit der Annahme konstanten Volumens ändert sich folglich der Kontaktwinkel [80].

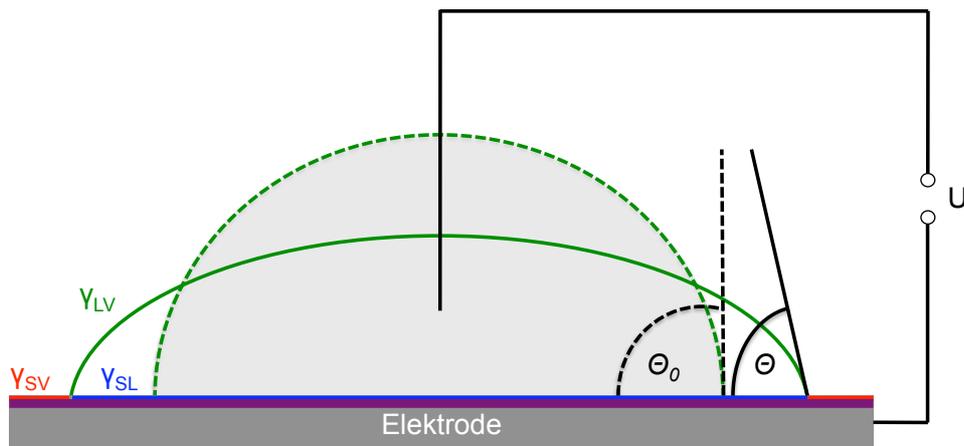


Abbildung 2.9: Schema des Electrowettings

Eine wichtige Voraussetzung für das EW ist zunächst, dass der Einfluss der Gravitation im Verhältnis zum Feldeinfluss vernachlässigt werden kann [80]. Dieses Verhältnis wird durch die Bond-Zahl beschrieben und ist in der Regel erfüllt, wenn der Tropfendurchmesser weniger als 1 mm beträgt. Des Weiteren kann durch diese erstgenannte Voraussetzung die Tropfenform in ihrer Ausgangsform einer Kugel angenähert werden, sodass die Modellbeschreibung mit den beiden Variablen Radius r und Kontaktwinkel θ gelingt [81].

Die mathematische Beschreibung des EW geht zurück auf Lippmann [82], der den Unterschied der Oberflächenspannung in einem System aus Quecksilber und Wasser mit dem Anlegen einer Spannung in Verbindung brachte. Eine wichtige Voraussetzung seiner Untersuchungen ist die Annahme der Ladungserhaltung, die auch heute grundlegend für EW-Phänomene ist. Dies bedeutet, dass die Änderung der Oberflächenspannung ohne Stromfluss zwischen den Elektroden geschieht. Er erklärt die Änderung durch eine Ladungsumverteilung in der elektrischen Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche Quecksilber - Wasser ausbildet.

Die mit der Änderung der Oberflächenspannung einhergehende Änderung des Kontaktwinkels wird mit Hilfe der Lippmann-Gleichung dargestellt [83]:

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_0) + \eta \quad (2.16)$$

Hierbei ist θ_0 der Kontaktwinkel ohne E-Feld, der sich entsprechend der Youngschen Gleichung 2.17 einstellt:

$$\cos(\theta_0) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.17)$$

Die Zahl η aus Gleichung 2.16 wird als Weber- oder Electrowetting-Zahl bezeichnet [81, 83, 84] und gibt den Einfluss des E-Feldes wieder:

$$\eta = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U^2}{2\gamma_{LV} d} \quad (2.18)$$

Damit die von Lippmann gestellte Bedingung der Ladungserhaltung auch für höhere Spannungen garantiert werden kann, wird in der Regel eine isolierende Schicht der Dicke d und der Permittivität ϵ_r auf die Plattenelektrode aufgebracht. Die Schichtdicken betragen zwischen 0,1 und einigen Mikrometern [85]. Sind die Schichten zugleich hydrophob, können sehr hohe Ausgangskontaktwinkel bis maximal 170° erzielt werden, wodurch die Variabilität des Systems verbessert wird. Die Zwischenschicht verringert zusätzlich das Risiko einsetzender Elektrolyse des Wassers [86]. Der Einsatz solcher dielektrischer Zwischenschichten wird als „Electrowetting on Dielectric“ (EWOD, dt. Elektrobenetzung auf einem Dielektrikum) bezeichnet [80] und wird in [85, 86] näher beschrieben.

Beim EW können sowohl konstante als auch gepulste Gleichspannungen sowie Wechselspannungen eingesetzt werden. Bei den gepulsten Spannungen und Wechselspannungen ist jedoch die hydrodynamische Antwort des Tropfens zu beachten [85]. Bei zu hohen Frequenzen ($> \text{kHz}$) können die in Lösung befindlichen Ionen den Feldänderungen nicht mehr folgen und antworten nur noch auf eine mittlere Spannung. Es kann sogar zum Verlust der Leitfähigkeitseigenschaften kommen, sodass sich der Tropfen wie ein Dielektrikum bei hohen Frequenzen verhält.

Ein bislang ungelöstes Problem stellt die auftauchende Kontaktwinkelsättigung dar. Dies bedeutet, dass der apparente Kontaktwinkel nicht bis zur vollständigen Benetzung der Elektrode absinkt ($\theta = 0^\circ$), sondern nur bis ca. 30° [83]. Eine mögliche Erklärung hierfür kann das Haftenbleiben von Ladung auf oder in der Plattenelektrode sein [86]. Andere Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass der apparente makroskopische Kontaktwinkel in einen Sättigungsbereich läuft, während der Kontaktwinkel am Dreiphasen-

punkt bei mikroskopischer Betrachtung jedoch immer dem Youngschen Kontaktwinkel entspricht [79, 80, 83, 87]. Für detailliertere Beschreibungen dieses Phänomens sei an dieser Stelle auf die bereits zitierte Literatur verwiesen.

Die Vorteile des EW für technische Anwendung liegen in der guten und präzisen Kontrolle der Benetzung und Flüssigkeitsbewegung sowie der schnellen Antwort auf Feldänderungen von einigen Millisekunden, die lediglich von der hydrodynamischen Ansprechzeit der Flüssigkeit abhängen [80]. Die bislang erreichten Anwendungsfelder erstrecken sich vor allem auf den Bereich der Mikroelektronik zur Herstellung miniaturisierter Laborchips (Lab-on-a-chip) [88–90]. Auch elektrisch schaltbare Linsen können mit dieser Technik hergestellt werden [80, 88, 91]. Die gezielte Bewegung von Flüssigkeiten entlang vorprogrammierter Bahnen befindet sich in der Entwicklungsphase [80]. Außerdem ist die Herstellung stabiler Emulsionen von Wassertropfen in Öl bei entsprechend angepasstem Flüssigkeitsdruck möglich [92].

2.2.4 Korona-Entladung und Korona-Wind

Im Rahmen der feldgestützten Trocknung sind alle Phänomene von Bedeutung, bei denen ein feldinduzierter Transport in einer fluiden Phase stattfinden kann. Daher können in diesem Bereich die bereits ausführlich dargestellten Phänomene der Elektrophorese und Dielektrophorese bei der Trocknung von nassen Formkörpern, sowie das Electrowetting bei der Interaktion von E-Feld und Flüssigphase von zu trocknenden Beschichtungen eine Rolle spielen. In den beiden folgenden Abschnitten soll auf den Korona-Wind und die Elektroosmose eingegangen werden, beides Phänomene, die besonders zur feldgestützten Trocknung genutzt werden können.

Der Begriff „Korona“ wird in Technik und Natur in der Regel zur Beschreibung von Leuchterscheinungen benutzt. So wird z.B. bei einer Sonnenfinsternis der leuchtende Ring, der sich bei vollständiger Verdeckung der Sonne durch den Mond hinter dem Mond ausbildet, als Korona bezeichnet. In der Elektrotechnik steht der Begriff Korona für eine Form der Gasentladung, bei der es zu einer Leuchterscheinung an der aktiven Elektrode kommt. Im Folgenden wird die Entstehung der Korona-Entladung sowie ihr Ablauf erläutert. Anschließend wird auf die Berechnung und Messung des Korona-Windes sowie die Modellierung der Entladung eingegangen. Zum Schluss sollen kurz die technischen Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Bei der Korona-Entladung handelt es sich um eine Gasentladung, die durch Anlegen eines elektrischen Feldes an zwei durch ein Gas getrennte Elektroden entsteht. Hierbei müssen die zur Entladung benötigten freien Ladungsträger entweder durch Emissions- oder Ionisationsprozesse im Elektrodenzwischenraum erzeugt oder von außen einge-

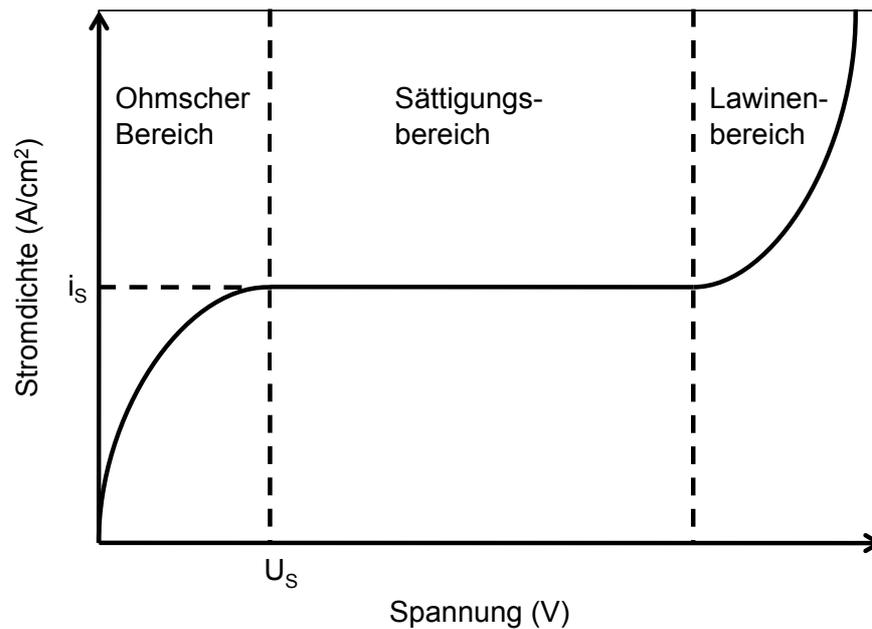


Abbildung 2.10: Strom-Spannungskennlinie einer Platte-Platte-Anordnung: i_s = Sättigungsstromdichte, U_s = Sättigungsspannung

bracht werden. Die Entladung kann sowohl in homogenen als auch in inhomogenen E-Feldern stattfinden [93], wobei sich für jede Feldgeometrie eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie ausbildet, die sich aus den ablaufenden Stoßprozessen ergibt [94]. Der prinzipielle Verlauf einer Strom-Spannungskennlinie für ein homogenes E-Feld in einer Platte-Platte-Anordnung ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Zunächst befinden sich in dem Gas noch wenige, natürlich gebildete Ladungsträger, so dass es als ohmscher Widerstand betrachtet werden kann. Ab der Sättigungsspannung besteht ein Gleichgewicht zwischen den durch natürliche Prozesse gebildeten und den gleichzeitig durch das E-Feld abgesaugten Ladungsträgern. Erst bei Überschreitung der Sättigungsstromdichte kommt es auf Grund der durch Stoßionisation gebildeten neuen Ladungsträger zur Ausbildung von Lawinen. Diese lawinenartige Fortbewegung der Entladung wird als Townsend-Durchbruch oder Townsend-Entladung bezeichnet. Eine mathematische Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Elektronendichte findet sich in [94].

Die Entladung des Plattenkondensators findet statt, wenn das Townsendsche Durchbruchkriterium erfüllt ist, welches den Einfluss des Plattenabstandes und des Druckes auf die Durchbruchspannung abbildet [94]. Ist das Kriterium erfüllt, kann es zur Entladung in Form einer Elektronenlawine, die sich auf der gesamten Strecke zwischen beiden Elektroden ausbildet, oder zu einer lokal begrenzten Streamerentladung kommen. Das Hauptmerkmal dieser Entladungsform ist die Ausbildung eines homogenen E-Feldes zwischen symmetrischen Elektroden, dessen physikalische Wirkungsweise sich nicht ändert, wenn die Polarität der Anordnung umgekehrt wird [93].

Wesentlich wirkungsvoller ist die Korona-Entladung in inhomogenen elektrischen Feldern, wo sie sich auf Grund von Singularitäten ausbildet. Die Spitze-Platte-Anordnung und die Draht-Zylinder-Anordnung sind die am besten bekannten und untersuchten Systeme. Da die Platte gegenüber der Spitze in erster Näherung unendlich ausgedehnt ist, entsteht in der direkten Umgebung der Spitze eine deutliche Feldüberhöhung und es kommt in der Nähe der Platte zu einer Feldabsenkung. Der Feldverlauf an einem Ort z zwischen Platte und Spitze lässt sich nach Gleichung 2.19 berechnen [94]:

$$E(z) = E_{max} \frac{1}{1 - \frac{x^2}{d_{PS}(r_S + d_{PS})}} \quad (2.19)$$

Die maximale Feldstärke E_{max} ist abhängig von der angelegten Spannung U , dem Abstand zwischen Platten- und Spitzenelektrode d_{PS} und dem Spitzenradius r_S .

In der Nähe der Spitze ist die Feldstärke so hoch, dass die kritische Durchschlagsfestigkeit von Luft überschritten werden kann, jedoch gibt es mindestens eine Stelle, die sich in der Nähe der geerdeten Platte befindet, an der dies nicht geschieht. Daher findet kein elektrischer Durchschlag statt, sondern es entstehen Korona-Entladungen. Bei inhomogenen elektrischen Feldern wird die Elektrode, an der sich die Singularität befindet, als aktive Elektrode bezeichnet. Je nachdem, welche Polarität sie hat, ist die Rede von positiver oder negativer Korona-Entladung. Die Art der Polung entscheidet über die Mechanismen, welche die Entladung bestimmen.

Auf diese Weise wird während der positiven Korona-Entladung ein freies Elektron zur Kathode hin beschleunigt. Dieses Elektron kann durch Photoionisation, kosmische Strahlung oder Ablösungsprozesse von natürlich vorkommenden negativen Ionen entstanden sein [93, 94]. Es wird, wenn es sich in unmittelbarer Nähe zur Spitze befindet, wo das elektrische Feld am höchsten ist, stark zur Kathode hin beschleunigt. Dadurch erreicht es eine sehr hohe kinetische Energie und die Stoßwahrscheinlichkeit mit anderen Ladungsträgern oder Gasteilchen steigt. Trifft ein auf diese Weise beschleunigtes Elektron auf ein neutrales Gasteilchen, so vermag es das Gasteilchen zu ionisieren, indem es einen Teil seines Impulses überträgt. Bei diesem Übertrag wird ein Elektron aus dem Gasteilchen ausgelöst und es entstehen zwei neue Ladungsträger, ein Elektron und ein Kation. Bei entsprechend hoher Feldstärke kommt es innerhalb kurzer Zeit zur Ausbildung einer Elektronenlawine.

Handelt es sich bei dem umgebenden Gas um ein elektronegatives Gas wie Sauerstoff oder Stickstoff, so kann auch seltener eine Anlagerung des Elektrons an das Gas stattfinden und es können negativ geladene Ionen entstehen. Die Ionen bewegen sich wesentlich langsamer als die Elektronen und führen zur Ausbildung einer Raumladungszone, die das elektrische Feld vor der Spitze absenkt. Die Entladung wird quasi

abgeschnitten. Da die Anionen sich jedoch dennoch in Richtung der Anode bewegen, haben sie sich nach einigen Millisekunden so weit von der Kathode entfernt, dass erneut eine Entladung entstehen kann.

Diese Vorgänge erklären das Pulsieren der Korona-Entladung mit einer Frequenz von etwa 10 kHz [94]. Ein solcher Puls wird als Streamer bezeichnet. An der Spitze des Streamers wird das elektrische Feld auf Grund der beschriebenen Vorgänge stark überhöht. Die Ionisation durch Elektronenstöße führt zur Ausbreitung des Streamers, der auch als Ionisationswelle bezeichnet werden kann. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Zahl der an der Entladung beteiligten positiven Teilchen nach dem Raether-Kriterium etwa 10^8 übersteigt [93]. Die Entstehung eines Streamers an der positiven Elektrode wird schematisch in Abbildung 2.11 aufgezeigt. Das E-Feld, das sich zwischen den Elektroden ausbildet, kann in ein geometrisches Feld und ein Raumladungsfeld unterteilt werden. In der geometrischen Ladungszone starten die elementaren Kollisionen, während die Raumladungszone entsteht, bevor die transienten Ströme einsetzen [93].

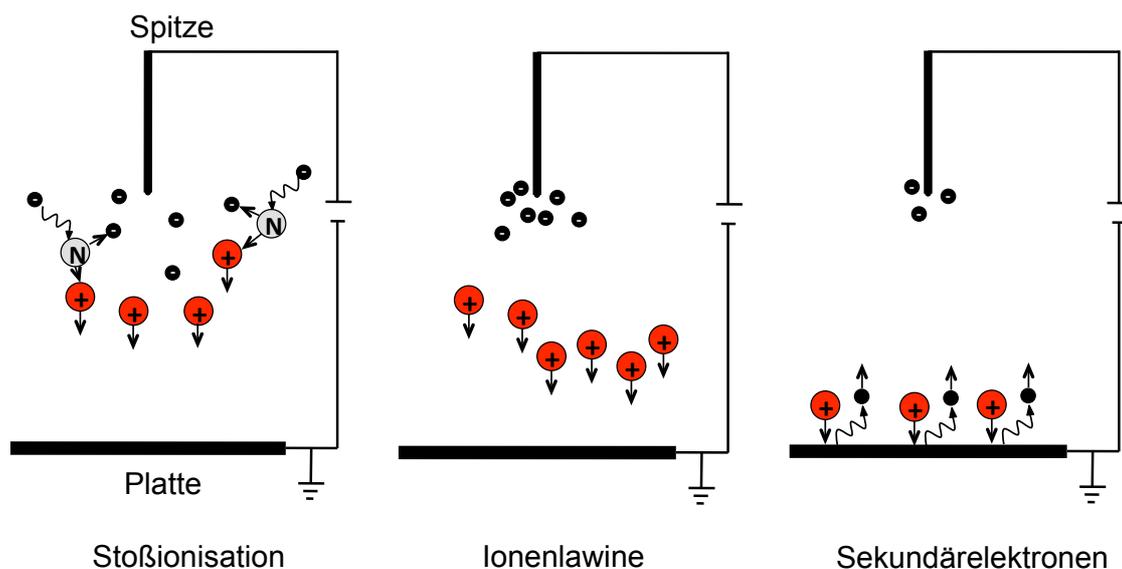


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer positiven Korona-Entladung nach [94]

Auch bei der negativen Korona-Entladung wird von der Existenz eines initialen freien Elektrons ausgegangen. Dies kann in diesem Fall, zusätzlich zu den oben genannten Methoden, durch die Spitze generiert werden. Es wird in Spitzennähe stark von ihr weg beschleunigt und erzeugt durch Stoßionisation neue Ladungsträger. Die entstandenen positiven Ionen werden zur Spitze hin beschleunigt und können aus dieser beim Aufprall Sekundärelektronen ausschlagen. Die Kationen verändern aber auch auf Grund ihrer Raumladung lokal das elektrische Feld und es entsteht ein Streamer, analog zur positiven Korona-Entladung.

Handelt es sich bei der aktiven, positiv geladenen Elektrode um einen Draht, kommt es ebenfalls zur Ausbildung eines Mantels oder Streamers um den Draht. In E-Feldern mit aktiver, negativ geladener Draht-Elektrode entstehen Entladungen in Form von aktiven Spots, die sich mit geometrisch optimalen Abständen voneinander entlang des Drahtes ausbilden. Sie werden als Büschelentladungen bezeichnet [95, 96].

Die mit steigender Spannung an positiver und negativer Korona-Entladung beobachtbaren Entladungsformen werden nach Spannungsintensität unterschieden. Abbildung 2.12 zeigt die charakteristischen Leuchterscheinungen einer positiven Korona. Im Spannungsbereich zwischen Koronaeinsatzspannung U_E und der unteren Glimmspannung U_G bilden sich instabile Pre-Onset-Streamer aus. Dieser Bereich wird als Zone der Autostabilisation bezeichnet. Oberhalb von U_G kommt es zum Hermstein-Glühen. Die Entladung ist nahezu pulslos und das Feld weitgehend konstant. Wird die obere Glimmspannung $U_{G'}$ überschritten, kommt es zur Ausbildung von Streamern und von büschelförmigen Entladungen, weshalb diese Zone als Streamer-Bereich bezeichnet wird. Bei Überschreiten der Durchbruchspannung U_D entlädt sich die Spannung in Form von Funkenentladungen [94].

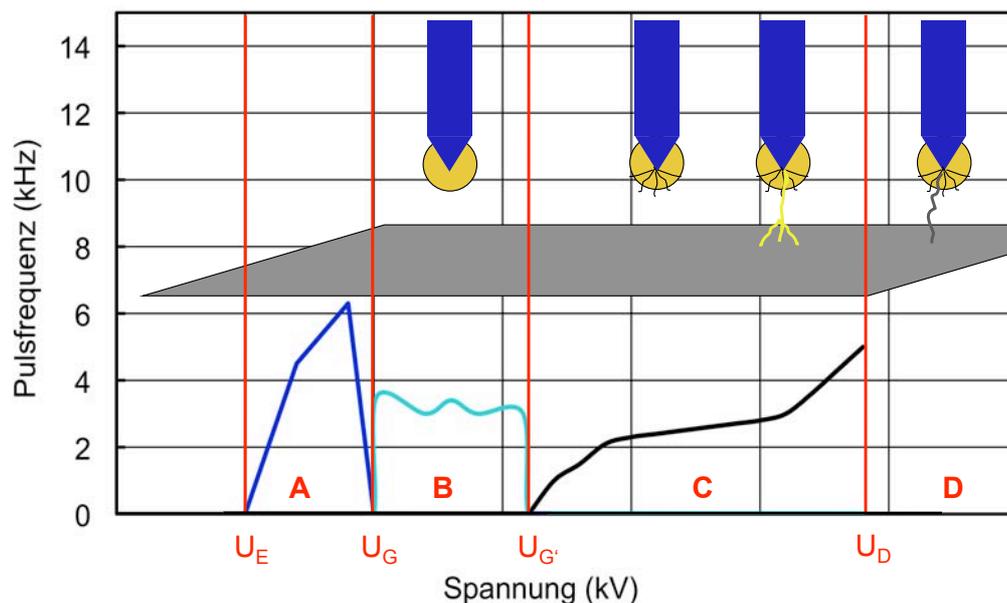


Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Frequenz der Korona-Pulse von der Spannung bei Raumtemperatur: U_E = Koronaeinsatzspannung, U_G und $U_{G'}$ = Grenzen des Glimmbereichs und U_D = Durchbruchspannung; zugehörige Leuchterscheinungen sind skizziert; Bereiche A: Autostabilisation, B: Glimm-Bereich, C: Streamer-Bereich, D: Durchschlag nach [94]

Dahingegen werden bei der negativen Korona nur drei Teilbereiche unterschieden. Zunächst kommt es zur Ausbildung von Trichelpulsen, gefolgt von einer pulslosen Korona-Entladung bevor es zur Ausbildung von Funkenentladungen kommt [96].

Die Korona-Entladung führt durch die unsymmetrische Elektrodenanordnung zur Bildung von Rotationsanteilen in der Feld- und Stromdichteverteilung und folglich zur Ausbildung von Wirbeln [94, 95]. Die gerichtete Ionenbewegung führt durch innere Reibkräfte zur Bewegung des Gases. Diese Bewegung wird als Korona-Wind oder auch Ionen-Wind bezeichnet. Das Warburg-Gesetz gibt eine Möglichkeit zur Beschreibung der Stromdichteverteilung unter einer Spitzenelektrode, wenn der Abstand d_{PS} geringer als 3 cm ist [97]. Die Stromdichteverteilung lässt sich aus

$$J(x) = J(0)\cos^m(\Theta) \quad (2.20)$$

berechnen. Hierbei ist $J(x)$ die Stromdichte in der Ebene der Plattenelektrode, x der radiale Abstand auf der Platte von der zentralen Achse und $\Theta = \tan^{-1}(x/d_{PS})$. Die Werte für m sind 4,82 für positive und 4,65 für negative Ionen. Diese Berechnung gilt für $\Theta \leq 60^\circ$, da für größere Winkel der Ionenstrom I rapide sinkt. Basierend auf dieser Formel entwickelte Lai [98] eine Möglichkeit zur Berechnung der charakteristischen Ionengeschwindigkeit u_e :

$$u_e = \sqrt{\frac{Id_{PS}}{\rho b A_p}} \quad (2.21)$$

ρ ist die Dichte der Luft, b die mittlere Ionenmobilität in Luft ($2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ für negative Ionen und $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ für positive Ionen [97]) und A_p die Fläche der Plattenelektrode. Die Messung des Korona-Windes kann mit Hilfe eines optischen Faserinterferometers erfolgen [99].

Die Modellierung der Korona-Entladung mit Hilfe der Elektrohydrodynamik beinhaltet die simultane Lösung der reduzierten Maxwell-Gleichungen der Elektrodynamik, der Navier-Stokes-Gleichung für Fluide mit einem Term, der die elektrische Feldkraft berücksichtigt, der Boltzmann-Verteilung, die die Ladungsdichte reflektiert, der Poisson-Gleichung sowie dem Fickschen Gesetz. Für ausführliche Darstellungen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [93–95].

Trifft nun der Korona-Wind auf eine Fläche, so kann er zur Verbesserung von Transportmechanismen beitragen. In [100] wird die Änderung des Wärmetransportes durch Korona-Winde modelliert. Die thermische Grenzschicht, die sich beispielsweise vor einer warmen Platte in einem kühleren Medium ausbildet, wird durch Anlegen einer Hochspannung gestört und verkleinert, woraus eine verbesserte Konvektion und Wärmeleitung resultieren. Hierbei ist zu beachten, dass laminare Strömungen effektiver sind als turbulente Strömungen mit hohen Reynolds-Zahlen. Eine detailliertere Übersicht über diese Verbesserung findet sich in [63].

Die bis hierhin beschriebenen Eigenschaften der Korona-Entladung zeigen die Vielzahl der technischen Anwendungsmöglichkeiten auf. Da es sich zudem um einen Prozess handelt, der bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck stattfindet, ist er industriell leicht einsetzbar. So wurde er erstmals vor über 100 Jahren von Lodge als elektrostatischer Filter zur Abscheidung von Feinstaub genutzt [96]. Heute findet die Korona-Entladung darüber hinaus Anwendung in der zum Kopieren eingesetzten Elektrofotografie, bei der statischen Kontrolle in Reinraum-Ionisatoren, bei der Zerstörung toxischer Gemische und bei der Herstellung von Ozon [96]. Eine mögliche Anwendung im Bereich der Trocknung wird in Abschnitt 2.3 ausführlicher dargestellt.

2.2.5 Elektroosmose

Der Begriff „Elektroosmose“ beschreibt den Vorgang des Transports einer Flüssigkeit durch eine poröse Membran, der durch ein elektrisches Feld bedingt wird [101]. Dieser Transportmechanismus wird, ebenso wie die Elektrophorese und die Dielektrophorese, zu den elektrokinetischen Transportmechanismen gezählt. Hierbei ist die pro Zeiteinheit überführte Flüssigkeitsmenge proportional zur angelegten Spannung ΔU . Auf dieser Basis wird die elektroosmotische Durchlässigkeit D_E einer Membran als das Volumen an elektroosmotisch überführter Flüssigkeit V definiert, das pro Zeiteinheit durch die Querschnittsfläche A des porösen Systems, also der Membran, auf beiden Seiten der Membran bei einer Potenzialdifferenz von 1 V gemessen wird [102].

$$D_E = \frac{V}{A\Delta U} \quad (2.22)$$

Analog zu diesen Beobachtungen gilt, dass eine Flüssigkeit auch durch Anlegen eines mechanischen Druckgradienten an die Lösungen zu beiden Seiten der Membran durch dieselbe transportiert werden kann. Hierbei kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Potentials über der Membran, das als Strömungspotenzial bezeichnet wird [41]. Das Funktionsprinzip der Elektroosmose beruht auf der Existenz der bereits in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen elektrischen Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen der festen Porenwand und der Porenflüssigkeit ausbildet [41]. Die Oberfläche der Partikel ist in wässrigen Suspensionen in der Regel, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, negativ geladen. Collins [41] beschreibt im Weiteren, dass die negativ geladene Oberfläche von einer elektrischen Doppelschicht in der Flüssigkeit belegt wird, in der sich die Gegenionen zunächst, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, starr an die Oberfläche anlagern, über der sich eine weitere diffuse Schicht von Gegenionen befindet. Ein äußeres Feld, das an die Enden der Poren der Membran angelegt wird, hat als eine Komponente E_x , die parallel zur Oberfläche wirkt, wenn die x-Richtung als tangential

zur Oberfläche angenommen wird. Diese Feldkomponente neigt nun dazu, die zu ihr parallele diffuse Ladungsschicht in der Flüssigkeit mit sich zu ziehen. Die Ladungsverschiebung führt auf Grund der inneren Reibung zur Bewegung der sie umgebenden Flüssigkeit in Feldrichtung. Eine ausführliche mathematische Betrachtung führt zu dem Schluss, dass die volumetrische Flussrate q bei Kenntnis von Zeta-Potenzial ζ , Permeabilität der Membran D , der Permittivität der Flüssigkeit ϵ_r , sowie der Viskosität η wie folgt bestimmt werden kann:

$$q = K \epsilon_0 \frac{D \zeta \epsilon_r}{d \Phi \eta} A \frac{\Delta U}{d_M} \quad (2.23)$$

Hierbei ist K ein Proportionalitätsfaktor mit der Einheit m^{-1} , d der Abstand zwischen starrer und diffuser Schicht, Φ die Porosität und d_M die Dicke der Membran.

Die vorgenannten Formeln 2.22 und 2.23, die auf der Theorie von Helmholtz und Smoluchowski [102] basieren, gelten in dieser Form nur für Poren mit einem Durchmesser größer als ca. 50 nm [103], da die Annahme getroffen wurde, dass die Größe der elektrischen Doppelschicht gering im Vergleich zum Porendurchmesser ist. Nach dem Modell von Stern [14] und Gouy [13] misst diese jedoch in etwa mehrere hundert Moleküle, sodass in Poren, deren Durchmesser kleiner ist, sich die diffuse Schicht nicht ausbilden kann. Manegold und Solf [104] sowie Schmid [102–104] und Yang [105] haben versucht, Lösungen für diesen Fall zu entwickeln. Schmid ersetzt in seinem Ansatz das Zeta-Potenzial, welches nur experimentell bestimmt werden kann, durch die Konzentration der überschüssigen Ionen in der Porenflüssigkeit, sowie die Dielektrizitätskonstante durch die Faradaykonstante. Dies ist möglich, indem er annimmt, dass sich der diffuse Teil der Doppelschicht nicht ausbilden kann und somit in der Porenflüssigkeit eine homogene Verteilung der Gegenionen zu Oberfläche vorliegen muss [106, 107].

Die Anwendungsgebiete der Elektroosmose liegen zumeist in der Entwässerung von Systemen. In [108] wird die Möglichkeit der Trockenlegung und Entsalzung alter Gebäude durch elektroosmotische Effekte untersucht. Der Autor ermittelt in einem Prüfstand die Transportgeschwindigkeit der elektroosmotischen Beweglichkeiten und kommt zu dem Schluss, dass diese in einer Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-10} m^2/Vs liegen und schätzt sie somit im Vergleich zu anderen Verfahren als nicht signifikant trockenungsverbessernd ein.

Weber [109] und Hülsenberg [11] beschäftigen sich mit der Entwässerung keramischer Schlicker bzw. Massen. Das von Weber entwickelte Modell schätzt die Möglichkeit der kompletten Entwässerung einer Masse ausschließlich durch Elektroosmose als unmöglich ein, da ein Teil des Wassers immer stationär an die Oberfläche der Poren gebunden sei. Mit Hilfe des von Hülsenberg vorgestellten Druckelektroosmose-

verfahrens wird die Elektroosmose zusammen mit der Elektrophorese sowie einer Druckfiltration kombiniert. Hierbei wird elektrophoretisch eine Masse an der Anode abgeschieden. Anschließend wird durch Elektroosmose die in der Masse verbleibende Flüssigkeit zur Kathode hin transportiert. An der Kathode wird der Schlicker zusätzlich durch den applizierten Druck entwässert. Dieses Verfahren verkürzt die Prozessdauer der gewöhnlichen Druckfiltration von Schlickern von 90 auf ca. 8 min und stellt damit eine effiziente Prozessverbesserung dar.

2.2.6 Elektromigration

Im Rahmen der Sinterung stellt der Einsatz elektrischer Felder zur Prozessverbesserung ebenfalls eine interessante Option dar, da beispielsweise durch die Entstehung Joulescher Wärme die Körper aufgeheizt werden können. Eine Möglichkeit zur Durchmischung bietet die Elektromigration. In den folgenden beiden Abschnitten sollen daher die Elektromigration und die Entstehung Joulescher Wärme im Hinblick auf den Einsatz während der Sinterung dargestellt werden.

Die Elektromigration beschreibt die erzwungene Bewegung metallischer Ionen durch einen leitfähigen Festkörper, die durch ein elektrisches Feld induziert wird. Die Ursache dieser Bewegung ist der durch Stromfluss verursachte „Elektronenwind“ [110]. Kommt es in einem Leiter zu hohen Stromdichten, verursachen die sich bewegenden Elektronen diesen Elektronenwind, der an den Gitteratomen angreift. Er entsteht durch Impulsübertrag bei Stößen mit den Gitteratomen. Diesem Wind wirkt die elektrostatische Feldkraft entgegen, die jedoch eine schwächere Wirkung hat, da die positiven Metallionen durch die sie umgebenden Elektronenwolken abgeschirmt sind. Innerhalb eines Kornes zeigt der Wind auf Grund der hohen Homogenität des Kristallgitters keine Wirkung. An den Korn- und Materialgrenzen kann er ab einer gewissen Schwellenstärke jedoch angreifen und die Atome mit sich ziehen. Aus diese Art kann es an den Korngrenzen, an denen hauptsächlich Ionen ausgetragen wurden, zu einer Häufung von Fehlstellen und zur Bildung von Hohlräumen (engl. voids) kommen. An den Korngrenzen, an denen sich Ionen aufstauen, bilden sich unregelmäßige Strukturen, die Whiskers [110]. Die mittlere Geschwindigkeit v_i , mit der sich die Ionen durch das Gitter bewegen, ist abhängig von der Diffusion D , der absoluten Temperatur T und ihrer Ladung $Z_{Ion}q$:

$$v_i = Z_{Ion}q \frac{D}{kT} E \quad (2.24)$$

Das Auftreten von Elektromigration in elektrischen Leitern ist schädlich, da es zu Kurzschlüssen zwischen einzelnen Kontakten durch zu große Whiskerbildung kommen

kann. Auch die Kontaktstellen in elektronischen Schaltungen sind anfällig für Elektromigration. Aus diesem Grund müssen die Korngröße, Materialauswahl und Stromstärke sowie die Spannungsart individuell an die Schaltung angepasst werden. Gleichspannungen führen zu größeren Schädigungen durch Elektromigration, während Wechselspannungen selbstaushelnde Effekte durch die alternierende Elektronenbewegung haben können.

2.2.7 Joulesche Wärme

Der Begriff Joulesche Wärme beschreibt den Energieverlust eines stromdurchflossenen Leiters in Form von Wärme. Liegt ein Potenzial an einem elektrischen Leiter an, so wird die kinetische Energie der Leitungselektronen erhöht [111]. Sie werden beschleunigt und bewegen sich durch den Leiter. Diese Bewegung wird jedoch schon nach kurzer Zeit durch Stöße mit anderen Leitungselektronen oder Atomen abgebremst und die Energie wird an das Kristallgitter abgegeben. Bei diesen Stößen kommt es zu elektrischen Verlusten in Form der Abgabe von Wärme an das Kristallgitter. Dieses heißt dementsprechend auf. Die in einem elektrischen Leiter mit Innenwiderstand R in einer bestimmten Zeit t durch einen Stromfluss I umgesetzte elektrische Arbeit W zur Erzeugung Joulescher Wärme berechnet sich zu

$$W = UIt = \frac{U^2}{R}t = I^2Rt \quad (2.25)$$

Die Entstehung Joulescher Wärme wird in Heizleitern ausgenutzt. Diese elektrischen Leiter haben einen hohen spezifischen Widerstand und werden von Strom durchflossen. Dadurch heizen sie sich auf und können bei gegebener Einsatzgeometrie diese Wärme an die Umgebung abgeben.

Eine Beschleunigung der Sinterung vor allem metallischer Grünkörper durch Anlegen eines elektrischen Stromes an seine Enden wurde erstmals von Taylor patentiert [112]. Auf weitere Einsatzmöglichkeiten vor allem im Bereich der Keramik wird in Abschnitt 2.4.2.4 ausführlicher eingegangen.

2.3 Feldunterstützte Trocknung

Seit etwa 25 Jahren wird die Möglichkeit der Verbesserung des Trocknungsprozesses durch elektrohydrodynamische Methoden wie elektrische Hochspannungsfelder untersucht [95, 113]. Als Ziel bei der Entwicklung dieser Technik wird eine kostengünstige und umweltfreundlichere Verfahrenstechnik genannt, die möglichst wenig fossile Brennstoffe benötigt, da nur Strom aus erneuerbaren Energiequellen verwendet wird [114].

Hierzu bietet sich die feldgestützte Trocknung auf Grund ihrer guten Energieeffizienz an [115]. Kostengünstig ist dieses Verfahren, da die Elektroden leicht aus vorhandenen Werkstoffen hergestellt und gut installiert werden können.

Die feldunterstützte Trocknung basiert auf dem Prinzip der in Abschnitt 2.2.4 bereits ausführlich erläuterten Korona-Entladung. Das zu trocknende Material wird auf die Plattenelektrode gelegt und darüber entsprechende aktive Elektroden positioniert. Nach Überschreiten der Schwellenspannung treffen die Ionen des Korona-Windes auf der Oberfläche auf und übertragen ihren Impuls auf die dort befindliche inerte Gasschicht, die sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ausgebildet hat. Durch diese Impulsübertragung wird die inerte Schicht weggetrieben, so dass ein ständiger Abtransport der verdunsteten Flüssigkeit stattfindet und somit ein schnellerer Nachfluss und schnelleres Verdampfen aus dem Inneren des Körpers möglich ist [100, 113].

Das Verhalten der feldgestützten Trocknung wird maßgeblich durch die Feldkraft bestimmt, die auf das Gas wirkt, das sich zwischen einer Flüssigkeitsoberfläche und einer aktiven Elektrode befindet. Dies wurde bereits in Gleichung 2.11 dargestellt. Unter der Annahme adiabatischer Prozessbedingungen kann der Koeffizient für Wärmetransport H nach [116] aus dem protokollierten Gewichtsverlust \dot{m} , der latenten Verdunstungswärme $\Delta_v Q$, der zu trocknenden Oberfläche A , der absoluten Temperatur T , sowie der absoluten Feuchttemperatur T_0 berechnet werden:

$$H = \frac{\dot{m} \Delta_v Q}{A(T - T_0)} \quad (2.26)$$

Analog hierzu berechnet sich der Massetransportkoeffizient M aus der Luftfeuchte Y bei der Temperatur T , der gesättigten Luftfeuchte Y_s und der Dichte der Luft ρ zu [116]:

$$M = \frac{\dot{m}}{A(Y_s - Y)\rho} \quad (2.27)$$

Eine Temperaturabhängigkeit der feldgestützten Trocknung ergibt sich dadurch, dass bei hohen Temperaturen die Mobilität der Ionen im Gas stark zunimmt und somit die Ionisationsprozesse begünstigt werden [116]. Eine Veränderung der Proben temperatur während der Trocknung vollzieht sich, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, in Richtung der Feuchttemperatur [117].

Entsprechend dem Gesetz von Warburg (Gleichung 5.4) kann der optimale Elektrodenabstand zur Erzielung bester Effektivität eingestellt werden. Ebenfalls spielt die eingesetzte Elektrodengeometrie eine entscheidende Rolle. So ist zwar eine einzelne Punktelektrode energetisch betrachtet effizienter als mehrere Punktelektroden, diese erzielen jedoch höhere Trocknungsraten, da sie auf eine größere Fläche wirken [98]. Lai [118] ermittelte für Drahtelektroden bei einer Ausgangsspannung < 15 kV eine

höhere Effektivität als für eine Spitzenelektrode, eine Wirkung, die sich bei Spannungen > 15 kV jedoch umkehrt. Er führt diese Beobachtung auf die Geometrie der Entladung und ihre Effektivität zurück. Der Draht erzeugt auf der Oberfläche eine düsenförmige Entladung, die Korona eine runde.

Eine zusätzliche Querströmung über der Oberfläche vermindert den Effekt des elektrischen Feldes, da die Feldkraft mit der Trägheitskraft der Querströmung wechselwirkt [98, 116, 118–120]. Die Querströmung breitet sich mit der mittleren Geschwindigkeit u_i aus, die durch das E-Feld beschleunigten Ionen mit u_e . Diese Wechselwirkung wird durch die dimensionslose EHD-Zahl N_{EHD} beschrieben [120]:

$$N_{EHD} = \frac{u_e}{u_i} \quad (2.28)$$

Eine effektive Prozessverbesserung durch EHD-Trocknung ergibt sich folglich für möglichst hohe N_{EHD} . Zusätzlich hierzu wirkt sich die Ausbildung der Verwirbelungen positiv auf die Evaporationsrate aus. Diese wird durch die Stromstärke beeinflusst und kann durch die in Gleichung 2.29 definierte elektrohydrodynamische Reynoldszahl Re_{EHD} beschrieben werden [118, 120]:

$$Re_{EHD} = \frac{u_e r_S}{\nu} \quad (2.29)$$

Hierbei ist r_S der Radius der Spitzenelektrode und ν die kinematische Geschwindigkeit der Luft.

Die EHD-Trocknung beeinflusst die Rissbildung, wenn sich ein polarisiertes Lösungsmittel entlang des Feldgradienten bewegt. Die Risse, die in [121, 122] beobachtet wurden, breiten sich folglich entlang der Feldlinien aus. Eine Anwendung in der Trocknung muss daher die entstehenden Spannungen berücksichtigen und die Feldparameter anpassen.

Großes Anwendungspotenzial wird in der Lebensmittelproduktion gesehen [64, 117, 123–126]. Hier liegt der Vorteil darin begründet, dass die Trocknung bereits bei Raumtemperatur erheblich beschleunigt wird. Zusätzlich ist die Apparatur technisch leicht zu realisieren. Somit können effektiv die Prozesskosten gesenkt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Qualität der Lebensmittel im Vergleich zu herkömmlich getrockneten Produkten verbessert, da Nährstoffe und natürliche Farbe erhalten bleiben und auch keine ungesunden Verbindungen bei diesem Prozess im Lebensmittel entstehen [64, 123].

Eine Verallgemeinerung der hier aufgezeigten Studien auf die keramische Industrie kann zur Zeit nicht vorgenommen werden, da hier entscheidende Einflüsse, wie die Wechselwirkungen mit anderen Feldeffekten wie EPD und Änderung der Oberflächenenergie noch nicht untersucht wurden. Auch liegen zu wenige Studien vor, die den

Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel und Werkstoffe untersuchen [120]. Untersuchungen an Wasseroberflächen [113, 116, 119] oder Modellen aus in Wasser trocknenden Glasperlen mit einem Durchmesser von mindestens 3 mm [120] sind bislang nicht aussagekräftig genug, um auf keramische Systeme übertragen werden zu können. Die einzigen bekannten Veröffentlichungen, die sich mit der Rissbildung während der EHD-Trocknung eines keramischen Schlickers beschäftigen, wurden 2008 veröffentlicht [121, 122]. Aus den bislang bekannten Ergebnissen lässt sich jedoch schließen, dass ein großes Potenzial zur Prozessverbesserung durch EHD-Trocknung für die keramische Prozesstechnik gesehen werden kann.

2.4 Feldunterstützte Sinterung

Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich ist, können elektrische Felder bei der Formgebung keramischer Werkstücke eingesetzt werden. Dies ist zum einen mit Hilfe der elektrophoretischen Abscheidung (EPD) möglich, deren Funktionsprinzip bereits in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt wurde. Einsatzmöglichkeiten für elektrische Felder im Rahmen der nicht lösungsmittelbasierten Formgebung ergeben sich im Bereich der feldunterstützten Sinterung. Diese Technik ist eine Kombination aus der Formgebung durch Trockenpressen und gleichzeitiger Sinterung in der Pressmatrize. In den folgenden Abschnitten wird auf die Eigenschaften dieser Prozesstechnik und ihr Potenzial zur Verbesserung keramischer Herstellungsprozesse eingegangen.

2.4.1 Entwicklung und Prozessablauf

Die feldunterstützte Sinterung (Field Assisted Sintering Technique, FAST oder Spark Plasma Sintering, SPS) ist eine Kombination aus Trockenpressen und simultaner Sinterung. Das Pulver wird in eine Pressform aus Graphit gefüllt, die dann durch eine gepulste Gleichspannung erhitzt wird.

Erstmals wurde ein ähnliches Verfahren im Jahre 1933 von Taylor patentiert [112]. Es handelt sich in diesem Fall um eine Apparatur, in der Hartmetallpulver zwischen zwei elektrisch leitfähigen Pressstempeln in einer nicht leitfähigen Pressmatrize bis zur maximalen Kaltverdichtung trocken gepresst wurde. Das anschließend an die Pressstempel angelegte elektrische Feld führt durch die Entstehung Joulescher Wärme zu einem sehr schnellen Aufheizen des Presslings bis zu seiner vollständigen Verdichtung in wenigen Sekunden. Hierbei wird eine maximale Spannung von 2,5 kV eingespeist. Der Hauptvorteil dieser Sintertechnik liegt in der sehr kurzen Prozesszeit im Vergleich zu konventionellen Sinterverfahren, da die schnelle Aufheizung und Verdichtung bei

hohen Stromdichten zu kurzen Prozessdauern führt. Darüber hinaus entstehen Werkstücke mit geringen Korngrößen, da das Kornwachstum auf Grund der geringen Haltezeit auf Sintertemperatur nicht initiiert wird [112].

Das von Taylor patentierte Prinzip wurde von 1950 bis 1970 vor allem in Japan weiterentwickelt [127, 128]. Der Durchbruch dieser Technik wurde zum damaligen Zeitpunkt von zwei Problemstellungen verhindert. Zum Ersten war sie in ihrer Anwendung auf elektrisch leitfähige Pulver mit einem geringen Anteil von maximal 20 Gew.-% isolierender Pulver beschränkt. Zum Zweiten stellten der hohe Energieverbrauch und die hohen Investitionskosten zur Einrichtung einer solchen Anlage ein wirtschaftliches Hindernis für die industrielle Einführung dar.

Seit Mitte der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts erlebt die feldunterstützte Sinterung eine Renaissance, die vor allem in Japan begann. Dort wurde eine dritte Generation von Anlagen entwickelt, mit deren Hilfe auch nicht-leitfähige Pulver bis zur vollständigen Verdichtung gesintert werden können.

In Abbildung 2.13 ist eine solche Anlage schematisch dargestellt. In eine hydraulische Presse wird ein Pulver oder auch ein Pulverpressling eingefüllt. Sowohl die Pressform als auch die Pressstempel, die gleichzeitig als Elektroden fungieren, sind aus Graphit. Dieser Aufbau ermöglicht das Aufbringen eines uniaxialen Drucks bei gleichzeitigem Anlegen einer elektrischen Spannung an die Pressstempel. Somit kann der durch die Spannung angelegte Strom, abhängig vom spezifischen Widerstand des zu versinternden Pulvers, sowohl durch die Probe als auch durch die Pressmatrize fließen. Der Stromfluss führt zum Freiwerden Joulescher Wärme in der Pressmatrize oder dem Pulver. Die Erhitzung des Sinterkörpers erfolgt somit durch Wärmeleitung von der Pressmatrize aus in den Sinterkörper hinein oder durch die entstehende Joulesche Wärme [129–131].

Mit Hilfe eines Funktionsgenerators werden gepulste oder auch konstante Gleichspannungen an die Pressvorrichtung angelegt. Die üblichen Größenordnungen für Spannungen und Ströme in FAST-Apparaturen liegen bei 5 - 10 V und bis zu 10 kA [127].

Der Aufbau befindet sich in einem Kühlraum, in dem bestimmte Gasatmosphären oder ein Vakuum eingestellt werden können, je nach Reaktivität des Pulvers. Somit kann auch die gezielte Wärmeabfuhr aus der Graphit-Pressmatrize nach Abschaltung der Spannung bewirkt werden. Dadurch werden hohe Abkühlraten bis 600 K/min erzielt.

Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe von Thermoelementen und Pyrometern. Diese werden - je nach Hersteller - auf die Außenwand der Pressmatrize oder durch ein Loch im Pressstempel auf die Innenseite des Pressstempels wenige mm oberhalb der Probe fokussiert. Aus diesen unterschiedlichen Messpunkten ergeben sich Unterschiede in der gemessenen Temperatur, worauf in Abschnitt 2.4.2.2 genauer eingegangen werden wird.

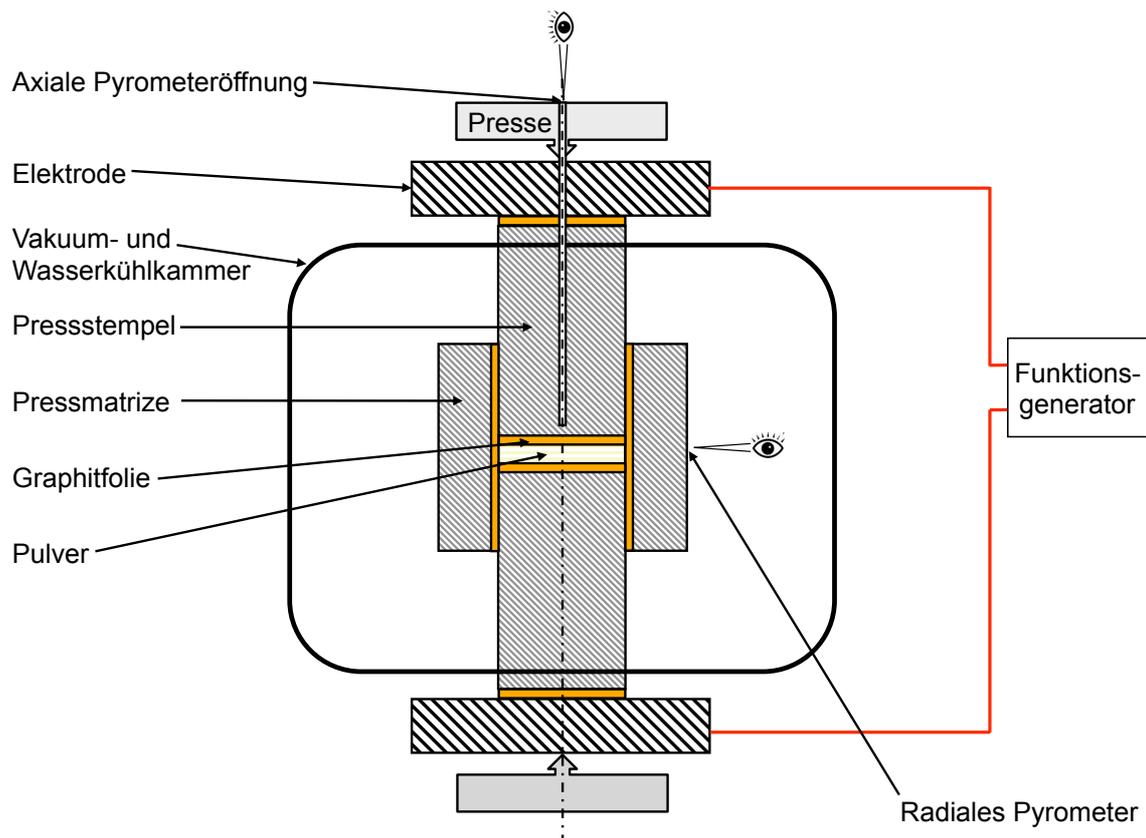


Abbildung 2.13: Anordnung in einer konventionellen FAST-Apparatur nach [127]

Aktuell gibt es weltweit zwei Hersteller, die Apparaturen zur feldgestützten Sinterung produzieren. Die japanische Firma SPS SYNTEX INC, eine Tochterfirma des Entwicklers SUMITOMO Coal Mining und die in Deutschland sitzende Firma FCT Systeme GmbH entwickeln und vertreiben FAST-Anlagen. Beide Anlagentypen unterscheiden sich leicht in der Art der Presswerkzeuge, der Spannungsregelung und der Temperaturmessung, worauf in den folgenden Kapiteln, vor allem aber in der Diskussion näher eingegangen werden wird.

Werden Vor- und Nachteile des FAST miteinander verglichen, so müssen als Nachteile die hohen Investitionskosten für die Sinteranlage von über 300 000 Euro sowie die noch limitierten Werkstückgeometrien genannt werden. Da die Dichte und Werkstückhomogenität vom Widerstand des Pulvers und somit dem Weg des Stromes durch Matrize und/oder Pulver bestimmt werden, ist eine genaue FEM-Simulation von Stromdichte- und resultierender Temperaturverteilung im Werkstück erforderlich, um komplexere Geometrien als Platten und Zylinder homogen und endformnah verdichten zu können. Die hierfür benötigten Kenntnisse der Vorgänge im System Pulver-Pressform sind Gegenstand aktueller Untersuchungen [130, 132–139].

Die Vorteile des FAST sind vielfältig. Eine große Anzahl verschiedenartigster Werkstoffe ist mittels FAST herstellbar. Außer Metallen und keramischen Werkstoffen können

einige Polymere, wie zum Beispiel Polyimide, sowie intermetallische Verbindungen und Cermets mit diesem Verfahren gesintert werden [59]. Eine Übersicht ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Im Fachbereich der Keramik wird diese Technik insbesondere in der Entwicklung von Hochleistungskeramiken wie Oxidkeramiken [140–146], Karbiden [147], Nitriden [59] und Sialonen [148] eingesetzt. Hierbei bietet FAST in vielerlei Hinsicht Vorteile gegenüber anderen Herstellungsverfahren. Im Vergleich zu Trockenpressen und anschließender konventioneller Sinterung liegt der Vorteil darin, dass der Prozess verkürzt wird, weil beim FAST die Prozessschritte der mechanischen Verdichtung, also der Formgebung sowie des Aufheizens simultan ablaufen. Durch die schnellen Heizraten kann der Schritt der Sinterung verkürzt werden [149]. Im Vergleich mit isostatischen Pressverfahren hat FAST den Vorteil, dass ein kommerzielles Pulver direkt verwendet werden kann [150]. Ein Prozessschritt zur Vorverdichtung oder Einkapselung des Pulvers entfällt. Eine geringere Zahl von Prozessschritten ermöglicht eine höhere Reinheit des Endproduktes, da die Verunreinigung des Pulvers zum Beispiel durch Abrieb beim Entformen minimiert wird. Auch die Herstellung von Werkstücken mit maßgeschneidertem Gefüge, das sich direkt auf die mechanischen und optischen Eigenschaften auswirkt, ist möglich [151–154]. Dies wird dadurch erreicht, dass durch die hohen Heizraten die nicht verdichtenden Niedertemperaturdiffusionsmechanismen übersprungen werden und die verdichtenden Hochtemperaturmechanismen schneller aktiviert werden. Eine kürzere Haltezeit auf Sintertemperatur sowie dadurch geringeres Kornwachstum sind die Folge. Das Kornwachstum setzt bei hohen Temperaturen und langer Haltezeit auf diesen ein. Nanokristalline Gefüge wie sie zur Herstellung von transparenten Al_2O_3 - und ZrO_2 -Keramiken sowie Spinellen benötigt werden, können so gezielt eingestellt werden [151, 155].

2.4.2 Einflussgrößen

2.4.2.1 Druck

Während der feldgestützten Sinterung wirkt der Druck ebenso wie bei konventionellen druckgestützten Sinterverfahren. Die wesentlich an der Verdichtung beteiligten Mechanismen gliedern sich nach [156] in vier Teilschritte:

1. **Abgleiten und Reibung:** Durch Aufbringen eines Pressdruckes beginnen die Teilchen gegeneinander abzugleiten und sich in eine dichtere Position zu drehen. Dabei geht ein wichtiger Anteil der verbrauchten Arbeit in Reibung über.
2. **Reduzierung des Porenraums:** Trotz der vorangegangenen Verschiebung der Teilchen gegeneinander können sich „Brücken“- oder „Gewölbe“- Strukturen bilden, die bei weiterer Erhöhung des Druckes einstürzen. Dadurch wird der Poren-

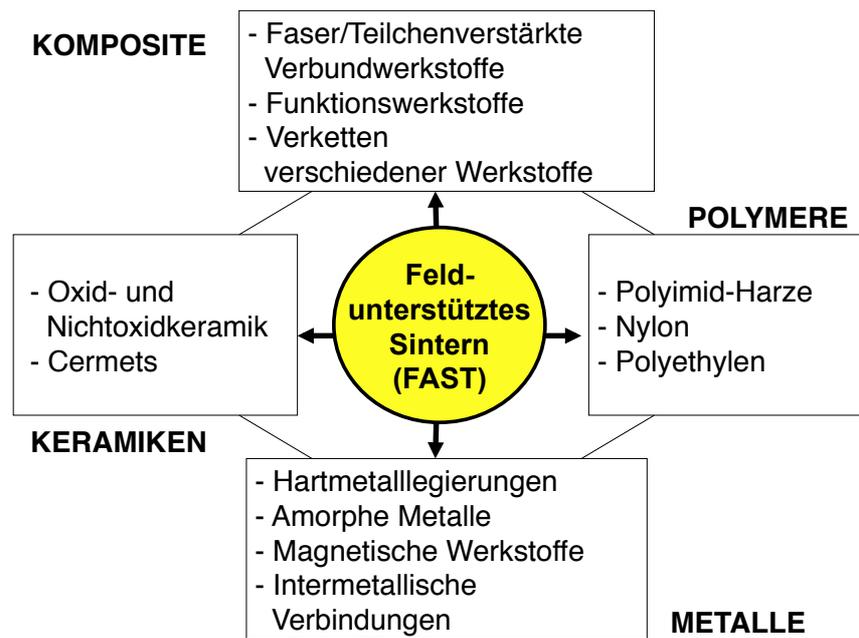


Abbildung 2.14: Mittels FAST sinterbare Werkstoffe nach [59]

raum reduziert. In diesem Schritt entfällt ebenso ein großer Anteil der Arbeit auf die Überwindung der Reibung zwischen den Teilchen und der Wand der Pressform.

- 3. Plastische Deformation:** Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Teilchen auf Grund plastischer Deformation bewirkt, dass die Teilchenoberflächen glatter und auch Verunreinigungen wie Oxidschichten zerstört werden. Es entstehen Teilchenaggregate und die Pressarbeit wird hauptsächlich zur Kaltverfestigung verwendet oder in Restspannungen gespeichert.
- 4. Deformations- und Trennarbeit:** Weitere Verformung führt zum Teil zur Zerkleinerung der Teilchen durch Abscheren. Jedoch können auch Kaltschweißungen auf Grund sehr hoher Adhäsion auftreten, so dass die Kontaktfläche noch weiter anwächst.

Diese Teilereignisse, die mit dem aufgebrachtten Pressdruck variieren, können an verschiedenen Orten im Pulver zeitgleich stattfinden. Dies ist auf Inhomogenitäten innerhalb des Pulvers, wie zum Beispiel auf Variationen der Schüttdichte und die verschiedenen Kontaktenergien zwischen Teilchen untereinander und den Teilchen mit der Wand der Pressform, zurückzuführen. Allgemein gilt, dass beim Sintern mit steigendem Pressdruck höhere Dichten und mechanische Festigkeiten erreicht werden. Eine alleinige Betrachtung des Pressdrucks als Verdichtungsmechanismus wäre beim

FAST jedoch zu trivial, da die Wechselwirkung mit der Temperatur, die im folgenden Abschnitt erläutert wird, als an den Druck gekoppelte Wechselwirkung betrachtet werden muss.

2.4.2.2 Sintertemperatur

Eine Erhöhung der Sintertemperatur wirkt sich beim FAST gemäß Gleichung 2.10 in einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit und damit einer Prozessbeschleunigung aus. Jedoch weisen viele Autoren darauf hin, dass beim FAST die einzigartige Möglichkeit der Verdichtung bei niedrigeren Temperaturen als bei konventionellen Sinter Techniken gegeben sei [59, 129, 140, 143, 144, 146, 147, 157]. In diesen Veröffentlichungen, die vor allem in der Anfangszeit des FAST von 1995 bis etwa zum Jahr 2005 entstanden sind, wird der Einfluss der Temperaturmessung jedoch unterschätzt. Die Temperatur wurde zu diesem Zeitpunkt in der Regel mit Hilfe eines Pyrometers gemessen, das auf den Außenrand der Pressmatrize fokussiert wurde. Dieser lag jedoch bis zu 40 cm vom Probenmittelpunkt entfernt [135]. Da bei nichtleitenden Pulvern die Wärme in der Pressmatrize entsteht und durch Wärmeleitung in die Probe übertragen wird, entstehen hier Temperaturgradienten und die Temperatur im Zentrum der Probe ist um bis zu 140 °C niedriger als die Temperatur auf der Matrizenaußenwand. Dies haben Messungen mit einem zusätzlichen Pyrometer, welches auf die Oberseite des Pressstempels 2 mm über der Probenmitte fokussiert wurde, gezeigt [135]. Für leitfähige Pulver ergibt sich eine höhere Temperatur in der Probenmitte im Vergleich zur Matrizenaußenwand, da diese Proben bei Stromfluss durch die entstehende Joulesche Wärme aufheizen und die Wärmeleitung von innen nach außen geschieht [135, 138]. Dieser Tatsache wurde in neueren Veröffentlichungen große Aufmerksamkeit gewidmet [135, 138, 158–160].

Ebenso wie bei konventionellen Sinterverfahren wirkt sich die Einstellung einer zu hohen Sintertemperatur negativ auf das Gefüge aus. Bei zu hoher Sintertemperatur bzw. zu langer Haltezeit auf Sintertemperatur setzt durch den nach Gleichung 2.10 erhöhten Diffusionskoeffizienten das Kornwachstum ein. Dieser Einfluss der Sintertemperatur ist in Abbildung 2.15 aufgetragen.

Wirkt zusätzlich zur hohen Temperatur ein hoher uniaxialer Druck, kommt es zu Wechselwirkungen der beiden Faktoren. So kann die Sinterung bei wesentlich tieferen Temperaturen stattfinden, als dies bei den konventionellen Verfahren möglich ist. Jedoch ist dieser Effekt kontrovers, da ab einer bestimmten Temperatur auch das Kornwachstum zunehmend an Einfluss gewinnt. Infolgedessen wird bei hohen aufgebracht Drücken und hohen Sintertemperaturen das Kornwachstum beschleunigt, was die mechanischen und optischen Eigenschaften des Werkstoffes verschlechtert [141]. Hier muss

folglich das Optimum der beiden Parameter ermittelt werden, um ein möglichst feines Gefüge zu erhalten. Auch die Dauer und der Zeitpunkt, zu dem der Druck aufgebracht wird, spielen eine entscheidende Rolle. So zeigen Proben, bei denen der Druck erst nach Erreichen der Sintertemperatur aufgebracht wird, ein feineres Gefüge als diejenigen, bei denen der Druck während des ganzen Zyklus appliziert wird [141].

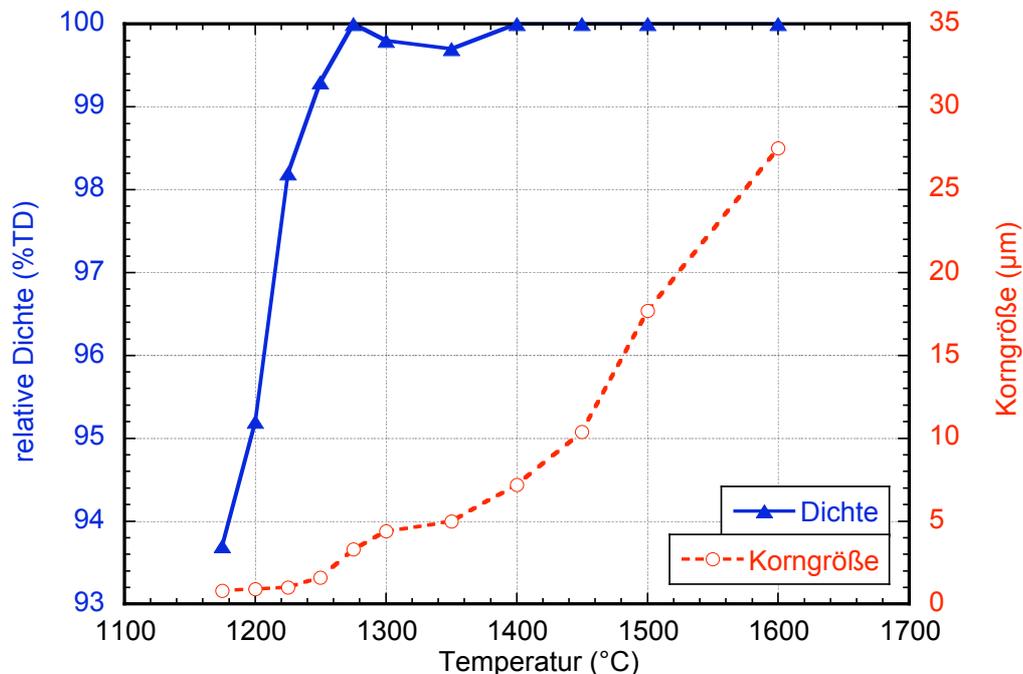


Abbildung 2.15: Einfluss der Sintertemperatur auf Dichte und Korngröße nach [141]

2.4.2.3 Heizrate

Der Einfluss der Heizrate auf den Sinterprozess beim FAST wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Da die Pressmatrize als Heizung wirkt, die sich durch ihren Widerstand und die somit entstehende Joulesche Wärme aufheizt, ermöglicht es die Technik des FAST-Sinterns, sehr hohe Heizraten auf den zu versinternden Probenkörper zu applizieren. Im Allgemeinen werden Heizraten von 50 bis 300 K/min aufgebracht, im Extremfall sind 600 K/min möglich.

Die so erreichten hohen Heizraten helfen beim FAST, die Bereiche niedriger Temperaturen schnell zu verlassen und die technisch wichtigen Hochtemperaturbereiche zu erreichen [142]. Der Vorteil liegt darin, dass die Mechanismen, die nicht zur Verdichtung des Grünkörpers beitragen und die bei tiefen Temperaturen wirksam sind, übersprungen werden. In den schnell erreichten Hochtemperaturbereichen setzt die Verdichtung des Pulvers ein. Für die Anwendung bedeutet dies, dass Werkstoffe mit nanoskaligen Korngrößen hergestellt werden können.

Dass eine Steigerung der Heizrate von 200 auf 500 K/min auch höhere Dichten be-

wirken konnte, wurde in [142, 146] am Beispiel von Al_2O_3 demonstriert. Dazu konträre Ergebnisse werden jedoch in [141] vorgestellt, wo ab einer Heizrate, die höher als 350 K/min ist, weniger dichte Strukturen als mit geringeren Heizraten ebenfalls für Al_2O_3 erzielt wurden. Diese Unterschiede können auf unterschiedlichen Pulvereigenschaften sowie den möglichen unterschiedlichen Temperaturmessmethoden beruhen.

2.4.2.4 Stromfluss / E-Feld

Während des FAST wird eine gepulste Gleichspannung an die Elektroden angelegt. Diese Spannung soll elektrische Entladungen zwischen den Partikeln in Abhängigkeit von ihren physikalischen Eigenschaften bewirken können. Hierauf wird in Abschnitt 2.4.2.5 eingegangen. Ein zusätzlicher Vorteil soll in dem Weg liegen, den der gepulste Strom im Gegensatz zu einem konstanten Strom im Pulver zurücklegt. Mehrere Theorien zu Kontaktwiderständen in Pulvern besagen, dass der Stromfluss durch das Pulsen des Stromes homogener wird [127, 129].

Die Beheizung der Apparatur erfolgt, wie bereits erwähnt, durch Stromfluss durch die komplette Pressform. Dieser ist jedoch nicht homogen, da das Pulver und die Graphitmatrize unterschiedliche spezifische Widerstände haben. Dies hat zur Folge, dass im Inneren des Versuchsaufbaus Temperaturgradienten entstehen [130, 131]. Diese Gradienten sind unterschiedlich stark ausgeprägt, je nachdem, ob das Pulver ein Isolator oder ein elektrisch leitfähiges Pulver ist. Handelt es sich um ein keramisches, isolierendes Pulver, so fließt zunächst der Hauptstrom um das Pulver herum, also nur durch die Graphitmatrize. Diese heizt sich durch Widerstandsheizen auf. Die entstehende Wärme wird auf Grund der guten thermischen Leitfähigkeit des Graphits schnell wieder zum Pulver zurückgeleitet, da die Probe beim FAST im Verhältnis zum Presswerkzeug in der Regel klein ist. Hieraus resultiert eine relativ homogene Temperaturverteilung in der Probe, da sie komplett erwärmt wird. Handelt es sich beim zu versinternden Pulver um ein elektrisch leitfähiges Pulver, so fließt ein großer Teil des eingeleiteten Stroms durch das Pulver. Das Pulverzentrum wird somit viel heißer als der Rand, da sich das Pulver nun selbst durch die entstehende Joulesche Wärme aufheizt und es entsteht ein starker Temperaturgradient [130]. Die vorgestellte Simulation der Temperaturverteilung in einem Isolator (ZrO_2) und einem leitfähigen Material (TiN) zeigt, dass der Gradient für TiN wesentlich stärker ausgeprägt ist und dass er außerdem invertiert ist. Bei TiN ist die Probenmitte wärmer als der Rand, wohingegen bei ZrO_2 der Randbereich der Probe wärmer ist, da hier durch Konvektion erhitzt wird.

Ein dem FAST in Aufbau und Ablauf sehr ähnliches Verfahren ist das „Electrical Discharge Compaction“ -Verfahren (EDC). Jedoch besteht der Hauptunterschied darin, dass beim EDC nur ein einziger Stromstoß durch das zu versinternde Pulver erfolgt, beim

FAST dagegen Strompulse mit einer Länge von 1 bis 300 ms mit variablen ON/OFF-Pulsverhältnissen wirken. Es hat sich gezeigt, dass ein Pulsmuster von 12:2 und einer Frequenz von 25 Hz am effektivsten wirkt [161].

Der Einfluss von Pulsart, -höhe und -intensität wurde ebenfalls untersucht. Diese Ergebnisse finden sich in [161]. Es sei noch auf die hohe Stromstärke hingewiesen. Bei den bis jetzt veröffentlichten Versuchen wurde nicht selten ein Strom von mehreren tausend Ampère bei einer Spannung von ca. 10 V in das System eingespeist.

Die Verbesserung der Diffusion durch Elektromigration wird in [162–165] aufgezeigt. In allen Veröffentlichungen wird die Verbesserung der Diffusionsrate metallischer Ionen durch ein geordnetes Metallgitter anderer Atomsorten durch angelegte Gleichspannungsfelder beschrieben. Diese Verbesserung ist mit Ausnahme von [165] richtungsunabhängig, das heißt es entstehen intermetallische Verbindungen gleicher Dicke unabhängig von der Anordnung der Elektroden. Die in [165] beschriebene Abweichung wird auf die Komplexität der Diffusionsprozesse in geordneten metallischen Verbunden zurückgeführt.

2.4.2.5 Entstehung eines Plasmas

Wie bereits erwähnt, wird das FAST sehr häufig auch als „Spark Plasma Sintering“ (SPS, dt. Funken-Plasma-Sinterung) bezeichnet. Die zu diesem Namen führende Theorie gründet auf der Annahme der Existenz eines Plasmas beim Verdichten des Pulvers. Nach Tokita [59] führen lokale Funkenentladungen vor allem im frühen Sinterstadium zur Entstehung eines „Funkenplasmas“ in den Pulverzwischenräumen. Dieses soll die Ausbildung von Sinterhälsen begünstigen und somit eine schnellere Verdichtung der Struktur zur Folge haben. Bislang bleibt jedoch noch ungeklärt, ob sich bei diesem Prozess tatsächlich ein Plasma in den Räumen zwischen den Pulverpartikeln ausbildet. Deshalb wird in dieser Arbeit nicht vom Spark Plasma Sintern, sondern allgemeiner ausgedrückt von einem feldunterstützten Sintern (FAST) gesprochen.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Existenz eines Plasmas und die ablaufenden Prozesse wird in [59] ausführlich dargestellt und im Folgenden kurz erläutert. Die Funkenentladung soll in einem Hohlraum zwischen zwei Partikeln oder an ihrer Kontaktstelle eine lokale Überhitzung bewirken. Für den Bruchteil einer Sekunde soll dadurch ein Funke in Form eines elektrischen „Mikrolichtbogens“ entstehen, der mehrere zehntausende Grad Celsius heiß werden soll. Er soll das Verdampfen und Aufschmelzen von Verunreinigungen, die auf der Teilchenoberfläche sitzen, verursachen und so die Sinterhalsbildung initiieren. Unter Verunreinigungen werden in diesem Zusammenhang an der Oberfläche adsorbierte Gase und bestehende Oxidschichten verstanden. Die folgenden fünf Teilschritte können während des Prozesses unterschieden werden:

1. Bei Einschalten des gepulsten Gleichstromes wandern Elektronen von den der Kathode zugewandten Pulverteilchen in Richtung der näher an der Anode liegenden Teilchen.
2. Bei Entstehen des Lichtbogens lösen sich einige Atome und Verunreinigungen von der Oberfläche der Pulverteilchen. Dieser reinigende Effekt bewirkt eine Aktivierung des Sintervorgangs. Eine anschließende Ionisierung der losgelösten Atome lässt ein Funken-Plasma in dem Teilchenzwischenraum entstehen.
3. Das Plasma erhöht die Energie des unmittelbar angrenzenden Raumes und initiiert so Vaporisations- und Schmelzvorgänge auf den Oberflächen der Pulverteilchen.
4. Die Plasmaentstehung bewirkt einen sehr großen Druck und zerstäubt infolgedessen die vaporisierten oder geschmolzenen Teilchen.
5. Schlussendlich bewirkt das Funken-Plasma die Sinterhalsbildung der Pulverteilchen und somit eine Verdichtung.

Diese Erklärung bleibt jedoch kontrovers diskutiert, da bis zum aktuellen Zeitpunkt die Existenz eines Plasmas experimentell in keramischen Pulvern noch nicht bewiesen werden konnte. Jedoch gibt es einige Anhaltspunkte, die für die Entstehung eines Lichtbogens oder von Zündfunken in den Teilchenzwischenräumen sprechen. So ist zum Beispiel experimentell bewiesen, dass in den Sinterkörpern lokal höhere Temperaturen existieren, als diejenigen, die von außen gemessen werden [138, 166]. Die Autoren begründen ihre Annahme damit, dass die bis zu diesem Zeitpunkt normalerweise zur Temperaturmessung benutzte Messvorrichtung, ein optisches Pyrometer, nur die Temperatur der äußeren Wand der Pressmatrize messe, die aber nicht mit der im Inneren real existierenden Temperatur übereinstimme. Dies wird auf die beim FAST benutzten sehr hohen Heizraten (maximal 600 K/min) zurückgeführt, die die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts in dem gesamten Probenaufbau erst nach langen Haltezeiten erlauben. Infolgedessen wird durch Installation eines Thermoelementes in der Mitte unter dem Sinterkörper bewiesen, dass die im Inneren existierende Temperatur beim Erreichen hoher Temperaturen um ca. 150 °C höher ist als die auf der Außenwand gemessene Temperatur. Ab einem bestimmten Wert bleibt diese Abweichung konstant, wenn das zu sinternde Material nichtleitend ist. Da also die Temperatur im Sinterkörper höher ist als die der sie umgebenden, aufheizenden Pressmatrize, muss im Sinterkörper ein Mechanismus vorliegen, der ihn aufheizt. Dies könnte ein Funkenplasma sein. Vanmeensel [130] weist jedoch auf die Bedeutung der Kontaktwiderstände zwischen Pressmatrize und Pulver hin, die lokale Temperaturerhöhungen

bewirken können. Ebenso zeigt er auf, dass die Leitfähigkeit der Probe erheblich zu entstehenden Temperaturdifferenzen beiträgt. Seine Ergebnisse stehen somit im Gegensatz zu den oben Genannten [138, 166].

Auch in [141] wird die Existenz eines Entladungsprozesses im ersten Sinterstadium vorgeschlagen, welches nur in den Randbereichen der sich berührenden Partikelgrenzflächen wirkt. Eine Reinigung der Oberfläche von adsorbierten Molekülen sowie verbesserte Korngrenzendiffusion werden vorgeschlagen.

2.5 Statistische Versuchsplanung

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 aufgezeigt wurde, gibt es beim feldunterstützten Sintern eine Vielzahl von Parametern, deren genauer Einfluss auf das Sinterverhalten noch nicht endgültig geklärt werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit soll mit Methoden der statistischen Versuchsplanung der Einfluss ausgewählter Faktoren untersucht werden. Da zu Versuchsbeginn noch nicht geklärt ist, welche Faktoren als dominant eingestuft werden können, bietet sich die statistische Versuchsplanung mit ihren Methoden als Leitfaden an. Im folgenden Abschnitt wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode erklärt.

2.5.1 Schlüsselbegriffe

In der statistischen Versuchsplanung werden die Parameter in Kategorien eingeordnet und somit klassifiziert. Die in [167] vorgeschlagene Nomenklatur wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Hierbei wird zwischen Zielgrößen und Einflussgrößen unterschieden, welche in Faktoren mit Faktorstufen aufgeteilt werden.

Zielgrößen sind diejenigen Größen, die das Ergebnis eines Versuches darstellen. Sie können aus den im Versuch ermittelten Werten entweder direkt übernommen werden, da es sich um Messwerte handelt, oder wenn dies nicht der Fall ist, können sie aus den gemessenen Werten berechnet werden.

In dieser Arbeit werden beim feldunterstützten Sintern die erreichte relative Dichte und der mittlere Korndurchmesser betrachtet. Die relative Dichte wird direkt aus der Probe mit Hilfe des Archimedischen Prinzips bestimmt. Der mittlere Korndurchmesser errechnet sich aus Aufnahmen, die am Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen wurden und mit Hilfe röntgenografischer Methoden.

Zu den Einflussgrößen zählen alle Parameter, die einen Einfluss auf das Versuchsergebnis haben. Hierbei muss zwischen Einflussgrößen unterschieden werden, deren

Größe aktiv steuerbar ist und solchen, die nicht regelbar sind. Erstere werden gemeinhin als „Steuergrößen“ bezeichnet, letztere als „Störgrößen“. Beim FAST können zum Beispiel die Ofentemperatur, Haltezeit und Heizrate als Steuergrößen aufgefasst werden.

Nachdem in Vorversuchen oder aus Erfahrung die Größen ermittelt worden sind, die die Streuung der Ergebnisse maßgeblich verursachen oder deren Einfluss optimiert werden soll, werden sie in den Versuchsplan aufgenommen. Sie werden dann als Faktoren bezeichnet.

Im Rahmen der statistischen Versuchsplanung werden ihnen zwei Werte zugeordnet, ein höherer und ein tieferer, welche als Faktorstufen + und - bezeichnet werden.

2.5.2 Methoden der statistischen Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung bietet zahlreiche Strategien, mit deren Hilfe sich die Einflussgrößen klassifizieren und Prozesse verbessern lassen. Im folgenden Kapitel wird nur die für diese Arbeit relevante von Shainin entwickelte Methode „Variablenvergleich zur Prozessverbesserung“ beschrieben [167, 168]. Andere Versuchsmethoden wie die von Taguchi werden in der Literatur [167, 169] ausführlich dargestellt.

Der Variablenvergleich zur Prozessverbesserung dient der Erkennung der Einflussgrößen, die maßgeblich zur Streuung der Zielgröße beitragen. Hierbei werden bis zu 20 Einflussgrößen ausgewählt, von denen vermutet wird, dass sie die Streuung verursachen. Zu diesen Einflussgrößen werden zum Beispiel Prozessparameter, Umgebungsbedingungen oder auch Unterschiede im Ausgangsmaterial, die sich während der Fertigung in gewissen Grenzen ändern, gezählt.

Damit diese Methode funktioniert, muss als wichtigste Voraussetzung die Zufallsstreuung sehr viel kleiner als der Effekt der Faktoren sein. Ist dies erfüllt, so kann auf eine mehrmalige Realisierung der Versuche und die zugehörige statistische Auswertung verzichtet werden [167].

Nach der Bestimmung der zu untersuchenden Faktoren (A, B, C, ...), werden ihnen je zwei Faktorstufen zugeordnet. Eine „gute“, die vermutlich einen positiven Einfluss auf die Zielgröße haben wird (also A_g für „gut“), und auch eine „schlechte“, die die Zielgröße eher negativ beeinflusst (A_s). Diese Werte müssen so realistisch gewählt werden, wie sie auch im Prozessablauf auftreten könnten. Im Versuchsablauf (siehe Abbildung 2.16) werden die folgenden Schritte realisiert:

1. Zwei Einzelversuche mit allen Faktoren auf dem „guten“ Wert (Ergebnisse G_1 und G_2)
2. Zwei Einzelversuche mit allen Faktoren auf dem „schlechten“ Wert (Ergebnisse S_1 und S_2)
3. Berechnung der Zufallsstreuung mit den Formeln 2.30 und 2.31. Ist die Bedingung 2.32 erfüllt, so beginnt der Variablentausch. Ist dies nicht der Fall, muss die Variablenzuordnung oder Benennung überdacht werden.
4. Durchführung eines Einzelversuchs, bei dem alle Faktoren außer einem (z.B. A) auf „gut“ stehen und der Rest auf „schlecht“ ($AgRs$). Anschließend wird der gegensätzliche Versuch $AsRg$ durchgeführt.
5. Durchführung derartiger Einzelversuche für alle Faktoren.
6. Interpretation der Ergebnisse wie nachfolgend dargestellt.

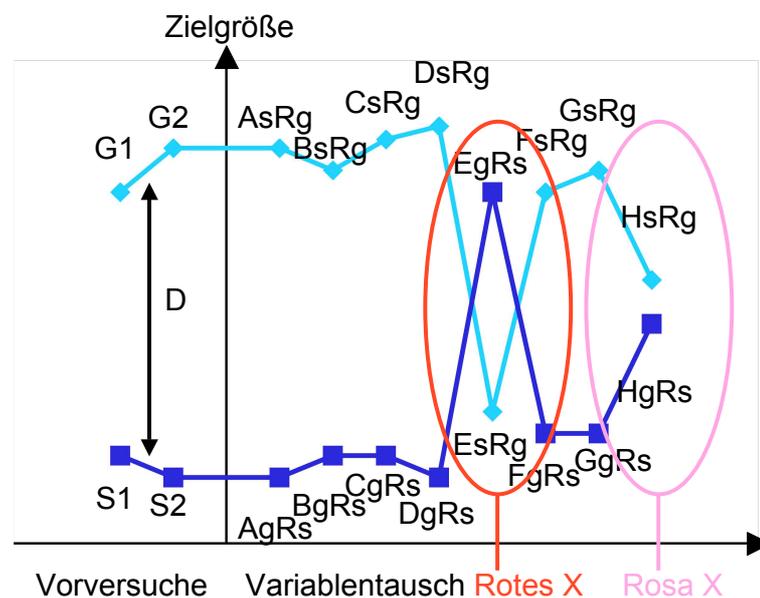


Abbildung 2.16: Grafische Auswertung des Variablentauschs nach [167]

Wurden die vier Vorversuche durchgeführt, so wird anschließend der Effekt der Faktoren berechnet, indem die Differenz D zwischen den Mittelwerten der beiden „guten“

und der beiden „schlechten“ Ergebnisse gebildet wird:

$$D = \left| \frac{G_1 + G_2}{2} - \frac{S_1 + S_2}{2} \right| \quad (2.30)$$

Ein Maß für die Zufallsstreuung d ergibt sich aus Formel 2.31:

$$d = \frac{|G_1 - G_2| + |S_1 - S_2|}{2} \quad (2.31)$$

Um zu garantieren, dass die Zufallsstreuung so klein ist, dass keine mehrmalige Durchführung der Versuche nötig ist und auf eine statistische Auswertung verzichtet werden kann, muss die folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{D}{d} \geq 5 \quad (2.32)$$

Die Interpretation des Variablenvergleichs gestaltet sich einfach, wenn die Ergebnisse wie in Abbildungen 2.16 und 2.17 grafisch aufgetragen werden. Ändert sich die Zielgröße trotz Vertauschens von guter und schlechter Stufe nicht wesentlich, so wird dieser Faktor als unwichtig eingestuft. Daher sind in Abbildung 2.16 die Faktoren A bis D sowie F und G unwichtig. Vertauscht dagegen ein Faktor gut und schlecht, so wie es in diesem Beispiel der Faktor E tut, so ist dieser dominant. Das Vertauschen wird

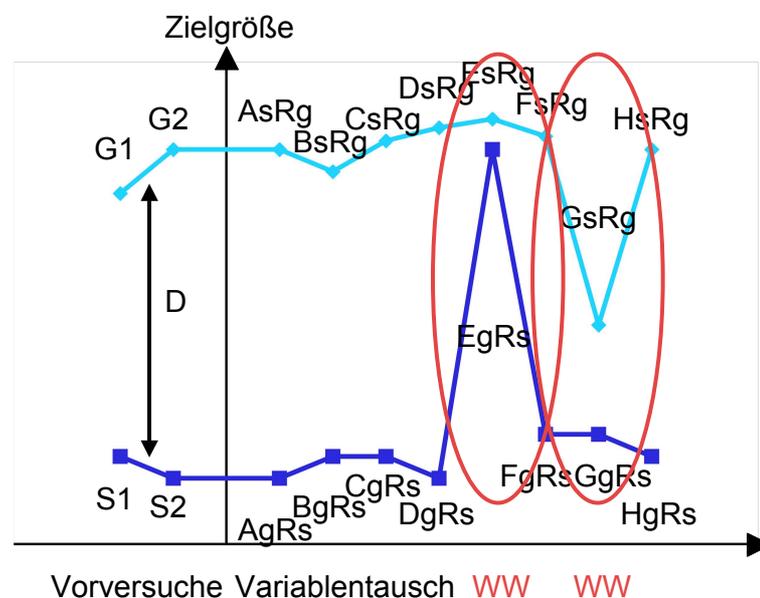


Abbildung 2.17: Grafische Auswertung des Variablentauschs mit Wechselwirkungen nach [167]

als „Rotes X“ bezeichnet. Nähern sich die Werte der beiden Stufen lediglich einander an, ein Vertauschen bleibt aber aus, so liefert dieser Faktor einen wesentlichen Beitrag zur Streuung, ist jedoch nicht ihre alleinige Ursache. Im vorliegenden Beispiel hat der Faktor H diese Wirkung. Diese Annäherung wird als „Rosa X“ bezeichnet.

Der Vorteil des Variablenvergleichs im Gegensatz zu einer reinen one-factor-at-a-time-Versuchsreihe, bei der immer nur ein Faktor verändert wird und alle Versuche für diese veränderte Situation durchgeführt werden, liegt darin, dass im Variablenvergleich Wechselwirkungen von Faktoren erkannt werden können. Mit einem reinen one-factor-at-a-time-Versuchsplan wäre das nicht möglich. Die Wechselwirkungen sind daran erkennbar, dass sich bei Vertauschen der Faktorstufen nur eines der Ergebnisse ändert. In Abbildung 2.17 ist eine Wechselwirkung zwischen den Faktoren E und G dargestellt.

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

3.1 Verwendete Materialien

Bei dem in dieser Arbeit für das FAST verwendeten Pulver handelt es sich um das hydrophile pyrogene Titandioxidpulver AEROXIDE TiO₂ P25 der Firma Evonik Degussa. Es besitzt laut Herstellerangaben einen d_{50} -Wert von 21 nm und eine spezifische BET-Oberfläche von $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer Reinheit von mehr als 99,5 % [170]. Da es sich bei den im Ausgangspulver vorliegenden Phasen um die Tieftemperaturphase Anatas (ca. 85 %) sowie die Hochtemperaturmodifikation Rutil (ca. 15 %) handelt, wurde versucht, durch Kalzinierung im Kammerofen eine einheitliche Phase ausschließlich aus Rutil zu erzeugen. Die Umwandlungstemperatur wird zwischen 650 und 700 °C angegeben [171]. Wichtigste Voraussetzung für eine Kalzinierung war jedoch, dass die Kenngrößen wie der mittlere Partikeldurchmesser bestehen bleiben mussten.

Für die Versuche zur feldunterstützten Trocknung wurden röntgenamorphe Kieselglaspulver ausgewählt, da diese in der Arbeitsgruppe bereits ausführlich charakterisiert wurden und so im Hinblick auf die keramische Trocknung als Modellsubstanz geeignet erschienen. Zur Herstellung der Suspensionen und der nanoporösen Grünkörper wurde das nanoskalige, mittels Flammhydrolyse hergestellte AEROSIL OX 50 von Evonik Degussa (OX50) [172], zur Herstellung der mikroporösen Grünkörper das Pulver Excelica SE15 von Tokuyama verwendet. Die mittleren Partikelgrößen liegen bei 40 nm für OX50 und bei 15 µm für SE15. Diese Herstellerangaben wurden in [10, 68, 173] untersucht und bestätigt. Die BET-Oberflächen betragen 50 m²/g für OX50 und 1 m²/g für SE15. Beide Pulver besitzen eine breite Partikelgrößenverteilung, wie aus Abbildung 3.1 hervorgeht. Die Partikelgrößenverteilung erstreckt sich für OX50 von 9 bis 100 nm und für SE15 von 1 bis 130 µm.

Besonders zur Suspensionsstabilisierung der OX50-Suspensionen war die Einstellung des optimalen pH-Bereiches notwendig. Die Stabilisierung der Suspensionen ist unabdingbar, um die Suspensionen in späteren Formgebungsverfahren wie Koagulati-

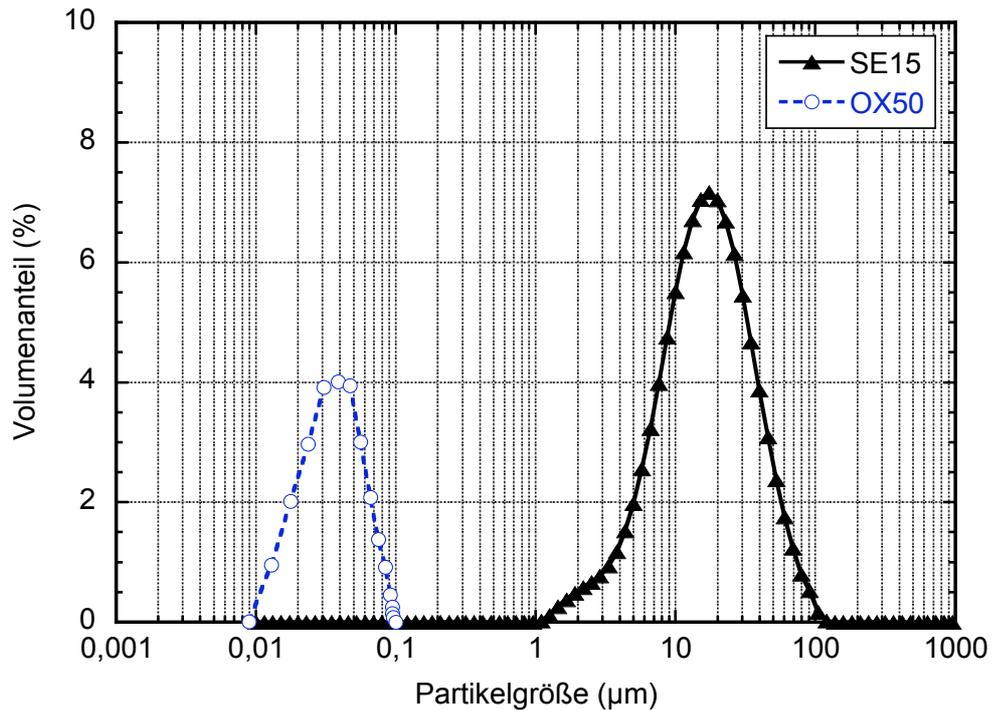


Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilung für OX50- und SE15-Pulver nach [68]

onsverfahren, Foliengießen und EPD verwenden zu können. Die Voraussetzung zur Kenntnis des stabilen Bereiches wurde in [10] gelegt. Dort wurde das Zeta-Potential von Suspensionen mit 15 Gew.-% Feststoffgehalt gemessen. In Abbildung 3.2 ist diese Messung dargestellt.

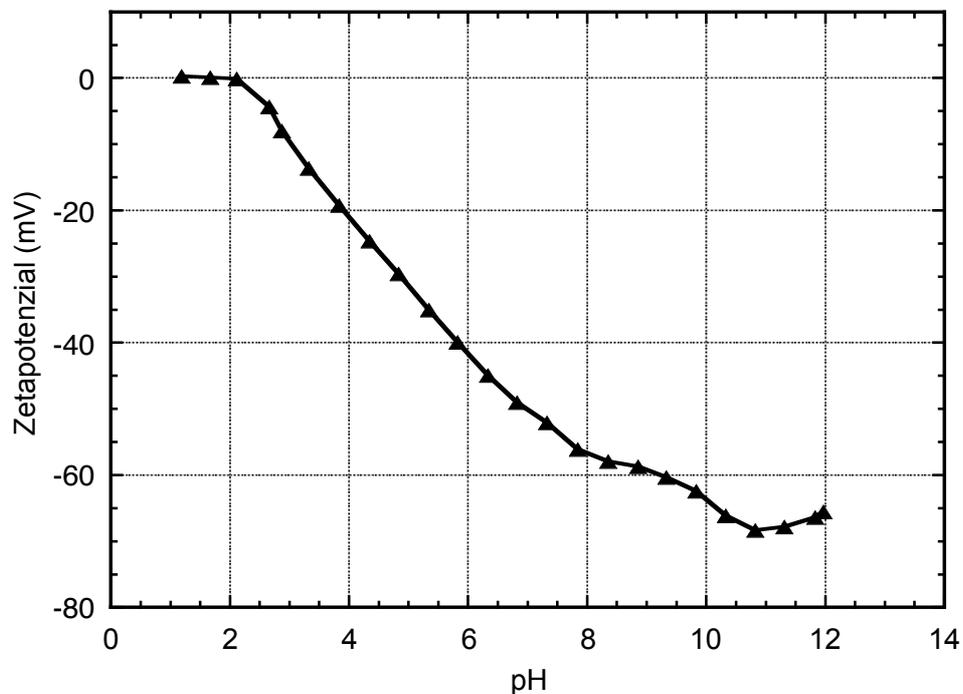


Abbildung 3.2: Zeta-Potentialverlauf für OX50-Pulver nach [10]

Es ist erkennbar, dass der isoelektrische Punkt etwa bei einem pH von 2,0 liegt. Ab dort fällt das Potenzial bis zu einem pH-Wert von etwa 8 linear ab. Bei höheren pH-Werten stellt sich ein langsamerer Abfall ein, so dass die betragsmäßig höchsten Potenzialwerte bei etwa -68 mV und einem pH von 11 liegen. Daher wurde in der Folge der pH-Wert der Suspensionen mit Hilfe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) auf einen Wert von etwa 11 eingestellt.

3.2 Pulvercharakterisierung

Die Morphologie der verwendeten Pulver wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) SEM7000 der Firma Jeol (Japan) untersucht. Zur Überprüfung der Zusammensetzung des TiO₂-Pulvers (P25) wurde zusätzlich eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im REM durchgeführt.

Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung des P25-Pulvers wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) gemessen. Hierzu wurden Röntgenbeugungsaufnahmen mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers XPert der Firma PANalytical durchgeführt. Dieses ist mit einem Θ - Θ -Goniometer ausgestattet. Gemessen wurden die Proben in Form von waagrecht liegenden Reflexionsplanpräparaten in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie. Zur Messung wurde Cu-K _{α} -Strahlung der Wellenlänge 154,056 nm durch eine Cu-Feinfokusröntgenröhre erzeugt. Es wurde primärseitig ohne Monochromator und Filter gearbeitet.

3.3 Suspensionsherstellung und -charakterisierung

Zur Herstellung der OX50-Suspensionen wurde deionisiertes Wasser der Reinheit Milli-Q mit einer Leitfähigkeit von 0,1 μ S/cm verwendet. Um die Suspensionen mit Hilfe des Koagulationsverfahrens verarbeiten zu können, wurde dem Wasser Ammoniumfluorid (NH₄F) zugegeben, das die Viskosität der Suspension durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit einer dreidimensionalen Struktur erhöht. Die Zugabe des Pulvers erfolgt unter ständigem Rühren in einem Dissolver (Dispermat N1-SIP, Fa. VMA-Getzmann GmbH). Nach kompletter Zugabe des Pulvers wurde die gesamte Suspension für 10 min bei einer Leistung von 30 % der Maximalleistung mechanisch dispergiert. Anschließend wurden angetrocknete Suspensionsreste durch Sieben mit einer Maschenweite von 150 μ m entfernt.

Sollte die OX50-Suspension zur Herstellung von Schichten verwendet werden, wurde dem deionisierten Wasser TMAH zur Einstellung des pH-Wertes zugegeben. Im nächsten Schritt wurde eine Binderlösung aus Methylcellulose mit einer mittleren Mol-

masse von 14000 g/mol und deionisiertem Wasser zugegeben. Diese hatte die Funktion, die Viskosität der Suspension einzustellen und die Rissbildung zu unterdrücken. Um außerdem die Blasenbildung zu verhindern, wurde vor dem Einrühren des Pulvers zusätzlich als Entschäumer Contraspum KWE (Zschimmer & Schwarz) in einem Verhältnis von weniger als 1 Gew.-% zugegeben. Nachdem das Pulver im Dissolver eingerührt wurde, wurden die Suspensionen für 10 min bei 30 % der Maximalleistung mechanisch dispergiert und anschließend zum Aufbrechen aller Agglomerate für 3 min in einem Ultraschalldesintegrator (Branson Sonifier W450, 400 W Maximalleistung, Fa. G. Heinemann) bei einer Leistung von 120 W dispergiert. Das eingesetzte Puls-zu-Pause-Verhältnis betrug 0,5 s / 0,5 s. Beide Dispergierungen mussten aufgrund des hohen Energieeintrags im Eiswasserbad erfolgen.

Zur Eliminierung der Blasen aus der Suspension wurde eine Vakuumentgasung durchgeführt. Das Suspensionsgefäß wurde hierfür in eine Vakuumkammer gestellt und der Umgebungsdruck bis auf 50 mPa abgesenkt. Dies führte dazu, dass sich die Blasen in der Suspension zu größeren Blasen zusammenschlossen und an die Oberfläche stiegen. Die anschließende Flutung der Vakuumkammer führte zum Zusammenfallen der großen Blasen an der Oberfläche. Diese Prozedur wurde dreimal durchgeführt. Eine Siebung mit einer Maschenweite von 27 μm führte zur Entfernung angetrockneter Suspensionsreste.

Damit die OX50-Suspensionen zur EPD verwendet werden konnten, mussten binderfreie Suspensionen mit einem Füllgrad von 40 Gew.-% hergestellt werden. Diese wurden zunächst für 5 min mit einer Leistung von 30 % der Maximalleistung mechanisch dispergiert und anschließend für 3 min mit Ultraschall bei einer Leistung von 80 W analog zur vorher genannten Suspension dispergiert. Es folgte ein mechanischer Dispergierschritt für wiederum 3 min bei 30 % der Maximalleistung. Eine abschließende Siebung mit einer Maschenweite von 27 μm führte zur Entfernung angetrockneter Suspensionsreste.

Die mikroporösen SE15-Grünkörper wurden durch Schlickerguss hergestellt. Hierzu wurde das Pulver in deionisiertes Wasser gegeben, dem zuvor NH_4F zugesetzt worden war. Ein Feststoffgehalt von 75 Gew.-% wurde eingestellt. Aufgrund der hohen Sedimentationsneigung des SE15 konnte die Suspension nur von Hand verrührt und musste anschließend sofort verwendet werden.

Die Viskosität der Suspensionen wurde mit Hilfe eines Rheometers der Firma Haake (Haake Rheostress 1) gemäß DIN 53019 Serie 1 mit einem Rotor Z34 untersucht. Es wurde die dynamische Viskosität als Funktion der Scherrate in einem Scherratenbereich von 1 bis 500 s^{-1} bestimmt. Stellt sich hierbei eine konstante Viskosität in einem

großen Scherratenbereich ein, so wird dieses Verhalten als newtonisch bezeichnet. Die Zunahme der Viskosität mit steigender Scherrate wird als Scherverfestigung oder Dilatanz, ihre Abnahme als Scherverflüssigung bezeichnet.

Leitfähigkeit und pH-Wert der Suspensionen wurden nach der Herstellung bestimmt. Hierzu wurde der pH-Wert mit einem pH-Meter vom Typ CG 843 mit der Elektrode Blue Line 12 (beide von SCHOTT Instruments) bestimmt. Die Leitfähigkeit der Suspensionen wurde mit einem Leitfähigkeitsmessgerät des Typs LF340-A von WTW gemessen.

Für die Untersuchungen wurden OX50-Suspension verwendet. Ihr Kontaktwinkel, sowie derjenige von wässrigen Lösungen ihrer einzelnen Bestandteile, wurde in einem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 (Dataphysics, Software SCA20) mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens bestimmt. Hierbei wurde ein maximal großer Tropfen an einer Kapillarspritze ausgedrückt und seine Form mit Hilfe des integrierten Videosystems aufgenommen. Die Software erkennt die Tropfenform und wertet diese mit Hilfe der Young-Laplace-Gleichung für den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung γ_{LV} , der Druckdifferenz Δp und der Oberflächenkrümmung aus. Die Dichte der Flüssigkeiten musste hierbei zuvor bestimmt werden und diente anschließend als Berechnungsparameter für die Oberflächenspannung:

$$\Delta p = \gamma_{LV} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (3.1)$$

r_1 und r_2 sind die Hauptkrümmungsradien des Tropfens.

3.4 Formgebung und Grünkörpercharakterisierung

Die Formgebung der Grünkörper, die für die feldunterstützte Trocknung benötigt wurden, erfolgte mit Hilfe des Koagulationsverfahrens sowie der EPD. Die Grünkörper, die zur Charakterisierung des FAST-Prozesses benötigt wurden, wurden durch Trockenpressen hergestellt. In den folgenden Abschnitten sollen die notwendigen Prozessparameter kurz dargestellt werden.

3.4.1 Koagulationsverfahren

Im Rahmen der Versuche zur feldgestützten Trocknung wurden SE15-Grünkörper mit Hilfe des Koagulationsverfahrens hergestellt. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Suspension wurde hierzu in Silikonformen gegossen. Anschließend wurden die Formen mit einem Papier abgedeckt und für 48 h im Labor getrocknet. Nach

der Trocknung wurden die Grünkörper entformt und zur Erhöhung der Stabilität im Zonensinterofen bei 1400 °C angesintert. Die Durchfahrgeschwindigkeit betrug hierbei 1 cm/min. Zum Schluss wurden die Flächen der abgekühlten Proben mit Schleifpapier der Körnung 800 auf Maß poliert. Die Formgebung der OX50-Proben erfolgte analog, wobei abweichend davon lediglich die abschließende Verfestigung im Zonensinterofen bei 900 °C mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/min erfolgte.

3.4.2 Elektrophoretische Abscheidung

Die EPD wurde, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, zur Herstellung von Grünkörpern aus OX50-Suspensionen eingesetzt. Die EPD-Zelle hatte einen Querschnitt von 37 x 39 mm² und eine Gesamtlänge von 49 mm. Die Ausgleichskammer hatte eine Länge von 22 mm und war durch die Membran von der Suspensionskammer getrennt. Als Membran wurde ein Dialyseschlauch aus regenerierter Zellulose verwendet. Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung in der Ausgleichskammer war achtmal höher als die der Suspension. Das angelegte E-Feld betrug 4 V/cm und die Abscheidedauer 5 min. Die Kieselglasteilchen wanderten auf Grund der bei pH = 11 vorliegenden negativen Oberflächenladung von der Kathode zur Anode und wurden auf der Membran abgeschieden. Die abgeschiedenen Proben wurden, sofern nicht anders beschrieben, an Luft getrocknet.

3.4.3 Trockenpressen

Das Trockenpressen wurde zur Herstellung von P25-Grünkörpern im Rahmen der FAST-Versuche verwendet. Hierzu wurde das benötigte Pulver auf einer Präzisionswaage (Kern EW 150-3M, Fa. Kern) abgewogen und anschließend mit Hilfe eines Papiertrichters in die Pressform gefüllt. Der Stempel wurde aufgesetzt und das Ensemble in die Trockenpresse Flexipress 16 (Stenhoj Hydraulik A/S) gestellt. Die maximal mögliche Druckkraft beträgt 160 kN. Der Zieldruck wurde anschließend für 60 s appliziert und die Probe wurde entformt.

3.4.4 Grünkörpercharakterisierung

Die Bruchflächen der Grünkörper wurden im REM untersucht, um Rückschlüsse auf die Porengrößen und eventuelle Unregelmäßigkeiten zu erlauben. Damit die REM-Aufnahmen miteinander verglichen werden konnten, wurden für alle Aufnahmen dieselben Parameter verwendet, nämlich eine Beschleunigungsspannung von 20 kV, ein Arbeitsabstand von ca. 10 mm und der Sekundärelektronenkontrast.

Um den mittleren Korndurchmesser zu bestimmen, wurden die Bilder anschließend mit Hilfe der Software „analySIS five“ (Soft Imaging Systems) ausgewertet. Hierbei wurde das Linienschnittverfahren nach ASTM E 112-96 [174] angewendet und die Vergrößerung entsprechend so gewählt, dass mindestens 70 Körner pro Reihe am Messraster ausgemessen wurden [175].

Die Dichte der gesinterten Proben wurde nach dem Prinzip des Archimedes ermittelt. Bei dieser Messmethode wird die Probe zunächst an Luft auf einer Analysenwaage (AC211S, Messaufbau YDK01, Sartorius) gewogen (Messwert m_1) und anschließend mit Lack versiegelt, um ein Eindringen des deionisierten Wassers in die Poren zu verhindern. Das Gewicht der lackierten Probe an Luft m_2 wird bestimmt. Abschließend wird die Probe in Wasser getaucht, gewogen (Messwert m_3). Aus dem verdrängten Volumen kann die Dichte ρ aus der Formel

$$\rho = \frac{m_1}{\frac{m_2 - m_3}{\rho_{fl}} - \frac{m_2 - m_1}{1,4}} \quad (3.2)$$

berechnet werden. Hierbei steht ρ_{fl} für die Dichte des Wassers bei der jeweiligen Mess-temperatur und der Faktor 1,4 ist die Dichte des Nagellacks in g/cm^3 .

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung stellt einen wichtigen Faktor zur Charakterisierung der Grünkörper dar. Diese war vor allem für die Grünkörper, die zur feldgestützten Trocknung verwendet wurden, von Bedeutung, da eine Abhängigkeit der Verdunstungsrate von der Porenradienverteilung erwartet wurde. Zur Messung wurde die Quecksilberporosimetrie eingesetzt (CE Instruments Pascal 140/440), da Quecksilber die meisten Materialien nicht benetzt. Aus diesem Grund wird es nicht durch die Wirkung von Kapillarkräften in die Poren eindringen, sondern nur durch einen von außen aufgetragenen Druck. Unter der Annahme zylindrischer Poren kann jedem Druck p ein bestimmter Porenradius r_{Pore} mit Hilfe der Washburn-Gleichung zugeordnet werden [176]:

$$r_{Pore} = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{p} \quad (3.3)$$

γ_{LV} und $\cos\theta$ sind die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel des Quecksilbers. Mit Hilfe dieser Methode können Porenradien in einem Bereich von 2 nm bis 70 μm in der kombinierten Messeinheit bestimmt werden.

3.5 Feldgestützte Trocknung

3.5.1 Schichtherstellung und -charakterisierung

Die OX50-Suspensionen mit Methylcellulose dienten als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Beschichtungen, welche anschließend im elektrischen Feld getrocknet werden sollten. Zu diesem Zweck wurden Aluminiumsubstrate durch ein an das Foliengießen angelehntes Verfahren beschichtet und anschließend im elektrischen Hochspannungsfeld getrocknet. Um hierbei einen gleichmäßigen Schichtauftrag sowie eine gute Haftung zu ermöglichen, mussten die Substrate in einem vorgeschalteten Schritt gereinigt werden. Zu diesem Zweck wurden sie mit einem kommerziell erhältlichen Geschirrspülmittel gereinigt und im Anschluss mit Ethanol abgespült. Die Trocknung der Substrate erfolgte durch Absprühen mit ölfreier Druckluft.

3.5.1.1 Blade-Casting

Zur Untersuchung der feldgestützten Trocknung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Trocknungsapparatur entwickelt. Das Verfahren wird in der Folge als „Blade-Casting“ bezeichnet, da das eingesetzte Beschichtungsprinzip stark an das Foliengießen angelehnt ist.

In Abbildung 3.3 ist der schematische Aufbau dieser Anlage dargestellt. In einer Aufgangwanne für Restsuspension wurde das Substrat in die entsprechende Halterung auf die Elektrode gelegt. Ein Elektrozyylinder (Fa. Rose und Krieger) fuhr das Substrat mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit unter der Suspensionsbefüllung hindurch. Mit Hilfe einer höhenverstellbaren Rakel wurde die Schicht in einer bestimmten Höhe über dem Substrat abgestreift. Direkt hinter der Beschichtungseinheit schloss die Trocknungseinheit an. Das Substrat fuhr unter den Elektroden durch und konnte dort entweder stehen bleiben oder mit definierter Geschwindigkeit diese Elektroden passieren, sodass die Schicht entsprechend abtrocknete. In der Erdleitung befand sich ein Messwiderstand von $17,78 \text{ k}\Omega$, über dem der Spannungsabfall mit Hilfe eines Tischmultimeters (Metratop 52, Gossen-Metrawatt GmbH) gemessen und an einen PC weitergeleitet wurde. Am PC wurden die Daten mit Hilfe eines LabView-Programmes aufgezeichnet und gespeichert. Aus den Spannungswerten konnte mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes der Korona-Strom berechnet werden.

Die Geometrie der einsetzbaren Hochspannungselektroden war vielfältig. So konnten Plattenelektroden aus Aluminium und Drahtelektroden aus Kupfer oder Stahldraht eingesetzt werden. Bei den Spitzenelektroden handelte es sich um haushaltsübliche Nadeln mit einem Spitzenradius von $50 \text{ }\mu\text{m}$, die in eine Kupferplatine eingelötet wurden. Der Einsatz von mehreren parallel geschalteten Elektroden war ebenso möglich

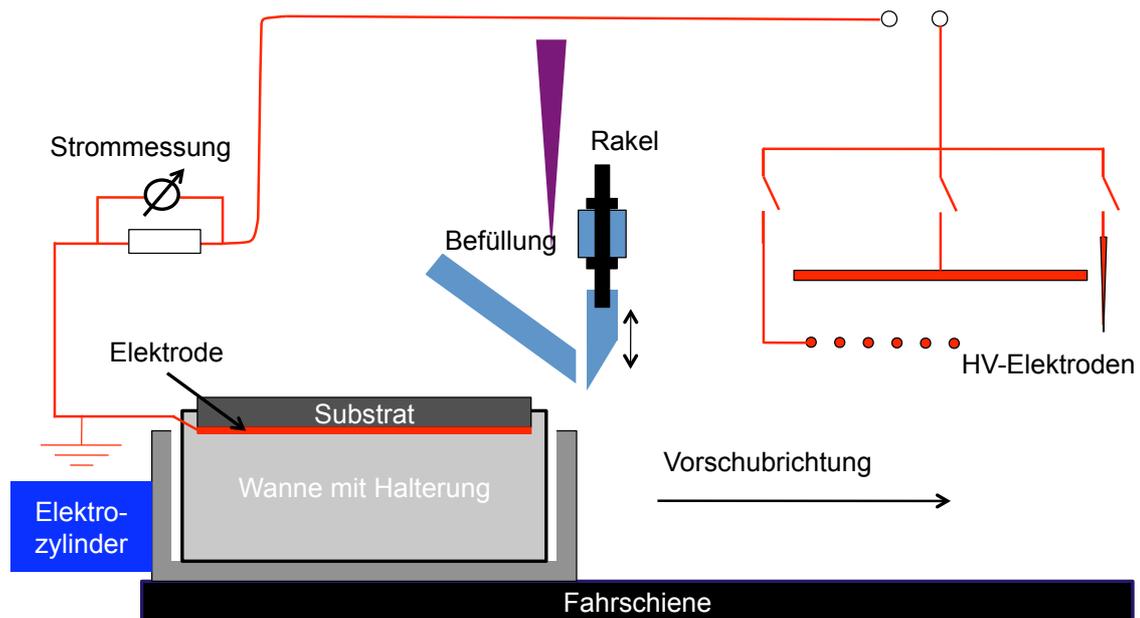


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verwendeten Blade-Casting-Anlage

wie ihre Kombination oder die Verwendung von Arrays. Die Feldstärke wurde durch den Abstand der Elektroden vom Substrat und der an die Elektroden angelegten Spannung bestimmt.

3.5.1.2 Schichtcharakterisierung

Die Schichten wurden zunächst unmittelbar nach Entnahme aus der Blade-Casting-Anlage fotografiert. Diese Fotos wurden im Anschluss mit Hilfe der Software AnalySIS vermessen, sodass der Trocknungsfortschritt in Abhängigkeit von E-Feld, Elektrodengeometrie und Trocknungsdauer bestimmt werden konnte.

Im Lichtmikroskop (Leica DM LM, ColorView Soft Imaging Kamera, Auswertungssoftware AnalySIS) wurden die Proben auf ihre Morphologie und mögliche Defekte untersucht. Hierbei wurde die Probe unter dem Objektiv platziert und im Gegenlicht bei einer Vergrößerung von 50- bis 200-fach untersucht.

Mit Hilfe eines Perthometers (Mahr PGK 120) konnte die Dicke der Schicht mittels Tastschnittverfahren bestimmt werden. Zunächst wurde die Rauigkeit der Substrate bestimmt, so dass eine Aussage über die Substratbeschaffenheit ermöglicht wurde. In den zu untersuchenden Bereichen wurde die Schicht durch Aufbringen und Abziehen eines handelsüblichen Klebstreifens entfernt. Das Tastschnittgerät wurde über dieser scharfen Kante positioniert. Es misst während seines Verfahrensweges bestimmte Oberflächenkennwerte. Die Profiltiefe P_t entlang dieses Weges wurde als Schichtdicke ausgewertet. Pro Probe wurden mindestens drei Messungen pro Messstelle durchgeführt und der Mittelwert daraus gebildet.

Im REM wurden die Schichten bezüglich ihrer Morphologie untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss des E-Feldes auf die Partikelanordnung während des Trocknungsprozesses herauszufinden.

3.5.2 Trocknung von Grünkörpern im Exsikkator

Zur Ermittlung der Verdunstungsrate in Abhängigkeit von Feldgeometrie und Feldstärke musste der Einfluss der sich bewegenden Laborluft eliminiert werden. Aus diesem Grund wurden Versuche in einem Exsikkator durchgeführt, in dem sich der Probenstisch mit der geerdeten Plattenelektrode sowie die aktive Elektrode befanden. Die elektrischen Zu- und Ableitungen erfolgten durch passgenaue Löcher in der Exsikkatorwand. Die im Exsikkator herrschende Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden durch einen Luftfeuchtesensor (Hygromer, Rotronic) überwacht. Die sich einstellende Temperatur betrug für nahezu alle Versuche $22 \pm 2 \text{ °C}$, die relative Luftfeuchtigkeit stellte sich bei etwa 20 % ein. In Abbildung 3.4 ist dieser Aufbau im Exsikkator abgebildet.

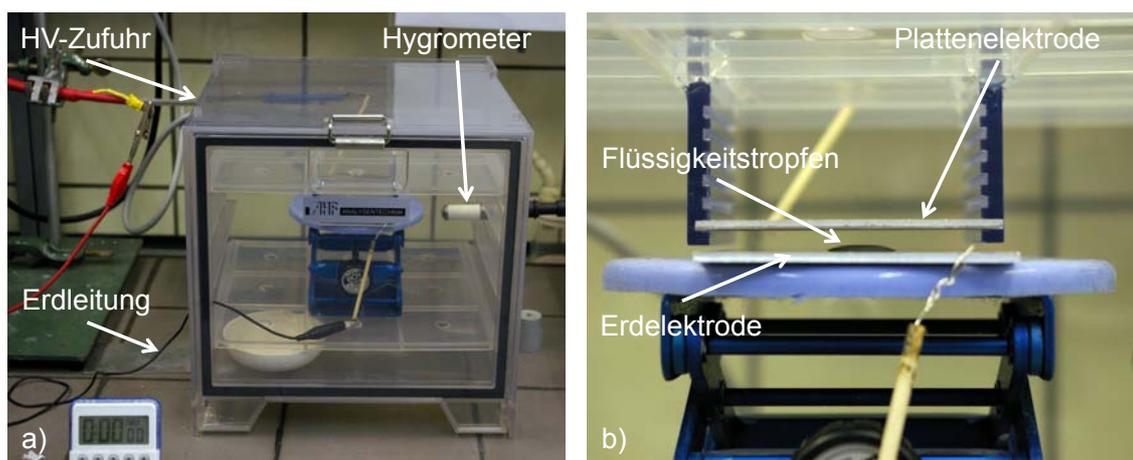


Abbildung 3.4: Fotografie der Trocknungsanlage im Exsikkator: a) Exsikkator mit Zu- und Ableitungen, b) höhenverstellbarer Probenstisch mit Elektroden

Das Gewicht der Proben wurde in bestimmten Zeitabständen protokolliert. Die Probe musste hierzu aus dem Exsikkator genommen und auf eine Analysenwaage gelegt werden, da bei einer in situ-Messung des Gewichts im elektrischen Feld die elektrostatische Anziehung, die sich zwischen den Elektroden einstellt, die Waage zu sehr aus der Balance gebracht hätte.

Bei den mit dieser Methode untersuchten Grünkörpern handelte es sich um die durch Schlickerguss hergestellten und angesinterten OX50- und SE15-Grünkörper. Diese wurden 1 h vor Beginn des Versuches in die zu untersuchende Lösung eingelegt, so dass die vollständige Füllung der Poren mit Flüssigkeit gewährleistet war. Untersucht

wurde zunächst deionisiertes Wasser. In weiteren Versuchen wurde dieses mit den Dispergierzusätzen versetzt, um einen Einfluss derselben auf die Verdunstungsrate ermitteln zu können. Aus dem protokollierten Probengewicht m wurde die Probenfeuchtigkeit ω mit Hilfe von Gleichung 3.4 berechnet [177]:

$$\omega = \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} \quad (3.4)$$

m_e ist die sich im Gleichgewicht in der trockenen Probe einstellende Masse und m_0 die Masse der komplett nassen Probe zu Beginn der Messung.

Ebenfalls wurden im Exsikkator die durch die Membran-EPD maßgenau abgeschiedenen Grünkörper getrocknet, deren Dimensionen sich aus der Anwendung des Warburggesetzes (Gleichung 5.4) ergaben. Diese wurden direkt nach Ende der Abscheidung von der Membran gelöst und im E-Feld getrocknet. Ziel dieser Untersuchungen war die Ermittlung des Trocknungsschrumpfes und der Trocknungsrate in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Ionenwinkel.

Die Untersuchungen von in Immersionsflüssigkeit getränkten Proben fand ebenfalls im Exsikkator statt. Aufgrund des hohen Dampfdrucks des verwendeten Trichlormethans (Chloroform) hätte ein offener Versuchsaufbau durch die Luftzirkulation unter dem Laborabzug zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen können. Die untersuchten Grünkörper wurden durch EPD hergestellt. Bei einer Abscheidezeit von 5 min betrug die Dicke der Grünkörper $5,09 \pm 0,28$ mm. Um zu große Unregelmäßigkeiten in der Probendicke zu vermeiden, die durch die sedimentationsbedingte Keilform der Abscheidung hervorgerufen wurden, wurden die Ränder der Proben mit einer Zange entfernt und die Proben anschließend mit Schleifpapier der Körnung 320 grob auf eine Dicke von $5,0 \pm 0,1$ mm geschliffen. Die Probenfläche betrug am Ende 1330 mm^2 . Auch diese Proben wurden in Chloroform getränkt, bis sie komplett transparent waren und anschließend im E-Feld mit einer Spannung von 5 kV getrocknet. In regelmäßigen Zeitabständen während des Versuches wurde der Trocknungsfortschritt mit Hilfe der Digitalkamera aufgezeichnet.

3.6 Feldgestützte Sinterung

3.6.1 Apparatur

Um den Mechanismus Stromfluss - Heizen zu entkoppeln, wurde ein Fibrothal RAC Heizrohr (Kanthal) um die Pressmatrize angeordnet, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Heizleiter hatte einen Drahtdurchmesser von 5 mm und war in die Faserisolation

on derart eingebettet, dass er auf der Innenseite des Heizrohres an der Oberfläche frei stand. Somit wurde eine optimale Wärmeabstrahlung erreicht [178]. Das Heizrohr erreichte an Luft eine maximale Temperatur von 1150 °C. Die Steuerung des Heizelementes erfolgte über eine PID-Steuerung (Eurotherm 2408, Eurotherm GmbH). An den Regler war ein Platin-Rhodium-Thermoelement des Typs S angeschlossen, das über eine Öffnung in der Seitenwand so in das Heizrohr eingeführt wurde, dass es die Werte in dessen Mitte erfasste. Um das Thermoelement zu schützen, wurde es in ein einseitig geschlossenes Al_2O_3 -Rohr geschoben.

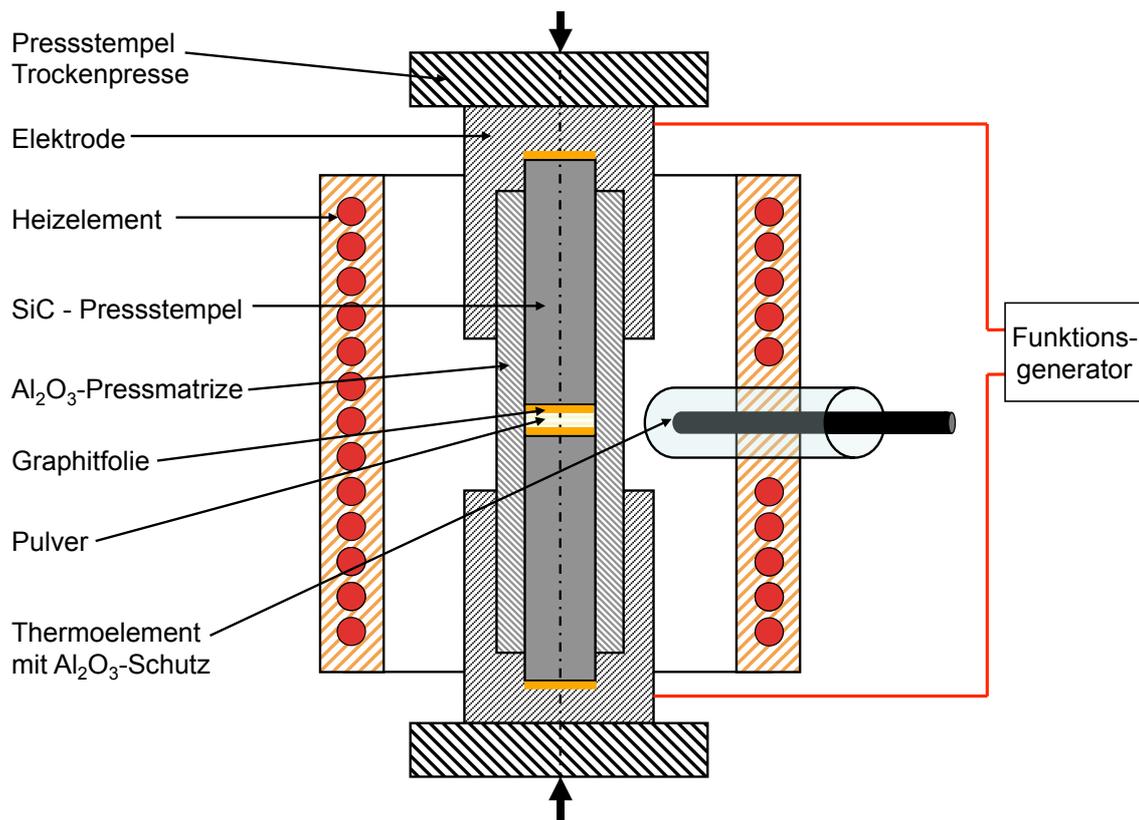


Abbildung 3.5: Schema des Versuchsaufbaus zum entkoppelten FAST

Das Heizrohr wurde im Gehäuse der Trockenpresse (Flexipress 16, Stenhoj) konzentrisch um das Presswerkzeug positioniert. Der maximal mögliche Pressdruck betrug 640 MPa, was für die geplanten Versuche ausreichend war, da in den zitierten Literaturangaben zum FAST im Allgemeinen Drücke von 20 bis 200 MPa eingesetzt werden. Als Presswerkzeuge und Elektroden wurden Drehformen aus hochwarmfestem, korrosionsbeständigem Stahl der Qualität 1.4828 verwendet, an die eine Lasche zur elektrischen Kontaktierung angeschweißt wurde. Da aus [179] hervorgeht, dass TiO_2 bei 800 °C und einer Haltezeit von 1 h vollkommen dicht sintert, war es möglich, die Pressformen aus hochwarmfestem Stahl herzustellen, da dieser bis ca. 1200 °C temperaturbeständig ist und dennoch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit behält.

Tabelle 3.1: Eigenschaften von Car-SIK-NT und Al₂O₃ nach [180, 181]

	CarSIK-NT	Al ₂ O ₃ C799
Härte (HV)	2800	1900
Dichte (g/cm ³)	3,09	3,90
Druckfestigkeit (MPa)	3000	2100
Biegefestigkeit (MPa)	280	300
E-Modul (GPa)	360	300
Wärmeausdehnungskoeffizient (K ⁻¹)	3,9*10 ⁻⁶	7-9*10 ⁻⁶
Temperaturbeständigkeit an Luft (°C)	1380	1600

Als Pressmatrize wurden durch Extrusion hergestellte Aluminiumoxidröhrchen (C799, Buntenkötter Technische Keramik GmbH) mit einer Länge von 100 mm verwendet. Der Innendurchmesser der Röhrchen betrug 10 mm und der Außendurchmesser 15 mm. Die Röhrchen eigneten sich als Pressmatrize zum Sintern von TiO₂, da der elektrische Widerstand von Al₂O₃ bei Raumtemperatur 10¹⁴ Ωcm beträgt und auch im untersuchten Temperaturintervall immer um einige Größenordnungen höher lag als der des TiO₂, der bei Raumtemperatur 10¹⁰ Ωcm beträgt und mit steigender Temperatur stärker abnimmt, da es sich um ein halbleitendes Material handelt. Folglich wurde erwartet, dass der Stromfluss überwiegend durch das TiO₂-Pulver erfolgen würde.

Rundstäbe aus CarSIK-NT (Schunk Ingenieurkeramik GmbH) dienten als elektrisch leitfähige Pressstempel. Es handelte sich hierbei um reaktionsgebundenes Siliciumkarbid (RbSiC), welches sich durch eine hohe Druckfestigkeit von 2600 MPa bei gleichzeitig hoher elektrischer Leihfähigkeit bei hohen Temperaturen auszeichnet. Die Eigenschaften des verwendeten Al₂O₃ sowie des SiC sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zur Verbesserung des elektrischen Kontakts zwischen Presswerkzeug und Pressstempel, respektive zwischen Pressstempel und Pulver wurde eine 0,38 µm dicke Graphitfolie (Nr. 07038, Carbon Industrie-Produkte GmbH) eingefügt. Runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm wurden ausgestanzt und in die Drehformen und die Pressmatrize eingelegt. Infolgedessen wurde beim anschließenden Einführen des Pressstempels weniger Pulver mit der entweichenden Luft in den Spalt zwischen Pressmatrize und Pressstempel angesaugt.

Die Pressstempel wurden mit dem Funktionsgenerator (HM8030-6, Hameg Instruments) und dem nachgeschalteten Verstärker (2 x 40 W Stereo-Endstufe, Conrad Elec-

tronic SE) verbunden. Der verwendete Funktionsgenerator lieferte Spannungen bis maximal 20 V in einem Frequenzbereich von 50 mHz bis 50 MHz. Die Erzeugung einer gepulsten Spannung mit unterschiedlich definierten Pulsbreiten war möglich. Die Anstiegszeit für einen Rechteckpuls betrug ca. 15 ns.

Die elektrische Isolierung des FAST-Aufbaus von der Trockenpresse erfolgte durch Zirkonoxid-Platten der Dicke 10 mm. Zusätzlich wurde der Presskolben durch einen Luftstrom gekühlt.

3.6.2 Sinterung

Analog zu dem in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von TiO_2 -Presslingen, wurde das P25-Pulver abgewogen und mit Hilfe eines Trichters in die Pressform eingefüllt. Anschließend wurde es mit Graphitfolie bedeckt und der obere Pressstempel leicht angedrückt. Das Presswerkzeug wurde in den FAST-Aufbau eingesetzt und das Sinterprogramm gestartet. Im Sinterprogramm wurden Heizrate, Zeitpunkt der Druckapplikation, Sintertemperatur und Haltezeit sowie die Feldparameter vorgegeben. Ebenso wie bei der feldgestützten Trocknung wurde die Messspannung mit Hilfe eines PCs aus dem Tischmultimeter (Metratop 52, Gossen-Metrawatt GmbH) ausgelesen und der Stromfluss berechnet.

3.6.2.1 Variablenvergleich zur Prozessverbesserung

Zur Identifizierung der für den Prozess entscheidenden Faktoren wurde ein Versuchsplan, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, aufgestellt und durchgeführt. Die verwendeten Faktorstufen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Faktorstufen wurden so gewählt, wie sie für die Probedichte als entscheidend gewertet wurden.

Tabelle 3.2: Faktorstufen zum Variablenvergleich FAST

Einflussgröße	Sinter-temperatur	Heizrate	Haltezeit	Druck	Puls-frequenz	Abkühl-rate
	(°C)	(K/min)	(min)	(MPa)	(Hz)	(K/min)
	A	B	C	D	E	F
Wert "schlecht"	600	10	20	5	0	10
Wert "gut"	800	22	45	15	333	27

3.6.2.2 Sinterung von Vergleichsproben

Eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit der FAST-Anlage soll mit Hilfe von Vergleichsversuchen an einer kommerziell verfügbaren Anlage durchgeführt werden. Hierzu wurden P25-Proben an einer FAST-Anlage FCT HP D 25/1 der Firma FCT Systeme GmbH gesintert. Die Anlage benutzte eine Pulsfrequenz von 25 Hz während des gesamten Sinterzyklus bis zum Ende der Haltezeit.

3.6.3 Charakterisierung der Sinterkörper

Zur Charakterisierung der Sinterkörper wurde auf die bereits beschriebenen Verfahren der Archimedes-Messung und REM-Analyse zurückgegriffen.

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Experimente werden in diesem Kapitel vorgestellt. Ziel der Arbeit war es, Möglichkeiten zur Verbesserung in der keramischen Prozessroute durch Anlegen elektrischer Felder während bestimmter Prozessschritte zu untersuchen. Aus dem Stand der Technik ergeben sich untersuchenswerte Verbesserungsmöglichkeiten im Bereich der Formgebung und Sinterung durch das feldgestützte Sintern (FAST). Großes Optimierungspotenzial wird auch durch Anlegen elektrischer Hochspannungsfelder während der Trocknung gesehen.

Aus diesem Grund wird das Kapitel in die zwei Hauptteile FAST und feldgestützte Trocknung unterteilt. In jedem Unterkapitel werden die Pulver bezüglich ihrer Morphologie, sowie der für den Prozess relevanten Eigenschaften, untersucht. Beim FAST bedeutet dies die Untersuchung nach Korngröße und vorliegenden Phasen, damit der sich anschließende Sinterschritt verstanden werden kann. Mit Hilfe statistischer Versuchsplanung konnten in einem nächsten Schritt die wichtigen Einflussparameter identifiziert werden. Die Proben aus der am Lehrstuhl erstellten Anlage wurden in einem Schlussschritt mit den Proben, die in einer kommerziellen FAST-Anlage gesintert wurden, verglichen.

Nach der Pulvercharakterisierung erfolgte im Falle der feldgestützten Trocknung die Herstellung und Charakterisierung definiert poröser Grünkörper mit Hilfe des Koagulationsverfahrens und der EPD. An diesen Grünkörpern wurden anschließend die Untersuchungen der Trocknungsbeschleunigung im E-Feld durchgeführt. Die Grünkörpertrocknung wurde gravimetrisch überwacht und die Beschleunigung des Prozesses bestimmt. Um die Trocknung von Schichten zu untersuchen, wurden Suspensionen aus Kieselglaspulvern hergestellt und ihre Viskosität charakterisiert, so dass sie sich für das Tape Casting-Verfahren eigneten. Abschließend wurden die Schichten in unterschiedlichen Feldgeometrien getrocknet und für eine verbesserte Trocknung konnten optimale Parameter anhand dieser Ergebnisse ermittelt werden.

4.1 Feldunterstützte Sinterung

4.1.1 Pulvercharakterisierung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung der für das FAST verwendeten Pulver dargestellt. Zur Untersuchung der Feldeffekte wurde ein Pulver ausgewählt, dessen elektrische und thermische Eigenschaften gut charakterisiert sind. Auf Grund der maximal möglichen Ofentemperatur von 1150 °C der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen konzipierten Anlage, bestand die erste Anforderung darin, dass das Pulver bei möglichst tiefen Temperaturen sintert. Da die treibende Kraft der Sinterung mit kleiner werdendem Teilchenradius auf Grund des zunehmenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ebenfalls zunimmt, wurde ein nanoskaliges Pulver ausgewählt.

Um die Herstellerangaben bezüglich des mittleren Korndurchmessers und der Zusammensetzung zu überprüfen, wurde das Pulver im REM untersucht. Abbildung 4.1 zeigt, dass das P25 aus nanoskaligen Teilchen besteht, die sich, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, zu lockeren Agglomeraten zusammengelagert haben. Auf Grund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des Sekundärelektronen-Detektors bei der hohen Vergrößerung ist eine genaue Analyse der Korngröße nicht möglich. Es ist jedoch aus Abbildung 4.1 ersichtlich, dass der mittlere Partikeldurchmesser zwischen 20 und 30 nm liegt.

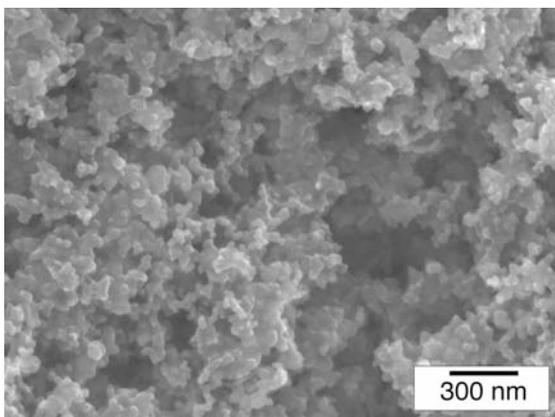


Abbildung 4.1: REM-Aufnahme der P25-Pulverteilchen

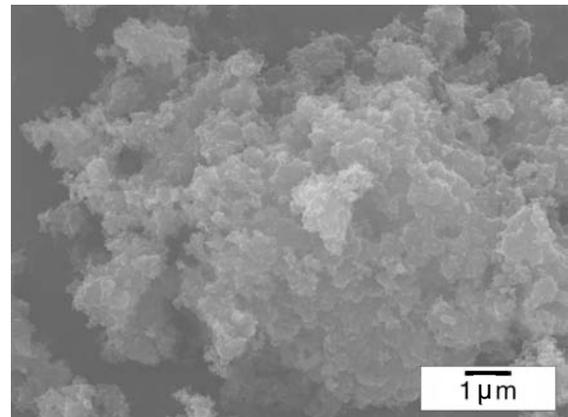


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme der P25-Agglomerate

Der in Abbildung 4.3 abgebildete EDX-Scan über einem Agglomerat zeigt, dass es sich um ein sehr reines TiO_2 -Pulver handelt. Außer den entsprechenden Peaks für Titan und Sauerstoff, sind noch ein Kohlenstoff-, ein Gold- und ein Silizium-Peak zu sehen.

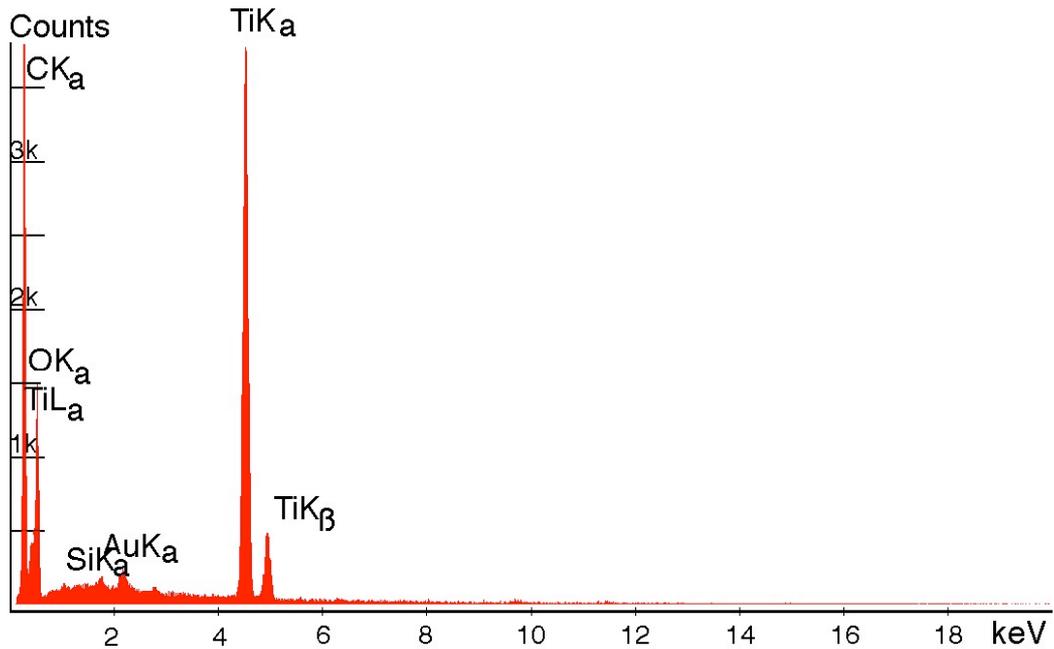


Abbildung 4.3: EDX-Scan des Ausgangspulvers P25

Um eine Aussage über die Phasenzusammensetzung des Pulvers zu erhalten, wurde es im Röntgenspektrometer untersucht. Abbildung 4.4 e) zeigt das gemessene XRD-Diffraktogramm des unbehandelten Pulvers. Alle Peaks können eindeutig den Phasen Rutil und Anatas zugeordnet werden.

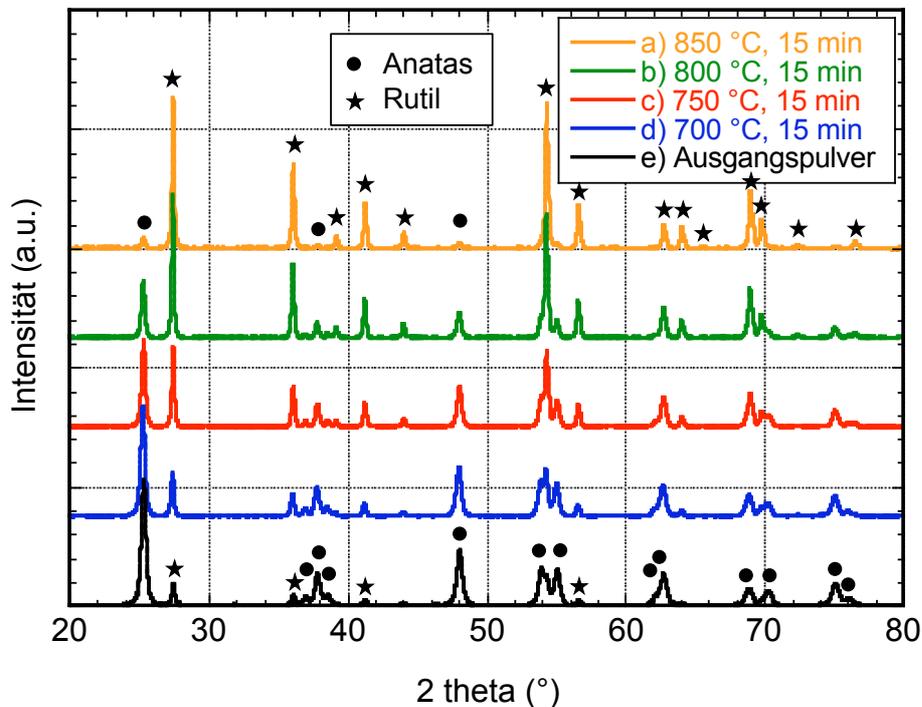


Abbildung 4.4: XRD-Spektren des kalzinierten P25-Pulvers

Die Phasenumwandlung während der Sinterung im Temperaturbereich bis 800 °C kann zu einer Veränderung des Sinterverhaltens führen. Aus diesem Grund wurde versucht, mit Hilfe eines Kalzinierungsschrittes ein phasenreines Titandioxidpulver mit der stabilen Phase Rutil herzustellen. Das Pulver wurde bei 700, 750, 800 oder 850 °C für jeweils 15 min im Kammerofen kalziniert. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ist erkennbar, dass eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 850 °C für 15 min zwar den Anteil an Anatas verringert, jedoch kann es nicht vollständig umgewandelt werden. Abbildung 4.5 zeigt die REM-Aufnahmen der kalzinierten Pulver. Da mit der hohen Kalzinierungstemperatur bereits eine nicht gewollte Partikelvergrößerung einhergeht, wurde für die weiteren Versuche auf die Kalzinierung verzichtet und die Phasenumwandlung während der Versuche in Kauf genommen.

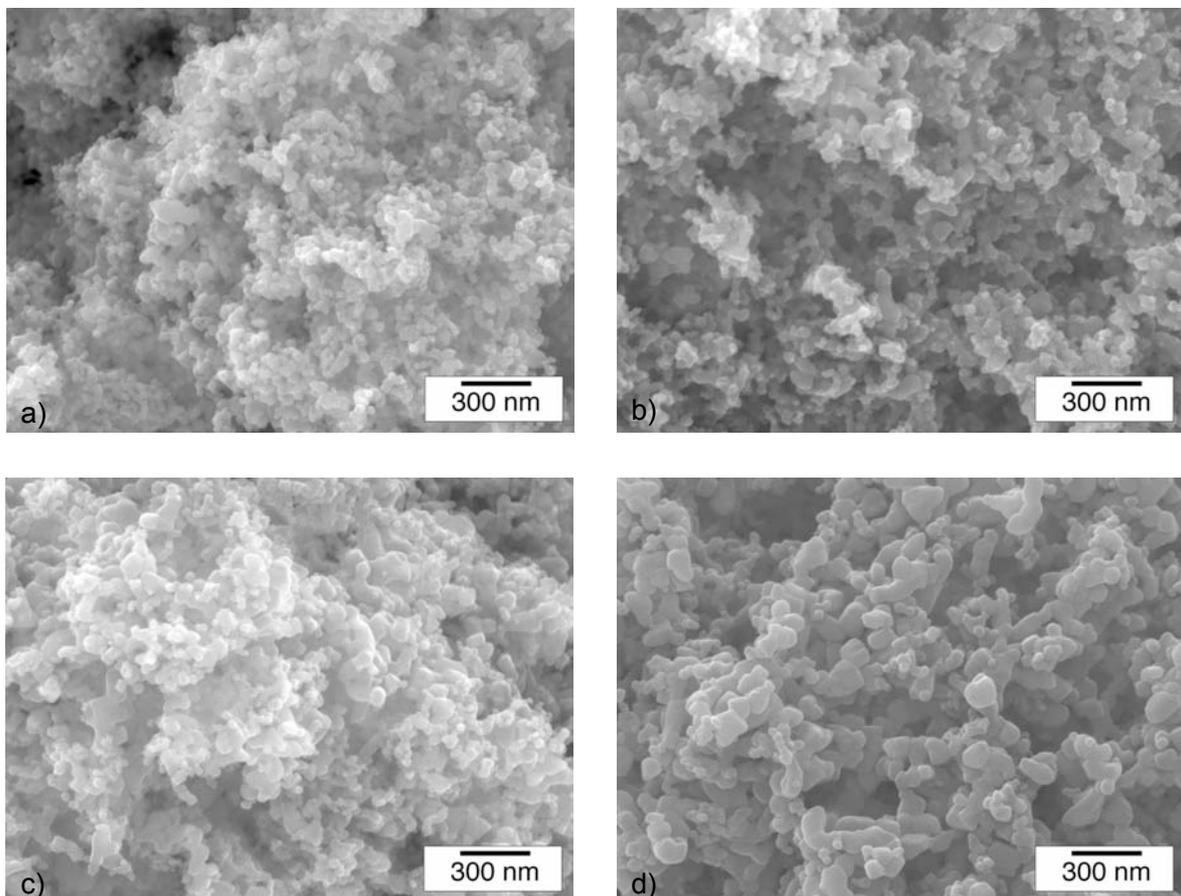


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der kalzinierten Pulver: a) 700 °C, 15 min, b) 750 °C, 15 min, c) 800 °C, 15 min, d) 850 °C, 15 min

4.1.2 Grünkörpercharakterisierung

Aus dem P25-Pulver wurden je fünf Grünkörper mit einem Druck von 5 und 15 MPa in der Trockenpresse gepresst, deren Dichte mit Hilfe des Prinzips des Archimedes und deren Porosität mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie gemessen wurden. Diese Messungen hatten zum Ziel, den Sinterfortschritt während des FAST besser verstehen zu können. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse der Porosimetrie dargestellt. Beide Grünkörper weisen Poren mit Radien im Nanometerbereich auf, wobei der Radius für die bei 15 MPa gepresste Probe mit 15,0 nm etwas kleiner ist als der Radius der mit 5 MPa gepressten Probe, welcher 16,6 nm beträgt. Auch die Porengrößenverteilung der bei höherem Druck gepressten Probe ist schmaler.

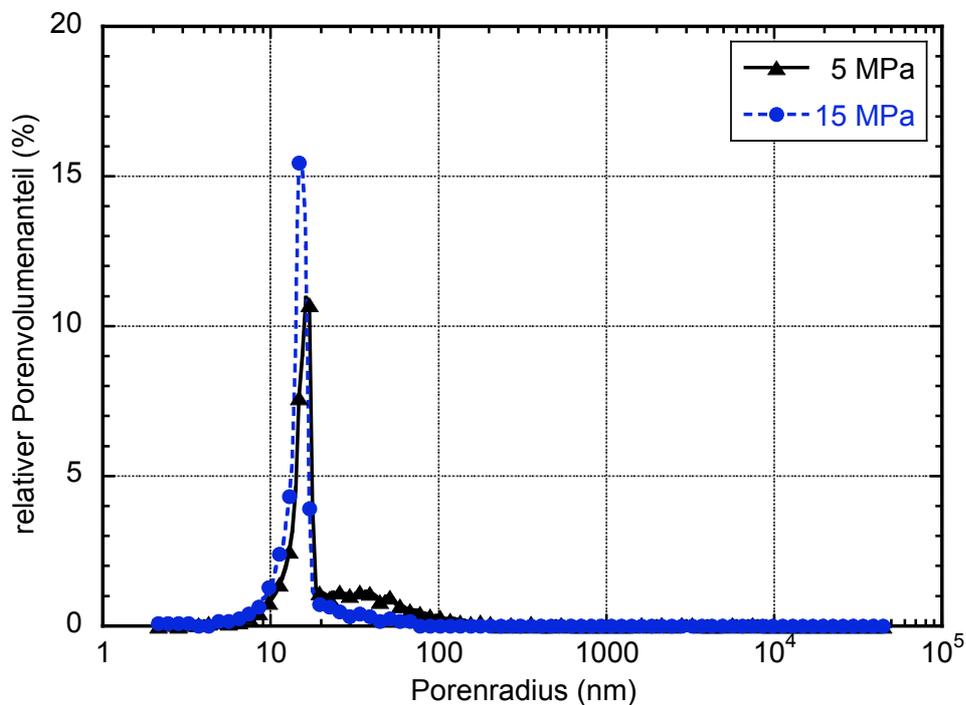


Abbildung 4.6: Porengrößenverteilung der trocken gepressten TiO_2 -Grünkörper

Die REM-Untersuchung der trocken gepressten Grünkörper ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Aufnahmen zeigen eine lockere Zusammenlagerung der Partikel im Grünkörper. Einige wenige Agglomerate sind mit hellerem Kontrast sichtbar. In Bild 4.7 a) ist am unteren Bildrand ein fester Zusammenschluss von Partikeln sichtbar. Die mit Hilfe des Prinzips des Archimedes ermittelte Probendichte beträgt $39,6 \pm 1,1$ %TD und $45,7 \pm 1,0$ %TD für die mit 5, respektive 15 MPa gepressten Grünkörper.

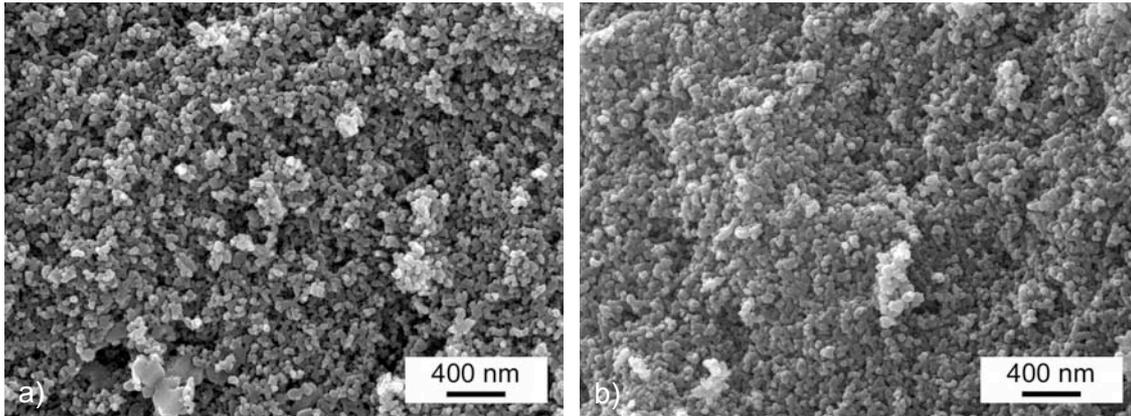


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der trocken gepressten Grünkörper:
a) 5 MPa, b) 15 MPa

4.1.3 Charakterisierung der Versuchsanlage

Die im Rahmen der Vorarbeit zu dieser Arbeit errichtete Anlage zur Untersuchung des FAST wurde in einem ersten Schritt charakterisiert. Temperatur- und Druckprofile wurden vermessen und angepasst. Die Temperaturkalibrierung erfolgte mit Hilfe von zwei Thermoelementen. Das erste Thermoelement, das auch zur Ofensteuerung verwendet wird, befand sich zu diesem Zweck an der in Abbildung 3.5 eingezeichneten Position. Das zweite Thermoelement wurde in die Aluminiumoxidpressmatrize an die Stelle positioniert, an der sich das Pulver zum Sintern befindet. Das beim FAST eingestellte Temperaturprofil wurde fünfmal durchlaufen und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermoelementen wurde registriert. Anschließend konnte der Ist-

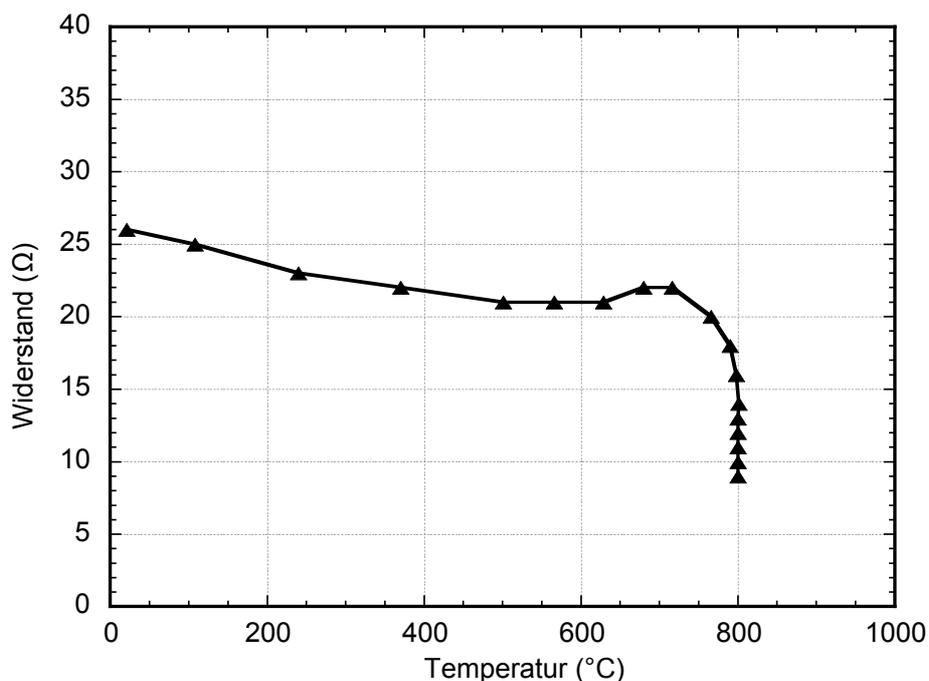


Abbildung 4.8: Verlauf des Widerstandes der Pressform der FAST-Versuche

wert des Reglers so angepasst werden, dass in der Probe die Solltemperatur herrschte.

Der Einfluss des Widerstands der Pressstempel und Graphitfolien auf die Widerstandsmessungen der Versuche wurde durch die in Abbildung 4.8 dargestellte Leermessung bestimmt. Sie bildet den Verlauf des Widerstands des Versuchsaufbaus ohne Probe in Abhängigkeit von der eingestellten Probertemperatur ab. Es ist erkennbar, dass der Widerstand bei Raumtemperatur 26Ω beträgt und bis zur Sintertemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $8,5 \Omega$ abfällt.

4.1.4 Ergebnisse der Sinterversuche

Zu Beginn der Versuche wurde der Strom- und Spannungsverlauf in einer Pulverprobe während des FAST gemessen und der Widerstand daraus berechnet. Das Ziel dieser Messungen ist die Charakterisierung des thermoelektrischen Verhaltens der Pulverprobe bei hohen Temperaturen. In Abbildung 4.9 ist der gemessene Stromverlauf durch das TiO_2 -Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

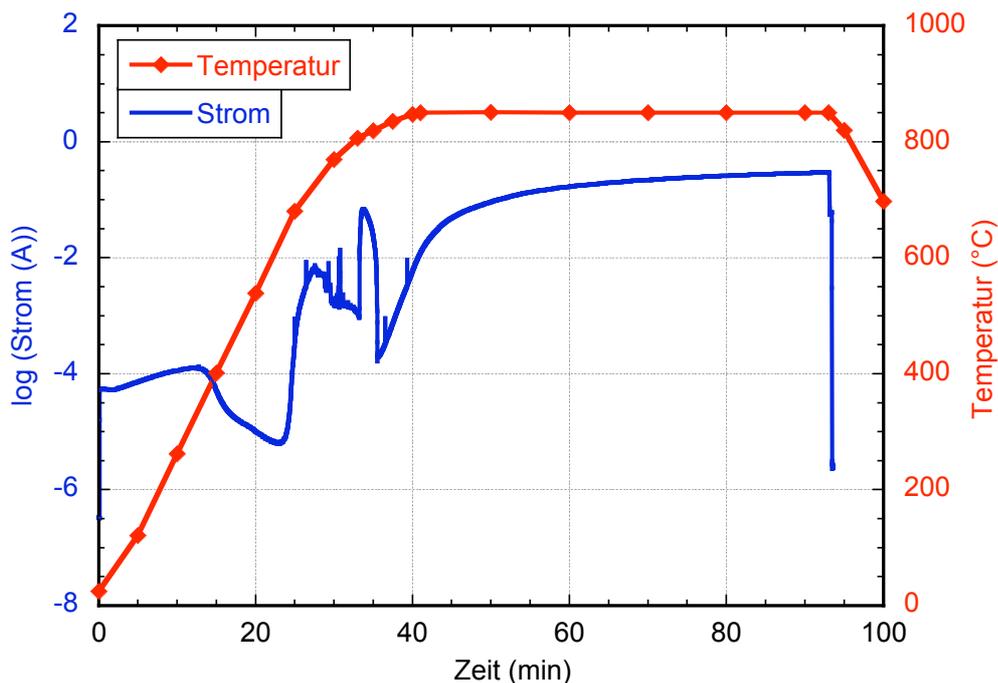


Abbildung 4.9: Gemessener Stromverlauf während der FAST-Experimente

Die Probe wurde mit einer Heizrate von 25 K/min auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und anschließend für 60 min auf Sintertemperatur gehalten. Anschließend wurde sie mit einer Rate von 10 K/min abgekühlt. Die gepulste Spannung von 4 V wurde von Beginn an bis zum Ende der Haltezeit bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ eingespeist. Zu Beginn des Versuchs wächst der gemessene Strom leicht auf $0,1 \text{ mA}$ an. Bei Erreichen von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt der Strom bis auf

0,008 mA abzufallen, gefolgt von einem starken Anstieg auf einige mA bei ca. 650 °C. Von 650 bis 800 °C pendelt der Strom im Bereich von einigen Milliampère. Wenn nach einer Prozessdauer von 40 min die Sintertemperatur von 850 °C erreicht wird, steigt der Strom während der Haltezeit kontinuierlich von 0,1 auf 300 mA an. Nach dem Ende der Haltezeit wurde die Spannung ausgeschaltet und die Probe abgekühlt. Aus diesem Stromverlauf konnte durch Verrechnung mit der gemessenen eingespeisten Spannung der in Abbildung 4.10 dargestellte Widerstandsverlauf der Probe während des Versuchs berechnet werden.

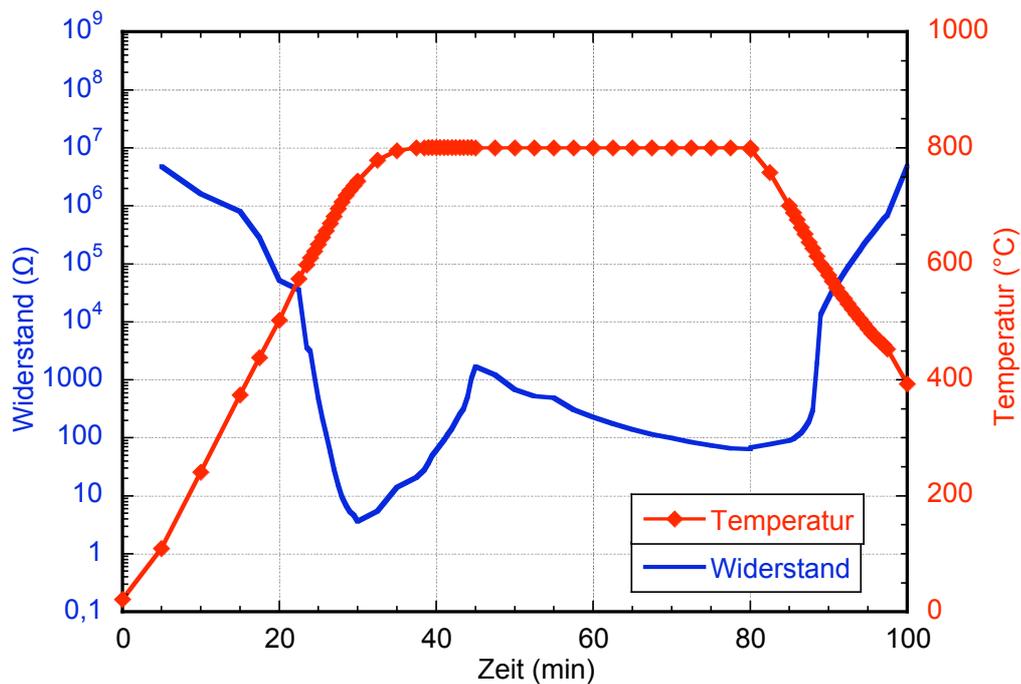


Abbildung 4.10: Berechneter Widerstandsverlauf während der FAST-Experimente

Am ersten Messpunkt bei 109 °C beträgt der Widerstand 4,8 MΩ und fällt exponentiell bis zu einer Temperatur von 575 °C auf einen Wert von 36 kΩ ab. Ab diesem Punkt beschreibt der Widerstand einen wesentlich stärkeren Abfall bis auf 3,5 Ω. Dieser Tiefpunkt, der bei 730 °C erreicht wird, ist gefolgt von einem Wiederanstieg auf 1,7 kΩ nach 45 min. Es folgt ein weiterer exponentieller Abfall des Widerstands auf 64,2 Ω bis zum Ende der Haltezeit auf Sintertemperatur nach 80 min. Um den Widerstandsverlauf auch während des Abkühlvorgangs beobachten zu können, wurde hier einmalig die Spannung nicht ausgeschaltet, sodass der Wiederanstieg des Widerstandes mit sinkender Temperatur aufgezeichnet werden konnte.

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss der Faktoren Sintertemperatur, Heizrate, Druck und Applikation des E-Feldes, wie in Abschnitt 3.6.2.1 beschrieben, untersucht. Abbildung 4.11 zeigt den Einfluss der Faktoren auf die Zielgröße Dichte. Während der Vorversuche G_1 , G_2 , S_1 und S_2 wurde die Zufallsstreuung

der Zielgröße mit Hilfe der Formeln 2.30 und 2.31 evaluiert. Aus den gemessenen Werten ergibt sich für $D = 37$ und $d = 4$ und somit ein Verhältnis von $D/d = 9,25 \geq 5$. Folglich war die Bedingung aus Formel 2.32 erfüllt und der Variablenvergleich wurde durchgeführt. Die Messfehler lagen in der Größenordnung von 1 bis 3 % der Dichte und sind somit in der Grafik nicht sichtbar.

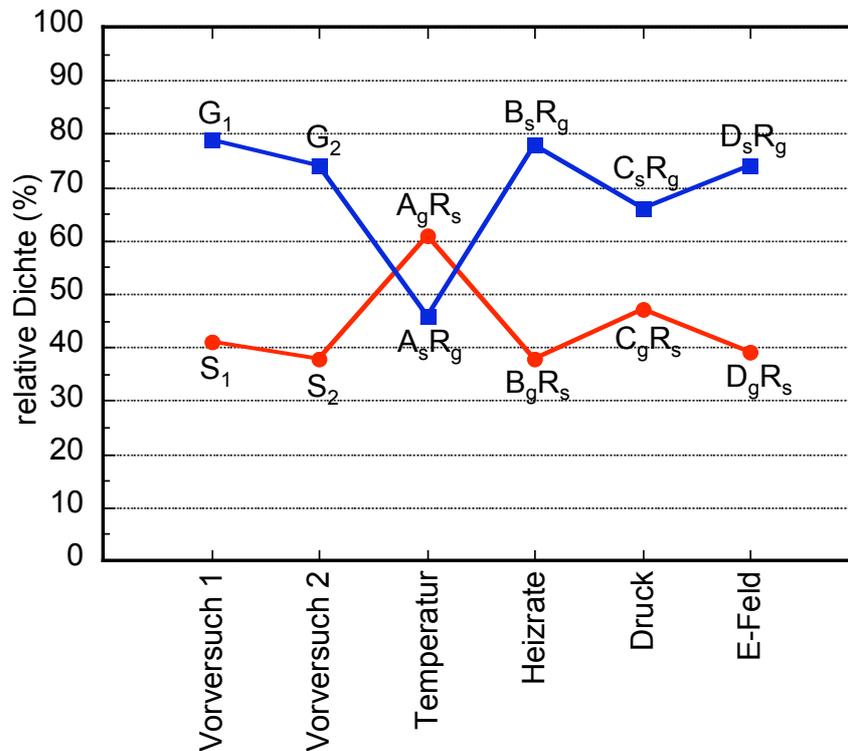


Abbildung 4.11: Ergebnisse des Variablenvergleiches mit dem Ziel einer hohen Dichte

Aus der Abbildung geht deutlich hervor, dass der Faktor Temperatur (A) zu einer kompletten Inversion der Dichte führt und dass die Vertauschung der Faktorstufen für den Faktor Druck (C) zu einer Annäherung der Werte, jedoch zu keiner Inversion führt. Eine Vertauschung der Faktoren Heizrate (B) und E-Feld (D) führt zu keiner merklichen Streuung der Zielgröße.

In Abbildung 4.12 sind die rasterelektronischen Aufnahmen der Bruchflächen der Vorversuche dargestellt. Auf den REM-Bildern ist zu erkennen, dass sich bei der unter „guten“ Bedingungen gesinterten Probe eine dichte Struktur mit kleinen Poren zwischen den Partikeln ausbildet. Die Aufnahme des unter „schlechten“ Bedingungen gesinterten Pulvers in b) zeigt eine lose Pulverpackung, in der noch kein Sinterfortschritt erkennbar ist.

Die REM-Aufnahmen der Versuche des Variablenvergleichs, bei denen jeweils ein Faktor auf die Faktorstufe „gut“ gesetzt wurde, sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Der Faktor Temperatur führt zu größeren Körnern, wie in Bild 4.13 a) zu sehen ist. Dass die Heiz-

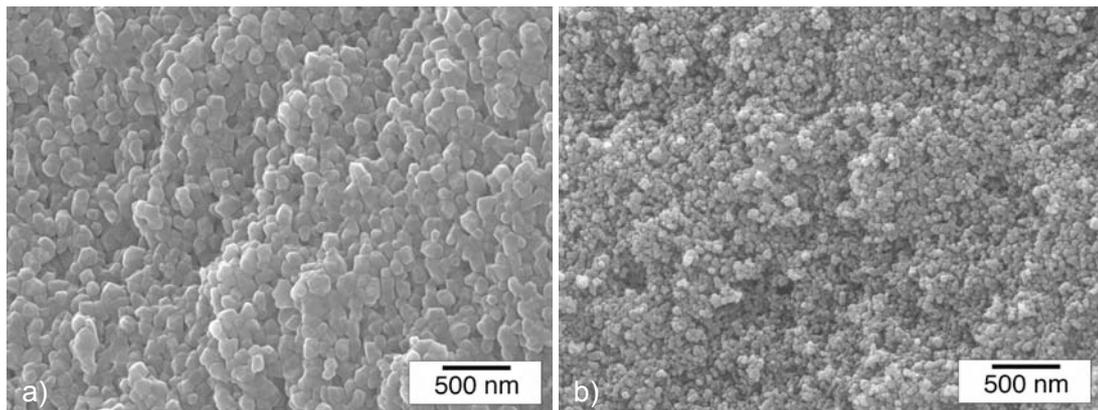


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Vorversuche a) alle Faktoren mit Faktorstufen „gut“ , b) alle Faktoren mit Faktorstufen „schlecht“

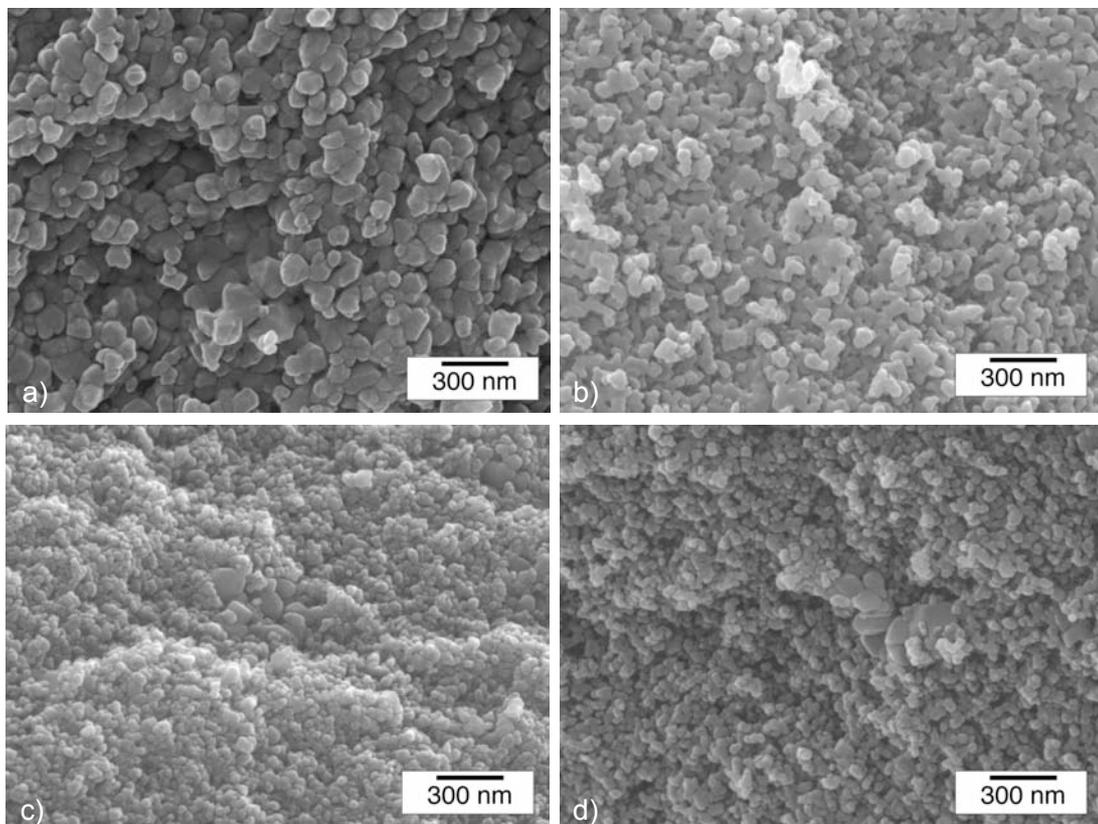


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der Bruchflächen ausgewählter Proben des Variablenvergleichs: a) hohe Sintertemperatur: Kornwachstum, b) hohe Heizrate: Ausbildung von Sinterhalsen, c) hoher Druck und d) feldgestützt mit Stromfluss: keine sichtbare Gefügeänderung im Vergleich zu Abbildung 4.12 b)

rate zur Bildung von Sinterhalsen zwischen den Partikeln führt, zeigt die Aufnahme 4.13 b). Abbildung 4.13 c) zeigt keine Veränderung im Vergleich zu Abbildung 4.12 b) durch Applikation eines höheren Druckes. Dasselbe gilt für den Einfluss des E-Feldes, der in Abbildung 4.13 d) gezeigt ist.

Die in Abbildung 4.14 gezeigte Grafik zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Sintertemperatur, Haltezeit und Stromfluss auf die Dichte der Proben. Hierzu wurden in den Versuchsreihen A und C die Proben in der modifizierten FAST-Anlage mit angelegtem E-Feld und Haltezeiten von 5 und 60 min gesintert. Dieselben Parameter wurden in Versuchsreihe B und D angewendet, jedoch wurde hier kein E-Feld angelegt. Zum Vergleich sind auch die in einer konventionellen FAST-Anlage gesinterten Proben in den Versuchsreihen E und F mit Heizraten von 25 und 100 K/min und Haltezeiten von 5 min dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Probe der Versuchsreihe A, die in der am Lehrstuhl verfügbaren FAST-Anlage für 60 min bei 850 °C gesintert wurde, mit 95 % der theoretischen Dichte (%TD) die höchste erzielte Dichte aufweist. Darüber hinaus haben die Proben der Versuchsreihen A und B ab einer Sintertemperatur von 750 °C die höchsten Dichten mit mehr als 89 %TD. Alle Proben, die mit einer Haltezeit von 5 min gesintert wurden, erreichen mit 69 bis 87 %TD deutlich geringere Dichten. Diese liegen bei gleichen Temperaturen in derselben Größenordnung.

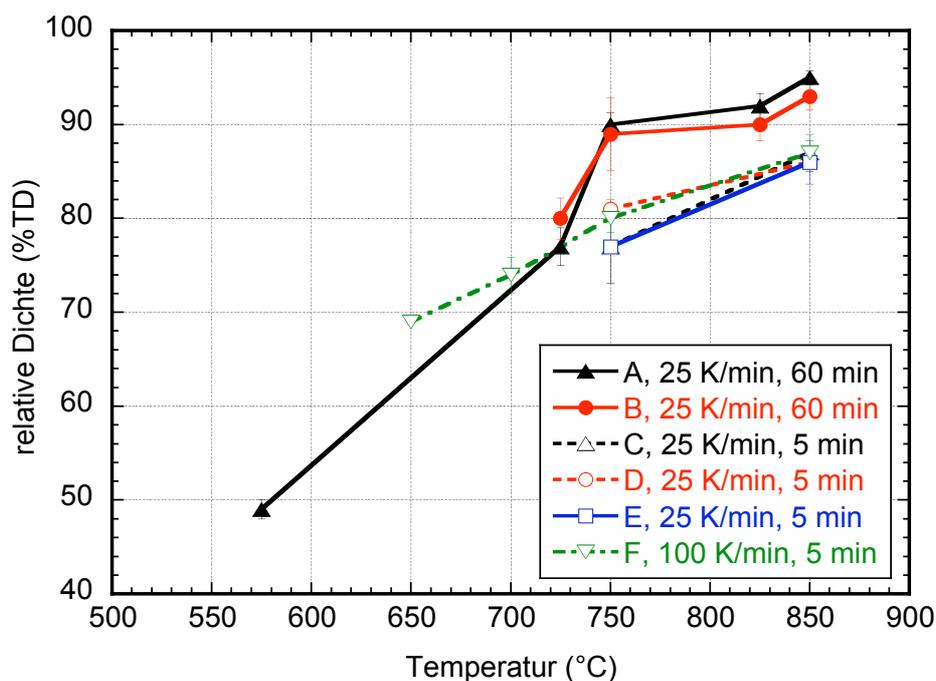


Abbildung 4.14: Erzielte Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur: A) und C) Sinterung mit angelegtem E-Feld, B) und D) feldfreie Sinterung, E) und F) Sinterung in konventioneller FAST-Sinteranlage

Die Korngrößen, die bei den in Abbildung 4.14 gezeigten Proben bestimmt wurden, sind grafisch in Abbildung 4.15 aufgetragen. Alle Proben, die bei Temperaturen bis maximal 725 °C gesintert wurden, zeigen ein Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner als 100 nm. Die Proben der Versuchsreihen A, B, E und F, die bei 750 °C gesintert wurden, zeigen Korngrößen von 110 bis 140 nm mit einer Standard-

abweichung von ca. 45 nm und haben somit dieselbe Größenordnung. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben der Versuchsreihen C und D, die bei 750 °C gesintert wurden, ein feineres Gefüge mit mittleren Korndurchmessern von 62 und 79 nm. Weitere signifikante Unterschiede ergeben sich bei einer Sinter Temperatur von 850 °C. Die Proben der Versuchsreihen E und F, die in der konventionellen FAST-Anlage gesintert wurden, zeigen ein Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von 270 nm. Die für 60 min in der modifizierten FAST-Apparatur gesinterten Proben der Versuchsreihen A und B zeigen Korngrößen im Bereich von 170 nm. Eine Verringerung der Haltezeit auf Sinter temperatur von 60 auf 5 min äußert sich in einem feineren Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von 130 nm.

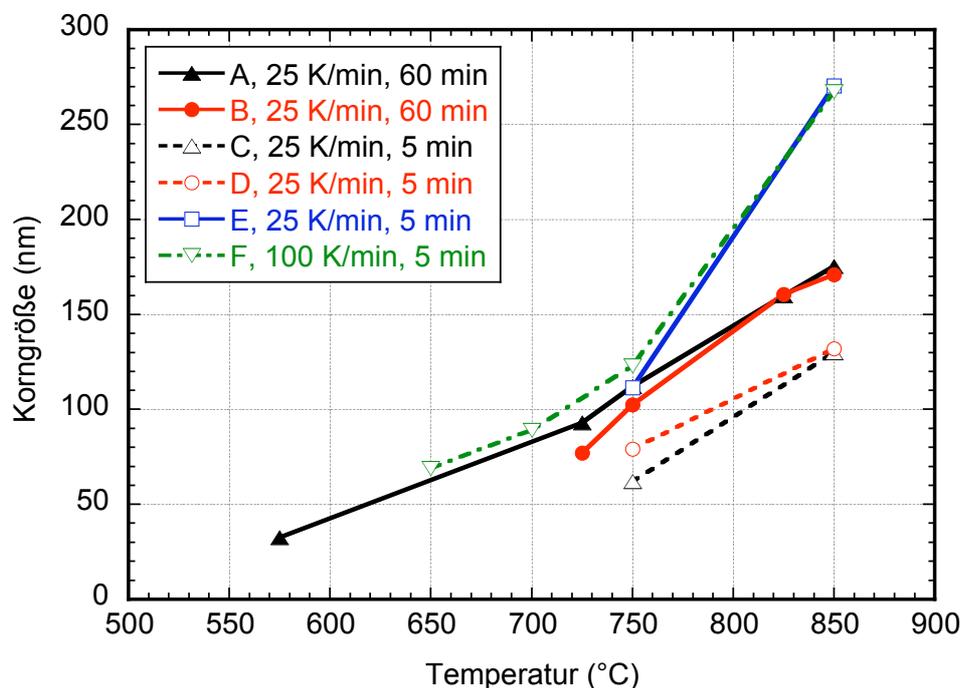


Abbildung 4.15: Erzielte Korngrößen in Abhängigkeit von der Sinter temperatur: A) und C) Sinterung mit angelegtem E-Feld, B) und D) feldfreie Sinterung, E) und F) Sinterung in konventioneller FAST-Sinteranlage

Die in Abbildung 4.16 dargestellten REM-Aufnahmen der Bruchflächen der bei 850 °C gesinterten Proben belegen diese Unterschiede. Es ist ein deutlicher prozessbedingter Unterschied in der Korngröße zu erkennen. Die in der modifizierten FAST-Anlage gesinterten Proben, die in den Abbildungen 4.16 a) und b) dargestellt sind, weisen einen geringeren mittleren Korndurchmesser auf als die in den Abbildungen 4.16 c) und d) gezeigten Aufnahmen. Letztere sind in einer konventionellen FAST-Anlage gesintert worden.

Diese Unterschiede werden in Kapitel 5.1.4 ausführlich diskutiert.

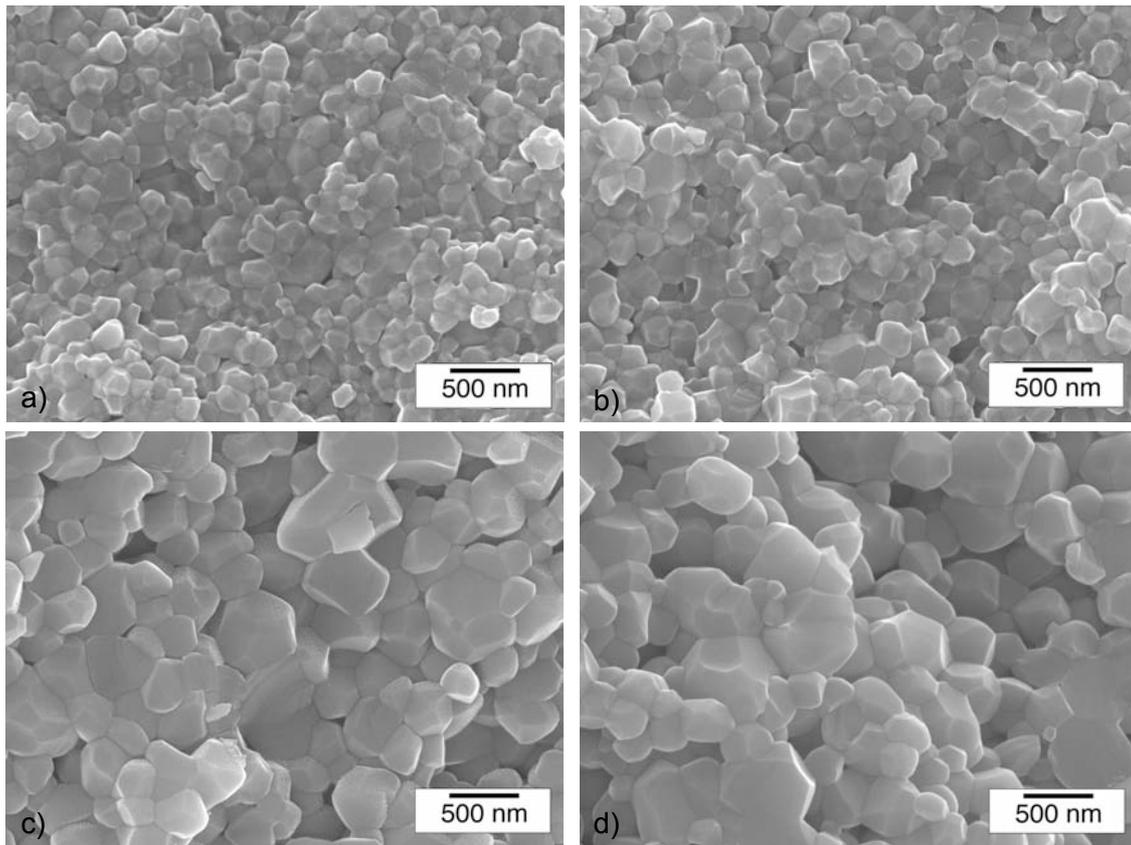


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen der Bruchflächen bei 850 °C: a) Versuchsreihe A, feldgestützt, 25 K/min, 60 min, b) Versuchsreihe B, feldfrei, 25 K/min, 60 min, c) Versuchsreihe E, konventionelle FAST-Anlage, 25 K/min, 5 min, d) Versuchsreihe F, konventionelle FAST-Anlage, 100 K/min, 5 min

4.2 Feldunterstützte Trocknung

Im Folgenden werden die Ergebnisse bezüglich der Eigenschaften der Kieselglaspulver und der daraus hergestellten Grünkörper und Suspensionen charakterisiert. Aus dem Stand der Technik ergibt sich eine logische Dreiteilung des Themas. Zunächst wird auf die benötigten Hochspannungsfelder und ihre Geometrien eingegangen und ihr Einfluss auf die Masseverlustrate wird charakterisiert. Diese Untersuchungen beinhalten eine Klärung der an der Trocknung maßgeblich beteiligten Mechanismen. In einem zweiten Abschnitt wird der Einfluss der Stromdichte während der Trocknung untersucht, der sich aus den Ergebnissen des ersten Teils zwingend ergibt. Zum Abschluss der experimentellen Arbeiten wird die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf industrielle Fertigungsprozesse wie das Foliengießen untersucht.

4.2.1 Pulvercharakterisierung

Zur Untersuchung der Trocknungsbeschleunigung sollen aus den verwendeten Kieselglaspulvern Grünkörper mit einer definierten monomodalen Porengrößenverteilung hergestellt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es notwendig, die Pulver bezüglich ihrer Partikelgröße, Morphologie und des Zeta-Potenzials genau zu charakterisieren. Die in Abbildung 3.1 abgebildeten Partikelgrößenverteilungen werden durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 gestützt. Die Partikel beider Pulver besitzen eine sphärische Morphologie, wobei die SE15-Partikel als Einzelpartikel vorliegen, wohingegen das OX50-Pulver in Form von Agglomeraten vorliegt.

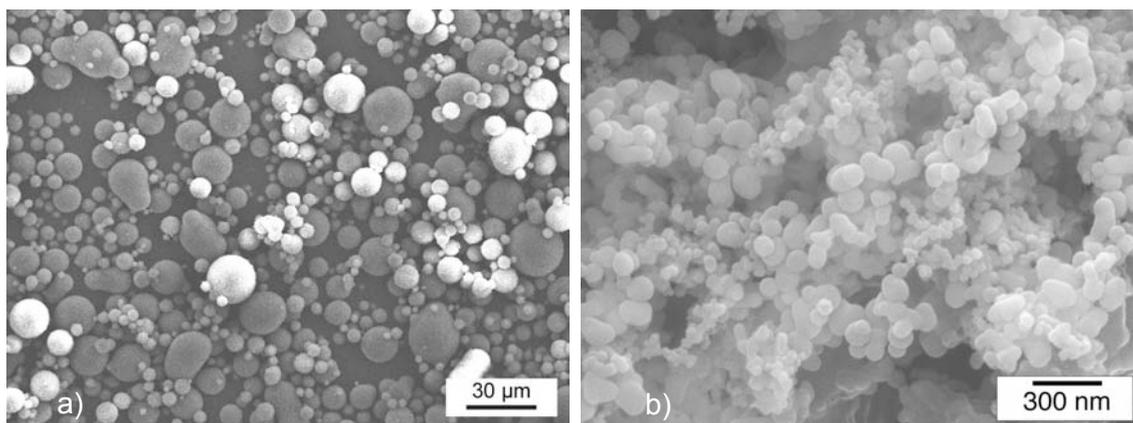


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen der verwendeten Kieselglaspulver: a) SE15, b) OX50

Da in der vorliegenden Arbeit kein Fokus auf der Herstellung transparenter Gläser lag, bestand keine Notwendigkeit, die vorliegenden Phasen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zu untersuchen. Daher sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, in der ausführlich über die Untersuchung dieser Pulver berichtet wird [10, 68, 173]. Es wird

festgestellt, dass beide Pulver in röntgenamorpher Form vorliegen und dass es somit möglich wäre, aus diesen Pulvern transparente Kieselgläser über einen Sinterprozess herzustellen.

4.2.2 Suspensionscharakterisierung

Die Viskosität der Suspensionen aus OX50-Pulver, die zur Herstellung der Grünkörper mit Poren im Nanometerbereich und zur Schichtherstellung verwendet wurden, wurde mit Hilfe eines Rheometers bestimmt. Diese Messung ist notwendig, da während der Formgebung über EPD die Teilchenbewegung von der Viskosität der Suspension abhängt. Auch für das Blade Casting werden ideale Viskositätsverläufe benötigt. Die für das Blade Casting verwendete OX50-Suspension wurde am Lehrstuhl bereits im Rahmen einer Arbeit zur Beschichtung durch Dip Coating optimiert [182]. Hier stellte sich heraus, dass der Gebrauch eines Binders zur Vermeidung der Rissbildung notwendig war. Die Prüfung der Anwendbarkeit dieser Suspension im Bereich des Blade Casting erfolgte durch eine Erweiterung des Messbereichs. Dieser wurde, im Vergleich zur Vorarbeit, von 100 s^{-1} auf maximal 500 s^{-1} erweitert. Dies war notwendig, um den gesamten Scherratenbereich der entwickelten Beschichtungsanlage, der sich bis maximal 350 s^{-1} erstreckt, wiedergeben zu können.

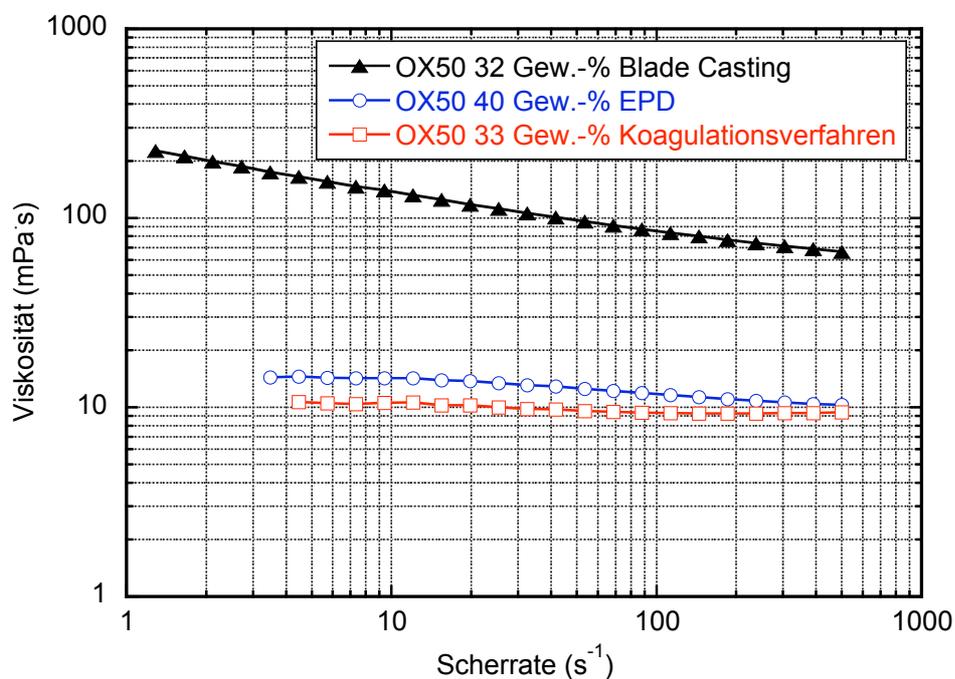


Abbildung 4.18: Viskositätsverlauf von OX50-Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden entsprechend ihrer Anwendung

In Abbildung 4.18 ist der Viskositätsverlauf dieser binderhaltigen Suspension mit einem Füllgrad von 32 Gew.-% OX50 abgebildet. Es ist erkennbar, dass es sich um eine scherverdünnende Suspension handelt, deren Verlauf in der gewählten doppelt-logarithmischen Auftragung linear abfällt. Der abgedeckte Scherratenbereich erstreckt sich von 227 bis 66,3 mPa · s.

Die Herstellung der Grünkörper mittels EPD erforderte die Verwendung einer binderfreien OX50-Suspension. Um homogene Gründichten zu erhalten, wurde diese Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew.-% hergestellt. Der Viskositätsverlauf dieser Suspension ist ebenfalls in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Viskositätswerte reichen von 14,4 bis 10,3 mPa · s. Auch hier ist eine leichte Pseudoplastizität erkennbar.

Die Herstellung der mikro- und nanoporösen Grünkörper durch das Koagulationsverfahren erforderte den Zusatz von Ammoniumfluorid (NH_4F) zur Suspension, da die Handhabbarkeit der getrockneten Grünkörper im Vergleich zu zusatzfreien Suspensionen deutlich verbessert werden konnte. Die Viskositätsverläufe dieser OX50-Suspensionen sind in Abbildung 4.18 dargestellt und zeigen eine leichte Scherverdünnung von 10,7 auf 9,4 mPa · s. Abbildung 4.19 zeigt die Viskositätsmessung der verwendeten SE15-Suspension. Bis zu einer Scherrate von etwa 20 s^{-1} zeigt sich newtonsches Verhalten mit einer Viskosität von 57 mPa · s. Ab dieser Scherrate steigt die Viskosität an und erreicht ihr Maximum von 118 mPa · s bei 148 s^{-1} . Anschließend kommt es zu einer erneuten Scherverflüssigung.

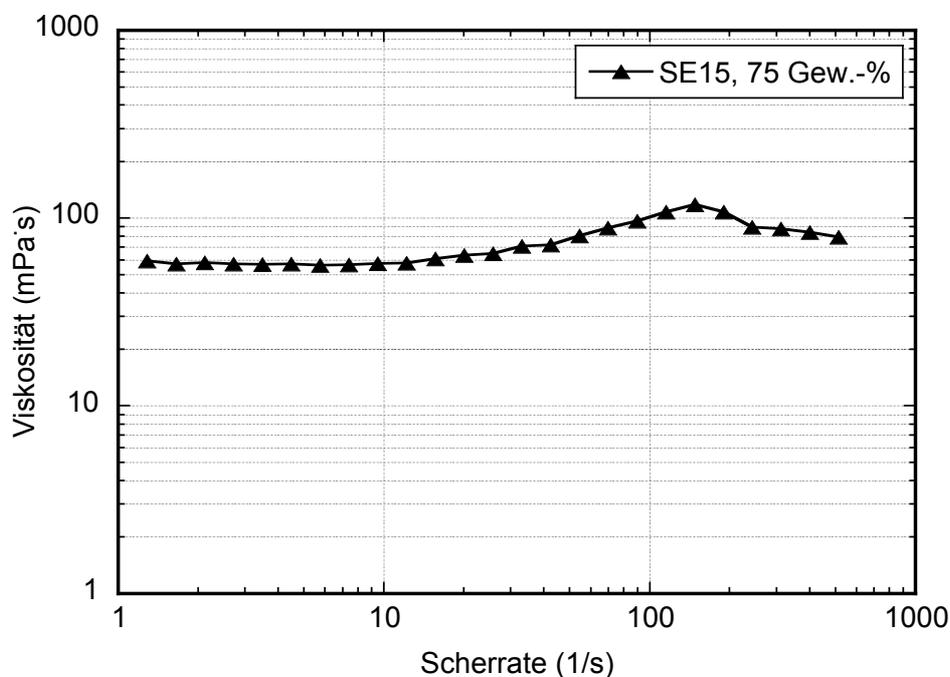


Abbildung 4.19: Viskositätsverlauf einer SE15-Suspension mit einem Füllgrad von 75 Gew.-% und NH_4F -Zusatz

4.2.3 Grünkörpercharakterisierung

Die durch Koagulationsverfahren und EPD hergestellten und angesinterten Grünkörper wurden im Hinblick auf ihre Porosität im Quecksilberporosimeter vermessen. Vor der Messung wurden alle Grünkörper im Zonensinterofen angesintert. Die maximale Temperatur betrug für die SE15-Proben 1400 °C und für die OX50-Proben 900 °C. Diese Temperaturen genügten, um die Proben so weit zu verdichten, dass eine ausreichende Festigkeit bei der weiteren Bearbeitung gewährleistet war, jedoch noch keine Sinterung eintrat. Die gemessenen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 4.20 zu sehen. Alle Grünkörper besitzen eine monomodale Porengrößenverteilung. Der mittlere Porenradius der SE15-Proben beträgt 1,5 µm. Die OX50-Proben weisen einen mittleren Porenradius von 12 nm auf.

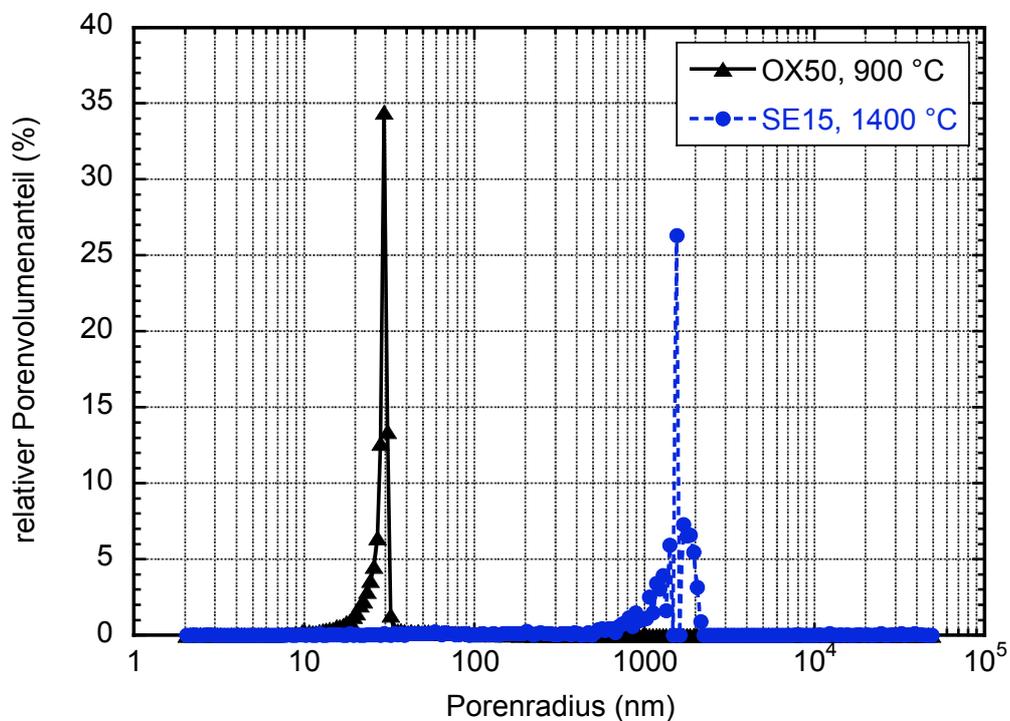


Abbildung 4.20: Porengrößenverteilung der angesinterten OX50- und SE15-Grünkörper

Die in Abbildung 4.21 gezeigten REM-Aufnahmen der gegossenen Grünkörper bestätigen diese Messung. Beide Aufnahmen zeigen eine dicht gepackte Struktur, bei der weder für das mikroskalige SE15-Pulver noch für das nanoskalige OX50-Pulver eine einsetzende Sinterung in Form von Sinterhälsen zu beobachten ist.

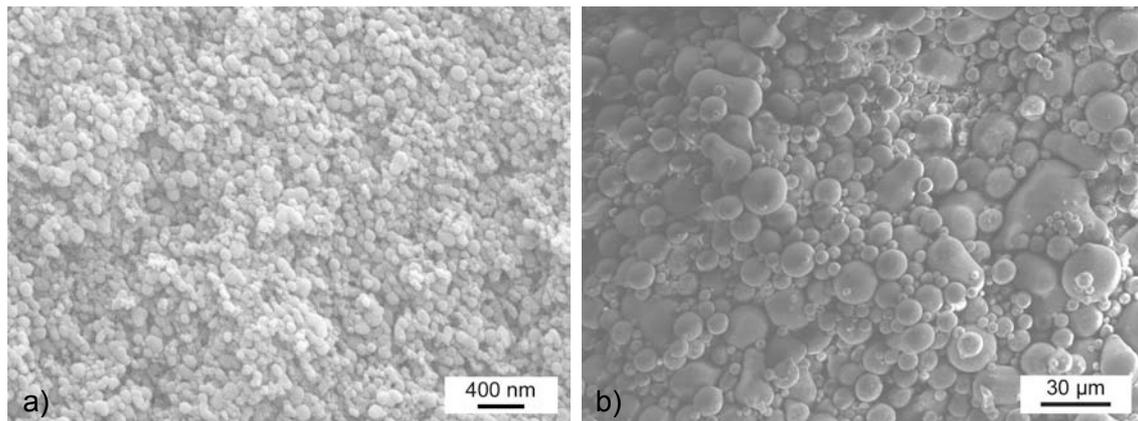


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen der gegossenen Grünkörper nach der Temperaturbehandlung: a) OX50, b) SE15

4.2.4 Untersuchungen des Trocknungsmechanismus

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen zu Einflüssen der Elektrodengeometrien auf die Trocknung dargestellt. Ziel dieser Untersuchungen war die Klärung der Wirkungsweise des elektrischen Feldes auf die Trocknung von Grünkörpern, besonders ihres Einflusses auf die Oberflächenspannungen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, sowie zwischen flüssiger und fester Phase. Außerdem wurde der Einfluss etwaiger thermischer feldinduzierter Effekte untersucht.

4.2.4.1 Einfluss der Elektrodengeometrie

Zunächst wurde der Einfluss verschiedener Elektrodengeometrien auf die Evaporation von deionisiertem Wasser untersucht. Hierzu wurden die SE15-Grünkörper, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, nach dem Ansintern und der endgültigen Formgebung für mindestens 30 min in deionisiertes Wasser eingelegt. So konnte eine homogene und vollständige Füllung der Poren mit Lösungsmittel gewährleistet werden. Anschließend wurden zwei Proben gewogen und im Exsikkator getrocknet. Eine Probe im elektrischen Feld, die andere zu Vergleichszwecken feldfrei. Auf diese Weise konnten Temperatur- und Luftfeuchtigkeitseffekte ausnivelliert werden. In bestimmten Zeitabständen wurden die Proben anschließend gewogen und die Verdunstungsrate berechnet.

In Abbildung 4.22 sind die Ergebnisse dieses Versuches dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die feldfrei getrockneten Proben eine Verdunstungsrate von $10 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ bis zu einer Restfeuchte von etwa 12 % aufweisen. Anschließend fällt die Verdunstungsrate linear mit der Feuchtigkeit bis zur vollständigen Trocknung ab.

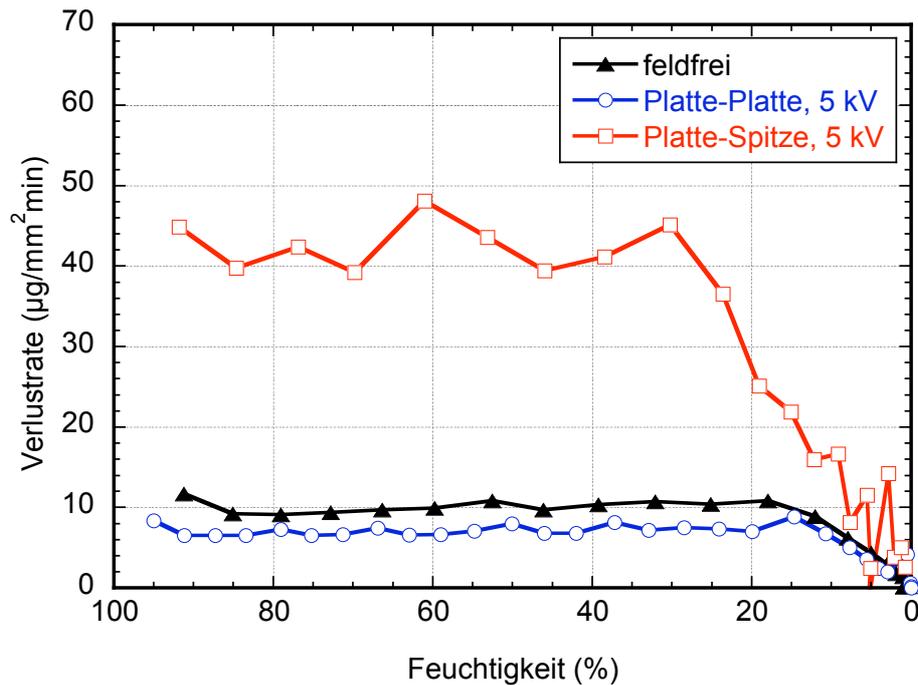


Abbildung 4.22: Einfluss der Elektrodengeometrie auf die Verlustrate

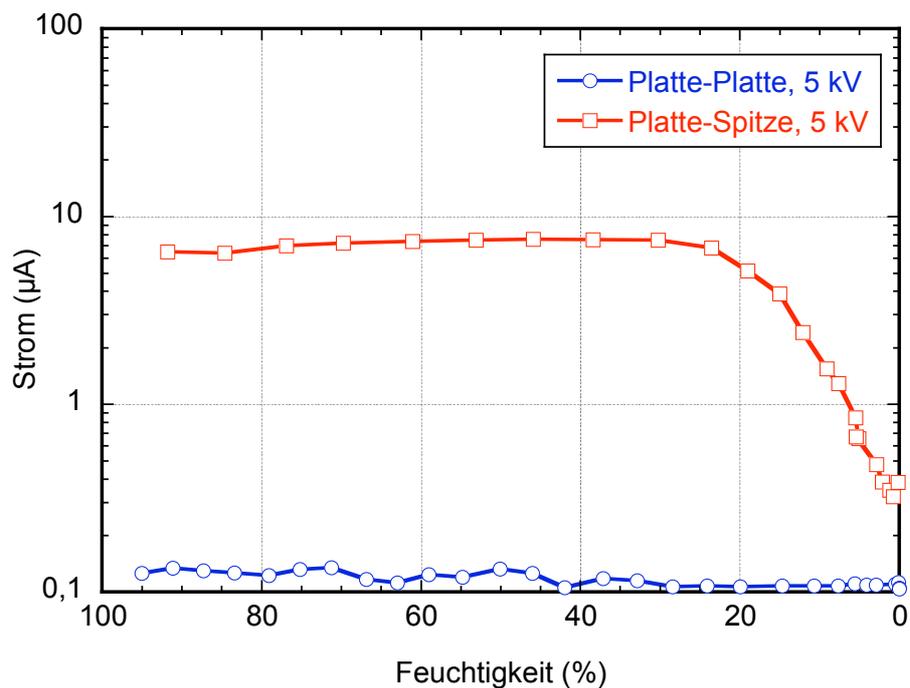


Abbildung 4.23: Einfluss der Elektrodengeometrie auf den Stromfluss

Im Vergleich dazu trocknen die Proben in einer Platte-Platte-Konfiguration (PP-Konfiguration) bei einer angelegten Spannung von 5 kV lediglich mit einer mittleren Verdunstungsrate von $7 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ bis zu einer Restfeuchte von 12 % bevor auch hier die

Trocknungsrate linear abfällt. Eine Beschleunigung der Verdunstungsrate auf ungefähr $43 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ ist in der Platte-Spitze-Konfiguration (PS-Konfiguration) bis zu einer Restfeuchte von etwa 25 % messbar. Ab diesem Wert fällt die Verlustrate linear mit der Feuchte ab. Die Schwankungen zwischen 8 und 0 % Restfeuchte konnten auf Ungenauigkeiten im Messsystem zurückgeführt werden.

Abbildung 4.23 zeigt die während der Trocknung gemessenen Ströme der in Abbildung 4.22 dargestellten Proben. Der Strom der in der Platte-Platte-Konfiguration (PP-Konfiguration) getrockneten Probe beträgt zu Beginn der Messung $0,13 \mu\text{A}$ und fällt ab einer Feuchte von 30 % auf einen Wert von $0,11 \mu\text{A}$ ab. Der Strom in der PS-Konfiguration beträgt im Mittel $7 \mu\text{A}$ bis zu einer Feuchte von 25 %. Anschließend fällt er in der logarithmischen Skala linear ab und beträgt für die trockene Probe noch etwa $0,38 \mu\text{A}$.

In den Abbildungen 4.24 bis 4.26 sind die Ergebnisse der Untersuchung zur makroskopischen Klärung der Mechanismen, die in den unterschiedlichen Konfigurationen eine Rolle spielen, mit Hilfe einer Immersionsflüssigkeit dargestellt. Hierzu wurde Chloroform (Trichlormethan, CHCl_3) ausgewählt, dessen Brechungsindex von 1,445 [183] sehr nahe am Brechungsindex von Kieselglas (1,459 [184]) liegt.

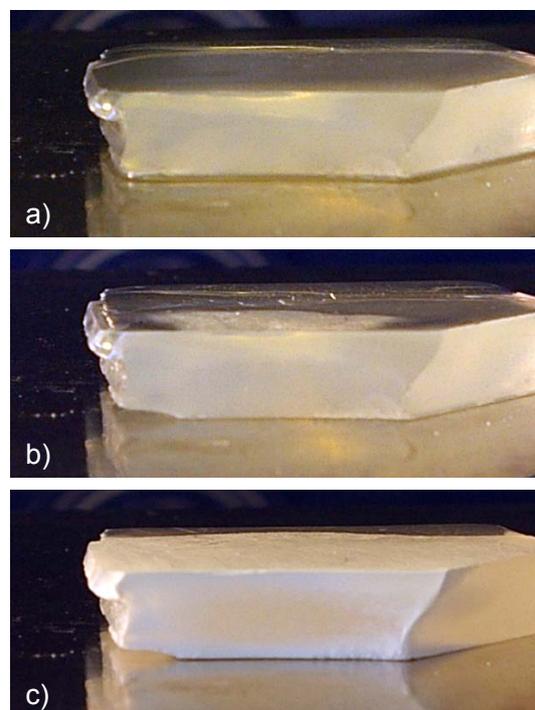


Abbildung 4.24: Trocknungsverlauf eines feldfrei trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, $t = 0 \text{ min}$, b) Startpunkt der Trocknung auf der Probenoberfläche und an den Kanten, $t = 0,5 \text{ min}$, c) Trocknungsverlauf von den Kanten aus nach innen, $t = 1 \text{ min}$

Aus diesem Grund erscheinen die in Chloroform eingelegten OX50-Grünkörper transparent, solange sie vollständig damit gefüllt und bedeckt sind. Zudem ist der Dampfdruck des Chloroforms mit 213,3 hPa hoch genug, so dass die feldinduzierten Trocknungseffekte von anderen Effekten unterschieden werden können.

Die Fotografien des Trocknungsverlaufs der feldfreien Trocknung sind in Abbildung 4.24 zu sehen. Sie zeigen, dass die feldfreie Trocknung auf der Probenoberfläche und an den Kanten beginnt und dass anschließend die Probe von außen nach innen trocknet. Eine mehrmalige Wiederholung der Versuche konnte zeigen, dass der erste trockene Ort auf der Probenoberfläche immer dort liegt, wo sich am wenigsten Flüssigkeit befindet.

Im Unterschied dazu beginnt die Trocknung im Plattenkondensator, wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist, immer an der Probenoberfläche, die der geladenen Elektrode am nächsten ist. Auch hier ist der Punkt des Trocknungsbeginns derjenige, an dem sich am wenigsten Immersionsflüssigkeit befindet. Mit fortschreitender Trocknung wird die Probe von oben nach unten weiß, das heißt, die Trocknung verläuft gleichmäßig über die der geladenen Elektrode zugewandten Oberfläche.

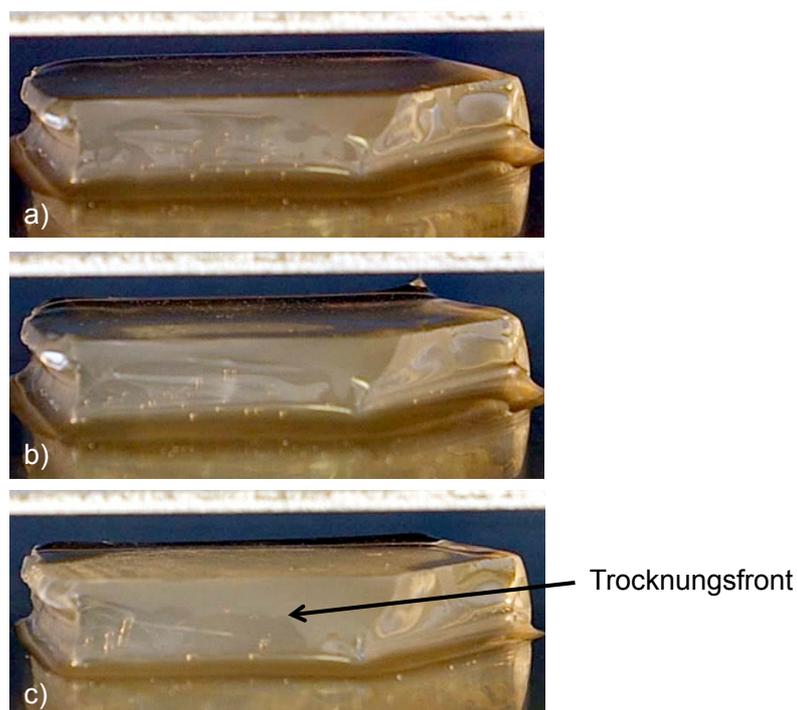


Abbildung 4.25: Trocknungsverlauf eines in PP-Konfiguration trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, $t = 0$ min, b) Startpunkt der Trocknung auf der Probenoberfläche, $t = 0,5$ min, c) Trocknungsfront verläuft von oben nach unten, $t = 1$ min

Ein deutlicher Unterschied zu den beiden beschriebenen Trocknungsverläufen kann für die PS-Konfiguration beobachtet werden, wie Abbildung 4.26 zeigt. Bild 4.26 b) verdeutlicht, dass in einem ersten Schritt die Immersionsflüssigkeit unter der Elektrode verdrängt wird, was an der kreisförmigen Fläche verdrängter Flüssigkeit auf der Probenoberfläche erkennbar ist. Anschließend beginnt die Trocknung der Probe genau unter der Spitze (Abb. 4.26 c)) und breitet sich von dort über die Oberfläche aus (Abb. 4.26 d)). Nachdem die gesamte Probenoberfläche weiß ist, trocknet die Probe von außen nach innen.

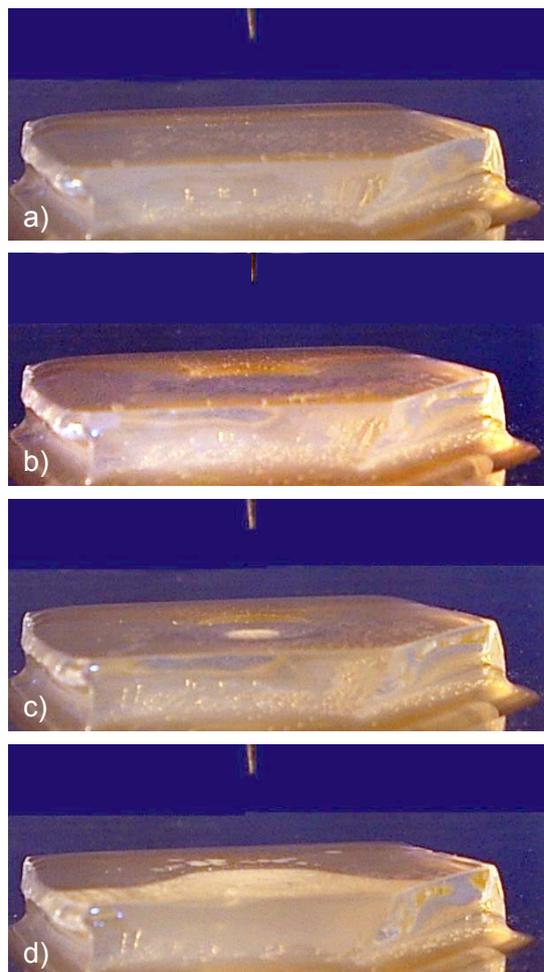


Abbildung 4.26: Trocknungsverlauf eines in PS-Konfiguration trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, $t = 0$ min, b) Verdrängung des Chloroforms unter der Spitzenelektrode, $t = 0,1$ min, c) Startpunkt der Trocknung unter der Spitzenelektrode, $t = 0,5$ min, d) Trocknungsfront verläuft von der Spitze aus, $t = 1$ min

Abbildung 4.27 zeigt den Einfluss der Elektrodengeometrie auf den gemessenen Strom während der Trocknung der in Chloroform eingelegten Grünkörper. Während der gesamten Versuchsdauer wurde eine konstante Spannung von 5 kV für die PS-Konfiguration und 7 kV für die PP-Konfiguration bei einem Elektrodenabstand von 10 mm appliziert. Trotz der um 2 kV höheren Spannung im Vergleich zur PS-Konfiguration konnte während des Versuchs in PP-Geometrie nur während der ersten Minute ein Strom von etwa $0,05 \mu\text{A}$ gemessen werden. Für die restlichen sechs Minuten, die der Versuch dauerte, konnte kein Strom gemessen werden. Die dargestellten Schwankungen um $0,1 \text{ nA}$ liegen an der Auflösungsgrenze des Messgerätes. In der PS-Konfiguration wurde hingegen während der gesamten Versuchsdauer ein mittlerer Strom von $4 \mu\text{A}$ gemessen.

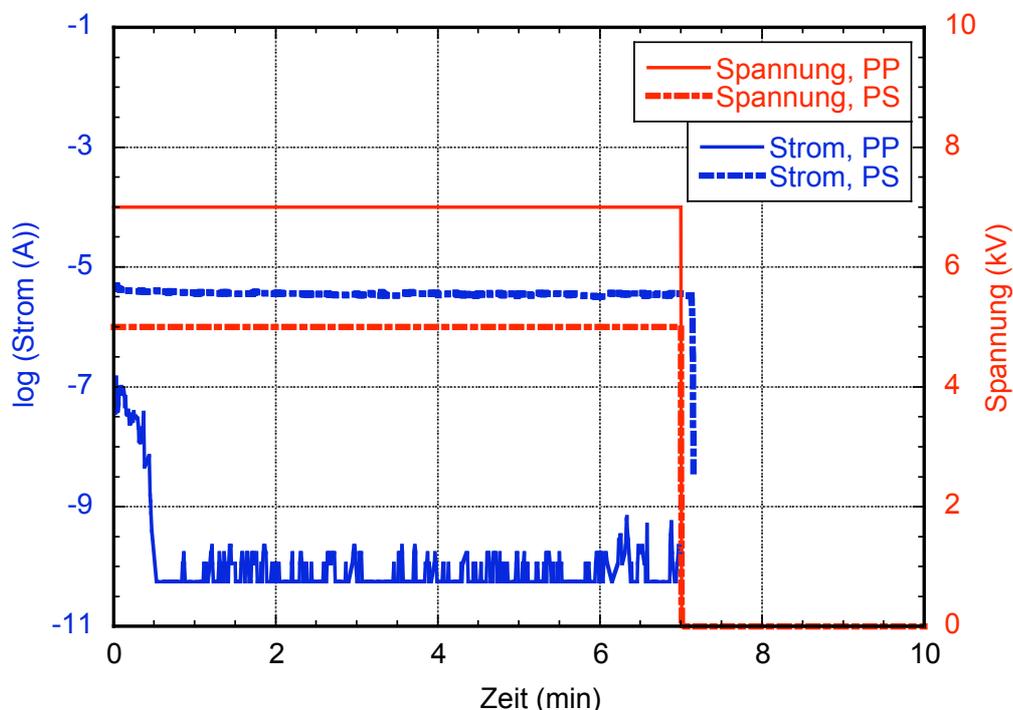


Abbildung 4.27: Spannung und Strom für in Chloroform eingelegte OX50-Grünkörper während der Trocknung in PP- bzw. PS-Konfiguration

Wie Abbildung 4.28 zeigt, fällt im Gegensatz zu in Wasser eingelegten Grünkörpern der Strom auch zum Ende der Trocknung der in Chloroform eingelegten Grünkörper hin nicht ab, sondern bleibt konstant auf dem Anfangslevel bis die Spannung abgeschaltet wird.

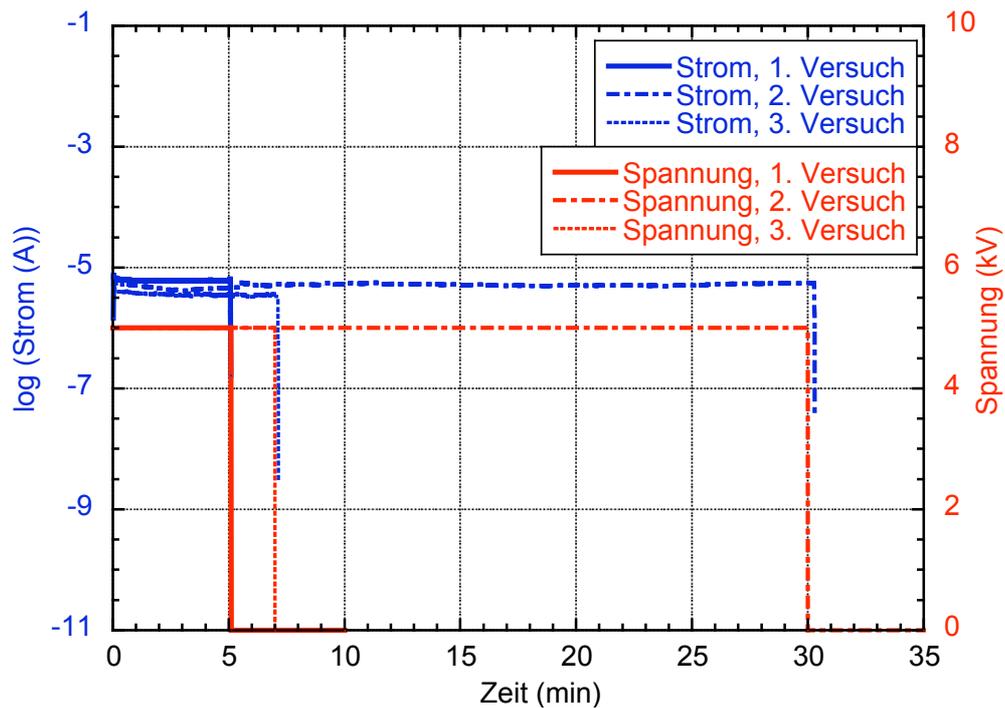


Abbildung 4.28: Spannung und Strom für in Chloroform eingelegte OX50-Grünkörper während der Trocknung in PS-Konfiguration mit unterschiedlicher Versuchsdauer

4.2.4.2 Einfluss des E-Feldes auf die Oberflächenspannung

Zusätzlich zum Einfluss der Elektrodengeometrie soll im folgenden Abschnitt der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Grenzflächenspannungen, besonders die Oberflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase γ_{LV} , sowie Benetzungsphänomene untersucht werden. Hierzu wurde deionisiertes Wasser im Kontaktwinkelmessgerät mit Hilfe der Dosiereinheit auf eine Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff pipettiert, die die untere Platte eines Plattenkondensators bildet. Anschließend wurde an die obere Elektrode eine Hochspannung angelegt. Die Spannungen reichten von -9,0 bis +9,5 kV und der Elektrodenabstand betrug 6 mm.

Abbildung 4.29 zeigt Fotografien der Tropfen in Abhängigkeit der eingestellten Spannung. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Tropfenform mit steigendem Betrag des E-Feldes verändert. Die elliptische Form nähert sich in ihrem unteren Bereich einer konischen Form an und die Krümmung am höchsten Punkt wird stärker, während die Basisfläche konstant bleibt. Diese Beobachtungen sind auch in den Abbildungen 4.30 und 4.31 veranschaulicht. Der Basisdurchmesser bleibt nahezu konstant bei 3,57 mm, der Krümmungsradius fällt von 2,16 auf 1,72 mm ab.

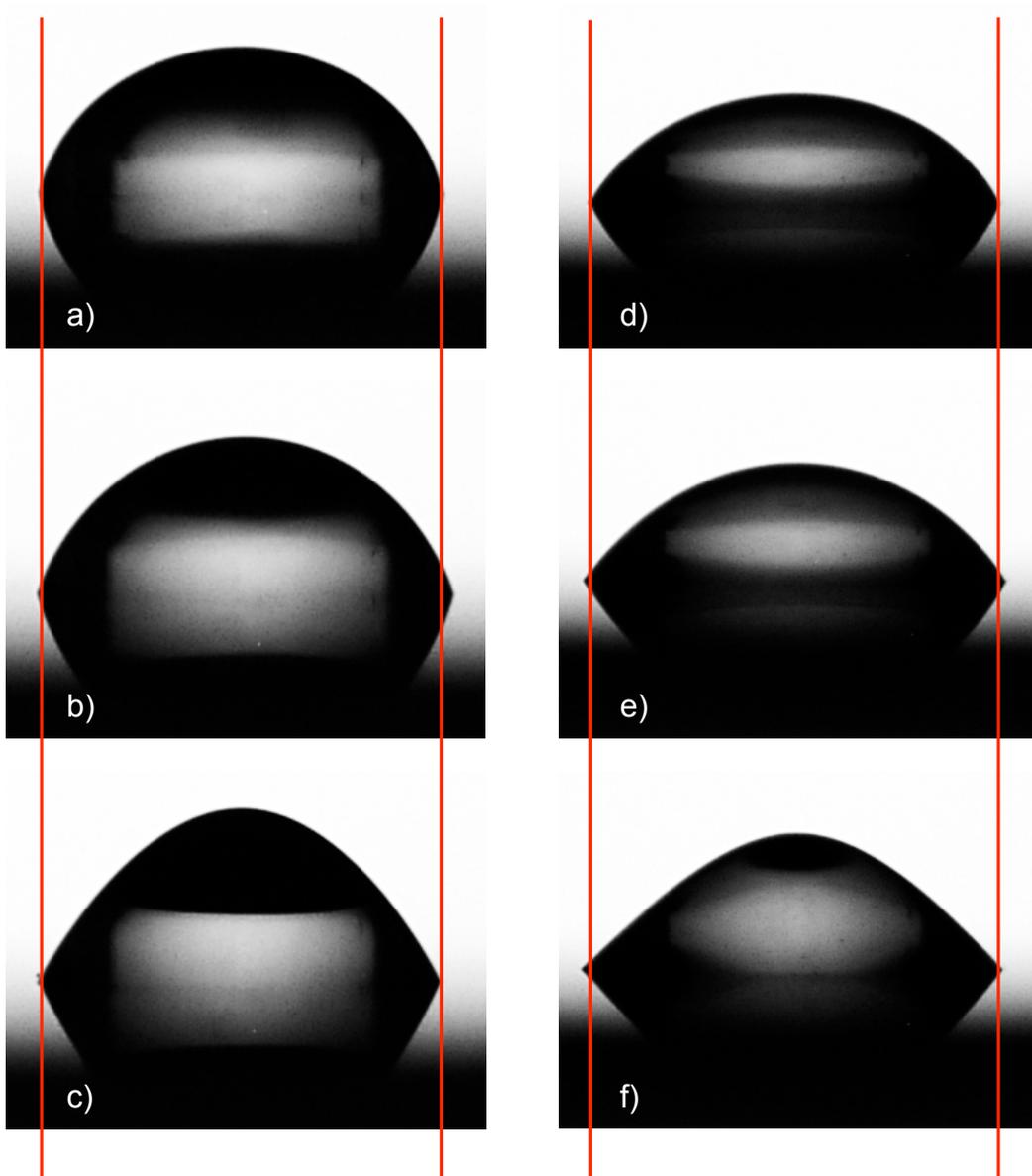


Abbildung 4.29: Kontaktwinkel für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff, a) und d) 0 kV, b) 5 kV, c) 7,5 kV, e) -5 kV und f) -7,5 kV

Die Messung des Kontaktwinkels θ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die theoretische Variation des Kontaktwinkels bedingt durch das elektrische Feld, wie sie durch die Lippmann-Gleichung 2.16 vorhergesagt werden kann, zeigt eine kaum sichtbare Variation des Kontaktwinkels von $73,250^\circ$ ohne E-Feld zu einem Winkel von $73,236^\circ$ bei einer Spannung von ± 10 kV. Die tatsächlich gemessene Änderung des Kontaktwinkels erstreckt sich jedoch von $71,71^\circ$ für 0 kV bis zu $55,04^\circ$ für -9 kV und $53,70^\circ$ für 9,5 kV. Diese Änderung ist so groß, dass sie auch makroskopisch in Abbildung 4.29 sichtbar ist.

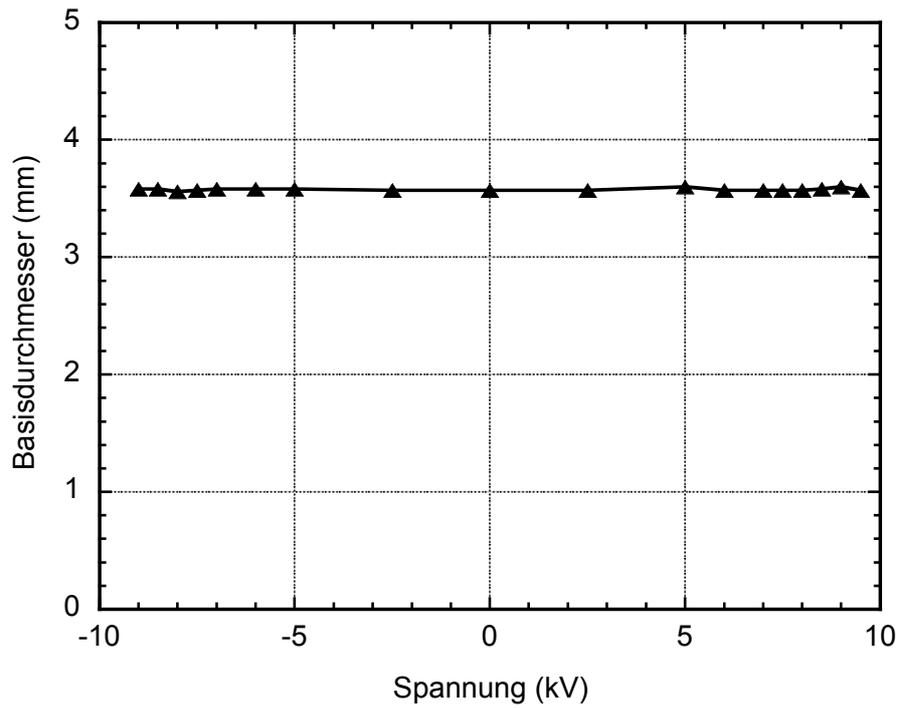


Abbildung 4.30: Basisdurchmesser eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke

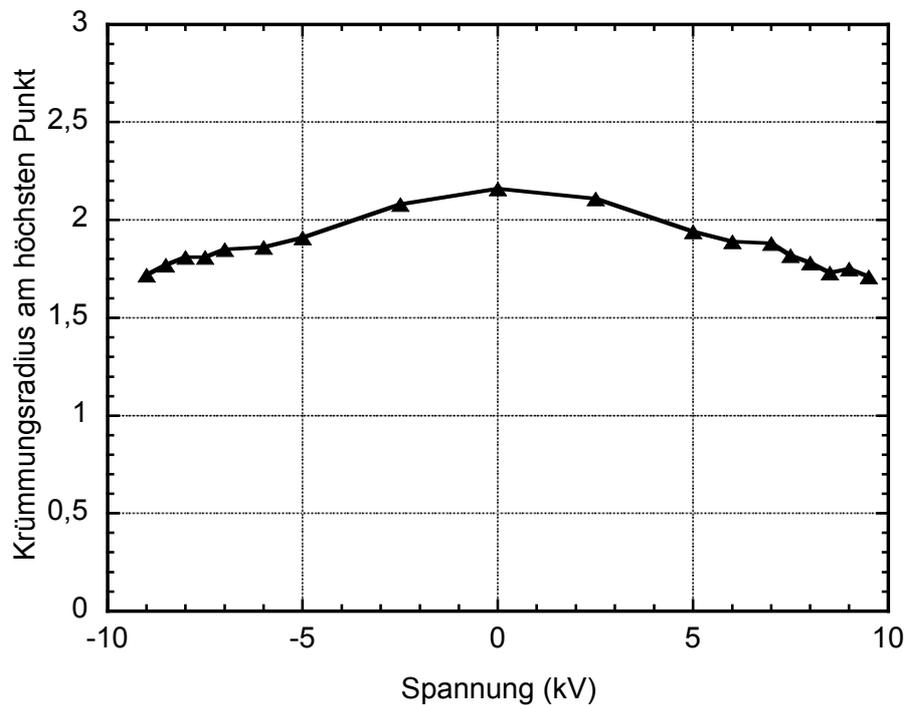


Abbildung 4.31: Krümmungsradius eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke

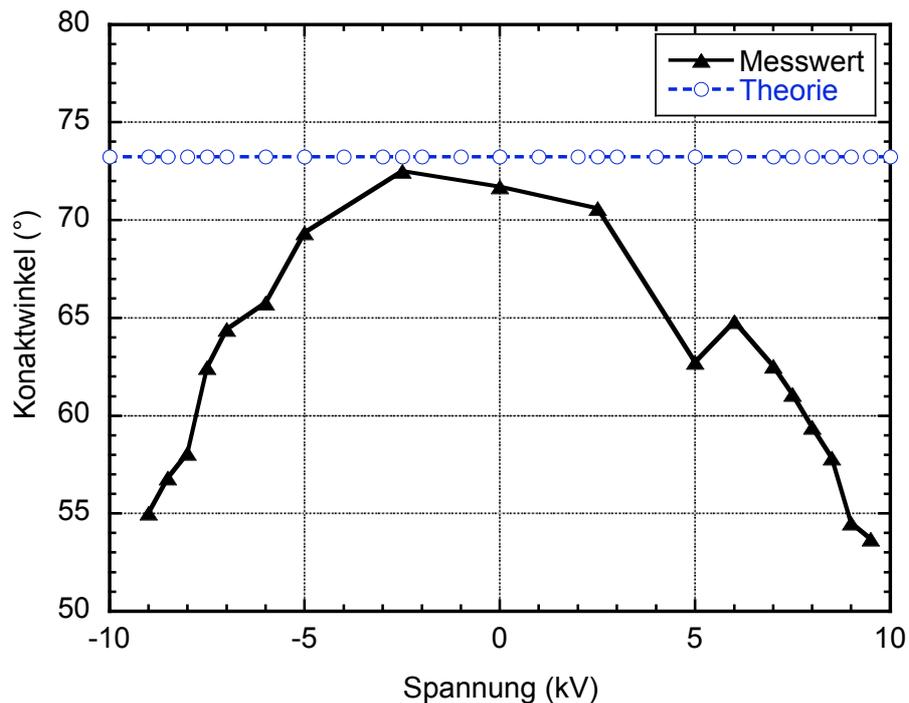


Abbildung 4.32: Kontaktwinkel eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke

Abbildung 4.33 zeigt dieselben Fotografien wie sie in Abbildung 4.29 zu sehen sind, diesmal liegt jedoch der Fokus der Auswertung auf der Änderung der Tropfenhöhe. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Spannung die Tropfenhöhe ansteigt. Eine numerische Auswertung der Änderung der Tropfenhöhe ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Die Höhe wächst mit steigendem Betrag von 1,20 auf 1,41 mm an.

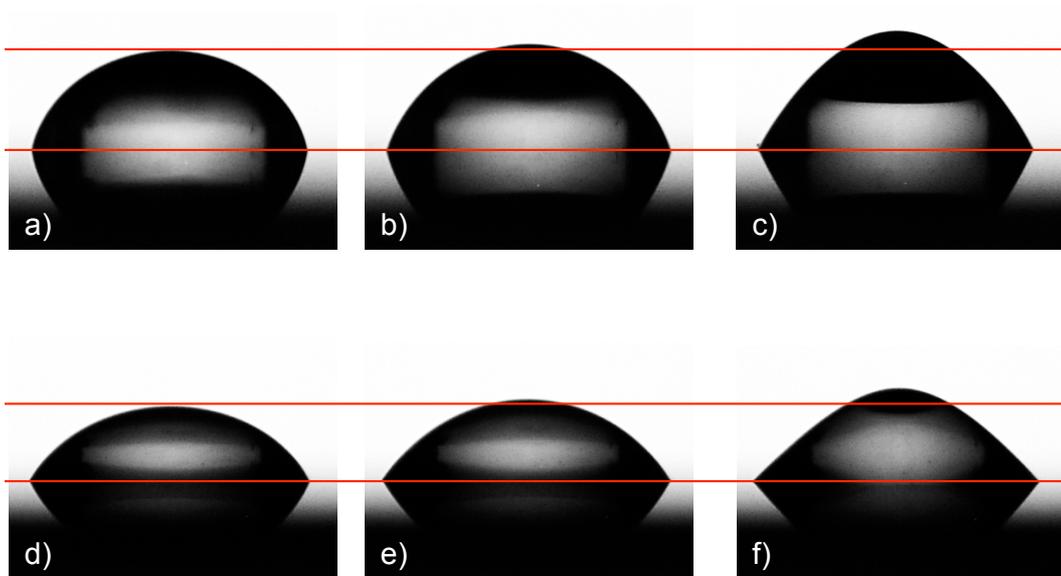


Abbildung 4.33: Kontaktwinkel für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff, a) und d) 0 kV, b) 5 kV, c) 7,5 kV, e) -5 kV und f) -7,5 kV

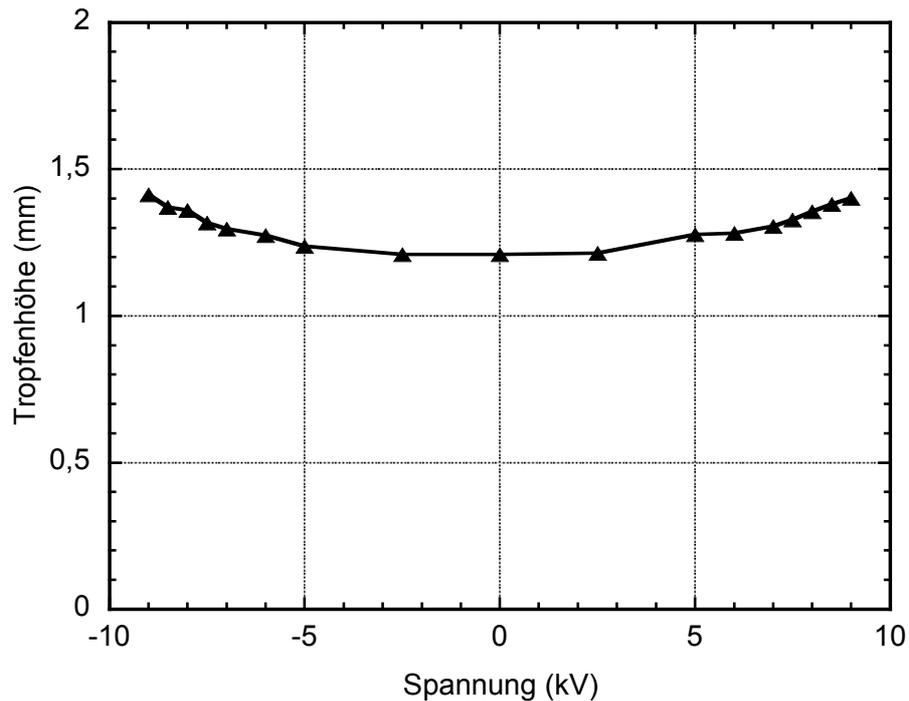


Abbildung 4.34: Höhe eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke

Mit Hilfe der Software des Kontaktwinkelmessgerätes kann die Oberflächenspannung der fotografierten Tropfen bestimmt werden. Hierzu verwendet die Software die Young-Laplace-Gleichung 3.1. Aus der Lippmann-Gleichung 2.16 sowie der Youngschen Gleichung 2.17 lässt sich die theoretische Änderung der Oberflächenspannung berechnen, ebenso die aus den praktisch gemessenen Kontaktwinkeln resultierende Oberflächenspannung. Die Verläufe, der auf diese drei Arten berechneten Oberflächenspannungen, sind in Abbildung 4.35 zu sehen. Es wird deutlich, dass sich die theoretische Änderung der Oberflächenspannung kaum bemerkbar machen sollte, sie fällt von 72,75 auf 72,69 mN/m ab. Wird die Oberflächenspannung jedoch mit Hilfe des praktisch gemessenen Kontaktwinkels berechnet, so sinkt sie merklich von 72,33 auf 35,46 mN/m ab. Eine auffallende Diskrepanz zu diesen Ergebnissen stellt die von der Software auf Basis der Young-Laplace-Gleichung berechnete Oberflächenspannung dar. Diese gibt Werte bis zu 5 MN/m aus. Diese Resultate müssen auf Auswertungsfehlern beruhen, werden hier jedoch trotzdem aufgezeigt, da sie für die spätere Diskussion der Ergebnisse von Bedeutung sind.

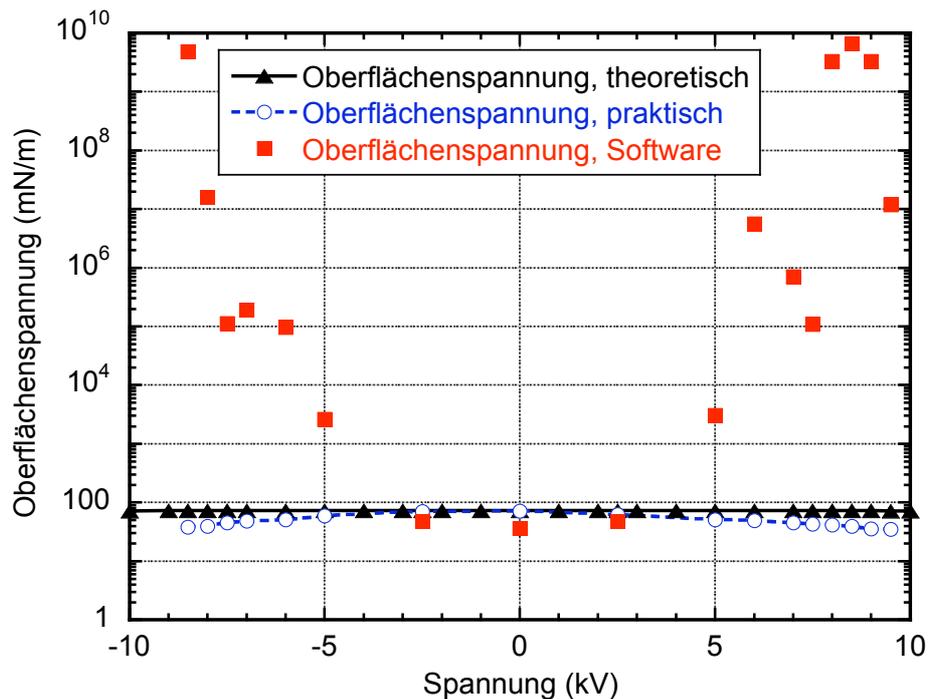


Abbildung 4.35: Oberflächenspannungen für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff im elektrischen Feld

Die Erhöhung der Spannung im Plattenkondensator ist durch die Durchbruchspannung der Luft begrenzt. Wird diese überschritten, so kommt es zur Funkenentladung an der Stelle, an der das Feld am stärksten ist. Diese befindet sich, wie in Abbildung 4.36 zu erkennen ist, über der Spitze des Taylor-Konus und die Ladung wird von dort über die Tropfenoberfläche abgeleitet.

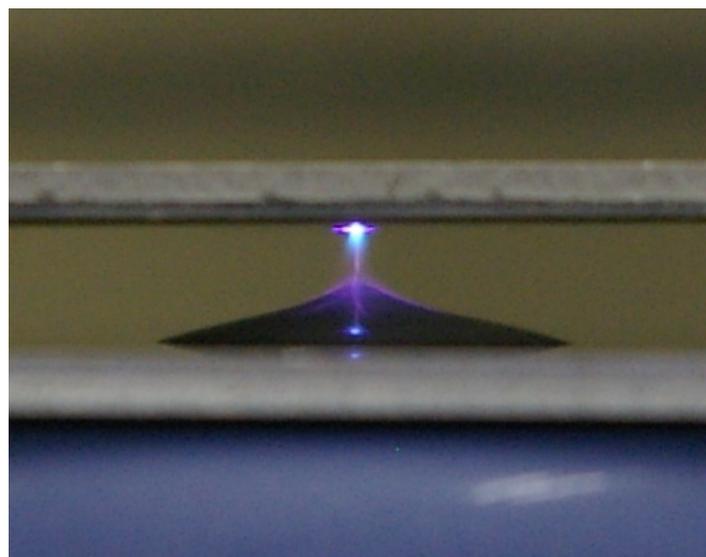


Abbildung 4.36: Funkenentladung in den Tropfen bei Überschreitung der Durchbruchfeldstärke

Der Einfluss der Feldgeometrie auf die gesamte Verdunstungsdauer eines Wassertropfens mit einem Volumen von $20\ \mu\text{l}$ ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Verdunstung in der PS-Geometrie mit ca. 12 min am schnellsten abläuft. Die feldfreie Trocknung benötigt ca. viermal so lange, die Trocknung in der PP-Geometrie sogar fünfmal so lange.

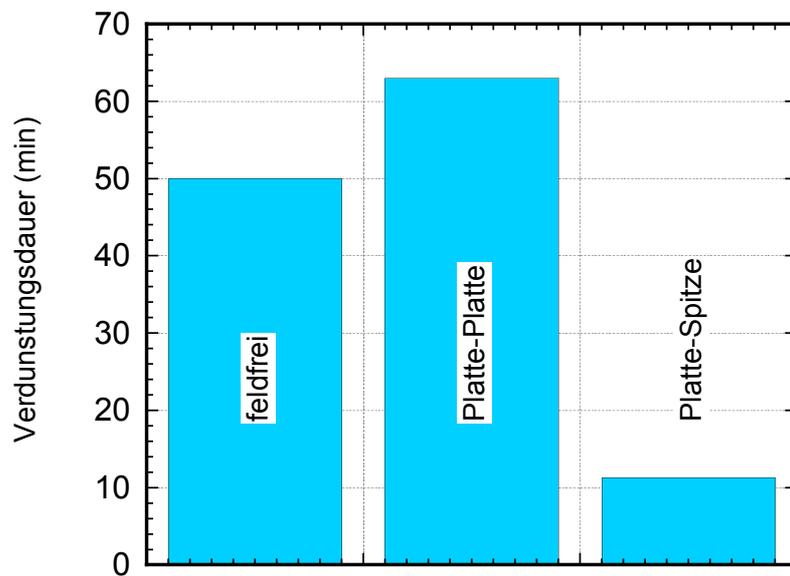


Abbildung 4.37: Dauer der Verdunstung eines Wassertropfens mit $20\ \mu\text{l}$ Volumen in Abhängigkeit von der Feldgeometrie

4.2.4.3 Einfluss thermischer Effekte

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, ob durch das E-Feld Temperatureffekte wie Temperaturerhöhung durch Joulesche Wärme und damit verbunden höhere Verdunstungsraten induziert werden. Hierzu wurden SE15-Grünkörper mit verschiedenen Abmessungen hergestellt, in deionisiertes Wasser eingelegt und anschließend in einer PS-Konfiguration getrocknet. Die Temperatur auf der Probenoberfläche wurde in diesem Fall mit Hilfe einer Thermokamera (Thermo Gear G120, InfRec) aufgezeichnet. In Abbildung 4.38 ist die Temperaturänderung für eine quadratische Probe mit einer Oberfläche von 2500 mm² dargestellt.

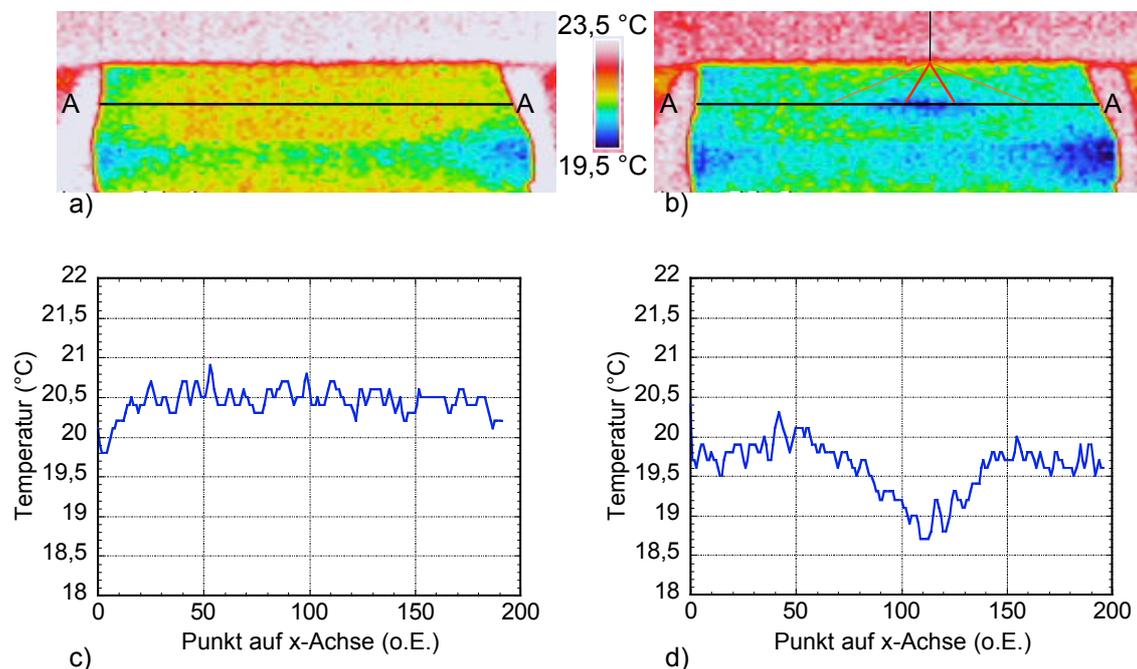


Abbildung 4.38: Temperaturverteilung über einer Probe mit 50 mm Kantenlänge in PS-Konfiguration: a) feldfrei, b) 4 kV, c) Temperaturprofil aus a) entlang A - A, d) Temperaturprofil aus b) entlang A - A

Die Probe hat eine Höhe von 10 mm, der Abstand zwischen Spitzenelektrode und Probenoberfläche betrug 5 mm. Abbildung 4.38 a) zeigt das Infrarotbild der Probe, ohne angeschaltete Spannung. Entlang der eingezeichneten Linie A - A wurde die Temperatur bestimmt. Dieses Temperaturprofil ist in c) zu sehen. Es ist erkennbar, dass die mittlere Oberflächentemperatur 20,5 °C beträgt. Das durch Einschalten der Spannung von 4 kV veränderte Infrarotbild ist in Abbildung b) zu sehen. Unmittelbar unter der Spitze findet eine Temperaturabsenkung auf 19,7 °C statt. Die Temperatur über der gesamten Probenoberfläche entlang A - A senkt sich um 0,7 °C auf 19,8 °C ab. Das entsprechende Temperaturprofil zeigt Abbildung 4.38 d).

Wird eine kleinere Probe mit einer Oberfläche von 96 mm^2 untersucht, so ist in Abbildung 4.39 erkennbar, dass die Temperatur homogen über der Probenoberfläche absinkt. Bei Anlegen einer Spannung von 4 kV an die Spitzenelektrode, sinkt die Temperatur nach 15 s auf $19,1 \text{ °C}$ und schließlich nach 45 s auf $18,1 \text{ °C}$ ab. Eine weitere Absenkung bei längerer Exposition konnte nicht gemessen werden. Eine maximale Absenkung um $2,7 \text{ °C}$ konnte demnach auf der Oberfläche gemessen werden.

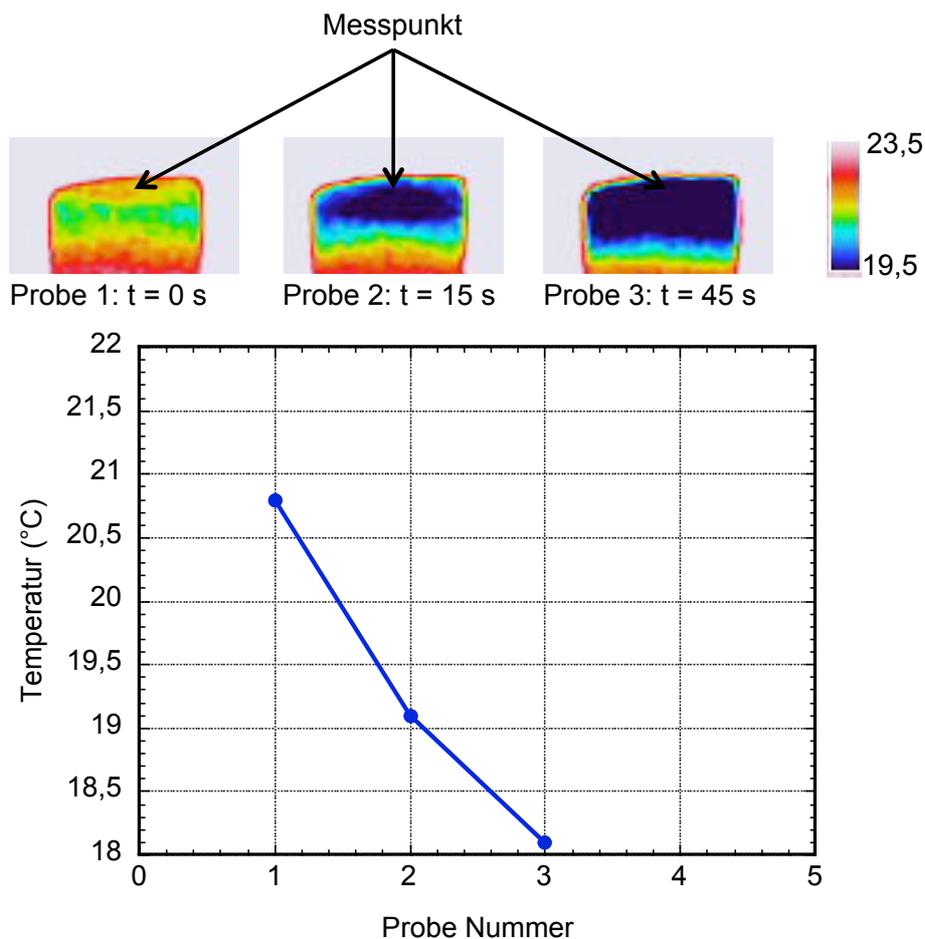


Abbildung 4.39: Temperaturverteilung über einer Probe mit einer Fläche von 96 mm^2 : a) feldfrei, b) nach 15 s mit 4 kV, c) nach 45 s mit 4 kV, unten) Temperatur am Messpunkt

4.2.5 Untersuchungen zum Stromfluss

Aus den Abbildungen 2.10 und 2.12 geht hervor, dass die Korona-Entladungen erst ab Überschreitung einer Schwellenspannung stattfinden können. Ein Weg zur Ermittlung dieser Schwellenspannung wird in [62] vorgestellt. Hierzu wird die Wurzel des gemessenen Stromes gegen die applizierte Spannung aufgetragen. Durch lineare Regression im Bereich des Stromanstieges lässt sich die Schwellenspannung als die Nullstelle der Gerade ermitteln. Die quadratische Abhängigkeit des Stromes von der Spannung wird

auch im Warburg-Gesetz (vgl. Gleichung 5.4) verdeutlicht.

Zusätzlich dazu lassen die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.4 den Schluss zu, dass der Unterschied in der Trocknungsrate zwischen Platte-Platte- und Platte-Spitze-Konfiguration möglicherweise auf einen höheren Stromfluss während der Trocknung zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund sind in dem nun folgenden Abschnitt die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, in denen der Einfluss des Stromflusses während der Trocknung genauer dargestellt wird.

Zunächst wurde die Schwellenspannung in einer Platte-Spitze-Konfiguration bestimmt. Hierzu wurde die Spitzenelektrode in einem Abstand von 8 mm über der geerdeten Plattenelektrode positioniert und die Spannung beginnend bei 3 kV in Schritten von 0,1 kV erhöht. Der gemessene Stromfluss wurde anschließend als Funktion der Spannung aufgetragen, wie Abbildung 4.40 zeigt. Die Schwellenspannung wurde gemäß [62] zu 3,68 kV berechnet.

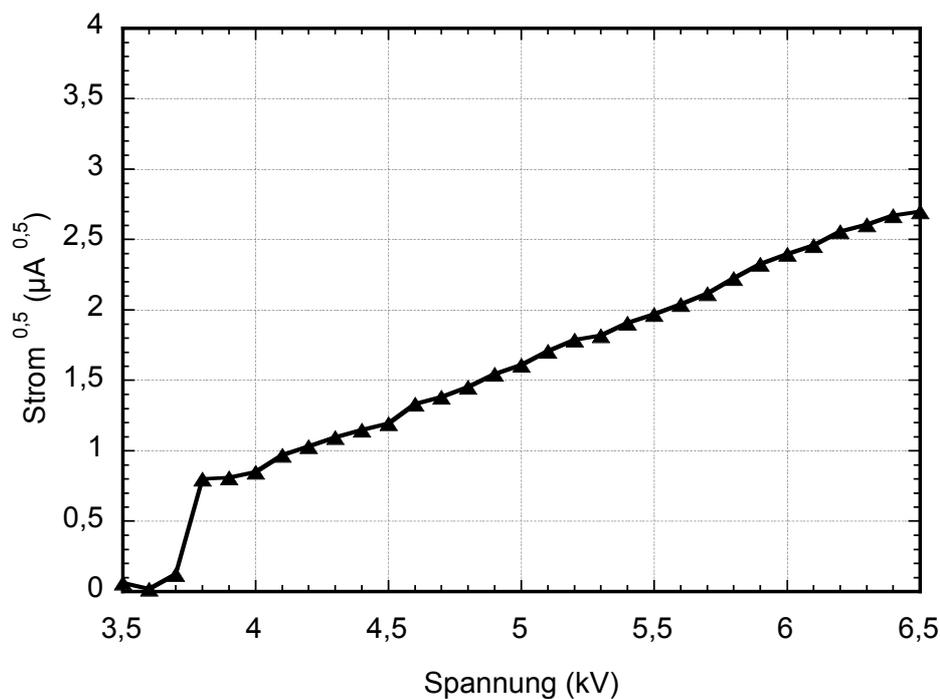


Abbildung 4.40: Stromfluss zwischen einer Spitzenelektrode und der geerdeten Plattenelektrode mit $d_{PS} = 8$ mm

Abbildung 4.41 zeigt die Leermessung zur Bestimmung der Schwellenspannung in einer Elektrodenkonfiguration aus drei Spitzenelektroden, die in einem Abstand von 10 mm über der geerdeten Plattenelektrode positioniert wurden. Der Abstand zwischen den einzelnen Spitzen, die in einer Reihe angeordnet waren, betrug 10 mm. Die Spannung wurde von 5 kV in Schritten von 0,1 kV erhöht. Die berechnete Schwellenspannung betrug hierbei 5,2 kV.

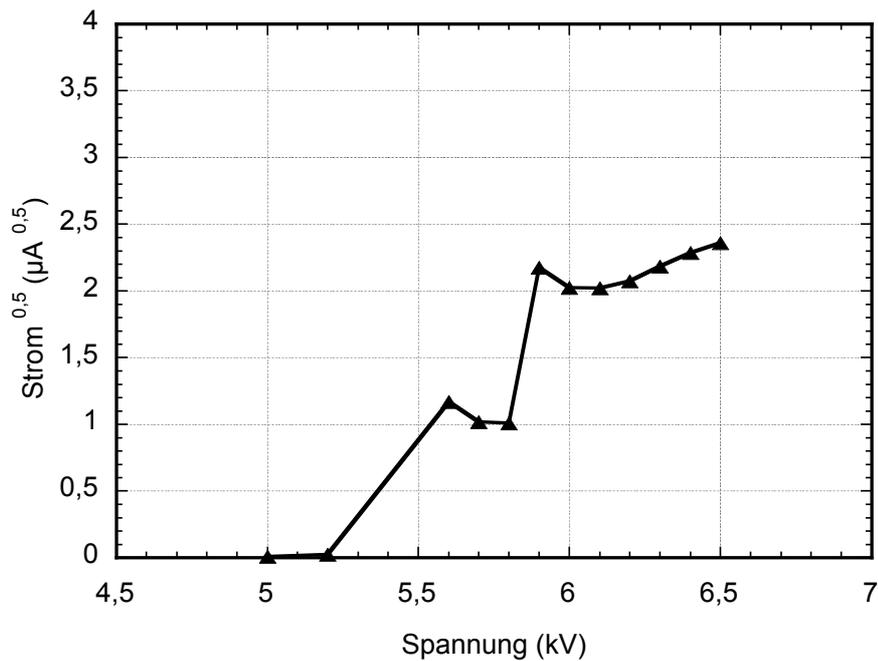


Abbildung 4.41: Stromfluss zwischen drei Spitzenelektroden und der geerdeten Plattenelektrode mit $d_{PS} = 10$ mm

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des Drahtdurchmessers auf den Koronastrom über einem Aluminiumsubstrat untersucht. Analog zu den vorherigen Versuchen wurde auch hier die Spannung in Schritten von 0,1 kV ausgehend von einer Startspannung erhöht. Abbildung 4.42 zeigt die gemessenen Ströme in Abhängigkeit von der eingestellten Spannung für verschiedene Drahtdurchmesser.

Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigendem Drahtdurchmesser höhere Ausgangsspannungen benötigt werden, um einen äquivalenten Stromfluss zu erzielen. Folglich steigt auch die Schwellenspannung, ab der der Stromfluss messbar ist, von 5,6 kV bei einem Drahtdurchmesser von 0,20 mm auf einen Wert von 8,75 kV für einen Drahtdurchmesser von 1,00 mm an.

Dieser Sachverhalt wurde analog für einen Elektrodenabstand von 10 mm geprüft. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 4.43 aufgetragen. Es ist erkennbar, dass auch bei größerem Elektrodenabstand die Schwellenspannung mit zunehmendem Drahtdurchmesser ansteigt. Die Schwellenspannung beträgt 6,39, 6,72, 9,40 und 11,36 kV für die Drahtdurchmesser von 0,20, 0,25, 0,50 und 1,0 mm.

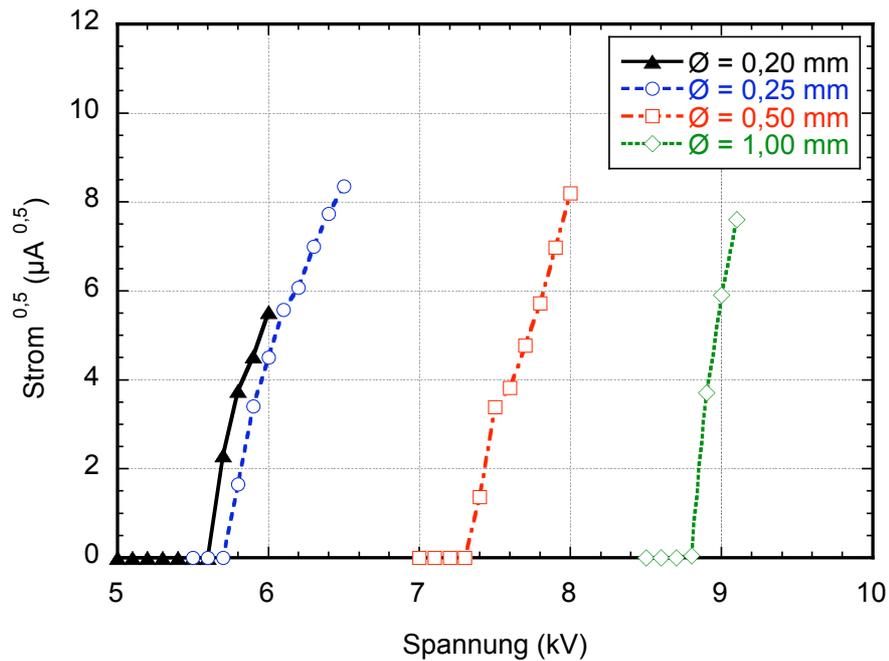


Abbildung 4.42: Stromfluss zwischen je einer Drahtelektrode bestimmten Durchmessers und der geerdeten Plattenelektrode bei $d_{PD} = 5$ mm

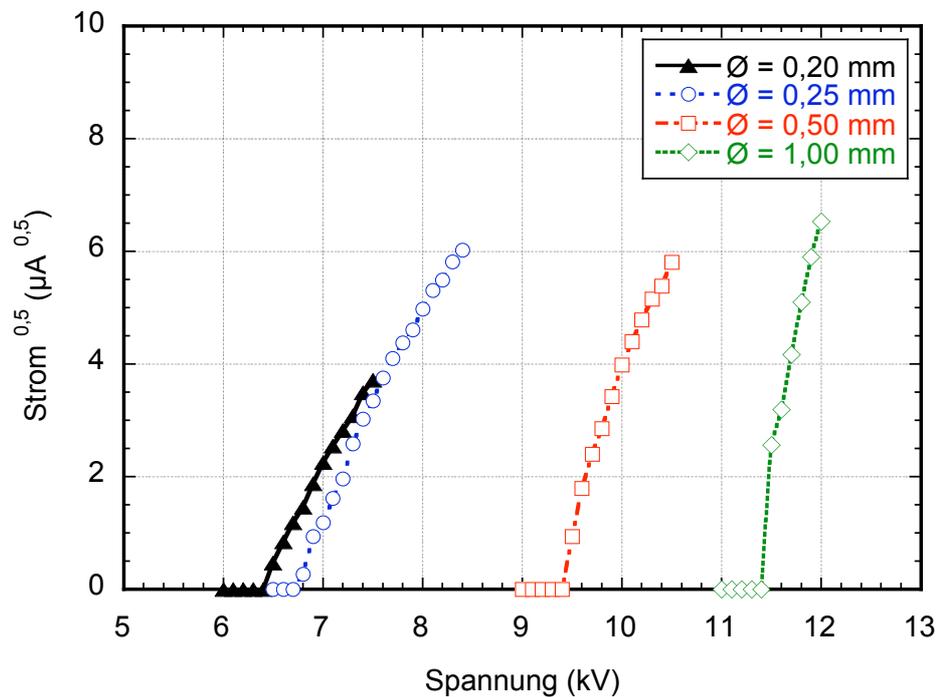


Abbildung 4.43: Stromfluss zwischen je einer Drahtelektrode bestimmten Durchmessers und der geerdeten Plattenelektrode bei $d_{PD} = 10$ mm

Die Abbildung 4.44 verdeutlicht exemplarisch für einen Drahtdurchmesser von 0,20 mm den Einfluss des Elektrodenabstandes.

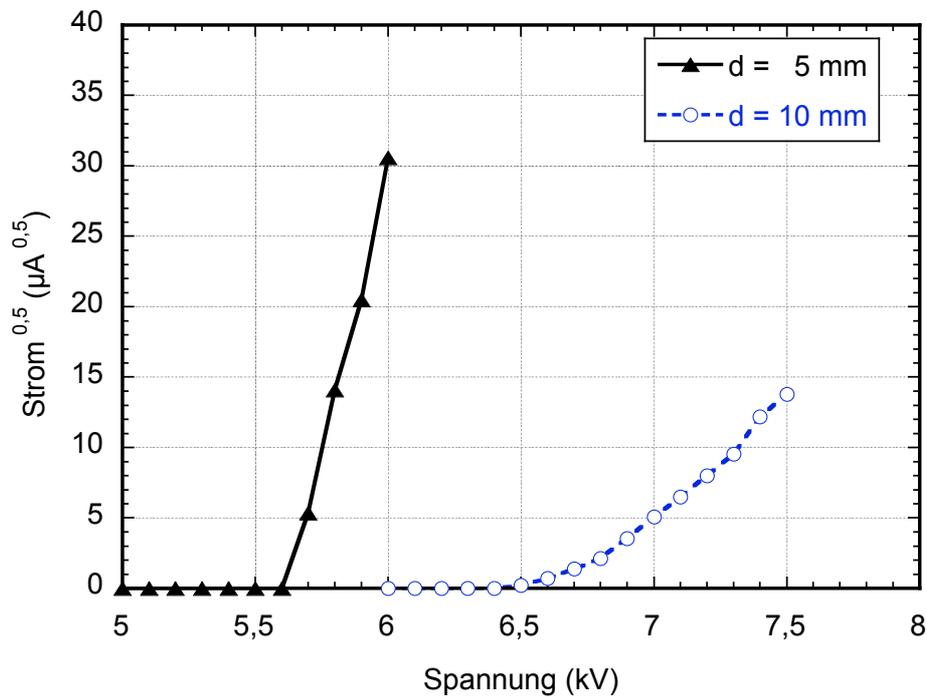


Abbildung 4.44: Stromfluss in PD-Konfigurationen mit verschiedenen Drahtdurchmessern bei $d_{PD} = 10$ mm

Steigt der Elektrodenabstand d_{PD} von 5 mm auf 10 mm an, so steigt auch die Schwellenspannung um 0,9 kV an. Ein Vergleich der Steigungen der beiden Kurven zeigt, dass für einen geringeren Abstand auch ein schnellerer Anstieg des Stromflusses pro Spannungserhöhung erzielt wird. Diese Steigungen wurden zu 76,5 nS bzw. 12,5 nS berechnet.

Zum besseren Vergleich der erzielten Ergebnisse ist in Tabelle 4.1 der Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Schwellenspannung ausgerechnet. Die Schwellenfeldstärke wird aus dem Quotient aus Schwellenspannung und Elektrodenabstand berechnet. Es wird deutlich, dass die geringsten Schwellenfeldstärken von 4,6 bzw. 5,2 kV/cm in den PS-Konfigurationen erzielt werden. In den Platte-Draht-Anordnungen (PD-Konfigurationen) steigt die Schwellenfeldstärke mit sich verringerndem Elektrodenabstand und steigendem Drahtdurchmesser an.

Tabelle 4.1: Schwellenfeldstärke in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration

aktive Elektrode	Abstand (mm)	Schwellenspannung (kV)	Schwellenfeldstärke (kV/cm)
1 Spitze	8	3,68	4,60
3 Spitzen	10	5,20	5,20
1 Draht Ø 0,20 mm	5	5,59	11,17
1 Draht Ø 0,25 mm	5	5,70	11,40
1 Draht Ø 0,50 mm	5	7,31	14,62
1 Draht Ø 1,00 mm	5	8,75	17,50
1 Draht Ø 0,20 mm	10	6,39	6,39
1 Draht Ø 0,25 mm	10	6,72	6,72
1 Draht Ø 0,50 mm	10	9,40	9,40
1 Draht Ø 1,00 mm	10	11,36	11,36

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss eines finiten Dielektrikums auf die Schwellenspannung untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Glassubstrat der Dicke 5 mm und einer Oberfläche von 3500 mm², das die geerdete Plattenelektrode nicht vollständig bedeckte, unter einer aktiven Spitzenelektrode positioniert. Der Betrag der Spannung wurde sukzessive um 0,1 kV erhöht und der Strom gemessen. Dieser Versuch wurde für positive und negative Spannungen durchgeführt. Die sich bei diesen Messungen einstellende Strom-Spannungskennlinie nach [62] ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

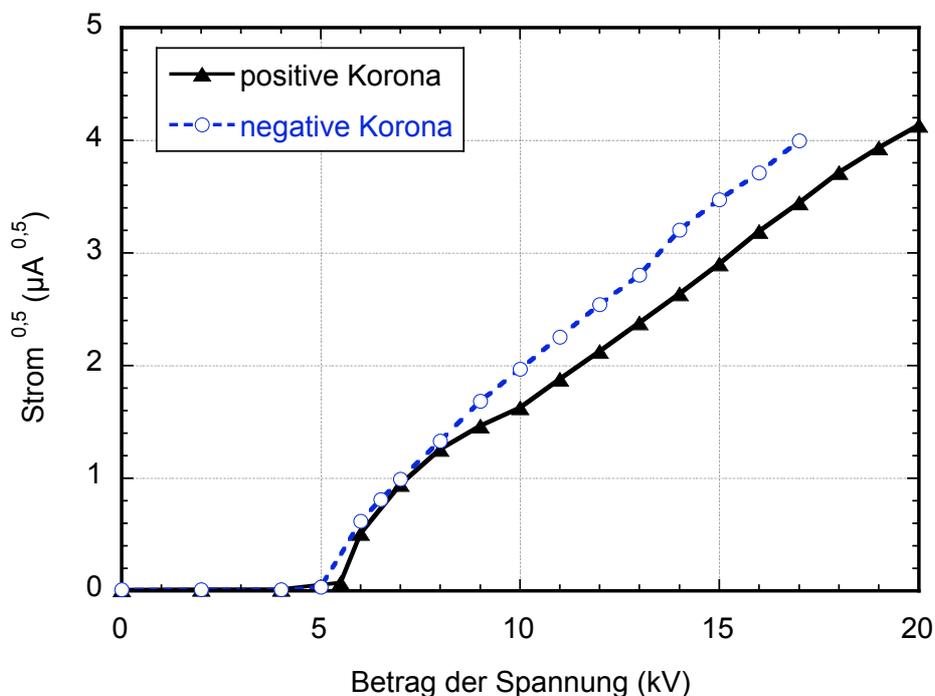


Abbildung 4.45: Stromfluss in einer PS-Konfiguration mit eingelegtem Glassubstrat der Dicke 5 mm bei $d_{PS} = 10$ mm

Es ist erkennbar, dass der Betrag der Schwellenspannung der negativen Korona etwa 0,1 kV geringer ist als für die positive Korona und dass der Stromfluss ebenfalls bei gleicher Spannung für die negative Entladung stets höher ist als für die positive Entladung.

Diese Tatsache konnte bei allen PS-Konfigurationen bestätigt werden. Lediglich für die PD-Anordnungen ergaben sich andere Stromverläufe für negative Spannungen. Abbildung 4.46 zeigt exemplarisch einen aufgezeichneten Stromverlauf während einer Leermessung.

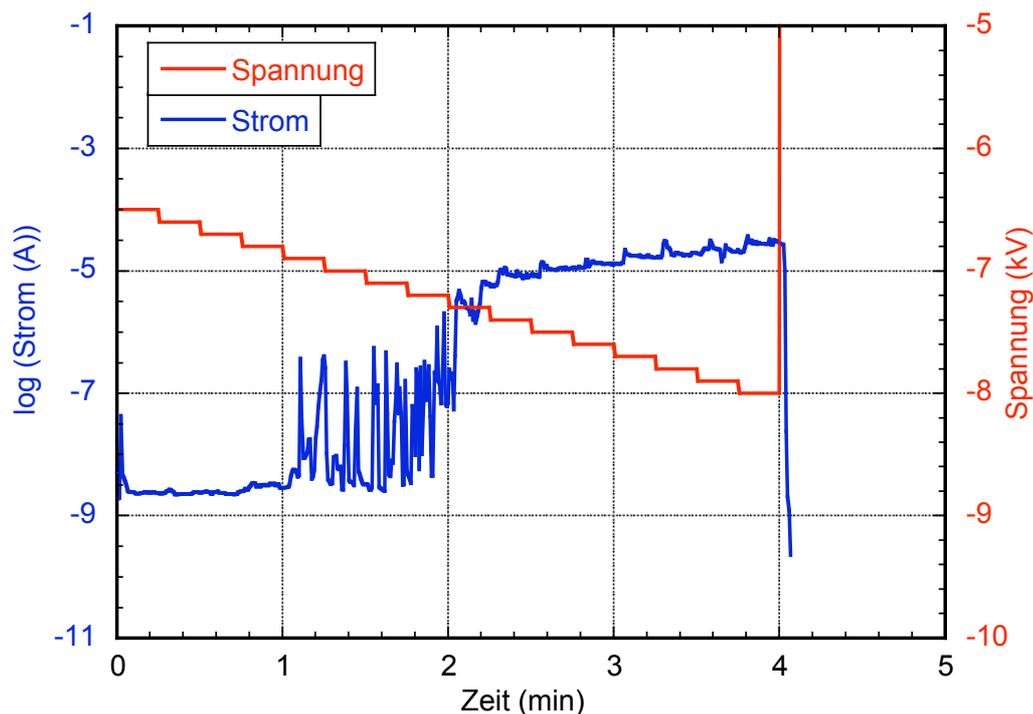


Abbildung 4.46: Stromfluss in einer PD-Konfiguration bei $d_{PS} = 10$ mm

Über einen weiten Spannungsbereich von -6,9 bis -7,4 kV kommt es zu unregelmäßigen Stromausschlägen. Auch bei höheren Spannungen ist der Stromverlauf zu ungleichmäßig, um für Versuche herangezogen zu werden.

Dass die Existenz eines Schwellenstromes zur Beschleunigung der Trocknung notwendig ist, wurde durch die in Abbildung 4.47 und 4.48 dargestellten Versuche belegt. Hierzu wurde jeweils ein in Wasser eingelegter Grünkörper in einer PS-Konfiguration getrocknet. Die Spannung wurde während des gesamten Versuches auf einem konstanten Wert zwischen -6 und +6 kV gehalten. In regelmäßigen Zeitabständen wurde das Gewicht auf einer Waage protokolliert. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit zeigen beide Abbildungen lediglich die Ergebnisse für positive Spannungen. Die Kurven der negativen Spannungen sind bei steigendem Betrag der Spannung jedoch identisch.

Abbildung 4.47 zeigt, dass die Verlustrate mit steigender Ausgangsspannung steigt. Erst ab einer Spannung von 4 kV konnte eine gesteigerte Verdunstungsrate im Vergleich zur feldfreien Trocknung gemessen werden. Die Verlustrate steigt ab 4 kV mit steigender Spannung an und bleibt bis zu einer Probenrestfeuchte von etwa 20 % konstant, bevor sie linear abfällt.

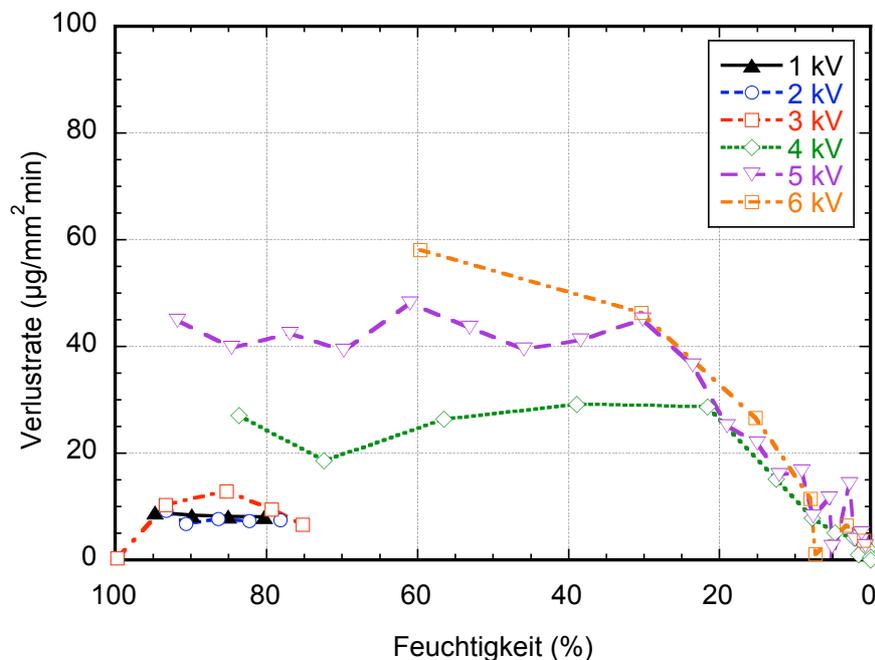


Abbildung 4.47: Mittlere Verlustrate in Abhängigkeit von der Ausgangsspannung als Funktion der Probenfeuchte mit $d_{PS} = 10$ mm

Abbildung 4.48 zeigt den Verlauf des mittleren Stromes während der in Abbildung 4.47 gezeigten Experimente. Bei geringen Ausgangsspannungen bis 3 kV fließt kein messbarer Strom. Nach Überschreitung der Schwellenspannung kommt es zu einem Stromfluss. Dieser beträgt für 4 kV im Mittel $2,5 \mu\text{A}$ und für 5 kV bereits $7,5 \mu\text{A}$. Bei einer Ausgangsspannung von 6 kV steigt der Strom sogar auf $12,5 \mu\text{A}$ im Schnitt an. Auch der Abfall der Trocknungsrate aus Abbildung 4.47 ab einer Feuchte unter 20 % spiegelt sich in einem Abfall des Stromes in diesem Bereich wieder.

Aus beiden Abbildungen lässt sich mit Hilfe der Gleichung 2.21 die mittlere Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke berechnen. Diese ist grafisch in Abbildung 5.1 aufgetragen. Es ergibt sich hieraus für negative und positive E-Felder eine lineare Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit von der Feldstärke. Die Zunahme der Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke lässt sich durch lineare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 größer 0,98 bestimmen. Es ergibt sich eine Steigung von $-1,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$ für negative E-Felder und $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$ für positive E-Felder.

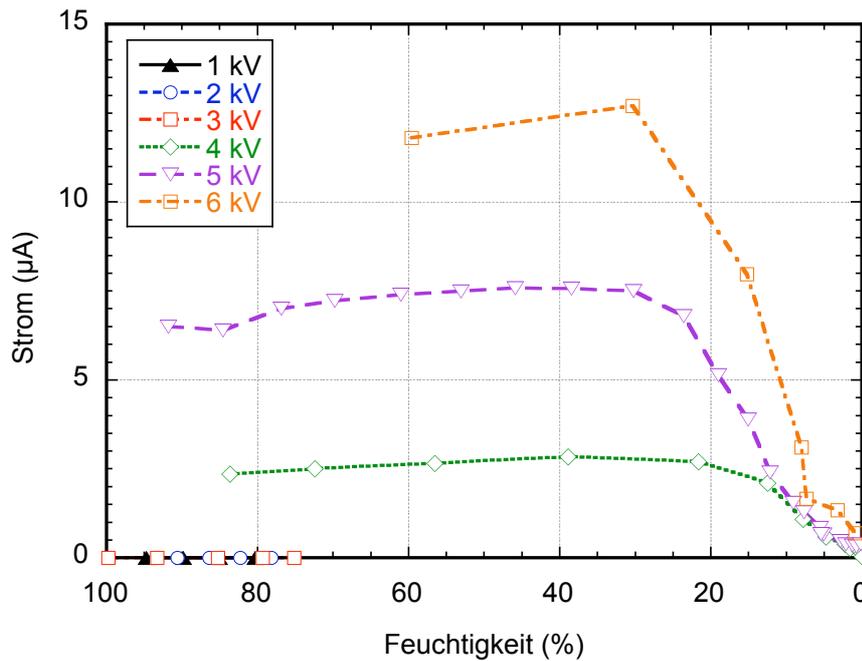


Abbildung 4.48: Mittlere Stromstärke in Abhängigkeit von der Ausgangsspannung als Funktion der Probenfeuchte bei $d_{PS} = 10$ mm

Die in Abbildung 4.49 dargestellte Untersuchung zeigt, dass der Masseverlust sowohl an den Betrag des gemessenen Stromes als auch an die Restfeuchte im Grünkörper gekoppelt ist. Es ist zu sehen, dass trotz hoher Feuchte (größer 75 %) bei zu geringen Stromstärken keine Beschleunigung der Trocknung stattfindet. Bei höheren Feuchtigkeitsgehalten als 5 % für SE15 und Stromstärken von mindestens einigen Mikroampère kommt es hingegen zu einer bis zu 8,5-fachen Steigerung der Masseverlustrate. Bei zu geringen Feuchten, kleiner 5 % für SE15, kommt es trotz Stromstärken von über 30 μA zu keiner nennenswerten Erhöhung der Verlustrate.

Als Zusammenfassung der bislang vorgestellten Ergebnisse zum Einfluss der Stromdichte wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der Einfluss von Spannung und Strom während eines einzigen Versuches noch einmal belegt wurde. Während dieses sog. Sequenzversuches wurde in regelmäßigen Zeitabständen die Spannung über der Probe in PS-Konfiguration ein- und ausgeschaltet und die Trocknungsrate zwischen diesen Zeitabständen protokolliert.

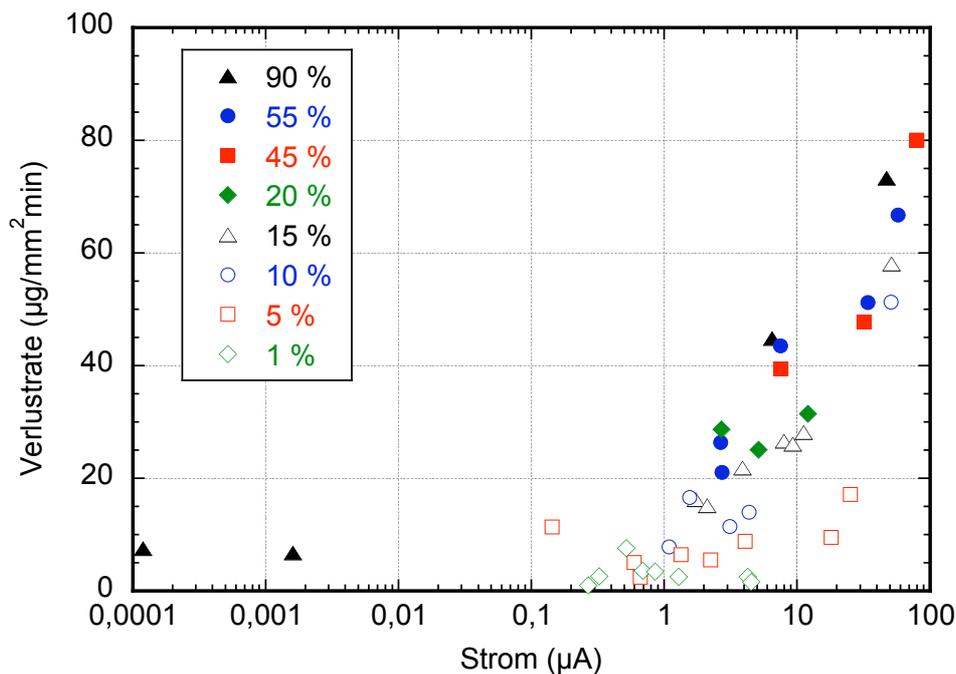


Abbildung 4.49: Mittlere Verlustrate in Abhängigkeit von der Stromstärke als Funktion verschiedener Probenfeuchten für SE15-Grünkörper

Abbildung 4.50 zeigt den Spannungsverlauf als Funktion der berechneten Probenfeuchte. Die Spannung wurde so geregelt, dass auf der geerdeten Seite eine Messspannung von 40 bis 60 mV gemessen werden konnte, was einem Stromfluss von 2,2 bis 3,4 μA entsprach. Dieser Stromfluss ergab in den zuvor vorgestellten Untersuchungen eine erkennbare Beschleunigung der Trocknung, wie Abbildung 4.48 belegt. In Abbildung 4.50 ist deutlich erkennbar, dass die Spannung, sofern sie eingeschaltet war, bis zu einer Probenfeuchte von 11 % bei 4,6 bis 4,7 kV liegt und nach unterschreiten von 10 % Restfeuchte bis auf 6,5 kV gesteigert werden musste. Diese Steigerung kann durch den in Abbildung 4.51 dargestellten Verlauf des Stromes während dieses Versuches erklärt werden. Um dem mit zunehmender Trocknung abnehmenden Stromtransport durch die Probe entgegenzusteuern, musste die Spannung erhöht werden, um einen äquivalenten Stromfluss trotz geringer Restfeuchte zu erhalten. Es ist jedoch erkennbar, dass dies nur bedingt gelingt und bei einer Restfeuchte kleiner 2 % nicht mehr möglich ist.

Die während des Sequenzversuches protokollierte Massenverlustrate ist in Abbildung 4.52 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Trocknung nur so lange beschleunigt wird, wie der Stromfluss größer als 2 μA ist und die Probenrestfeuchte 10 % nicht unterschreitet. Trotz gesteigerter Spannung kann in diesem Bereich keine Beschleunigung mehr erzielt werden, die Verlustrate sinkt unter 10 $\mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ und somit unter die Verdunstungsrate im feldfreien Fall.

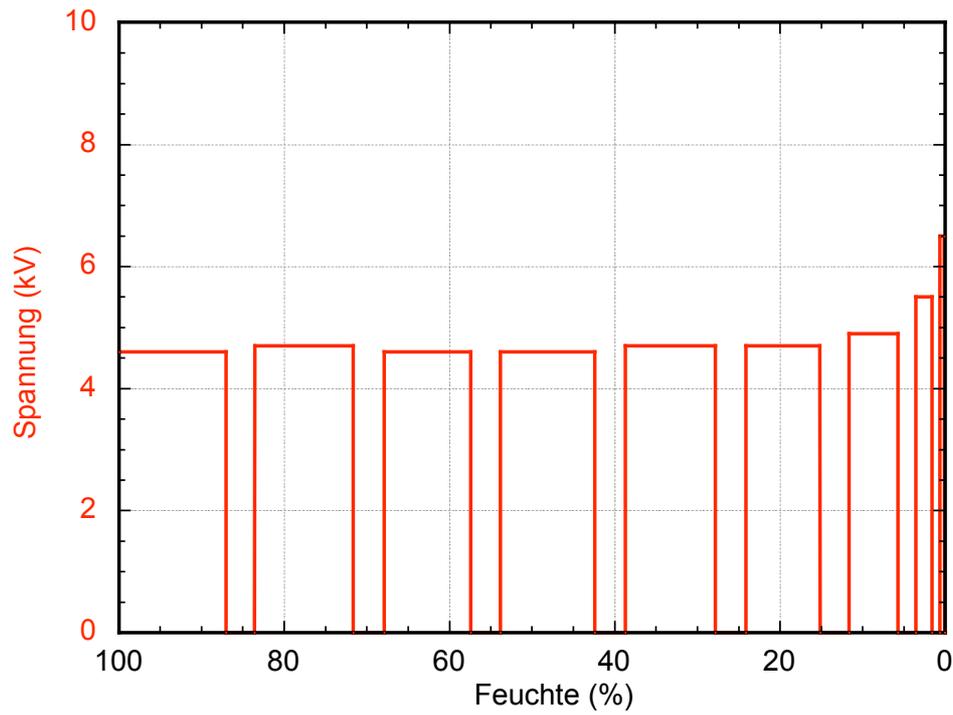


Abbildung 4.50: Spannung über einer einzigen Probe während des Sequenzversuches

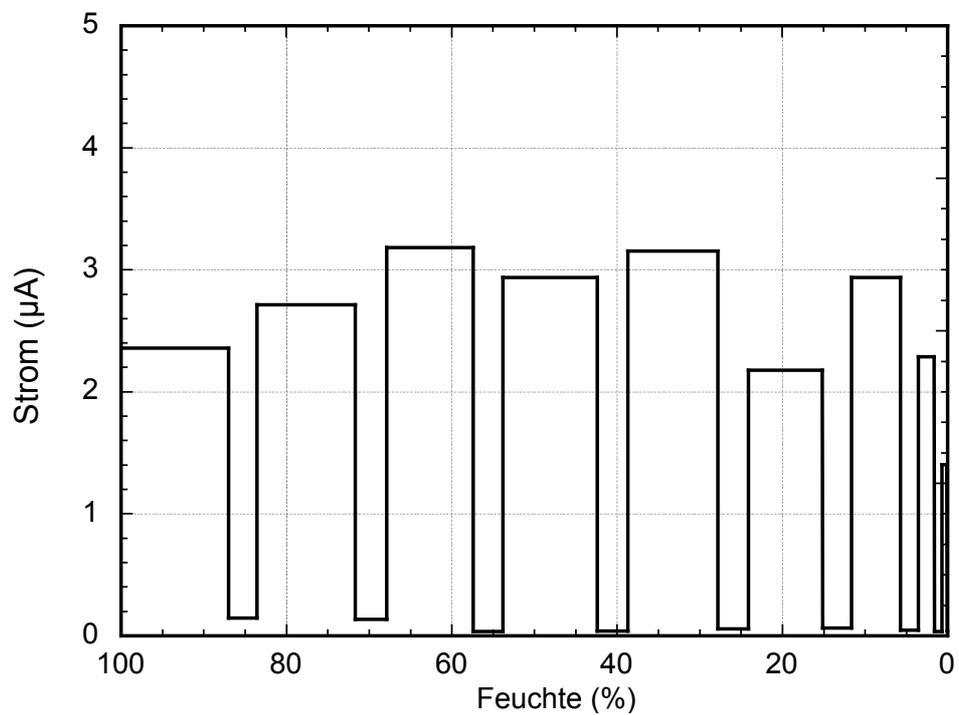


Abbildung 4.51: Mittlerer Stromfluss während des Sequenzversuches

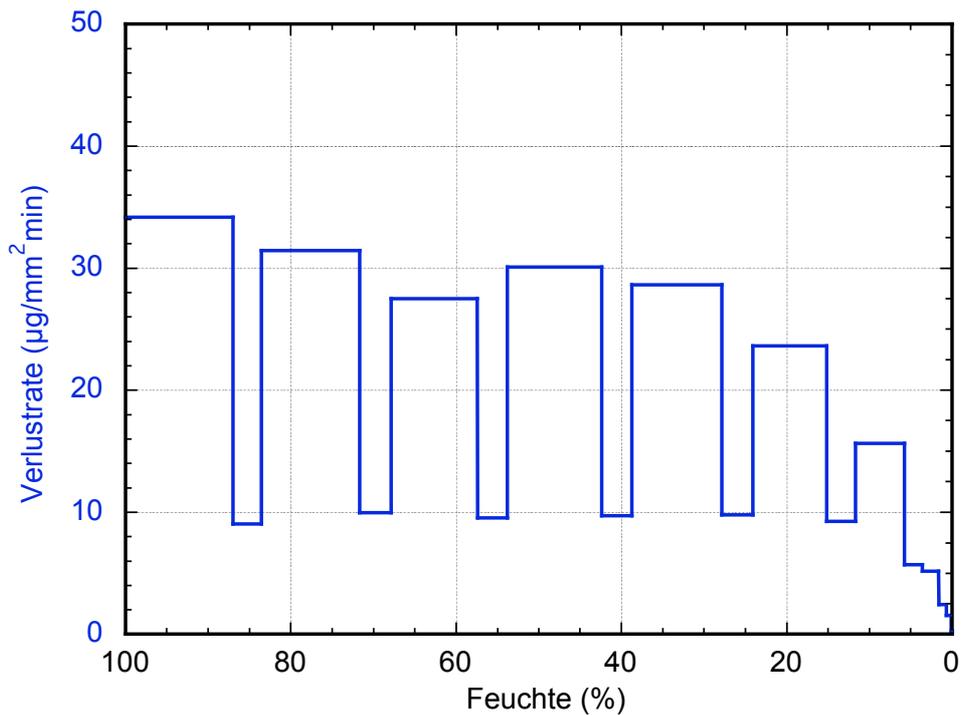


Abbildung 4.52: Mittlere Verlustrate während des Sequenzversuches

Die Beschreibung der Stromdichte in einer PS-Koronaentladung wird, wie in Abschnitt 2.2.4 gezeigt, mit Hilfe des Warburggesetzes ermöglicht. Um diese Stromdichteverteilung zu verifizieren, wurden die maximal wirksamen Trocknungswinkel unter einer Spitzenelektrode der in Immersionsflüssigkeit getränkten Grünkörper bestimmt. In Abbildung 4.53 ist exemplarisch eine solche Bestimmung am Beispiel des in Abbildung 4.26 abgebildeten Grünkörpers dargestellt.

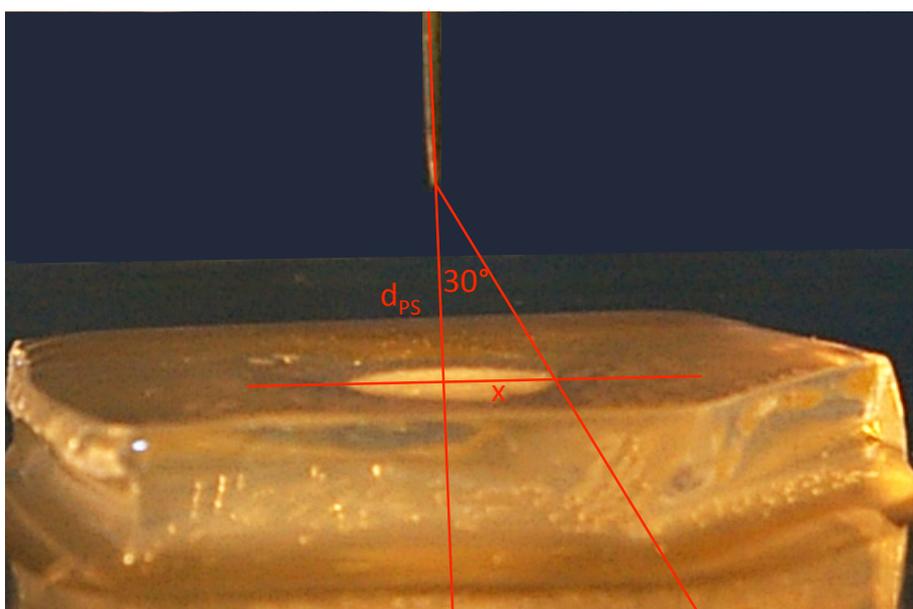


Abbildung 4.53: Wirksamer Winkel des Korona-Stromes in der PS-Entladung

Eine Auswertung aller Versuche ergab immer einen maximalen Winkel von 30° . Da dies dem von Warburg genannten Maximalwinkel von 60° widerspricht, wurde ein Versuch an trocknenden Grünkörpern mit entsprechenden Oberflächen durchgeführt, der zum Ziel hatte, den Stromfluss winkelabhängig zu bestimmen und mit der Trocknungsrate zu korrelieren. Hierzu wurden mit Hilfe der EPD OX50-Grünkörper abgeschieden und direkt im E-Feld getrocknet. Die Grünkörper hatten Durchmesser von 6 bzw. 17 mm, was bei einem d_{PS} von 10 mm und einer Probenhöhe von 5 mm einem maximalen Auftreffwinkel von 30° bzw. 60° entspricht. Die geerdete Elektrode wurde ebenfalls auf diese Größe zugeschnitten, so dass sich keine Ströme außerhalb des vorgesehenen Weges an der Probe vorbei ausbilden konnten.

Die Ergebnisse bezüglich der Masseverlustrate bei einem Stromfluss von ca. $1,2 \mu\text{A}$ sind in Abbildung 4.54 dargestellt.

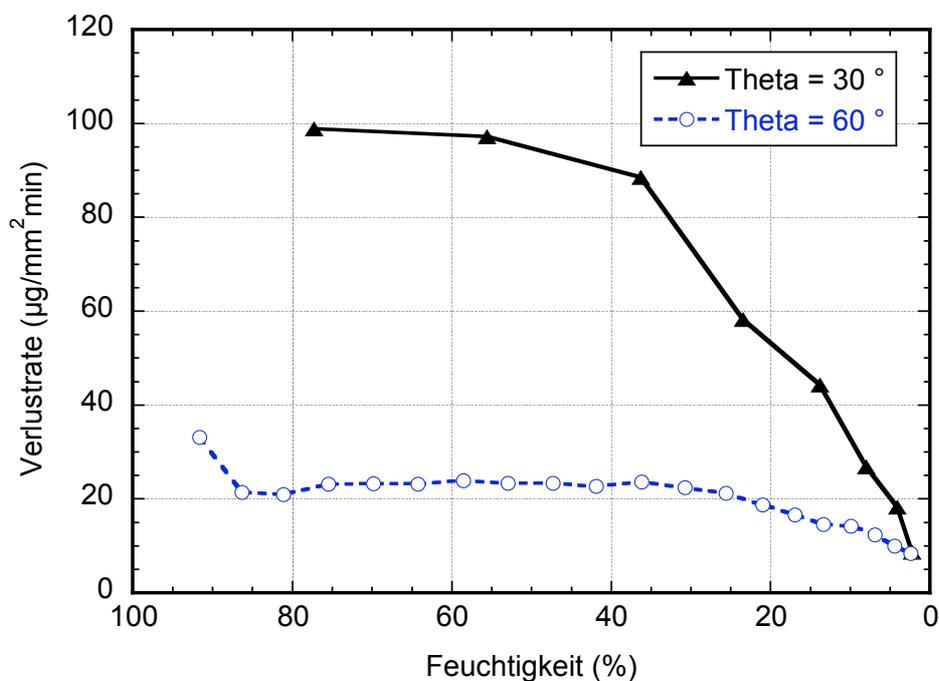


Abbildung 4.54: Einfluss des Winkels auf die Masseverlustrate bei konstantem Stromfluss

Hieraus wird deutlich, dass die Verlustrate bei gleichem, konstantem Strom über der kleineren Probe, also bei einem Winkel von 30° im Bereich von 100 bis 35 % Restfeuchte etwa 4,5 bis 5-mal höher ist als bei einem Winkel von 60° . Anschließend fällt sie linear mit der Probenfeuchte ab. Die Verlustrate der größeren Probe bleibt bis etwa 25 % Feuchtigkeit konstant bei einem Wert von ca. $23 \mu\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}$ und fällt anschließend linear auf einen Wert von $8 \mu\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}$ bei einer Restfeuchte von 2 % ab.

Die nach Gleichung 2.21 berechnete charakteristische mittlere Ionengeschwindigkeit ist als Funktion der Probenfeuchtigkeit in Abbildung 4.55 aufgetragen.

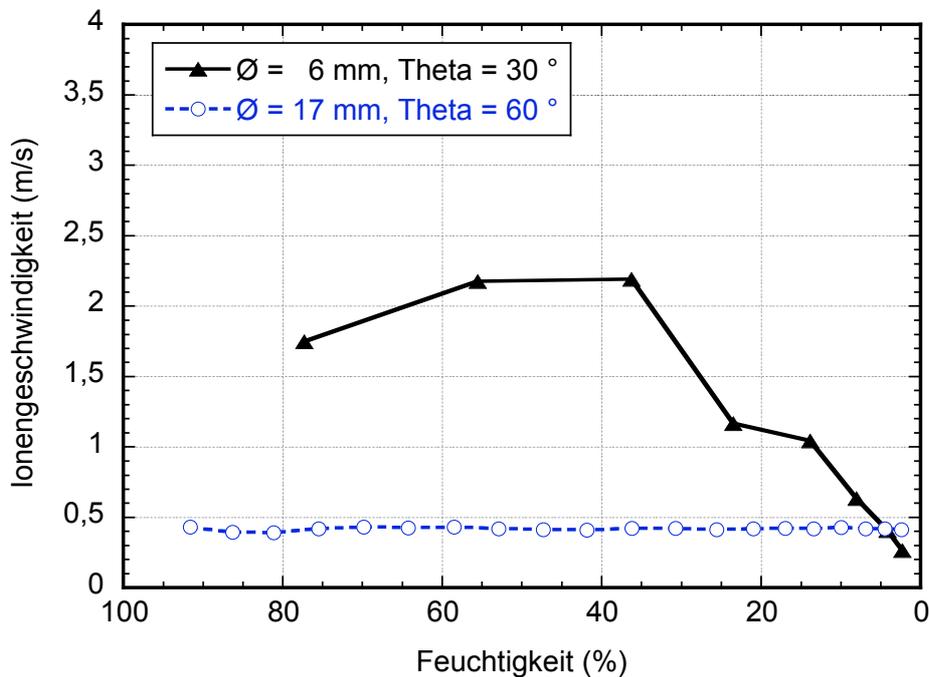


Abbildung 4.55: Mittlere Ionengeschwindigkeit als Funktion der Probenfeuchte und des maximalen Einfallswinkels

Für die Probe mit größerem Einfallswinkel bleibt die mittlere Ionengeschwindigkeit während der gesamten Messung konstant bei 0,4 m/s. Im Gegensatz dazu steigt sie für die Probe mit kleinerem Einfallswinkel zunächst von 1,7 auf 2,2 m/s an, bevor sie bei Unterschreiten von 35 % Restfeuchte nahezu linear auf einen Wert von 0,25 m/s bei einer Restfeuchte von 2 % abfällt.

Der Einfluss des Porendurchmessers auf die Verdunstungsrate wurde im Folgenden untersucht. Bei einer Spannung von 5 kV wurden gleich große Proben getrocknet und der Gewichtsverlust alle 2,5 min protokolliert. In Abbildung 4.56 ist die Masseverlustrate als Funktion der Probenfeuchte aufgetragen. Es ist erkennbar, dass im Mittel die Verlustrate für beide Proben gleich hoch ist. Lediglich der Lederhartpunkt scheint für die nanoporösen Proben bereits bei 40 % Restfeuchte erreicht zu sein, wohingegen er bei den mikroporösen SE15-Proben bei etwa 30 % Restfeuchte liegt.

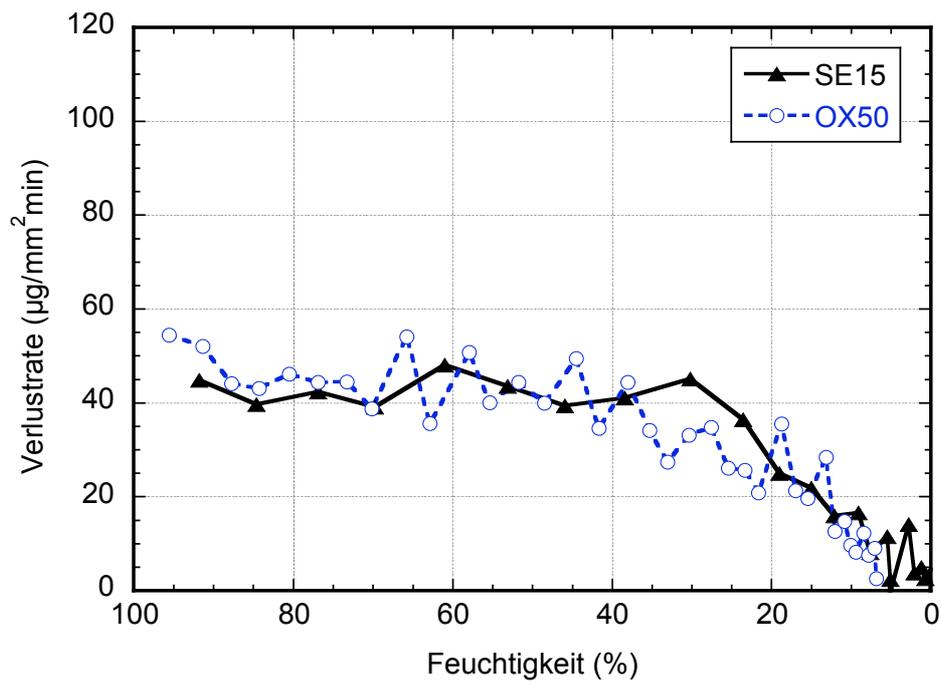


Abbildung 4.56: Verlustrate als Funktion der Probenfeuchte für mikro- und nanoporöse Grünkörper

4.2.6 Anwendung auf keramische Prozesstechnik

4.2.6.1 Vorversuche

Um die Anwendung der feldgestützten Trocknung auf die keramische Prozesskette zu prüfen, wurde zunächst ein Vorversuch durchgeführt. Hierbei wurde eine OX50-Suspension mit Methylcellulose als Binder auf ein Glassubstrat pipettiert, welches auf einer geerdeten Platten-Elektrode auflag. Über dem Glassubstrat wurde im Abstand von 6 mm eine Spitzenelektrode positioniert. An die Spitze wurde eine Spannung von 6 kV angelegt.

In Abbildung 4.57 sind vier Schritte während der Trocknung zu sehen: Zunächst beginnt sich ein Hügel unter der Elektrode auszubilden, was zur Folge hat, dass in den Randbereichen um den Hügel herum Material fehlt und dass die Trocknung in diesem dünnsten Bereich beginnt. Dort kommt es im weiteren Trocknungsverlauf zur Rissbildung entlang der Feldlinien. Abbildung 4.57 d) zeigt, dass sich daran die Trocknung des dicken Bereichs unmittelbar unter der Elektrode anschließt und erst zuletzt die äußersten Bereiche trocknen.

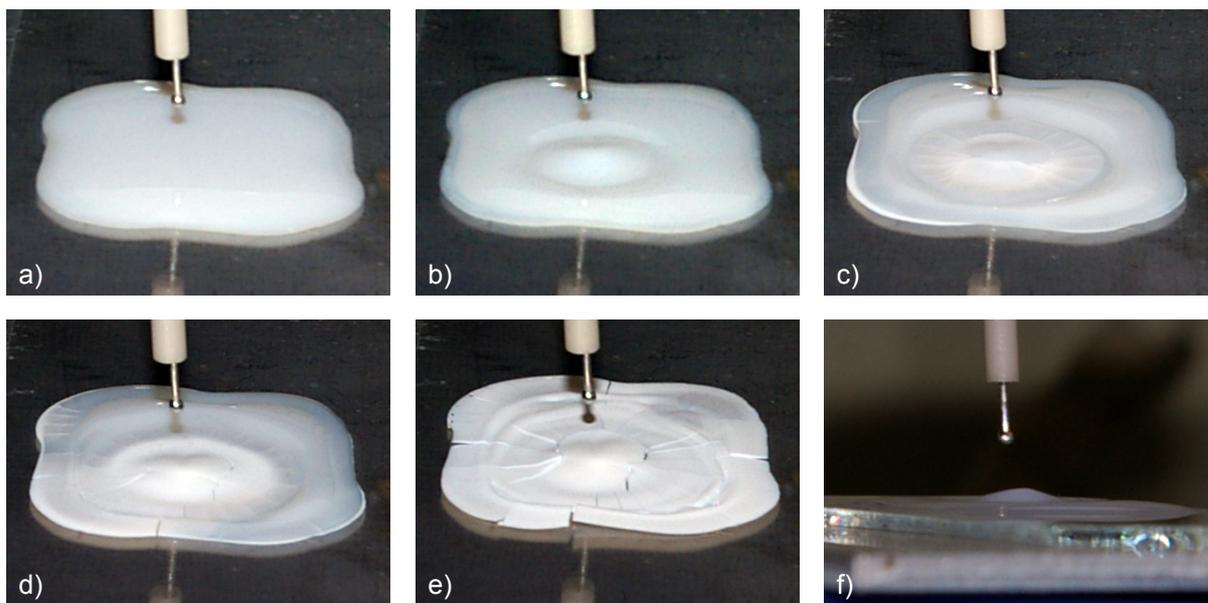


Abbildung 4.57: Trocknungsverlauf einer OX50-Suspension auf einem Glassubstrat: a) Ausgangszustand, b) Ausbildung eines Hügels nach 13 min, c) Beginn der Trocknung an dünnster Stelle nach 21 min, d) Trocknung der dickeren Bereiche im Feld bis 32 min, e) Trocknung der äußersten Bereiche nach 32 min, f) seitliche Aufnahme des Hügels nach 13 min

4.2.6.2 Einfluss der Dispergierzusätze auf die Trocknung

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Dispergierhilfsmittel auf die Trocknung untersucht. Hierzu wurden wässrige Lösungen aus deionisiertem Wasser und jeweils einem Zusatz hergestellt und die Grünkörper darin eingelegt. Anschließend wurden die Proben in einer PS-Konfiguration mit $d_{PS} = 10$ mm getrocknet. Abbildung 4.58 zeigt die unterschiedlichen Trocknungsverläufe für diese Grünkörper.

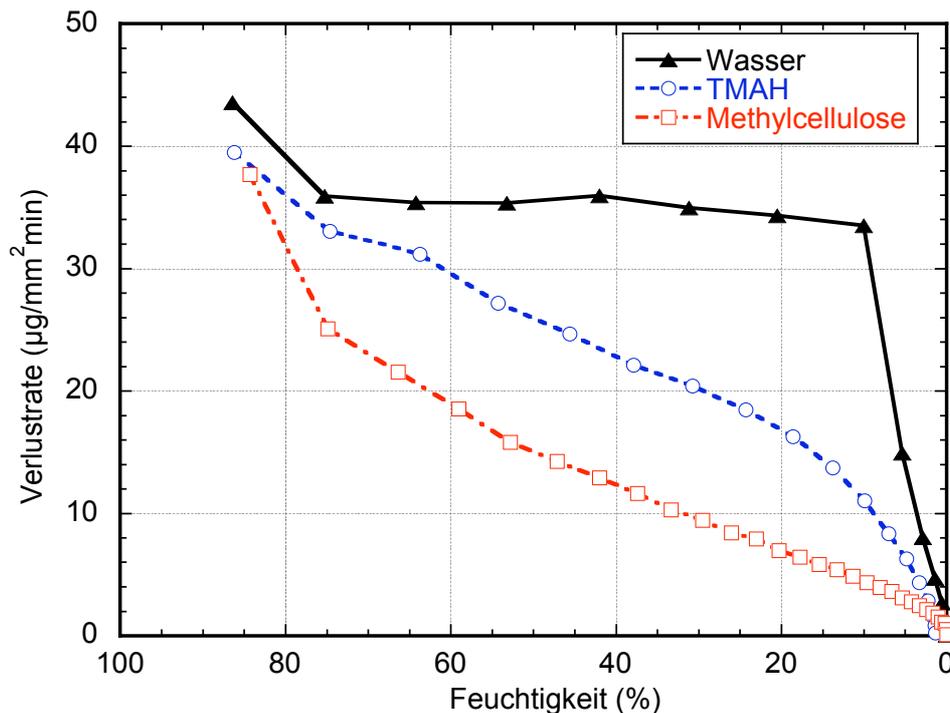


Abbildung 4.58: Einfluss der Dispergierhilfsmittel bei einer Stromstärke von $10 \mu\text{A}$ auf die Masseverlustrate

Es ist erkennbar, dass sich bei konstantem Strom für eine in reines Wasser eingelegte Probe eine nahezu konstante Verlustrate von $35 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ ergibt, die erst bei Unterschreiten einer Restfeuchte von 10 % stark abfällt. Diese ist auch die im Vergleich höchste Verlustrate und entspricht somit der schnellstmöglichen Trocknung. Dagegen zeigen alle anderen Kurven eine mit sinkender Probenfeuchtigkeit abfallende Masseverlustrate. Einen nahezu linear abfallenden Verlauf zeigt die Methylcellulose-Lösung. Auch für TMAH ist ein nahezu linearer Abfall zu beobachten, der jedoch bereits bei Unterschreiten von 20 % Restfeuchte stärker abzufallen beginnt.

Um diese Unterschiede zu erklären, wurden die Lösungen auf ihren pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und die Oberflächenspannung untersucht. In Tabelle 4.2 sind die gemessenen Werte aufgelistet. Es ist erkennbar, dass die elektrische Leitfähigkeit von reinem Wasser zu TMAH hin stark zunimmt und dass der pH-Wert für die Methylcellulose-Lösung am geringsten, für die TMAH-Lösung am höchsten ist. Die Oberflächen-

Tabelle 4.2: Einfluss der Dispergierzusätze auf elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Oberflächenspannung

Lösung	Zugabe (Gew.-%)	elektrische Leitfähigkeit (mS/m)	pH-Wert	Oberflächenspannung (mN/m)
H ₂ O deionisiert		0,003	7,2	72,75
H ₂ O + TMAH	5	23,300	13,1	68,20
H ₂ O + Methylcellulose	17	0,263	4,1	54,25

spannung fällt durch die Zugabe der Zusätze ab. Dies ist stärker ausgeprägt für die Zugabe von Methylcellulose als für die von TMAH.

In Abbildung 4.59 wird die Oberflächenspannung der Lösungen mit den Zusätzen und der Suspension dargestellt. Ein nahezu linearer Abfall von deionisiertem Wasser hin zur Suspension mit einer Oberflächenspannung von 48,59 mN/m ist ersichtlich.

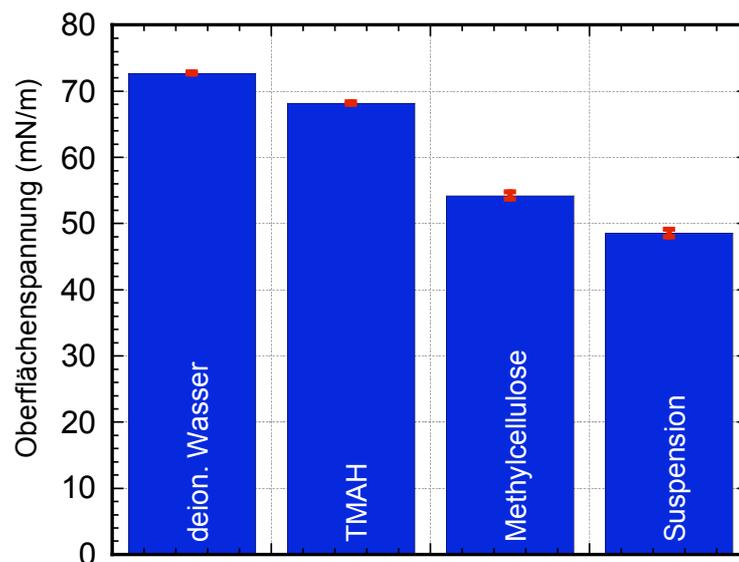


Abbildung 4.59: Oberflächenspannung der Dispergierhilfsmittel in wässriger Lösung und der OX50-Suspension

Eine nachgeschaltete Versuchsreihe soll aufzeigen, dass der Stromfluss, der gemessen wird, ebenfalls von den Dispergierzusätzen abhängt. Ein in die wässrige TMAH-Lösung eingelegter Grünkörper trocknet langsamer als ein in reines Wasser eingelegter, obwohl während des gesamten Versuches bei konstanter Spannung die gleiche Stromstärke gemessen wurde. Diese fällt im Fall der TMAH-Lösung auch bei Unterschreiten einer Restfeuchte von 15 % im Gegensatz zu Wasser nicht ab, wie Abbildung 4.60 zeigt.

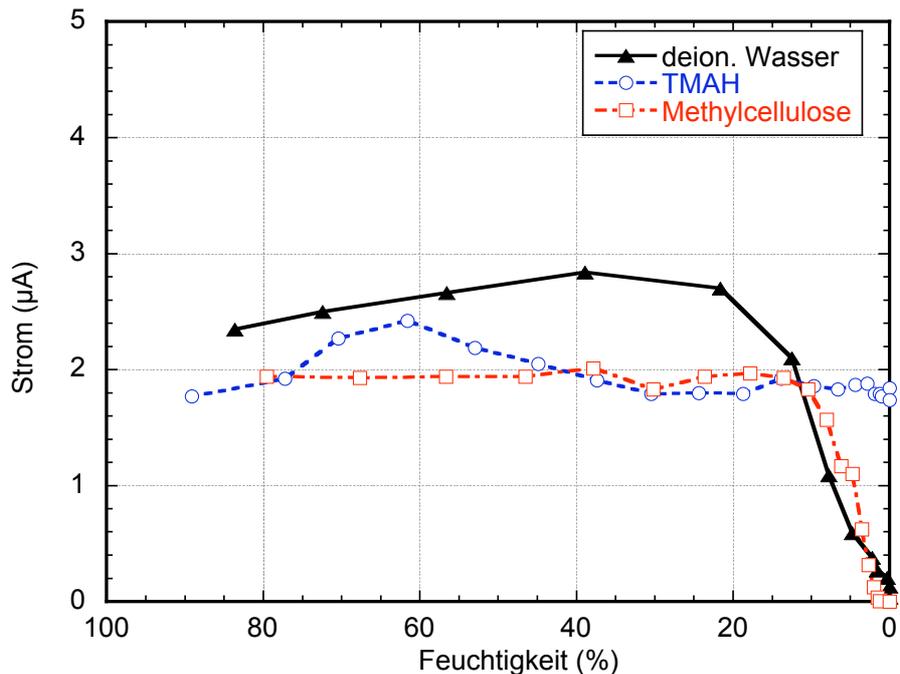


Abbildung 4.60: Einfluss der Dispergierhilfsmittel auf den Stromfluss bei einer konstanten Spannung von 4 kV

Darüber hinaus zeigt Abbildung 4.61, dass ein Tropfen Bromthymolblaulösung auf dem getrockneten Grünkörper die Oberfläche blau verfärbt. Diese Farbänderung zeigt einen basischen Rückstand auf der Grünkörperoberfläche an. Die Mitte des Grünkörpers verfärbt sich gelb, da hier zu viel Flüssigkeit des Indikators das TMAH löst und die ursprüngliche Ladung der Oberfläche überwiegt. Ein in Wasser getrockneter Grünkörper verfärbt sich hingegen gelb, was auf die saure Oberfläche des Kieselglases zurückzuführen ist.

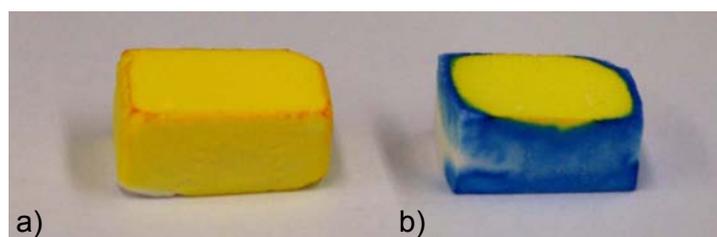


Abbildung 4.61: SE15-Grünkörper in Bromthymolblaulösung: a) in deionisiertem Wasser getränkt und getrocknet, b) in TMAH-Lösung getränkt und getrocknet

4.2.6.3 Trocknung von Schichten in Platte-Spitze-Geometrie

In den im Folgenden dargestellten Versuchsreihen wurde die Möglichkeit der Beschleunigung der Trocknung im keramischen Hochspannungsfeld für Schichtsysteme untersucht. Hierzu wurde, wie in Abschnitt 3.5.1.1 beschrieben, ein Aluminiumsubstrat in der Blade-Casting-Anlage mit einer binderhaltigen OX50-Suspension beschichtet

und zunächst in einer PS-Geometrie getrocknet. Der Einfluss unterschiedlicher Rakelhöhen, Elektrodenzahl und Platte-Spitze-Abständen wird aufgezeigt.

Zunächst wurde für die PS-Anordnung mit einer einzelnen Spitze bei einem Arbeitsabstand von 8 mm, entsprechend der in Abbildung 4.40 dargestellten Leermessung, die Arbeitsspannung auf 5,1 kV festgesetzt, was einem Stromfluss von ca. 3 μ A entsprach. In der Folge wurden Substrate mit der OX50-Suspension beschichtet, wobei verschiedene Rakelhöhen von 30 und 40 μ m eingestellt wurden. Die Schichten wurden im E-Feld für 1, 2 und 3 min getrocknet und anschließend fotografiert. Anhand der Bilder konnten die Trocknungsdurchmesser mit Hilfe der Software AnalySIS vermessen werden. Abbildung 4.62 zeigt die Fotografien der trocknenden Schichten, in Abbildung 4.63 sind die Trocknungsdurchmesser gegen die Trocknungsdauer aufgetragen.

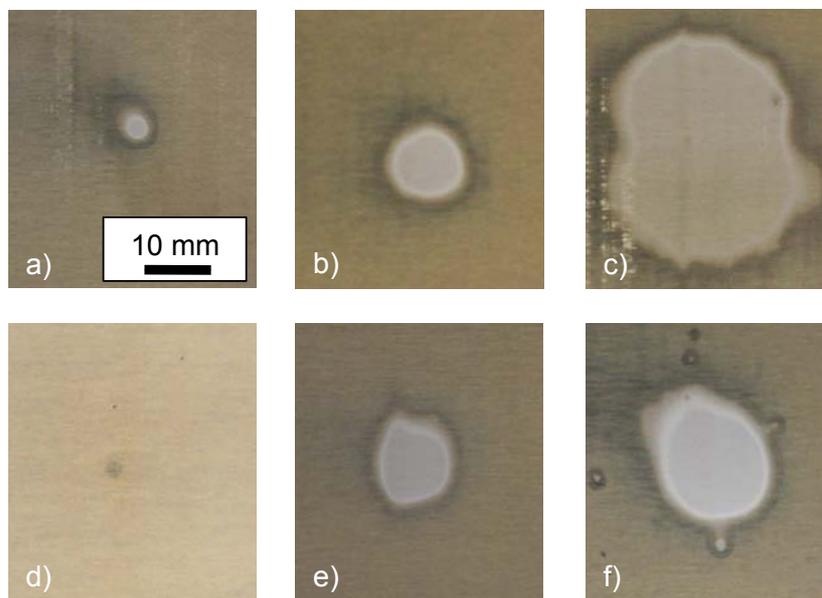


Abbildung 4.62: Fotografien der unter einer Spitze trocknenden Schichten: a) bis c) Rakelhöhe 30 μ m, d) bis f) Rakelhöhe 40 μ m; Expositionsdauer: 1 min für a) und d), 2 min für b) und e), 3 min für c) und f)

Aus dem Vergleich der in Abbildung 4.62 dargestellten Bilder wird deutlich, dass bei zunehmender Rakelhöhe eine längere Zeit benötigt wird, bis eine Fläche vergleichbarer Größe unter der Spitze getrocknet ist. Dies wird grafisch in Abbildung 4.63 aufgezeigt. Des weiteren wird in dieser Abbildung sichtbar, dass die Trocknung in einem Zeitraum von bis zu 10 Minuten quasi linear fortschreitet. Die Größe der getrockneten Fläche steigt von 2 mm nach 1 min auf 44 mm nach 10 min an. Dies entspricht einer Zunahme des Durchmessers von 4,2 mm/min.

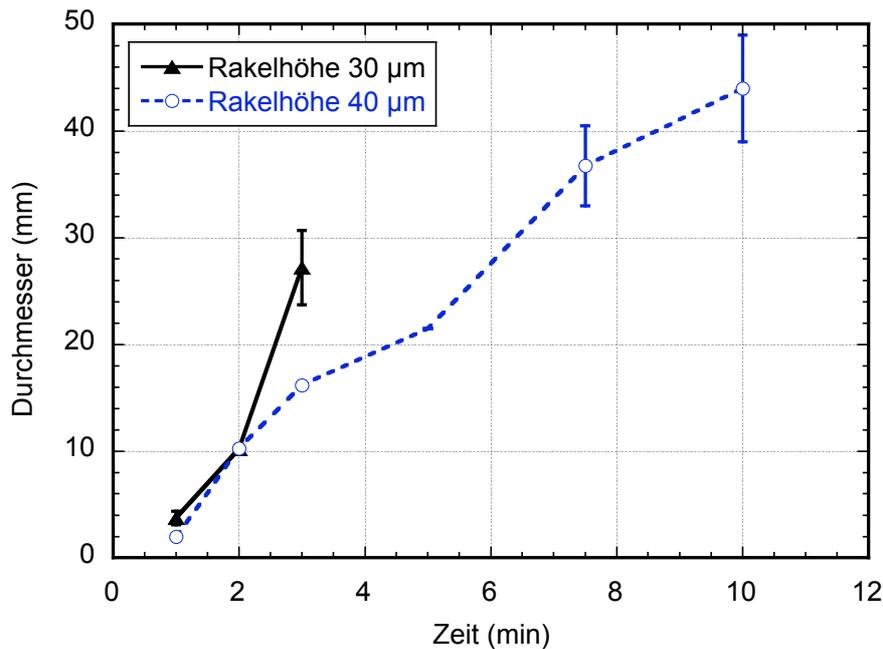


Abbildung 4.63: Durchmesser der trockenen Fläche unter einer Spitzenelektrode mit $d_{PS} = 8$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,1 kV als Funktion der Expositionsdauer im E-Feld und der Rakelhöhe

Die Trocknung einer möglichst großen Fläche durch eine Reihe aus drei Spitzenelektroden wurde in einem folgenden Schritt untersucht. Hierzu wurden haushaltsübliche Nadeln mit einem Spitzenradius von 50 µm in eine Platine gelötet. Anschließend wurden sie mit einem Abstand von $d_{PS} = 10$ mm über dem Substrat platziert. Der Abstand der Spitzen untereinander betrug etwa 11 mm. Er wurde entsprechend den im vorangegangenen Abschnitt gemachten Beobachtungen des Warburggesetzes gewählt.

Die in Abbildung 4.41 dargestellte Leermessung für diese Elektrodengeometrie zeigt, dass die Schwellenspannung 5,6 kV beträgt. In der Folge wurde eine Versuchsspannung von 5,7 kV angelegt, was einem Strom von 3,5 µA entsprach.

In Abbildung 4.64 sind die Fotografien der trocknenden Schichten abgebildet. Es ist deutlich erkennbar, dass mit steigender Haltezeit die Trocknungsdurchmesser steigen, bis nach einer Haltezeit von 4 min eine homogene zusammenhängende Fläche getrocknet ist.

Um den Einfluss der Wechselwirkungen der elektrischen Felder miteinander zu untersuchen, wurden die Trocknungsdurchmesser unter den einzelnen Elektroden jeweils in Länge und Breite vermessen. Breite bedeutet die Richtung in der die Elektroden angeordnet sind, Länge ist die senkrechte Richtung dazu. Die hieraus gemittelten Werte zeigt Abbildung 4.65 als Funktion der Haltezeit. Die Fläche unter der mittleren Elektrode ist immer die kleinste, während es unter den Randelektroden keine klaren Größenunterschiede gibt.

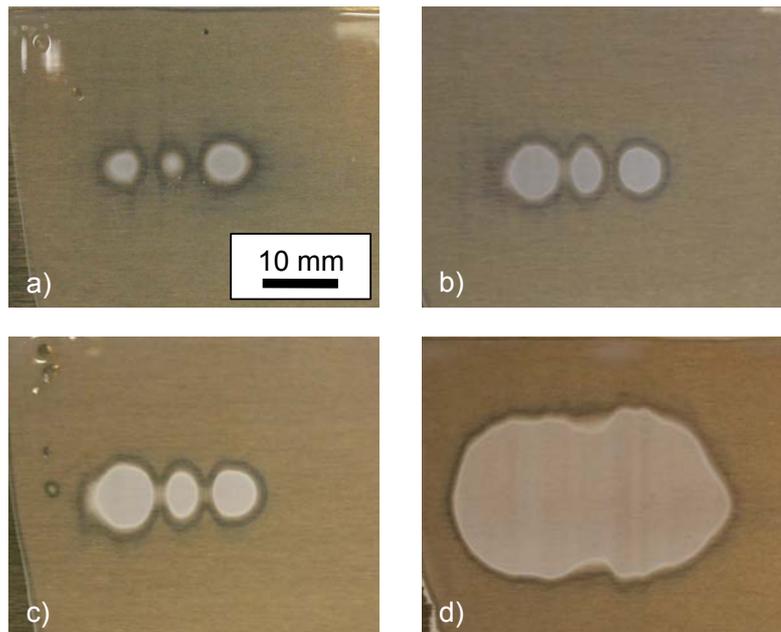


Abbildung 4.64: Fotografien der unter drei Spitzen trocknenden Schichten bei einer Rakelhöhe von $30\ \mu\text{m}$ nach a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min und d) 4 min

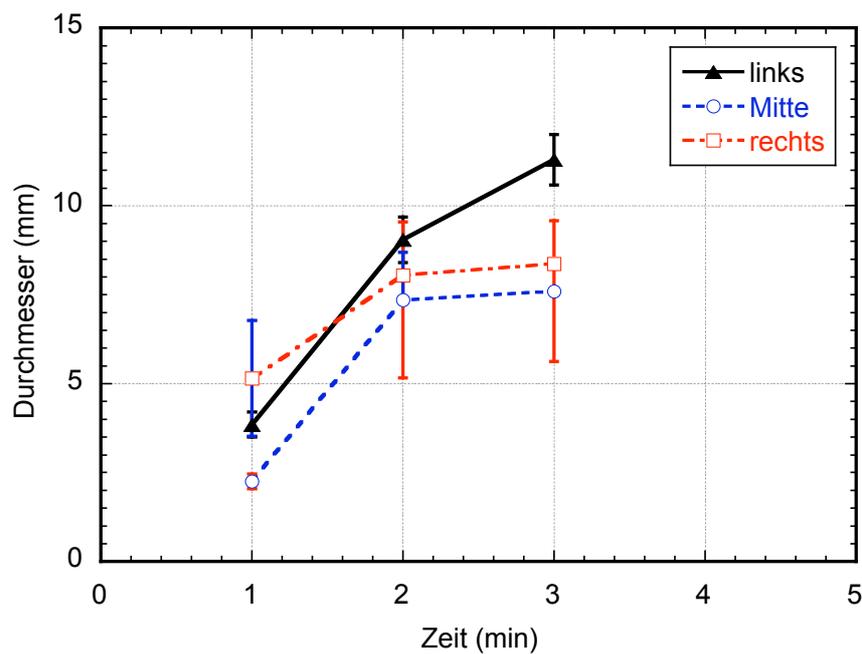


Abbildung 4.65: Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10\ \text{mm}$ und einer Ausgangsspannung von $5,7\ \text{kV}$ als Funktion der Expositionsdauer im E-Feld

Werden die Werte von Länge und Breite der Trocknungsdurchmesser als Funktion der Zeit aufgetragen, indem über alle drei Durchmesser gemittelt wird, so wird deutlich, dass mit steigender Haltezeit das Wachstum in Längsrichtung stärker fortschreitet als in Richtung der Breite, wie Abbildung 4.66 zeigt. Da nach 4 min bereits eine zusammenhängende Fläche getrocknet war, konnte an dieser Stelle zwar die Längsausdehnung berechnet werden, jedoch musste die Breite als Drittel der Gesamtbreite angenommen werden, da an dieser Stelle eine Unterscheidung der drei Punkte nicht mehr möglich war. Hieraus resultiert auch die fehlende Streuung dieses Messpunktes.

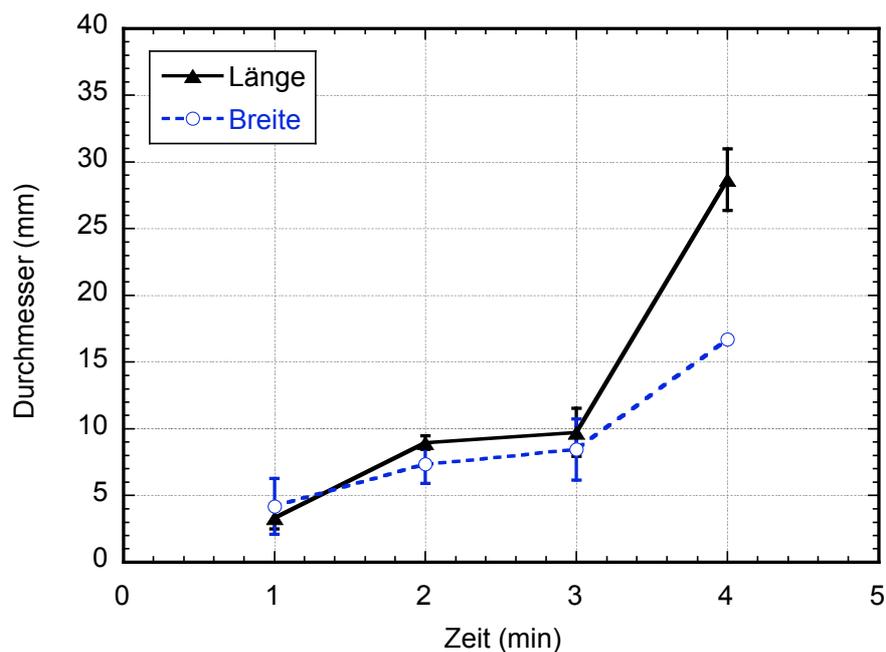


Abbildung 4.66: Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Expositionsdauer im E-Feld und der Ausbreitungsrichtung

Um den Einfluss der Schichtdicke auf das Trocknungsverhalten zu untersuchen, wurden Schichten mit drei unterschiedlichen Rakelhöhen getrocknet. Die Parameter Expositionsdauer und Rakelhöhe wurden hierfür variiert. Abbildung 4.67 zeigt die Abhängigkeit der Länge des Trocknungsdurchmessers von der eingestellten Rakelhöhe. Es ist erkennbar, dass die Länge der Durchmesser bis zu einer Zeit von 3 min für alle Schichtdicken quasi identisch sind und dass ab einer Zeit von 4 min ein starker Anstieg in der Länge auf 28 mm für die dünnste Schicht im Vergleich zu 13 mm und 11,5 mm für die Schichten mit den Rakelhöhen 50 und 70 μm gemessen wird.

In Abbildung 4.68 ist die Breite der Trocknungsdurchmesser aufgetragen. Auch hier sind die analogen Verläufe wie in Abbildung 4.67 zu sehen, jedoch sind die Werte bis zu einer Haltezeit von 3 min um ca. 20 % geringer. Deutlich geringere Messwerte um bis zu 40 % sind für eine Haltezeit von 4 min zu sehen.

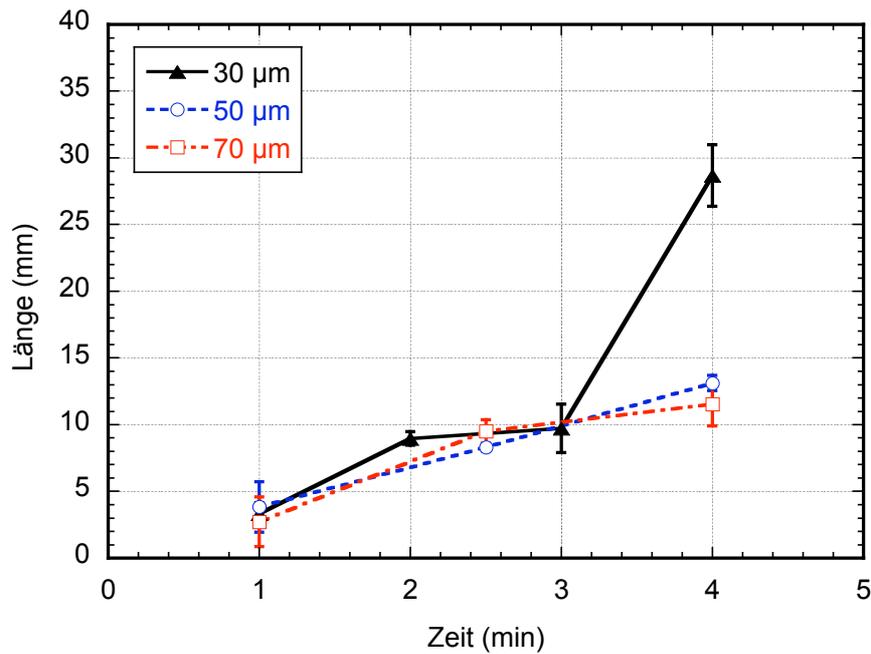


Abbildung 4.67: Länge der Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Expositionsdauer und der Rakelhöhe

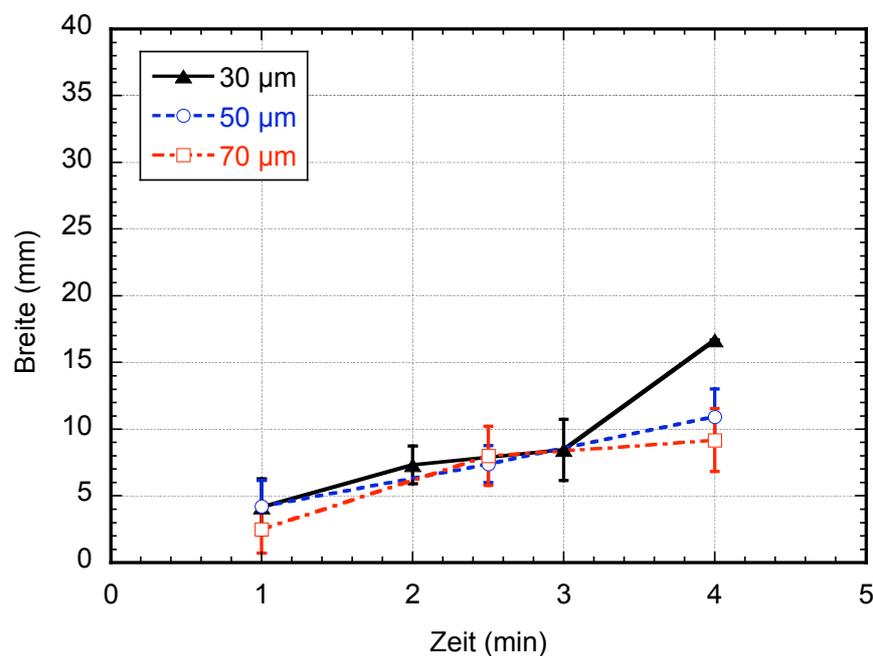


Abbildung 4.68: Breite der Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Expositionsdauer und der Rakelhöhe

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Rissbildung wurde in einem nächsten Schritt untersucht. Hierzu wurden die getrockneten Proben auf Rissbildung untersucht. In Abbildung 4.69 sind die Fotografien der vollständig getrockneten Schichten dargestellt. Um den durch die Risse entstandenen Kontrast zu verdeutlichen, werden die Bilder als Negative dargestellt. Die Stellen, über denen die Elektroden positioniert waren, sind als hellere Stellen erkennbar. Besonders in Abbildung 4.69 f) sind drei dunklere Kreise, an denen die Trocknung begann, deutlich sichtbar. Im Bereich unter den Elektroden kann für alle Proben keine Rissbildung erkannt werden. In den Bereichen, die feldfrei getrocknet sind, sind jedoch Trocknungsrisse zu beobachten. Diese nehmen mit steigender Rakelhöhe sowie mit zunehmender Haltezeit im E-Feld zu und sind vor allem in den Abbildungen e) und f) sehr gut erkennbar.

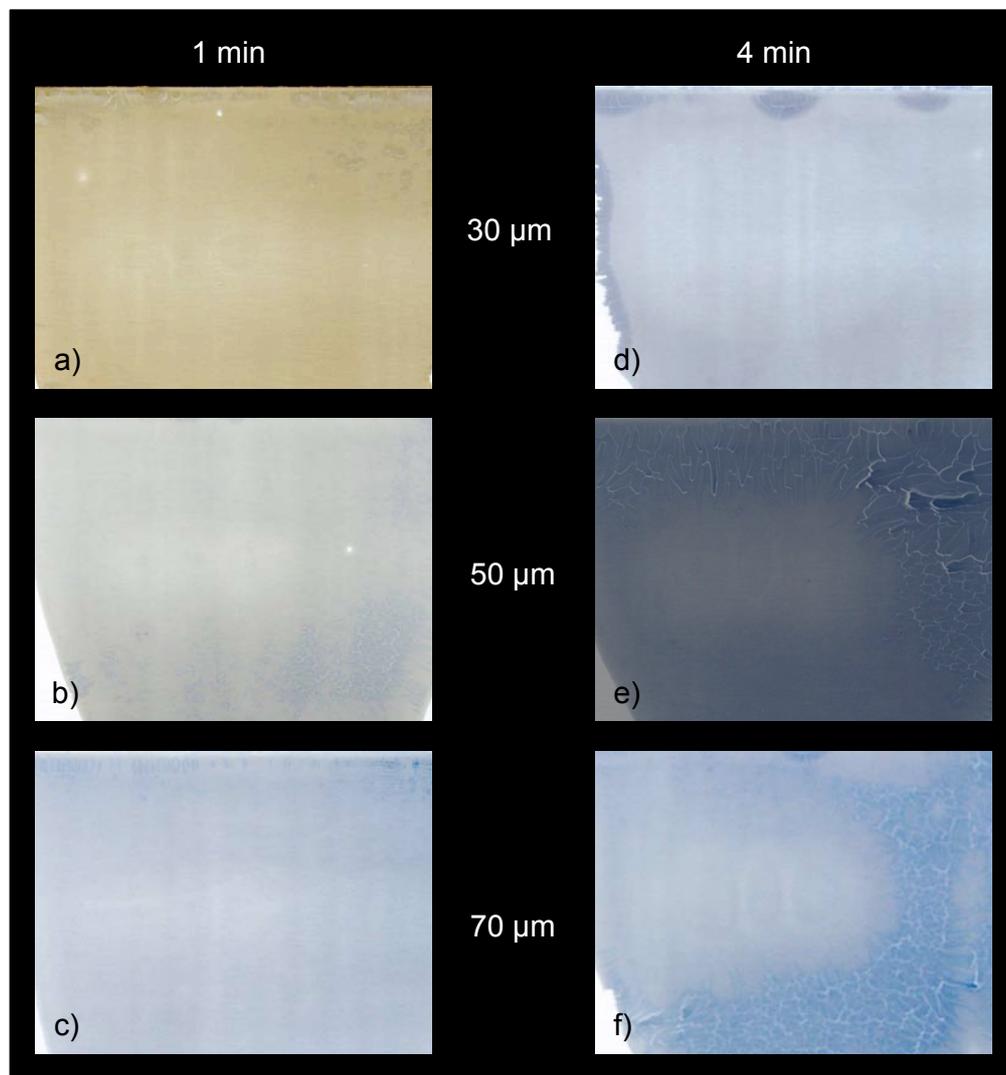


Abbildung 4.69: Negative der Fotografien der vollständig unter drei Spitzenelektroden getrockneten Schichten

Anschließend wurden die Schichten im Lichtmikroskop bei 50- und 200-facher Vergrößerung untersucht. Auch hier konnten unmittelbar unter den Elektroden keine Risse in der Schicht festgestellt werden. Es konnten lediglich vereinzelt kleine Blasen gefunden werden. Exemplarisch sind in Abbildung 4.70 die lichtmikroskopischen Aufnahmen der in Abbildung 4.69 b) gezeigten Schicht dargestellt. Die in b) dargestellte Aufnahme bei 50-facher Vergrößerung zeigt keine Risse. Jedoch sind bei weiterer Vergrößerung die in d) zu sehenden Blasen vereinzelt zu beobachten. Bild c) zeigt die Ausbildung von Rissen in Form von Krähenfüßen in den ohne unmittelbare Feldeinwirkung getrockneten Bereichen.

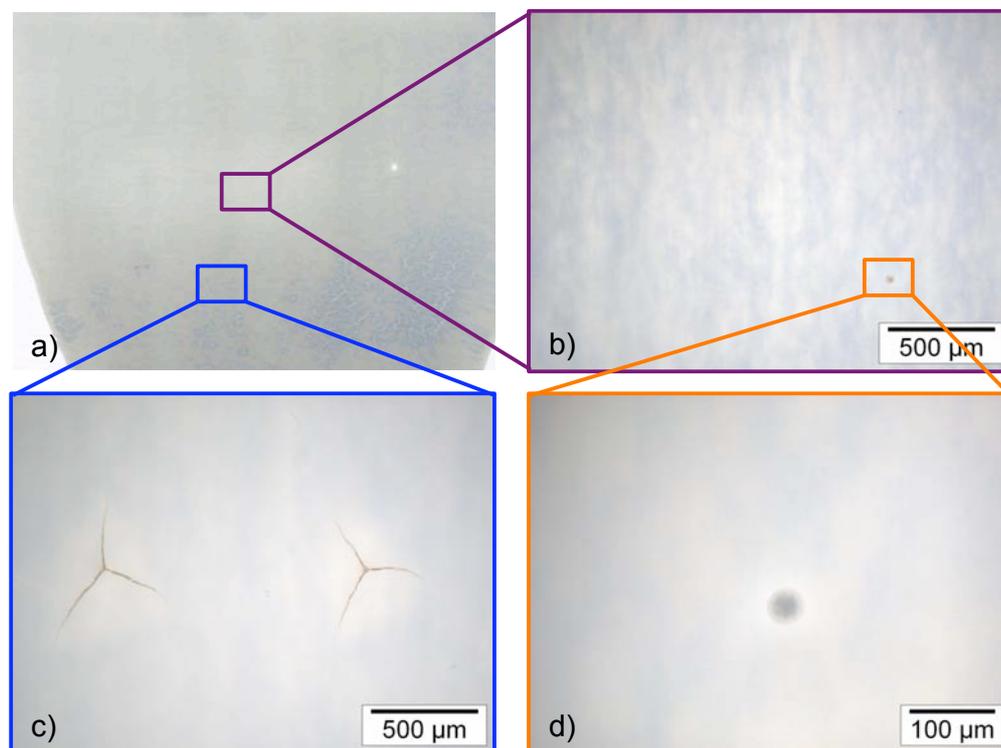


Abbildung 4.70: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichten aus Abbildung 4.69 b):

- a) Negativ der Fotografie, b) Bereich unter den Spitzenelektroden, c) feldfrei getrockneter Bereich, d) Vergrößerung des Bereichs unter den Spitzenelektroden

Eine Untersuchung der Schichten im REM ist in den Abbildungen 4.71 und 4.72 gezeigt. Es sind deutlich drei Bereiche erkennbar. Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 4.71 a) zeigt, dass unmittelbar unter der Spitze ein kleiner Kreis als hellerer Bereich erkennbar ist. Der Rand dieses Bereiches ist in Abbildung 4.71 b) vergrößert. In einem Abstand von etwa 3 bis 5 mm zur Spitze ist eine elliptische Grenzzone erkennbar, die den Bereich der unmittelbaren Feldeinwirkung von dem ohne unmittelbare Feldeinwirkung getrockneten Bereich abtrennt. Die Vergrößerung dieser Zone ist in 4.71 c) dargestellt.

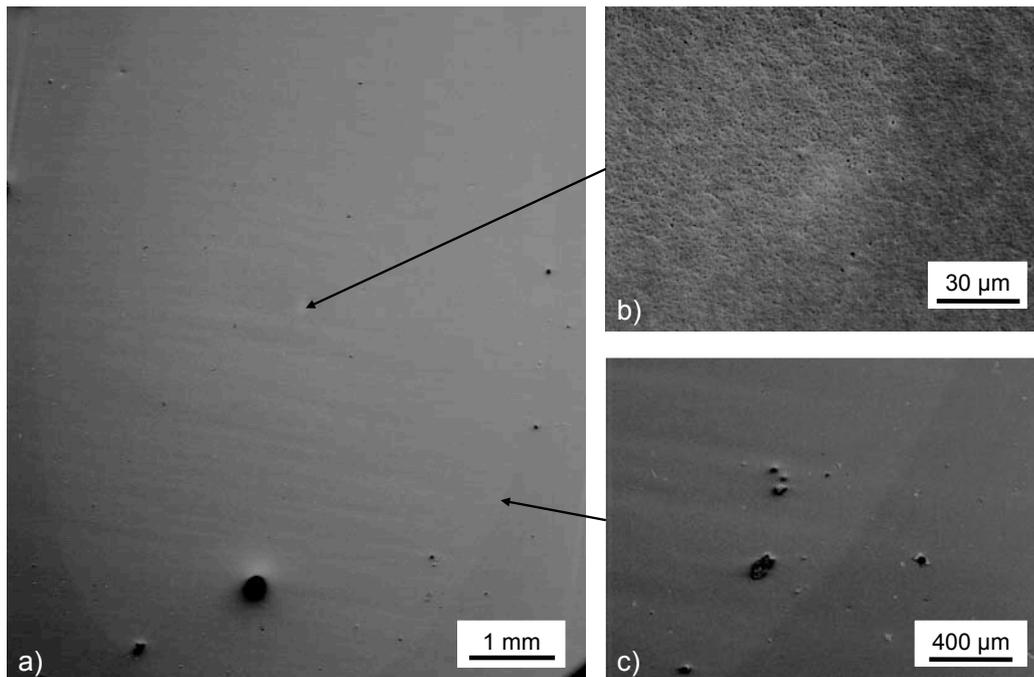


Abbildung 4.71: REM-Aufnahmen einer in PS-Geometrie getrockneten Schicht: a) Übersicht, b) Vergrößerung des Bereiches unterhalb der Spitzenelektrode, c) Vergrößerung des Randes des Feldwirkungsbereichs

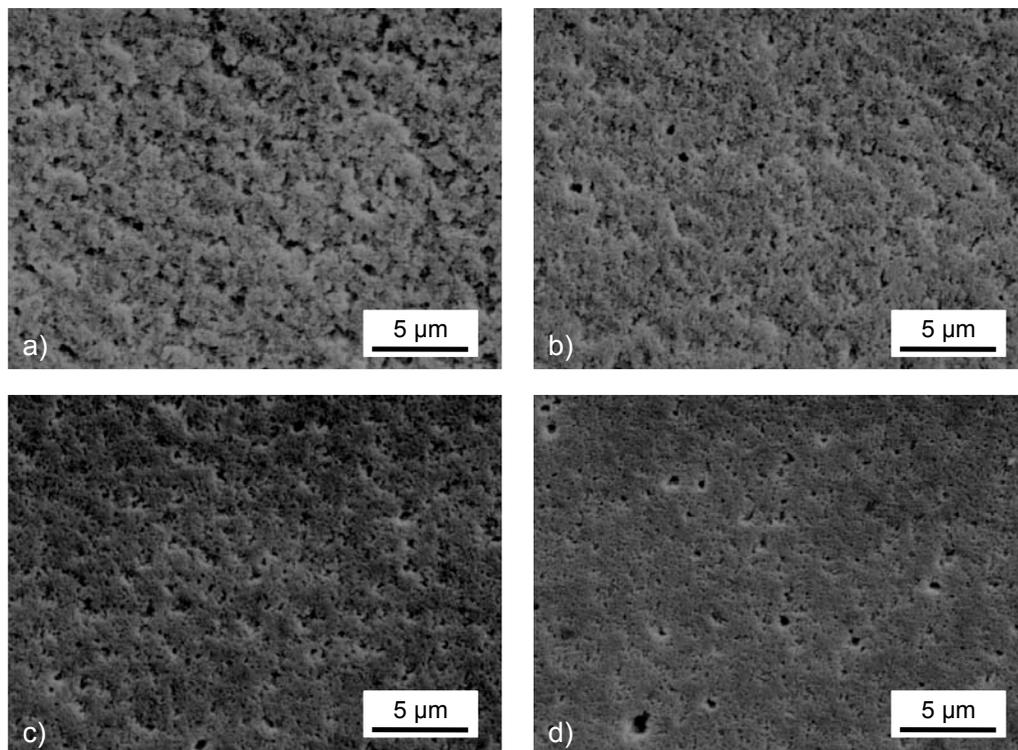


Abbildung 4.72: Vergrößerung der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.71 b) und c): a) unmittelbar unter der Spitzenelektrode, b) Randbereich unter Elektrode, c) Grenze des Feldwirkungsbereiches, d) feldfreier Bereich

Abbildung 4.72 a) zeigt die 4000-fache Vergrößerung der Mikrostruktur unmittelbar unter der Spitzenelektrode. Eine raue, poröse Struktur ist erkennbar. Im unmittelbaren Randbereich zur Spitzenelektrode, der in 4.72 b) vergrößert ist, sind bereits weniger Poren, jedoch in regelmäßigen Abständen erkennbar. Die Struktur scheint immer noch rau, wenn auch glatter als in a). Die Aufnahmen in 4.72 c) und d) zeigen den Randbereich der Feldeinwirkung. 4.72 c) ist gerade noch im Feld getrocknet. Die Zahl der Poren scheint ähnlich wie in b), wobei die Oberfläche noch glatter erscheint. 4.72 d) befindet sich außerhalb der elliptischen Zone. Hier sind die Poren unregelmäßig angeordnet und variieren auch stark in ihrer Größe. Insgesamt scheint diese Struktur die glatteste zu sein.

Die bislang gezeigten Ergebnisse der PS-Konfiguration zur Schichttrocknung sind lokal auf die Bereiche unmittelbar unter den Elektroden begrenzt. Um jedoch Prozesse wie das Foliengießen verbessern zu können, muss die kontinuierliche Trocknung größerer Bereiche möglich sein. Die Realisierung einer kontinuierlichen Trocknung in einer Platte-Spitze-Geometrie wurde mit Hilfe eines bewegten Substrates untersucht. Hierzu wurde das Substrat mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit unter einem Elektrodenarray bewegt, das aus einzeln schaltbaren Reihen von Spitzenelektroden bestand, die in unterschiedlicher Höhe über dem Substrat angeordnet waren.

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss des Elektrodenabstandes d_{PS} auf die Trocknung untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind auf den in Abbildung 4.73 dargestellten Fotografien zu sehen. Die Proben wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mm/min unter den Elektroden durchgezogen, an die eine Spannung von 6,5 kV angelegt war. Die eingestellte Rakelhöhe betrug 50 μm . In keinem der Bilder ist ein kontinuierlicher Trocknungsfortschritt sichtbar. Die feinen dunkleren Linien zeigen den Bereich unmittelbar unter den bewegten Spitzenelektroden an.

Aus diesem Grund wurde in einem nächsten Schritt der Einfluss der Schichtdicke auf die kontinuierliche Trocknung untersucht. Abbildung 4.74 a) zeigt im Vergleich zu Abbildung 4.73 c) den Einfluss der Verringerung der Schichtdicke auf den Trocknungsverlauf. Die Rakelhöhe wurde von 50 μm auf 30 μm verringert. Außerdem wurde der Einfluss einer Haltezeit unter den Elektroden vor Beginn der relativen Substratbewegung untersucht. Hierfür wurde das Substrat beschichtet und unter die Elektroden gefahren. Nach Einschalten der Spannung wurde es für 30 s dort gehalten bevor anschließend ein konstanter Vorschub von 25 mm/min eingeschaltet wurde, mit dem das Substrat unter den Elektroden verfahren wurde. Von Abbildung 4.73 c) zu Abbildung 4.74 a) wird deutlich, dass die Verringerung der Schichtdicke zu einer einsetzenden Trocknung führt, es jedoch zu keiner gleichmäßigen Ausbildung kommt. Im Vergleich von Abbildung 4.74 a) zu b) zeigt sich, dass sich der Einfluss der Haltezeit positiv auf den

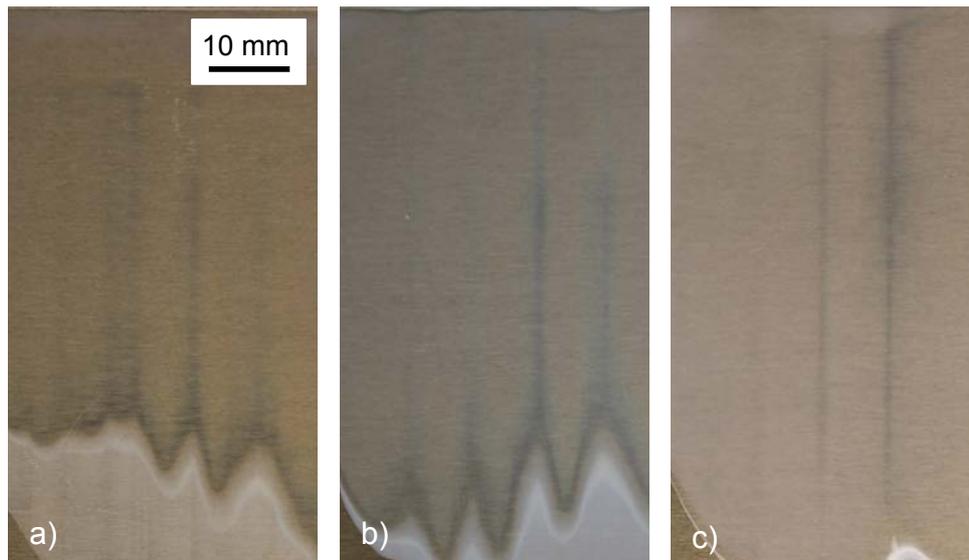


Abbildung 4.73: Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden:
 a) $d_{PS} = 10$ mm, 3 Spitzen, b) $d_{PS} = 8$ mm, 4 Spitzen, c) $d_{PS} = 6$ mm,
 3 Spitzen

Trocknungsbeginn auswirkt. Unmittelbar unter den Elektroden haben sich getrocknete Kreise ausgebildet. Von dort ausgehend sind trocknende Streifen in Richtung der relativen Substratbewegung zu erkennen, d.h. in Bildrichtung nach oben. Jedoch ist auch hier noch keine konstant getrocknete Strecke erkennbar.

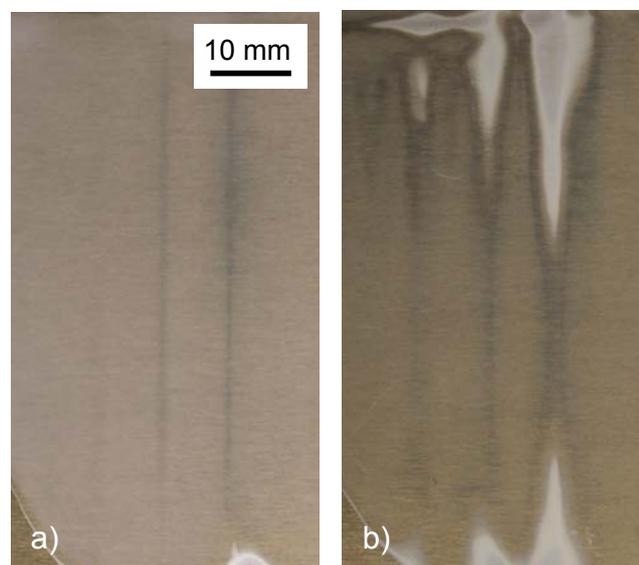


Abbildung 4.74: Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden,
 Rakelhöhe = 30 µm: a) initiale Haltezeit = 0 s, b) initiale Haltezeit = 30 s

Eine Prozessverbesserung konnte durch ein Wechselspiel von Haltezeiten und Verfahren des Substrates unter den Elektroden erreicht werden. Hierfür wurden die Substrate beschichtet und anschließend wie im vorherigen Versuch unter die Spitzenelektroden gefahren. Eine bestimmte Haltezeit wurde eingehalten und anschließend wurde das

Substrat für eine bestimmte Zeit so langsam wie möglich verfahren. Nach Ende dieser Zeitspanne kam es zu einer erneuten Haltezeit gefolgt von einem Verfahren. Dieser Wechsel geschah so lange, bis sich das Substrat komplett unter den Elektroden hindurchbewegt hatte. In Abbildung 4.75 sind die Fotografien dieser Proben dargestellt. Abbildung 4.75 a) zeigt, dass drei komplette Reihen unter den Elektroden mit einer Breite von durchschnittlich $8,20 \pm 1,83$ mm mit einer gleich verteilten Halte- und Vorschubzeit getrocknet werden konnten. Die Optimierung des Verhältnisses aus Haltezeit und Vorschub zeigt Abbildung 4.75 b). Hier ist es gelungen eine Fläche mit einer Länge von $74,80 \pm 7,83$ mm und einer Breite von $37,59 \pm 8,65$ mm zusammenhängend und rissfrei zu trocknen. Das Verhältnis von Haltezeit zu Vorschub ergibt sich zu 2:1.

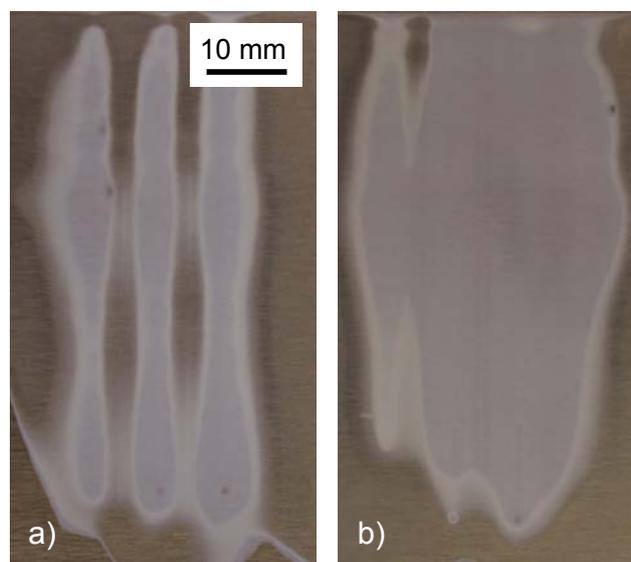


Abbildung 4.75: Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden:
a) Haltezeit = 15 s, Vorschub für 15 s mit $v = 25$ mm/min,
b) Haltezeit = 20 s, Vorschub für 10 s mit $v = 25$ mm/min

4.2.6.4 Trocknung von Schichten in Platte-Draht-Geometrie

Im Stand der Technik wird wiederholt darauf hingewiesen, dass in einer Platte-Draht-Geometrie bessere Ergebnisse als in Platte-Spitze-Geometrien erzielt werden können, da der Draht eine räumlich größere Ausdehnung des elektrischen Feldes erlaubt [118]. Aus diesem Grund beschäftigt sich der letzte Teil der experimentellen Arbeiten zur Beschichtung mit den Auswirkungen dieser Elektrodenkonfiguration auf die Trocknung. Als Drahtelektroden dienten Kupferlitzen, wie sie in gewöhnlichen Stromkabeln zum Einsatz kommen und verkupferte Stahldrähte. Diese hatten verschiedene Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ bis 1 mm und wurden in einer definierten Höhe über dem Substrat gespannt. In Abbildung 4.76 sind die Trocknungsfortschritte für Substrate zu sehen, die mit einer Rakelhöhe von $30 \mu\text{m}$ beschichtet wurden und in einer Draht-Platte-

Konfiguration mit einem Elektrodenabstand von 10 mm für 1 bis 3 min mit einer Spannung von 7,0 kV statisch getrocknet wurden. Der Draht war hier jeweils in der Bildmitte entlang der senkrechten Mittelachse gespannt. Es ist deutlich erkennbar, dass mit steigender Haltezeit von a) nach c) auch die Trocknung fortschreitet. Des Weiteren ist sichtbar, dass die Trocknung in der Probenmitte beginnt und dann unter dem Draht entlang zum Rand hin fortschreitet. In bestimmten regelmäßigen Abständen von ca. $6,4 \pm 1,4$ mm kommt es hierbei zu einem Initiierungspunkt der Trocknung. Der Trocknungsfortschritt von diesem Punkt aus erklärt die Linienstruktur, die sich hierbei in senkrechter Richtung zur Drahtachse ausbildet.

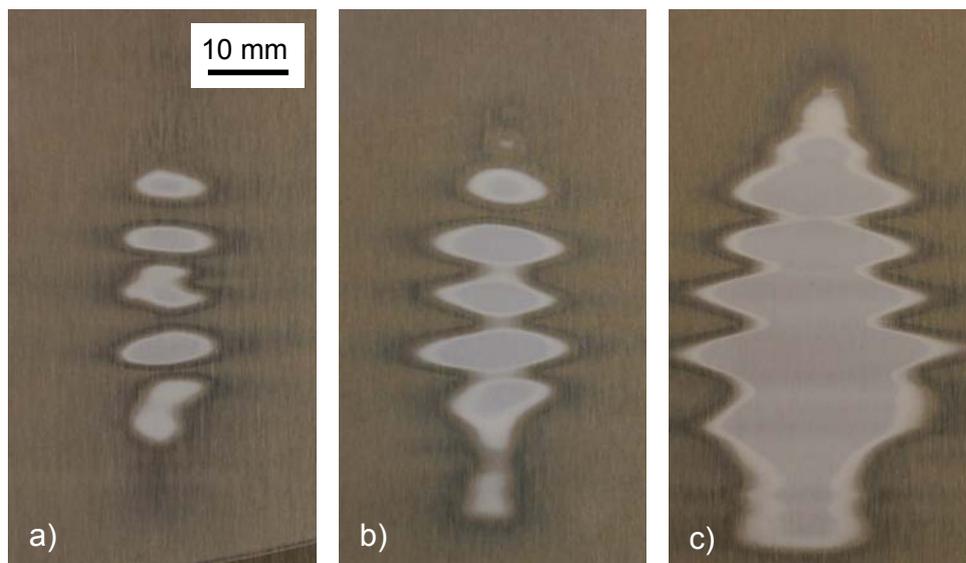


Abbildung 4.76: Fotografien der Proben, die statisch mit einer Spannung von 7,0 kV in einer Draht-Platte-Konfiguration mit verschiedenen Haltezeiten getrocknet wurden a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min

Auch die PD-Geometrie sollte auf die Möglichkeit kontinuierlicher Trocknungsbeschleunigung getestet werden. Hierzu wurde, analog zu den Versuchen in PS-Geometrie, das Verhältnis von Haltezeit zu Vorschubzeit untersucht. In Abbildung 4.77 sind repräsentativ die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Die Substrate wurden beschichtet und anschließend unter der Drahtelektrode verfahren. Die Verfahrerrichtung ist in den Bildern von rechts nach links abgebildet. Abbildung 4.77 a) zeigt die Trocknung mit denselben Parametern wie in Abbildung 4.76 jedoch ohne statische Haltezeit, sondern mit einer kontinuierlichen Vorschubgeschwindigkeit von 25 mm/min. Es sind, genau wie bei den Platte-Spitze-Versuchen, dunkle Linien an den Stellen zu erkennen, an denen die Trocknung beginnen würde, jedoch ist mit Ausnahme der rechten Randzone, von der ab getrocknet wurde, kein Trocknungsfortschritt zu erkennen.

In Abbildung 4.77 b) ist eine rissfrei getrocknete Fläche von ca. $50 \pm 11,22 \times 60,66 \pm 28,50$ mm² erkennbar. Lediglich in der äußersten Randzone kommt es zur Ausbil-

derung von Rissen. Das eingestellte Verhältnis von Haltezeit zur Vorschubdauer mit einer Geschwindigkeit von 25 mm/min ist analog zu den Ergebnissen für die Platte-Spitze-Anordnung 2 : 1.

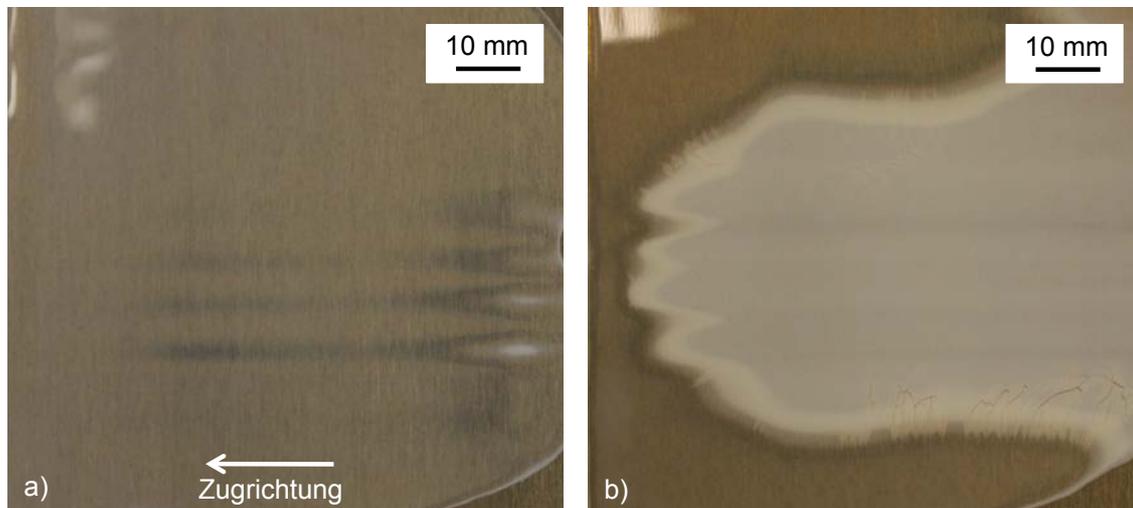


Abbildung 4.77: Fotografien der Proben, die kontinuierlich in einer Draht-Platte-Konfiguration mit verschiedenen Haltezeiten, Vorschubgeschwindigkeiten und Spannungen getrocknet wurden:

- a) Haltezeit = 0 min, Vorschubgeschwindigkeit = 25 mm/min, $U_0 = 7,0$ kV,
- b) Haltezeit : Vorschubdauer = 2 : 1, $U_0 = 7,0$ kV

4.2.6.5 Energieeffizienz

Im folgenden Abschnitt soll abschließend auf den Energieverbrauch der feldgestützten Trocknung eingegangen werden. Wird die reine verbrauchte Arbeit betrachtet, wie sie in Abbildung 4.78 in Form eines Balkendiagrammes aufgetragen ist, so wird deutlich, dass für die statischen Methoden mit 1 bis 2,5 mWh die geringste Arbeit verrichtet werden musste, wenn die gesamte Leistung, die während der Trocknungsdauer verbraucht wird, betrachtet wird. Bei der kontinuierlichen Trocknung liegen die Werte für die PD-Geometrie bei 4,5 mWh, für die PS-Geometrie mit drei Spitzen sogar bei 22 mWh. Die auf die getrocknete Fläche normierte Arbeit ist in Abbildung 4.79 dargestellt. Hieraus wird erkennbar, dass die statischen PS-Geometrien, sowie die kontinuierliche PD-Geometrie mit etwa $1,25 \mu\text{Wh}/\text{mm}^2$ am energetisch günstigsten sind. Die statische Trocknung in PD-Geometrie benötigt bereits etwa $3,1 \mu\text{Wh}/\text{mm}^2$ und die kontinuierliche Trocknung in der PS-Geometrie mit drei Spitzen benötigt mit Abstand die meiste Energie pro Flächeneinheit mit $8 \mu\text{Wh}/\text{mm}^2$.

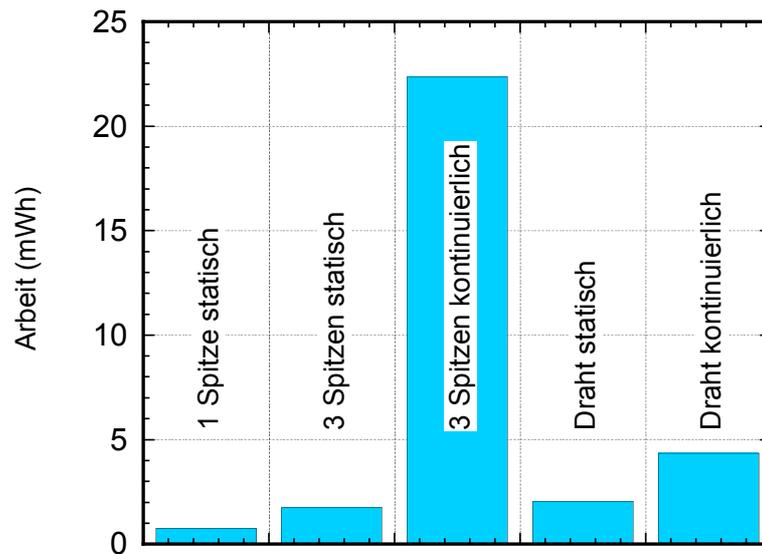


Abbildung 4.78: Verbrauchte Arbeit während der feldgestützten Trocknung in Abhängigkeit von der Feldgeometrie

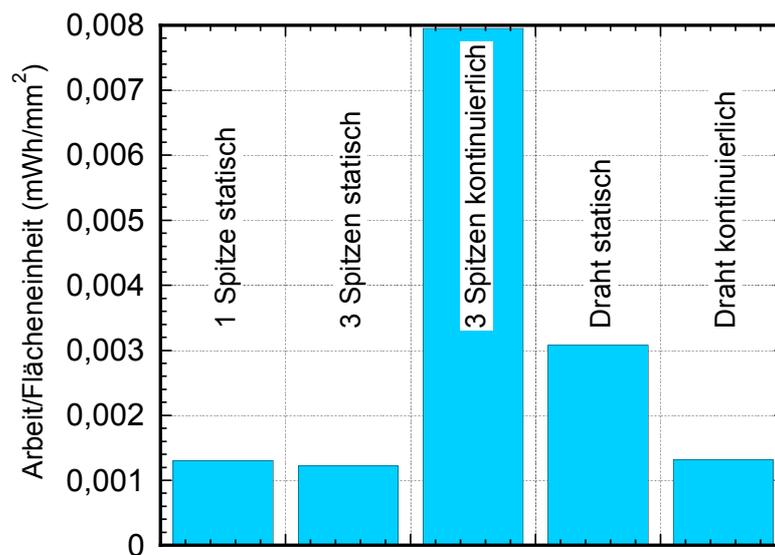


Abbildung 4.79: Geleistete Arbeit pro Flächeneinheit getrockneter Schicht in Abhängigkeit von der Elektrodengeometrie

Kapitel 5

Diskussion

Aus dem Stand der Technik ergeben sich als Möglichkeiten des Einsatzes von E-Feldern in der keramischen Prozesstechnik, die bislang wenig erforscht sind, Einsatzmöglichkeiten im Rahmen der feldgestützten Sinterung und der Trocknung. Das FAST wird bereits seit etwa 15 Jahren intensiver angewendet, wobei die grundlegenden Mechanismen bis ins 21. Jahrhundert hinein weitgehend unerforscht blieben. Erst seit etwa 2005 finden sich Veröffentlichungen, die sich mit den grundsätzlichen Feldeffekten, die beim FAST auftreten, befassen und diese untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen Beitrag zum Verständnis zu leisten und das Image einer „black box“ zu reduzieren. Der erste Teil der Ergebnisdiskussion wird sich aus diesem Grund ausführlich mit den Untersuchungen zum FAST befassen und auch die aktuellsten Veröffentlichungen einbeziehen.

Die feldgestützte Trocknung findet im Gegensatz zum FAST bislang kaum Anwendung in der keramischen Prozesskette. Aus diesem Grund werden im zweiten Teil die Möglichkeiten, die sich aus den im vorigen Kapitel vorgestellten Untersuchungsergebnissen ergeben, diskutiert werden. Es soll im Besonderen ein Fokus auf den zu Grunde liegenden Mechanismen und den Voraussetzungen für eine Anwendung liegen.

5.1 Feldgestütztes Sintern

5.1.1 Pulvercharakterisierung

Die Charakterisierung des Ausgangspulvers mit Hilfe von REM und EDX (siehe Abbildungen 4.1 bis 4.3) zeigt, dass das Pulver nanoskalig ist. Die Pulverteilchen liegen jedoch agglomeriert vor. Das abgebildete EDX-Spektrum zeigt, dass auch die Herstellerangaben bezüglich der hohen Reinheit des Pulvers korrekt sind. Der Kohlenstoff-Peak resultiert aus der Auflage des Pulvers auf einem Kohlenstoff-Pad, der Gold-Peak lässt sich durch die Bespatterung der Pulverprobe mit Gold erklären. Das Vorhan-

densein von Silizium kann auf den Herstellungsprozess über das Aerosil-Verfahren zurückgeführt werden.

Das Ausgangspulver liegt in den beiden Phasen Anatas (85 %) und Rutil (15%) vor. Laut Literatur findet die Phasentransformation von Anatas zu Rutil zwischen 400 und 830 °C statt [171, 185]. Dies wird durch die Abbildungen 4.4 und 4.9 bestätigt. Aus diesem Grund wurde die Möglichkeit einer Kalzinierung des Pulvers vor Versuchsbeginn untersucht. Die in Abbildung 4.4 gezeigten Röntgendiffraktogramme zeigen, dass bei einer Temperatur von 850 °C die Umwandlung nach 15 min quasi vollständig erfolgt ist. Jedoch wird auch deutlich, dass bereits diese kurze Kalzinierungsdauer mit einem Kornwachstum verbunden ist (siehe Abbildung 4.5). Da jedoch ein nanoskaliges Pulver auf Grund seiner besseren Sinterkinetik verwendet werden soll, muss das Ausgangspulver im Lieferzustand verwendet werden.

5.1.2 Grünkörpercharakterisierung

Aus Abbildung 4.6 geht hervor, dass die trocken gepressten Grünkörper vor der Sinterung eine nahezu monomodale Porengrößenverteilung haben, die für die mit einem Druck von 15 MPa gepressten Proben jedoch etwas schmaler ist. Der mittlere Porenradius beträgt für die mit einem Druck von 5 MPa gepressten Proben 15 nm, für die mit 15 MPa gepressten Proben 17 nm. Auch die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.7 bestätigen diese Aussage. Somit kann geschlossen werden, dass der höhere Druck lediglich eine Erhöhung der Anfangsdichte um etwa 5 %TD mit sich bringt und somit die Zahl der Partikelkontakte zunimmt.

5.1.3 Charakterisierung der Versuchsanlage

Die modifizierte FAST-Anlage wurde bereits im Rahmen einer Vorarbeit [186] in Betrieb genommen. Hierbei wurden Versuche zur Reproduzierbarkeit von Druck-, Temperatur- und Stromverläufen durchgeführt. Es konnte eine durchgehend hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden.

Exemplarisch wurde in Abbildung 4.8 der Verlauf des Widerstandes der Pressstempel und -matrizen während des gesamten Versuches aufgetragen. Im Vergleich zu Abbildung 4.10 zeigt sich, dass dieser Widerstand außer während der Phasenumwandlung zwischen 600 und 800 °C für die gesamte Dauer des Versuches um mindestens eine Größenordnung geringer ist als der gemessene Widerstand mit Probe. Der geringere Widerstand während der Phasenumwandlung kann durch den applizierten Druck erklärt werden. Während der Leermessung wurde lediglich ein Mindestanpressdruck von ca. 1 bis 2 MPa verwendet, wohingegen während des in Abbildung 4.9 gezeigten

Versuches ein Druck von 15 MPa herrscht. Daher spielt der Leerwiderstand während der Versuche keine Rolle.

5.1.4 Ergebnisse der Sinterversuche

Um die Sinterkinetik des Pulvers und den Punkt der Phasenumwandlung des TiO_2 bestimmen zu können, wurde zunächst der Strom während der gesamten Versuchsdauer aufgezeichnet und anschließend der Widerstandsverlauf berechnet. Beide Kurven sind in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt. Sie durchlaufen zwischen 600 und 800 °C einen Extremwert. Zu Beginn der Phasenumwandlung bei etwa 600 °C fällt der Widerstand ab, da sich die Kristallstruktur umordnet. Wenn die Umwandlung beendet ist, steigt der Widerstand wieder auf den Ausgangswert an.

Bei Titandioxid handelt es sich um einen Halbleiter. Diese Tatsache erklärt das Abfallen des Widerstandes mit steigender Temperatur. Ab 650 °C überlagern sich zwei Effekte. Der erste ist der bereits oben genannte Effekt der Phasenumwandlung, welcher dazu führt, dass der Widerstand über eine kurze Dauer stark abfällt. In dieser Zeit sind die Atome nicht mehr kovalent gebunden und diffundieren. Dies ermöglicht, dass mehr Elektronen ins Leitungsband überführt werden können. Wenn sich der Rutil-Kristall bildet, werden die Atome wieder kovalent gebunden, was eine stärkere Lokalisierung der Elektronen zur Folge hat. Demnach stehen im Leitungsband weniger Elektronen zur Verfügung. Folglich sinkt die Leitfähigkeit und der Widerstand steigt. Ein zweiter Effekt ist der bereits genannte Halbleitereffekt. Er ist der Grund für den Anstieg der Zahl der thermisch aktivierten Elektronen mit der Temperatur. Diese können die Bandlücke überspringen und ins Leitungsband überführt werden. Daher steigt die Leitfähigkeit weiter, was zu einer Verringerung des Widerstandes und zu einem Wiederanstieg nach der Phasenumwandlung auf lediglich 1100 Ω und nicht auf den Ausgangswert führt.

Darüber hinaus beschleunigt der Druck bei Temperaturen zwischen 350 und 500 °C die Phasenumwandlung, weil eine dichtere Packung entsteht. Es stehen mehr Kontaktflächen zwischen den Pulverteilchen zur Verfügung, die als Startpunkt für Rutil-Keime dienen. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei niedrigen Temperaturen auf, da hier die Keimbildung an den Kontaktflächen dominant ist [171]. Bei höheren Temperaturen von 600 bis 800 °C ist die Keimbildung auf den freien Oberflächen der Pulverteilchen dominant und daher ist der Druck in diesem Fall für die Phasenumwandlung hemmend.

Die Ergebnisse des Variablenvergleichs sind in den Abbildungen 4.11 bis 4.13 abgebildet. Wenn alle Faktoren auf der Faktorstufe „gut“ eingestellt sind, können die Proben zu Dichten um 78 %TD gesintert werden. Ein deutlicher Sinterfortschritt ist zu beobachten. Wichtig ist hier anzumerken, dass die Dichten in einem Zielbereich angesiedelt

wurden, in dem noch Verbesserungspotenzial möglich ist. Wäre dem nicht so, könnten die Einflüsse der einzelnen Faktoren nur schlecht differenziert werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Versuche, bei denen alle Faktoren auf der Faktorstufe „schlecht“ stehen, eine lockere Struktur ohne Sinterbeginn. Die Enddichten befinden sich mit etwa 40 %TD in der Nähe der Gründichten. Werden zusätzlich die REM-Aufnahmen der einzelnen Versuche mit je nur einem Faktor auf der Faktorstufe „gut“ betrachtet, so können die Einflüsse der einzelnen Faktoren deutlich voneinander unterschieden werden.

Aus Abbildung 4.11 wird deutlich, dass es für den Faktor Sintertemperatur zu einer kompletten Inversion der Ergebnisse kommt. Diese Inversion wird als „Rotes X“ bezeichnet [167] und bedeutet, dass dieser Faktor dominant ist. Eine hohe Sintertemperatur führt zu Kornwachstum durch Begünstigung der Diffusion. Unter Annahme einer Aktivierungsenergie von 166 kJ/mol nach [171] ergibt sich für 800 °C ein um das 70-fache höherer Wert für den Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu 600 °C. Die Inversion der Heizrate führt zu einer erhöhten Sinterhalsbildung. Auf Grund der niedrigen Temperaturen hat die Verdichtung zwar noch nicht eingesetzt, jedoch sind in den REM-Aufnahmen deutlich Sinterhälse zwischen den einzelnen Partikeln zu sehen. Dies kann durch die Diffusionsmechanismen erklärt werden (vergleiche Abbildung 2.6). Bei niedrigen Temperaturen setzen nur die nicht verdichtenden Mechanismen ein, erst bei Erreichen höherer Temperaturen setzen verdichtende Diffusionsmechanismen ein. Der höhere Druck führt lediglich zu einer geringfügigen Erhöhung der Dichte, während das Gefüge im Vergleich zum Vorversuch unverändert bleibt. Diese Annäherung des Druckes wird in der Literatur als „Rosa X“ bezeichnet. Es bedeutet, dass der Druck ein wichtiger aber nicht von anderen Parametern unabhängiger Einflussparameter ist. Er führt in Kombination mit der Temperatur zu einer höheren Verdichtung, jedoch ohne dass die Keimbildung einsetzt [171]. Zuletzt zeigt weder die Betrachtung der Dichte noch der REM-Aufnahmen eine Änderung der Zielgröße durch Applikation eines E-Feldes. Der gemessene Stromfluss hat in diesen Versuchen keinen messbaren Einfluss auf das Ergebnis genommen.

Zuletzt werden die erreichten Dichten, die in weiteren Versuchen in Abhängigkeit von Sintertemperatur, Haltezeit und Applikation des E-Feldes durchgeführt wurden, sowie die erzielten Korngrößen einander gegenübergestellt (siehe Abbildung 4.14). In der modifizierten FAST-Anlage wurden die höchsten Dichten für Temperaturen ab 750 °C und Haltezeiten von 60 min erreicht, unabhängig davon, ob ein E-Feld angelegt wurde oder nicht. Zwar haben die stromdurchflossenen Proben eine leicht höhere Dichte, diese liegt jedoch im Rahmen des Messfehlers und ist somit zu klein, als dass eine Verallgemeinerung dieser Aussage gemacht werden dürfte. Unterhalb von 750 °C erreichen alle Proben, sowohl in der kommerziellen FAST-Anlage als auch in der mo-

difizierten Anlage nahezu identische Dichten. Hier scheint die Variation der Haltezeit einen größeren Einfluss zu haben, als die Applikation des E-Feldes oder die Variation der Heizrate, da alle Proben, die mit einer Haltezeit von 5 min gesintert wurden, ähnliche Dichten aufweisen, wohingegen die für eine Dauer von 60 min gesinterten Proben eine um etwa 10 % höhere relative Dichte aufweisen. Diese höhere Verdichtung wird auf die Temperaturabhängigkeit der Diffusion zurückgeführt. Längere Haltezeiten begünstigen diffusive Prozesse und somit die Verdichtung.

Diese Schlussfolgerungen werden gestützt, wenn die in Abbildung 4.15 dargestellten Korngrößen mit in diesen Vergleich einbezogen werden. Bis zu einer Temperatur von 750 °C sind alle gemessenen Korngrößen kleiner als 150 nm. Bei einer Sintertemperatur von 850 °C erreichten sowohl die Proben E als auch F eine mittlere Korngröße von 270 nm. Die für 60 min bei 850 °C in der modifizierten FAST-Anlage gesinterten Proben erreichen sowohl mit als auch ohne Feld Korngrößen von etwa 175 nm. Bei einer Haltezeit von 5 min beträgt die Korngröße sogar nur 130 nm. Auch hier kann die längere Haltezeit und somit die länger andauernde Diffusion für das Kornwachstum verantwortlich gemacht werden. Dass in der konventionellen FAST-Anlage trotz geringer Haltezeiten die erzielten Korngrößen höher sind, kann durch die Temperatur-Überschwingung zu Beginn der Haltezeit begründet werden [136]. Diese Überschwingung kann in Verbindung mit den sehr hohen Heizraten bereits zu einer Sinterhalsbildung geführt haben, die dann bei Erreichen der Haltezeit in schnellem Kornwachstum mündet. Auf diese Besonderheit soll im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden. Auch was die Korngröße betrifft, kann kein Unterschied zwischen feldgestützter und feldfreier Sinterung festgestellt werden.

5.1.5 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen

Um die Ergebnisse zur feldgestützten Sinterung besser einordnen zu können, müssen sie mit den nachfolgend dargestellten, aktuellsten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet, die erst während der Erstellung dieser Arbeit publiziert wurden, korreliert werden. Seit 1994 hat sich das Interesse an der Technik des FAST geradezu exponentiell entwickelt. Eine von Munir [187] veröffentlichte Statistik zeigt, dass allein im Jahr 2004 über 130 Veröffentlichungen zu diesem Thema publiziert wurden, Tendenz steigend. Dieses Interesse liegt in den Möglichkeiten begründet, die das FAST bietet. Die hohen Heizraten und kurzen Haltezeiten im Vergleich zu konventionellen Techniken lassen diese Technik vielversprechend erscheinen. Zudem können schwer sinterbare Werkstoffe wie beispielsweise ein Komposit aus nanokristallinem Wolframcarbid und Kobalt erfolgreich dicht gesintert werden [188].

Ob diese Vorteile auch auf das angelegte E-Feld und den Stromfluss zurückgeführt werden können, steht seit etwa 2005 immer mehr im Mittelpunkt der Diskussion. Das Ziel der vorliegenden Arbeit stellte die Überprüfung der Feldeffekte bei der Sinterung keramischer Werkstoffe dar. Die von Tokita in [59] aufgestellte Theorie der Plasmaentstehung, die auch kurz in Abschnitt 2.4.2.5 erklärt wird, wurde seitdem immer wieder in Frage gestellt. Hulbert [159] beschreibt, dass ein Plasma weder durch spektroskopische Versuche noch durch Spannungsanomalien gemessen werden konnte. Auch mit Hilfe einer optischen Lichtleitfaser konnten keine Funken oder Glühentladungen im Inneren der Pressmatrize beobachtet werden. Er untersuchte hierbei sowohl metallische Pulver als auch oxidische Materialien. Auch Langer [158] vergleicht Sinterpfade von heiß gepresstem Al_2O_3 mit FAST-gesintertem. Die quasi-identischen Kurvenverläufe lassen für ihn den Schluss zu, dass kein Plasma entsteht.

Die generelle Möglichkeit der Plasmaentstehung wird von Chaim [189] für nanoskaliges MgO-Pulver hergeleitet. Jedoch wird sowohl die Feldgeometrie stark vereinfacht als auch die angenommene Spannung auf 10 V gesetzt. Diese wird jedoch beim FAST meist nicht erreicht [158].

Yanagisawa [190] konnte Funkenentladungen und anschließende Sinterhalsbildung zwischen Kupferkugeln mit einem Durchmesser von 300 μm beobachten. Jedoch ist seine Versuchsvorrichtung mit der FAST-Anlage nicht zu vergleichen. Statt vieler kurzer Stromimpulse von 3 ms, wie sie beim FAST verwendet werden, wird lediglich ein Impuls der Dauer 500 ms appliziert. Des Weiteren war es nicht möglich während allen Versuchen eine Funkenentladung zu beobachten, wobei jedoch immer Sinterhalse entstehen. Es kann geschlussfolgert werden, dass im Falle metallischer Pulver mit großem Partikelradius Entladungsphänomene möglich sind, da die mittlere freie Weglänge kleiner ist als der mittlere Porenradius. In nanoskaligen Pulvern wird die Debye-Länge jedoch größer sein als die Porendurchmesser und somit wird die Möglichkeit der Plasmaentstehung stark eingeschränkt. Hulbert [159] weist ebenfalls darauf hin, dass genau diese Voraussetzung von Chaim [189] unbeachtet blieb.

Für metallische Werkstoffe scheint der Einfluss des E-Feldes auf die Sinterung während des FAST positiv, da in diesem Fall tatsächlich ein Stromfluss durch das Pulver stattfinden wird. Dies wird sowohl von Hulbert [159] als auch von Groza [191] und anderen postuliert. Der geringere Widerstand des Pulvers im Vergleich zur Graphit-Pressmatrize führt dazu, dass der Strom durch das Pulver fließen wird und dieses durch die Entstehung Joulescher Wärme aufgeheizt wird. Es kommt zu einem Temperaturgradienten [135, 149, 192], da das Pulver Wärme an die Pressmatrize abgibt. Der Ort und die Art der Temperaturmessung sind somit von entscheidender Bedeutung [138]. Auch Elektromigration wird in diesem Fall zu einem Ladungstransport im Werkstoffinneren führen und somit zu verbesserter Diffusion [159, 164, 193, 194].

Im Falle keramischer, nicht-leitender Pulver können diese Phänomene nicht nachgewiesen werden. Der sich ausbildende Temperaturgradient ist umgekehrt zum oben beschriebenen Fall [135, 195]. Außerdem ist die Sinterbarkeit auch von der Größe der Formkörper und den Dimensionen der Pressmatrize abhängig [137]. Die Verbesserung der Sinterkinetik liegt daher mehr in den hohen Heizraten und dem schnellen Erreichen der Sintertemperatur begründet, was auch die Untersuchungen aus der vorliegenden Arbeit belegen. Langer [158] untersuchte das Sinterverhalten für Al_2O_3 , ZrO_2 und ZnO . Er benutzte, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, gleiche Heizraten, gleiche Haltezeiten und möglichst gleiche Drücke, um ein vergleichbares Ergebnis zwischen Heißpressen (HP) und FAST erzielen zu können. Seine Ergebnisse legen - analog zu den in dieser Arbeit genannten Ergebnissen - die Schlussfolgerung nahe, dass die Heizrate einen entscheidenden Schlüssel zur besseren Sinterbarkeit keramischer Pulver darstellt. Die von ihm gezeigten Sinterpfade für HP und FAST unterscheiden sich nur in einem schnelleren initialen Anstieg der Dichte beim FAST. Anschließend verhalten sich beide Kurven gleich. Seine Berechnung erhält auch gleiche Koeffizienten bei der Analyse des Verdichtungsmechanismus. Er folgert, dass das durch die Temperaturmessung bedingte Überspringen der Temperatur zu Beginn der Haltezeit, sowie die möglichen Abweichungen der Temperatur durch unterschiedliche Temperaturmessstellen einen verdichtungsfördernden Einfluss haben können.

Abschließend kann gesagt werden, dass alle diese Ergebnisse darauf hindeuten, dass für das verbesserte Sinterverhalten keramischer Pulver während des FAST-Prozesses viele Faktoren berücksichtigt werden müssen, dass jedoch das E-Feld und vor allem die Entstehung eines Plasmas nicht zu diesen Faktoren gehören. Hohe Heizraten in Kombination mit optimaler Temperaturführung scheinen jedoch eine gute Möglichkeit, die Produktion keramischer Bauteile mittels FAST zu optimieren. Wenn letztendlich auch die Geometrie der Bauteile komplexer werden kann und dennoch die Sinterung erfolgreich verläuft, bietet das FAST eine gute Möglichkeit zur schnellen Produktion keramischer Formkörper.

5.2 Trocknung

5.2.1 Pulvercharakterisierung

Auch für die feldgestützte Trocknung bildet die genaue Charakterisierung der Pulver eine wichtige Voraussetzung, da die eingesetzten Suspensionen und ihre Eigenschaften maßgeblich von selbigen bestimmt werden. Ein Blick auf die Abbildungen 3.1 und 4.17 zeigt, dass die verwendeten Kieselglaspulver eine breite Porengrößenverteilung und eine sphärische Morphologie besitzen. Diese beiden Eigenschaften bilden die Voraus-

setzung zur Entstehung von möglichst dichten Kugelpackungen, wie sie beispielsweise durch die EPD erzielt werden können [173]. Mit Hilfe der dichten Kugelpackung können Grünkörper mit hohen Dichten und vor allem einer monomodalen Porengrößenverteilung im Grünkörper entstehen. Die mit Hilfe des Prinzips des Archimedes bestimmten Dichten gegossener Grünkörper bestätigen diese Aussagen. Zwar liegt die Dichte der gegossenen OX50-Grünkörper lediglich bei 40 %TD und könnte mit Hilfe der EPD auf etwa 60 %TD erhöht werden, jedoch reicht ihre Stabilität zur Durchführung der Versuche aus. Eine möglichst hohe Gründichte war für die durchgeführten Versuche keine primäre Voraussetzung. Wichtiger hingegen ist das Vorhandensein einer monomodalen Porenverteilung, welche in Abbildung 4.20 zu sehen ist. Diese macht eine Quantifizierung der Trocknung in Abhängigkeit des Porenradius möglich.

Weiterhin ist erkennbar, dass die SE15-Partikel als Einzelpartikel vorliegen, wohingegen das OX50-Pulver in Form von Agglomeraten vorliegt. Dies führt dazu, dass die SE15-Suspensionen durch bloßes Einrühren von Hand zum Gießen ausreichend homogen erzeugt werden konnten. Hingegen erfordert die Dispergierung des nanoskalierten OX50-Pulvers zur Auftrennung der Agglomerate die in Abschnitt 3.3 beschriebene aufwendigere Herstellungsrute. Die Agglomeratbildung kommt auf Grund interpartikulärer Wechselwirkungen zu Stande, wie die DLVO-Theorie darlegt, da wegen des kleinen Partikelvolumens und ihrer großen Oberfläche die Attraktionskräfte der Ladungen auf den Oberflächen die Repulsionskräfte überwiegen, die durch die Ladungen im Volumen hervorgerufen werden.

5.2.2 Suspensionscharakterisierung

Die hergestellten Suspensionen wurden mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters untersucht. Aus Abbildung 4.18 geht hervor, dass die Viskosität der für das Blade Casting verwendeten OX50-Suspension um eine Größenordnung höher liegt als die der beiden anderen OX50-Suspensionen. Diese Erhöhung lässt sich durch die Zugabe von Methylcellulose als Binder erklären. Die Vernetzung der langkettigen Methylcellulose-Moleküle, die eine Molekülmasse von 14000 g/mol haben, erhöht die Viskosität der Suspension. Auch für das Blade Casting gilt das Ziel einer möglichst geringen Viskosität, jedoch war diese Suspension gut verwertbar, da auch die Rissbildung der hergestellten Schicht möglichst minimiert werden sollte und dies nur mit Zugabe eines Binders möglich war. Da dies auch klar aus den Vorversuchen [182] hervorgeht, wurde die höhere Viskosität in Kauf genommen. Die Scherverdünnung wurde durch die schnellere Substratbewegung unter der Rakel erreicht, sodass die apparente Viskosität zur Verarbeitung hinreichend gering war [21].

Die niedrige Viskosität der anderen Suspensionen trägt zur guten Teilchenbeweglichkeit bei, die vor allem während der EPD notwendig ist. Ebenso wird die Gießfähigkeit beim Koagulationsverfahren durch eine Viskosität im Bereich von 10 mPa · s verbessert.

Der ungleichmäßige Verlauf der in Abbildung 4.19 aufgetragenen Viskosität der SE15-Suspension ist durch die hohe Sedimentationsneigung der SE15-Partikel zu begründen. Ihr mittlerer Partikelradius liegt laut Herstellerangaben und Abbildung 3.1 bei 15 µm und führt durch ein hohes Partikelgewicht zu schneller Sedimentation. Bereits Jung [68] weist darauf hin, dass diese Sedimentation auch während der vergleichsweise kurzen Messung der Viskosität schon eintritt und daher das Messergebnis verfälscht werden kann. Die Sedimentation konnte unmittelbar nach der Messung nachgewiesen werden, da sich im Messzylinder ein Bodensatz von SE15-Pulver befand. Aus diesem Grund können diese Viskositätswerte für SE15 nur als Richtwerte dienen. Vor allem durch die geringen Gießgeschwindigkeiten konnten jedoch gleichmäßige Grünkörper hergestellt werden und der Bereich von 60 mPa · s kann als passend angenommen werden.

5.2.3 Grünkörpercharakterisierung

Ein wichtiger Schritt bei der Charakterisierung der Trocknung in Wasser eingelegter Grünkörper ist die Handhabbarkeit derselben. Sie müssen gut entformbar und stabil sein, so dass eine abrasive Bearbeitung mit Schleifpapier zur Herstellung geometrisch einwandfreier Kanten und Oberflächen gelingt. Aus diesem Grund musste den reinen Suspensionen Ammoniumfluorid zugegeben werden. Dieses ist in der Lage, mit den Silanolgruppen des Kieselglases über Wasserstoffbrücken ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden, welches die Partikel in den getrockneten Grünkörper fixiert. Dadurch konnten sie zerstörungsfrei entformt und anschließend im Zonensinterofen angesintert werden. Hierbei wurde für beide Pulver eine Temperatur gewählt, die zwar zur Stabilität der Grünkörper beiträgt, jedoch noch keine ausgeprägten Sinterhalse initiiert, wie die REM-Aufnahmen bestätigen. Diese Temperaturen waren für das nanoskalige OX50-Pulver 900 °C und für das mikroskalige SE15-Pulver 1400 °C. Die angesinterten Grünkörper konnten durch vorsichtiges Schleifen auf ihre Endgröße gebracht und reproduzierbar getrocknet werden. Die in Abbildung 4.20 dargestellten Porengrößenverteilungen sind monomodal und somit geeignet, die Trocknung zu charakterisieren.

5.2.4 Untersuchungen des Trocknungsmechanismus

Die Ergebnisse aus dem vorigen Kapitel zur feldgestützten Trocknung zeigen, dass diese Verfahrenstechnik großes Anwendungspotenzial birgt. Hierzu müssen jedoch die Mechanismen, die zur verbesserten Trocknung beitragen, verstanden werden, damit eine sinnvolle Anwendungsstrategie gezielt geplant und eingesetzt werden kann.

Die in den Abbildungen 4.22 und 4.23 grafisch aufgetragenen Kurvenverläufe zeigen, dass eine Abhängigkeit der Verdunstungsrate von der Feldgeometrie und dem so erzeugten Stromfluss besteht. Im Vergleich zur feldfreien Trocknung kann in einer PS-Konfiguration die Verdunstungsrate durch Anlegen einer Spannung von 5 kV auf etwa $45 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$ beschleunigt werden. Im Vergleich dazu trocknet ein Grünkörper im thermischen Gleichgewicht mit einer Rate von etwa $10 \mu\text{g}/\text{mm}^2\text{min}$. Die so erzielte Beschleunigung lässt sich durch zwei Mechanismen erklären, den Korona-Wind und den Ladungstransport durch die flüssige Phase.

Bei Anlegen einer Hochspannung an die aktive Elektrode werden die Ladungen von dieser zu der entgegengesetzt geladenen, geerdeten Elektrode hin beschleunigt. Ab Überschreiten der Schwellenspannung ist diese Beschleunigung so stark, dass durch Stoßionisation Streamerentladungen erzeugt werden. Diese Streamer bewegen sich umso schneller, je höher die angelegte Spannung und somit das E-Feld ist. Werden aus Abbildung 4.48 die mittleren Stromstärken in Abhängigkeit der Feldstärke ermittelt und daraus mit Hilfe von Gleichung 2.21 die mittleren Ionengeschwindigkeiten errechnet, so ergibt sich hieraus eine mit zunehmender Feldstärke steigende Ionengeschwindigkeit, wie sie auch in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Die Steigungen der linearen Regressionsgeraden sind ein Maß für den Einfluss der Feldstärke auf den gebildeten Ionenwind. Wenn die Feldstärke höher ist als die Schwellenfeldstärke, so wird die Ionengeschwindigkeit messbar, da ab dieser Spannung ein Korona-Strom messbar ist. Die Schwellenspannung beträgt für die positive Korona-Entladung 3 kV, für die negative Korona-Entladung -2 kV. Auch die entsprechenden Steigungen sind für negative Entladungen an Luft mit $-1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$ betragsmäßig höher als für positive E-Felder mit $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Die Werte liegen somit deutlich höher als die von Hülsenberg berechneten, die im Abschnitt 2.2.5 zur Elektroosmose aufgeführt wurden. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass ein Ladungstransport durch die flüssige Phase stattfindet, der einem elektroosmotischen Effekt gleicht.

Überschreitet der Ionenwind ein gewisses Mindestmaß, so sorgt er beim Auftreffen auf der feuchten Probenoberfläche dafür, dass die sich dort befindliche inerte Dampfschicht verwirbelt und durch den Impuls weggetrieben wird. Der Abtransport der inerten Dampfschicht stellt einen Eingriff in die an der Oberfläche herrschende Thermodynamik des Systems dar. Innerhalb der inerten Dampfschicht herrscht ein Sättigungs-

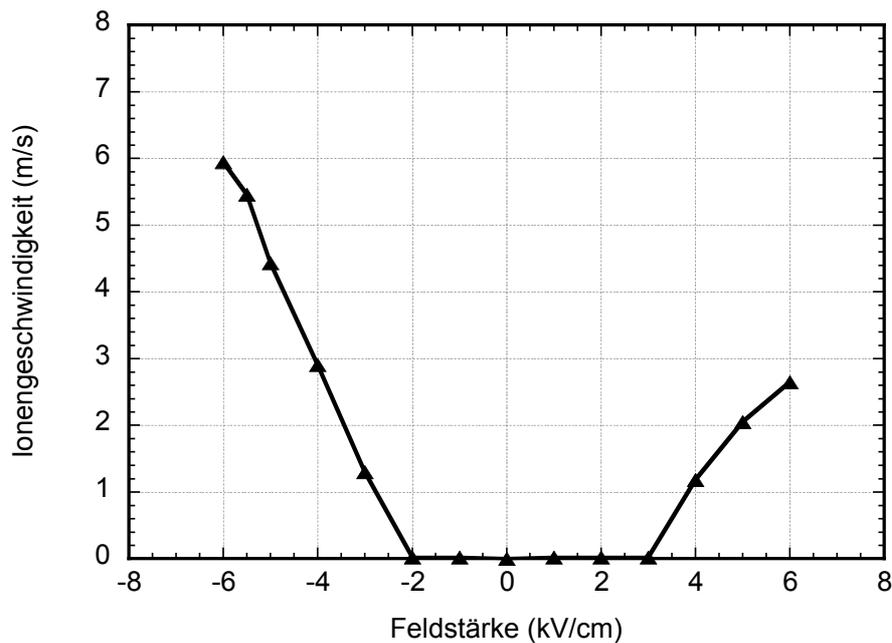


Abbildung 5.1: Entwicklung der Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der eingestellten Feldstärke

dampfdruck, der die Verdunstung von Wasser aus dem Inneren stark einschränkt. Wird die Schicht nun eliminiert, so kann es an dieser Stelle zur erhöhten Verdunstung kommen, da der Dampfdruck des Wassers an der Probenoberfläche größer ist als der Dampfdruck der Umgebung [40].

Die Wirkungsweise der PS-Konfiguration in Form eines Korona-Windes wird durch die in Abbildung 4.26 gezeigten Fotografien des Trocknungsverlaufs gestützt. Zunächst zeigt sich, dass der Ionenwind beim Auftreffen auf der Oberfläche die dort stehende Flüssigkeit verdrängt. Hierbei wurde ein wirksamer Maximalwinkel von 30° ermittelt (siehe Abbildung 4.53). Anschließend beginnt die Trocknung genau an der Stelle, an der der Wind unter der Spitzenelektrode auftrifft und die Trocknungsfront breitet sich radial über die Oberfläche aus. In den Bereichen, in denen der Korona-Wind nicht unmittelbar wirkt, kommt es zu einem Trocknungsverlauf analog zur feldfreien Trocknung. Dieser Fall der Verdunstung während der feldfreien Trocknung ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Hier beginnt die Trocknung, wie theoretisch in Kapitel 2.1.3 beschrieben, gleichmäßig über allen Oberflächen. Als erstes erscheinen demnach die Volumenbereiche komplett weiß und somit trocken, die im Vergleich zu ihrer Oberfläche am meisten exponiert sind, also die Ecken und Kanten. Anschließend werden die Flächen weiß, beginnend an den Orten, an denen die dünnste Flüssigkeitsschicht über der Oberfläche lag. Zuletzt kommt es zur Förderung des Materials aus dem Inneren.

Der zweite Faktor, der die Beschleunigung der Trocknung beeinflusst, ist die im Grünkörper herrschende Restfeuchte. Aus Abbildung 4.22 wird deutlich, dass die Beschleu-

nigung nur bis etwa 25 - 30 % Restfeuchte andauert. Anschließend kommt es zu einem schnellen Abfall der Masseverlustrate. Ein Vergleich mit der in Abbildung 4.23 gezeigten korrespondierenden Stromkurve zeigt, dass auch der Strom ab dieser Restfeuchte abzufallen beginnt. Dies legt den Schluss nahe, dass ein Mindestladungstransport durch die flüssige Phase im Grünkörper stattfinden muss, um eine Beschleunigung der Trocknung zu erzielen. Dies entspricht einem elektroosmotischen Ladungstransport.

Dieser Rückschluss lässt sich durch den nachfolgend gemachten Ansatz erklären. Wird der zu trocknende Formkörper als ionenpermeable Membran betrachtet, so steigt die Permeabilität mit zunehmender Feuchte an, da der Transport der Ionen maßgeblich durch die sich in den Poren befindende flüssige Phase stattfinden wird. Trocknet der Grünkörper aus, so wird die Möglichkeit, Ionen zu transportieren, verringert.

Zusätzlich dazu verändert sich die Permittivität des E-Feldes, wenn die Flüssigkeit verdunstet. Die Permittivität in den Poren eines mit Luft gefüllten, trockenen Grünkörpers beträgt 1,00059, er wirkt daher wie ein Isolator. Hingegen steigt die Permittivität in den Poren auf 80 an, wenn diese mit Wasser gefüllt sind. Dieser Permittivitätsanstieg wirkt sich auf das angelegte E-Feld aus und verstärkt dieses, da der Grünkörper nun eher wie ein elektrischer Leiter wirkt und der Luftspalt zwischen den Elektroden um die Dicke des feuchten Grünkörpers verringert wird.

Der Übergang zwischen isolierendem und leitendem Verhalten des Grünkörpers kann mit dem Lederhartpunkt korreliert werden. Der Abfall der Verdunstungsrate beginnt immer dann, wenn eine Restfeuchte von 20 % unterschritten wird (siehe Abbildungen 4.22, 4.47 und 4.52). Der Meniskus der Flüssigkeit dringt an diesem Punkt in die Poren ein und der Ladungstransport kann lediglich über den auf der Porenoberfläche verbleibenden dünnen Flüssigkeitsfilm geschehen. Das erste Trocknungsstadium, in dem der Kapillardruck als treibende Kraft zum Transport der Flüssigkeit an die Oberfläche wirkt, ist zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen. Schließlich wird das Feld derart abgesenkt, dass die isolierende Wirkung von Grünkörper und Luft überwiegt und die Streamer-Entladungen und mit ihnen der Korona-Wind zum Erliegen kommen. Ab diesem Zeitpunkt muss entweder die Spannung massiv erhöht werden, sodass die Entladung aufrecht erhalten bleibt und eine Beschleunigung erzielt wird (siehe Abbildung 4.50) oder der Körper befindet sich im zweiten Trocknungsstadium und trocknet, bestimmt durch die langsamen Transportmechanismen Evaporation und Diffusion, in den Poren langsamer weiter. Auch bei der feldgestützten Trocknung finden sich somit die zwei Trocknungsstadien wie bei der feldfreien Trocknung wieder.

Abbildung 4.22 verdeutlicht, dass ein Grünkörper in einer PP-Konfiguration langsamer trocknet als ohne Feld. Dieser Sachverhalt kann mit Hilfe der Fotoaufnahmen mit Immersionsflüssigkeit (Abbildung 4.25) erklärt werden. Die Trocknung beginnt in diesem

Fall nur an der oberen Oberfläche, die der aktiven Platte zugewandt ist. Anschließend verläuft die Trocknungsfrent von oben nach unten. Das Material verdampft nur über der der aktiven Elektrode zugewandten Seite, was die gemessene langsamere Geschwindigkeit erklärt: Der Transport in der Flüssigkeit ist immer schneller als der durch die gasförmige Phase. Daher wird die Masseverlustrate und folglich die Trocknung verlangsamt, wenn der Materialtransport durch die bereits trockene Oberflächenschicht erfolgen muss.

Wird der in Abbildung 4.27 gezeigte Stromverlauf betrachtet, so wird klar, dass trotz erhöhter Spannung im Vergleich zur PS-Konfiguration in der PP-Konfiguration kein Strom fließt. Dieser Sachverhalt betont erneut die Abhängigkeit der Trocknungsbeschleunigung von einem Ladungstransport und Stromfluss. Für die PS-Konfiguration kann hingegen über die gesamte Prozessdauer ein nahezu konstanter Stromfluss gemessen werden (siehe Abbildung 4.28). Dies ist auch dann noch der Fall, wenn das gesamte Lösungsmittel verdampft ist. Hieraus ergibt sich die Annahme, dass ein leitfähiger Rückstand auf der Probenoberfläche verbleibt, der den Ladungstransport ermöglicht. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 4.61 gezeigte Fotografie der in Indikatorlösung getränkten Proben bestätigt. Auch für Chloroform könnte daher gelten, dass durch die Schicht auf der Probenoberfläche ein hoher Stromfluss gewährleistet bleibt. Ein weiterer Ansatz, der zur Klärung der Trocknungsmechanismen berücksichtigt werden muss, beinhaltet die Möglichkeit der Beeinflussung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{LV} durch das E-Feld und das Auftreten von Benetzungseffekten. Die Annahme einer Einflussnahme basiert auf den in Physikbüchern wie [196] getroffenen Aussagen, dass die elektrische Feldkraft, die auf einen Tropfen in einem Plattenkondensator wirkt, der Kraft im Inneren der Flüssigkeit entgegenwirkt, die durch die Oberflächenspannung entsteht. Es ergibt sich hieraus eine Druckdifferenz Δp und die Oberflächenspannung sinkt entsprechend der Young-Laplace-Gleichung 3.1 ab.

Das Hauptproblem dieser idealisierten Betrachtungsweise besteht in der Annahme, dass der Tropfen nur mit der ihn umgebenden Gasphase in Kontakt steht und nur eine Grenzfläche, nämlich die zwischen Flüssig- und Gasphase, existiert. Diese Annahme ist jedoch für den vorliegenden Fall unzulässig, da sich die Flüssigkeit im Inneren von Poren befindet und somit immer drei Phasengrenzen fest-gasförmig γ_{SG} , fest-flüssig γ_{SL} und flüssig-gasförmig γ_{LV} vorliegen. Diese sind über die Youngsche Gleichung 2.17 miteinander verknüpft. Aus diesem Grund wurde die Untersuchung der feldinduzierten Änderung von Tropfenprofilen im Plattenkondensator durchgeführt, um so durch die Änderung des Kontaktwinkels und der Tropfenform Rückschlüsse auf Benetzung und Oberflächenspannung ziehen zu können. Zusätzlich soll überprüft werden, ob das Electrowetting als Modell für die Benetzung abgebildet werden kann.

In Abschnitt 4.2.4.2 wurden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt. Die in den Abbildungen 4.29 und 4.33 gezeigten Fotografien zeigen, dass der Tropfen sich durch das angelegte E-Feld deformiert. Hierbei verändert sich die Grenzflächenspannung γ_{SL} nicht. Dies kann aus der Tatsache, dass der Tropfenbasisdurchmesser konstant bleibt (siehe Abbildungen 4.29 und 4.30), geschlossen werden. Der konstante Durchmesser zeigt außerdem an, dass keine verbesserte Benetzung im Zuge des E-Feldes auftritt. Electrowetting-Effekte werden daher ausgeschlossen.

Zudem gelten die für das Electrowetting getroffenen Annahmen nur für Tropfen mit Durchmessern, die kleiner als 1 mm sind, damit die Gravitationskräfte vernachlässigt werden können. Auf Grund der verwendeten Dosiereinheit mussten Tropfen mit einem Mindestvolumen von 20 μl pipettiert werden, was in etwa einem Durchmesser von 3,4 mm entsprach. Somit darf der Einfluss der Gravität auf die Tropfenform nicht vernachlässigt werden und die Benetzungsphänomene können nicht ausschließlich dem Electrowetting zugeordnet werden.

Der letzte Grund, der gegen eine Deformation des Tropfens durch Electrowetting-Phänomene spricht, beruht auf der Tatsache, dass beim Electrowetting kein Stromfluss erfolgen darf. Der Tropfen befindet sich während des Electrowettings entweder auf einer Isolationsschicht oder die angelegte Spannung ist so klein, dass gerade kein Strom fließt. Die letzte Annahme trifft ebenfalls auf die feldgestützte Trocknung nicht zu, sodass die auftretenden Benetzungsphänomene in der Folge nicht mehr im Bezug auf Electrowetting diskutiert werden.

Weitere Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.4.2 sind die konische Verformung des Tropfens, die mit steigender Feldstärke zunimmt (Abbildung 4.29), sowie der damit verbundene Abfall des Kontaktwinkels (Abbildung 4.32) und die Verringerung des Krümmungsradius am höchsten Punkt (Abbildung 4.31). Außerdem kommt es zu einem Anstieg der Tropfenhöhe, wie die Abbildungen 4.33 und 4.34 belegen.

Die Erklärung dieser Phänomene wird durch eine Betrachtung auf molekularer Ebene versucht. Abbildung 5.2 zeigt den feldfreien Fall. Liegt der Tropfen, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, auf der unteren Elektrode des Plattenkondensators auf und es wird kein Feld appliziert, so befinden sich die Wassermoleküle in folgend dargestelltem Gleichgewicht. Die Moleküle an der Grenzfläche γ_{SL} werden sich entsprechend der auf der Oberfläche der Elektrode vorherrschenden Oberflächenladungen ausrichten. Die Moleküle, die sich im Inneren des Tropfens befinden, sind miteinander im hydrostatischen Gleichgewicht, das heißt, in alle Raumrichtungen wirken dieselben Kräfte auf ein Molekül. Es kann frei rotieren und sich ausrichten. Auf die Moleküle, die sich in der Grenzfläche γ_{LV} befinden, wirken hingegen nur Kräfte, die tangential zur Tropfenoberfläche und ins Tropfeninnere gerichtet sind. Daher befinden sich diese Moleküle

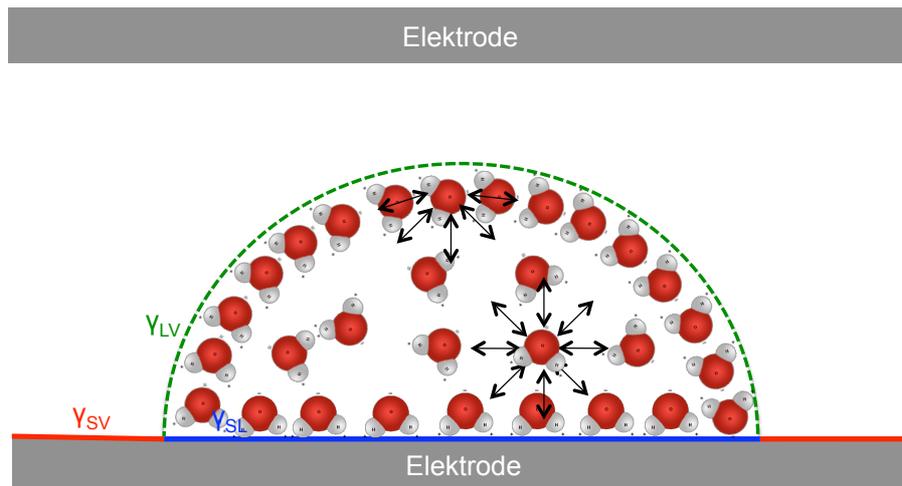


Abbildung 5.2: Modell der Verteilung der Ladungen im Wassertropfen ohne Feld

nicht im Gleichgewicht, sie müssen sich entsprechend ihrer nächsten Nachbarn anordnen. Es existiert eine gerichtete Nahordnung. Diese liefert auch die Erklärung für die Oberflächenspannung, da zur Bildung neuer Oberflächen diese Ordnung verändert wird. Hierzu wird die Grenzflächenenergie benötigt.

Wird nun eine Spannung an den Plattenkondensator angelegt, so verändert sich die Ausrichtung der Moleküle entsprechend Abbildung 5.3.

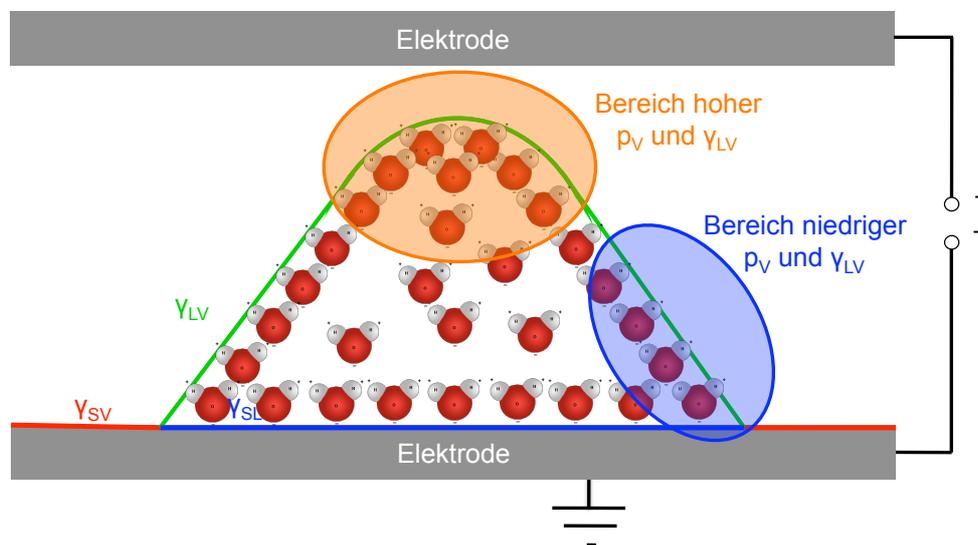


Abbildung 5.3: Modell der Verteilung der Ladungen im Wassertropfen mit Feld

Da es sich bei Wasser um einen permanenten Dipol handelt, werden sich die Moleküle entsprechend dem angelegten E-Feld ausrichten. Das bedeutet, dass eine Umlagerung aller Moleküle, sowohl in den Grenzflächen, als auch im Inneren des Tropfens stattfindet. Da der Tropfen auf der Oberfläche aufliegt, ist seine Form im Feld in vertikaler Richtung nicht symmetrisch und es kommt durch diese Inhomogenität zu einer

Anziehung der Moleküle in Richtung der Feldüberhöhung, in diesem Fall der Tropfenspitze. Dies erklärt die Zunahme der Tropfenhöhe. Diese Zunahme der Tropfenhöhe resultiert in der Zunahme des ersten Hauptkrümmungsradius des Tropfens r_1 .

Die konstante Breite der Tropfenbasisfläche während des gesamten Versuches wird dadurch erklärt, dass der Wassertropfen unmittelbar auf der Elektrode aufliegt. Dies ermöglicht einen Ladungstransport durch diese Grenzfläche, sodass im Dreiphasenpunkt keine Ladungshäufung auftritt und somit keine Notwendigkeit zur Verbreiterung der Basisfläche, wie beispielsweise beim Electrowetting beobachtbar [80], gegeben ist. Der zweite Hauptkrümmungsradius r_2 kann somit konstant angenommen werden.

Die beobachteten Phänomene fanden in hinreichend kurzer Zeit statt, sodass von einer Konstanz des Tropfenvolumens in diesem Zeitraum ausgegangen werden kann. Die Erhöhung des Tropfens führt in Verbindung mit diesem konstanten Volumen zu einer Abnahme des Kontaktwinkels, die über die theoretisch, mit Hilfe der Lippmann-Gleichung 2.16, berechnete Abnahme hinausgeht (vergleiche Abbildung 4.32). Auch dies kann dadurch erklärt werden, dass die Annahmen des Electrowettings hier nicht gelten. Die Abnahme des Kontaktwinkels resultiert bei konstanter Grenzfläche γ_{SL} und folglich auch konstantem γ_{SV} bei Einsetzen in die Youngsche Gleichung 2.17 in einer geringeren Oberflächenspannung γ_{LV} .

Werden nun diese drei Parameter r_1 , r_2 und γ_{LV} in die Young-Laplace-Gleichung eingesetzt, so ergäbe sich, integral betrachtet, eine Verringerung des inneren Drucks in der Flüssigkeit und somit ein integral verringerter Dampfdruck. Diese Annahme darf jedoch nicht derart vereinfacht werden, da die Laplace-Gleichung in diesem Fall keine eindeutigen Schlüsse über die Änderung des Dampfdruckes zulässt, da die Variablen voneinander abhängig sind. Wie Abbildung 4.37 zeigt, benötigt die vollständige Verdunstung des Wassertropfens im Plattenkondensator 25 % mehr Zeit als die feldfreie Verdunstung.

Diese Tatsache und die Art der Tropfenverformung legen den Schluss nahe, dass es einen Druckgradienten im Inneren der Flüssigkeit geben muss. Das bedeutet, dass an den Flanken des Konus, an denen keine Oberflächenkrümmung mehr zu beobachten ist, ein geringer Innendruck herrschen muss und an der Tropfenspitze mit der hohen Krümmung ein hoher Innendruck, gekoppelt an eine hohe Oberflächenspannung. Dieser Krümmungseffekt führt auch zu unterschiedlich ausgeprägten Dampfdrücken über der Oberfläche. Da der Dampfdruck vom Innendruck in der Flüssigkeit abhängt und umso höher ist, je stärker die Krümmung ausgeprägt ist, muss der Dampfdruck im Bereich der Tropfenspitze sehr hoch sein, wohingegen im Bereich der Tropfenflanken ein geringerer Dampfdruck vorherrschen muss. Dies bedeutet, dass das Verhältnis aus gekrümmten zu abgeflachten Oberflächen den gesamten Dampfdruck des Tropfens dominieren muss und dass im Plattenkondensator die geraden Flächen dominieren

und somit einen geringere Verdunstungsrate als für einen feldfrei verdunsteten Tropfen gemessen wurde.

Um die Mechanismen zu vervollständigen, die zur beschleunigten Trocknung in der Platte-Spitze-Geometrie führen, musste ausgeschlossen werden, dass die Feldeffekte durch den Stromfluss zur Entstehung Joulescher Wärme führen und die erhöhten Masseverlusten auf einer Temperaturerhöhung basieren. Die in Abschnitt 4.2.4.3 aufgeführten Versuchsergebnisse belegen, dass es unmittelbar unter der Spitze zu keiner feldinduzierten Temperaturerhöhung kommt. Im Gegenteil dazu sinkt die Temperatur in Folge des Auftreffens des Korona-Windes um 1,7 bis maximal 2,7 °C ab (vergleiche Abbildungen 4.38 und 4.39). Der Korona-Wind sorgt für eine bessere Verdunstung der Flüssigkeit und somit für eine Absenkung der Feuchttemperatur des beeinflussten Bereichs. Dieser Einfluss ist unmittelbar unter der Spitzenelektrode höher als im weiteren Umkreis, wie auch aus dem Warburggesetz gefolgert werden kann. Jedoch kommt es auch in den Bereichen der Oberfläche, die sich außerhalb des maximalen 60 °-Winkels befinden, zu einer Temperaturabsenkung, da die Luftverwirbelungen auch in diesen Bereichen der Oberfläche wirken. Auch hier wird die inerte Dampfschicht gestört, jedoch in einem wesentlich geringeren Maße als im unmittelbaren Wirkungsbereich, sodass es in diesem weiter entfernten Bereich lediglich zu einer Absenkung der Feuchttemperatur um 1 °C kommt.

Diese Ergebnisse belegen, dass die Platte-Spitze-Konfiguration zur Ausbildung des Korona-Windes führt, der die Trocknung beschleunigt, indem er die inerte Dampfschicht über der Oberfläche verdrängt. Die Erwärmung der Oberfläche durch Entstehung Joulescher Wärme kann hingegen ausgeschlossen werden.

5.2.5 Einfluss des Stromflusses

In den Abbildungen 4.40 bis 4.44 wird die Schwellenspannung zum Aufbau einer Korona-Entladung in Abhängigkeit von der Feldgeometrie dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass das benötigte Schwellenfeld bei Zunahme der Zahl der Spitzenelektroden ansteigt, wie Tabelle 4.1 belegt. Dies ist durch die größere räumliche Ausdehnung des E-Feldes zu begründen. Bei gleicher initialer Ladungsträgerdichte pro Volumeneinheit muss ein größeres Luftvolumen ionisiert werden und dies benötigt eine höhere Feldstärke.

In den PD-Geometrien steigt die Schwellenfeldstärke mit zunehmendem Drahtdurchmesser an. Dies liegt in der schwächeren Feldüberhöhung begründet, die durch den größeren Drahtdurchmesser hervorgerufen wird. Kleinere Durchmesser führen zu einer stärkeren Feldfokussierung in ihrem unmittelbaren Umfeld und somit zu einer stärkeren

keren Beschleunigung der freien Ladungsträger. Diese stärkere Beschleunigung resultiert in der höheren Geschwindigkeit und somit einer höheren Stoßwahrscheinlichkeit mit der Umgebung bei gleicher Feldstärke. Analog kann die stärkere Steigung des Stromanstieges in Abbildung 4.44 durch diese stärkere Singularität des E-Feldes erklärt werden. Der größere Abstand zwischen den beiden Elektroden führt zu einer Feldschwächung durch die dickere dielektrische Luftschicht. Diese wirkt sich auch auf die Kinetik der Ausbildung von Ladungsträger-Lawinen zwischen den Elektroden aus. Daher kommt es bei größerem Abstand zu einem langsameren Anstieg des Stromflusses.

Dass in der PS-Anordnung die Entladungscharakteristik quasi unabhängig von der Polarität der Entladung ist, wird durch Abbildung 4.45 verdeutlicht. Hier wird ersichtlich, dass die negative Korona eine geringfügig niedrigere Schwellenfeldstärke benötigt, was durch die Elektronegativität der sie umgebenden Gase begründet werden kann. Die Entladungen fanden alle an Luft statt und da Stickstoff und Sauerstoff stark elektronegativ sind, bilden sich vermehrt negative Ionen, die die Entladungscharakteristik mitbestimmen. Diese haben eine höhere Beweglichkeit, wie die Ionenmobilität b in Gleichung 2.21 belegt und daher ist bei gleicher Feldstärke in diesem Fall der Korona-Strom geringfügig höher (vergleiche Abbildung 5.1). Da sich jedoch an der Trocknungscharakteristik, abgesehen von der dadurch bedingten geringfügig höheren Verdunstungsrate nichts ändert, konnten die Versuche exemplarisch auf positiv geladene PS-Geometrien beschränkt werden.

Auf Grund der vermehrten Bildung reaktiver Produkte wie beispielsweise Ozon kommt es in der negativen PD-Anordnung zu einer zeitlich instabileren Feldausbildung, wie Abbildung 4.46 belegt. Die Bedingung, dass diese Produkte in der Drahtanordnung über ein größeres Volumen stabil vorliegen müssten, ist jedoch nicht hinlänglich erfüllbar, sodass diese Entladungsform nicht als Grundlage für eine reproduzierbare Trocknung betrachtet und daher nicht weiter untersucht wurde [96]. Die im vorangegangenen Abschnitt aufgestellte Hypothese, dass ein gewisser Mindeststrom zur Trocknung erforderlich ist, wird durch die Abbildungen 4.47 und 4.48 endgültig belegt. Diese machen am Beispiel positiver PS-Entladungen deutlich, dass ein Mindeststrom von etwa $1 \mu\text{A}$ zwischen den Elektroden fließen muss, bevor die Trocknung stabil beschleunigt wird. Der Grund für diesen Mindeststrom liegt in der Korona-Entladung selbst. Um eine stabile Entladung zu erreichen, muss das umgebende Gas ionisiert werden und eine Mindestanzahl von beweglichen Ladungsträgern muss erzeugt werden. Dies ist bei einem konstanten Stromfluss von $1 \mu\text{A}$ erreicht [96].

Die Beschreibung der räumlichen Ausbildung des Korona-Stroms kann mit Hilfe des Warburggesetzes erfolgen. Wie Abbildung 4.53 zeigt, kann ein auf der Oberfläche un-

mittelbar wirksamer Winkel von 30° unter der Spitze bestimmt werden. Dieser führt dazu, dass auf dieser Fläche eine höhere Verdunstungsrate erzielt werden kann, da die Ionen mit höherer Geschwindigkeit und in kleineren Winkeln auf der Oberfläche auftreffen (siehe Abbildungen 4.54 und 4.55). Der Grund für diese Abweichung kann durch Betrachtung des nachfolgend in Abbildung 5.4 gezeigten Stromprofils erklärt werden.

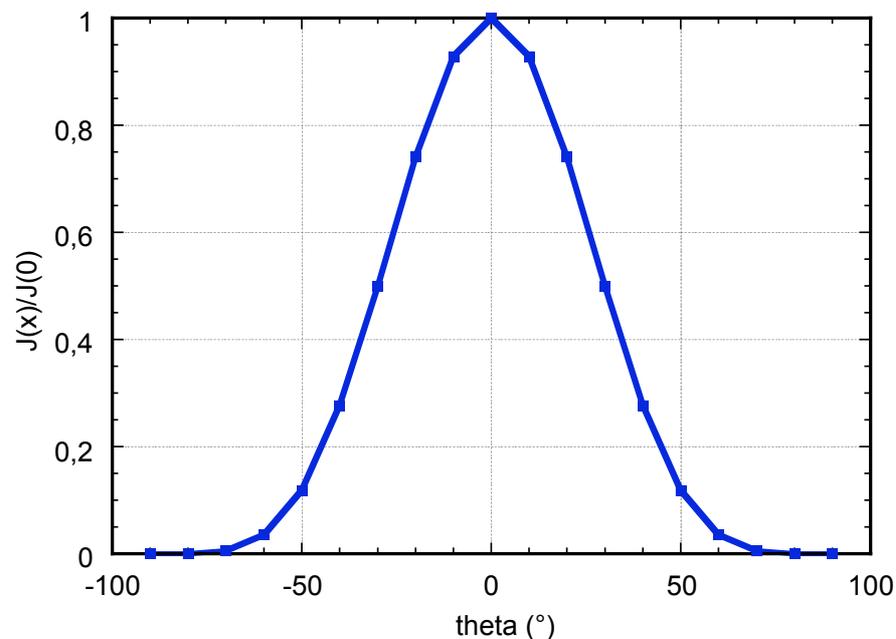


Abbildung 5.4: Stromdichteverteilung auf der Oberfläche entsprechend dem Warburg-Gesetz

Diese Auftragung des nach dem Warburggesetz auftretenden relativen Stroms zeigt, dass der Strom, der auf der Oberfläche auftrifft, eine Kosinusfunktion darstellt. Ab einem Winkel von mehr als 30° kommen auf der Oberfläche weniger als 50 % der ursprünglichen Intensität bei einem Winkel von 0° an. Bei größeren Winkeln wird somit in diesem Fall der minimale Stromfluss unterschritten. Auch nimmt die Ionengeschwindigkeit mit größeren Winkeln entsprechend der Stromdichtefunktion ab. Die innere Reibkraft, die durch Impulsübertragung zur Bildung des Korona-Windes führt, ist in diesen Fällen weniger stark ausgeprägt und die erzielte Ionengeschwindigkeit ist geringer. Dies führt dazu, dass die Stoßionisationen in diesen Bereichen zu größeren Verwirbelungen führen, die dann nicht mehr effektiv auf der Oberfläche auftreffen können und dort die Dampfschicht nicht mehr so gezielt vertreiben wie bei kleineren Winkeln. Abbildung 4.38 bestätigt diese Hypothese. Unmittelbar unter der Elektrode wirkt der Wind intensiv, während auf der übrigen feuchten Oberfläche die Feuchttemperatur nur geringfügiger absinkt, da die Verwirbelungen zu ungerichteteren und damit ineffizienteren Luftströmungen führen.

Alle diese Ergebnisse, besonders auch die des Sequenzversuches (Abbildungen 4.50 bis 4.52), verdeutlichen, dass ohne einen Mindeststromfluss und eine Mindestprobenfeuchte keine effektive Trocknungsbeschleunigung im E-Feld möglich ist. Diese beiden Faktoren müssen demnach adäquat angepasst werden, um gute Trocknungsergebnisse zu erzielen. Dies bedingt auch die Ermittlung einer optimalen Feldgeometrie. Mit Hilfe des Warburggesetzes und des experimentell bestimmten wirksamen Trocknungswinkels kann die nachfolgend dargelegte Theorie zur Bestimmung der Abstände der Spitzenelektroden untereinander d_{SS} gefolgert werden.

Die Trocknung beginnt unmittelbar unter der Punktelektrode. Aus diesem Grund beginnt der Materialtransport aus dem Inneren an dieser Stelle. Mit steigender Trocknungsdauer wird zunächst der Bereich mit hohen Ionengeschwindigkeiten, also der Bereich bis 30° zu trocknen beginnen. Auch hier beginnt der Materialtransport aus dem Inneren. Die Trocknungsfrent im Inneren des Grünkörpers könnte zu Beginn demnach, wie durch die blaue Kurve in Abbildung 5.5 skizziert, aussehen.

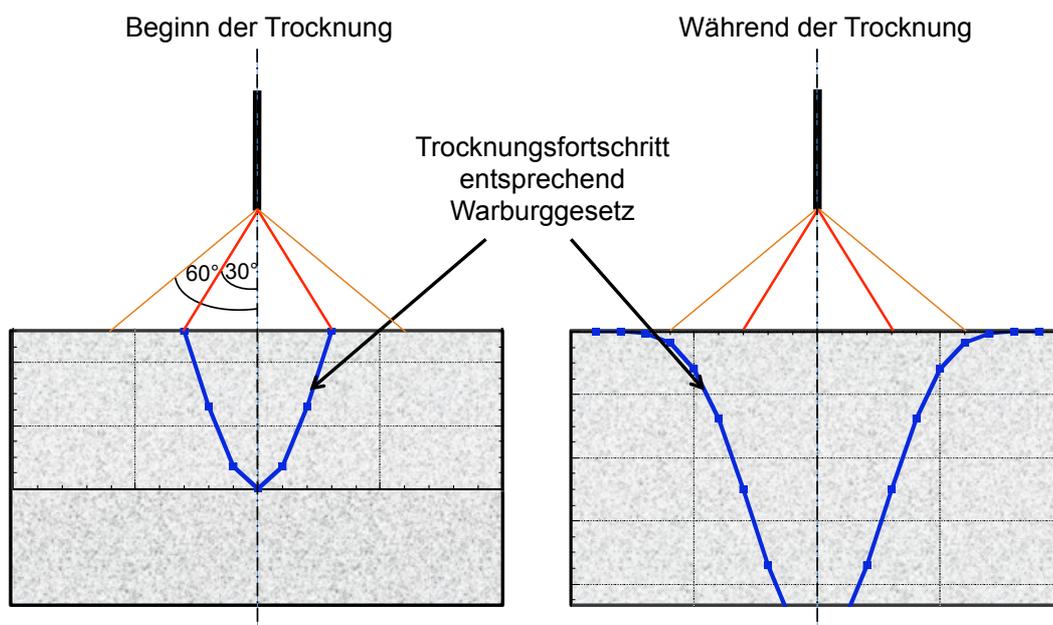


Abbildung 5.5: Verlauf der Trocknungsfrent im Grünkörper durch Warburg-Gesetz

Mit weiter andauernder Trocknung wird auch in den weiter von der Spitze entfernten Flächen die Trocknung an der Oberfläche einsetzen. Diese ist umso langsamer, je größer der Abstand von der Spitzenelektrode ist. In den Gebieten, die weiter als 60° entfernt sind, wird daher die Trocknung analog zur feldfreien Trocknung stattfinden. Dies entspricht den in Abbildung 4.26 dargestellten Beobachtungen.

Aus diesem Grund kann geschlossen werden, dass sich der optimale Elektrodenabstand an den Berührungspunkten der 30° -Wirkungslinien befindet. Ist der Elektrodenabstand größer, so bilden sich unterschiedliche Trocknungsverläufe aus und es kommt

immer abwechselnd zu feuchteren und weniger feuchten Gebieten, was bei Kreuzung der Linien zur Rissbildung im Inneren des Grünkörpers auf Grund innerer Spannungen führen kann [40]. Dieses Szenario ist in Abbildung 5.6 a) skizziert.

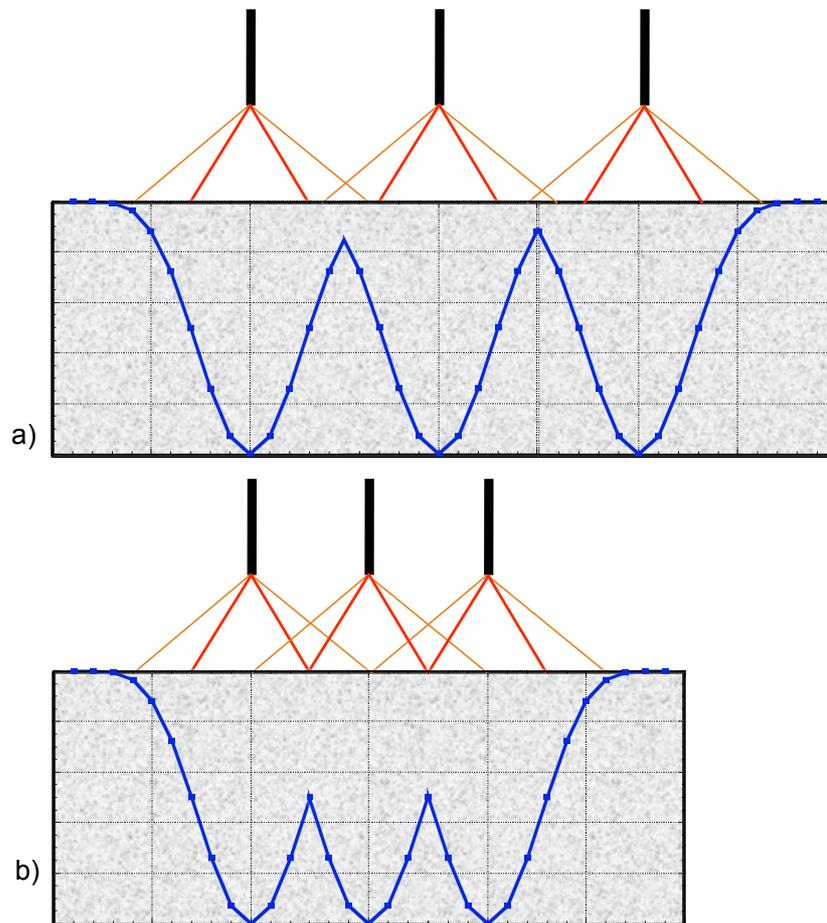


Abbildung 5.6: Einfluss der Elektrodenabstände auf den Verlauf der Trocknungsfront im Grünkörper a) zu große Abstände, b) optimaler Abstand

Sind die Elektroden zu nah zusammen, so behindern sich die 30°-Zonen gegenseitig, es kommt zu starker Verwirbelung der Streamer und weniger effektivem Auftreffen auf der Grünkörperoberfläche. Aus diesem Grund kann durch geometrische Überlegungen die in den Abbildungen 5.6 b) und 5.7 vorgeschlagene Elektrodenverteilung angestrebt werden, in der der Abstand der einzelnen Spitzenelektroden d_{SS} voneinander in Abhängigkeit des Abstandes Platte-Spitze d_{PS} ermittelt werden kann:

$$\tan(30^\circ) = \frac{d_{SS}}{2 d_{PS}} \Leftrightarrow d_{SS} = 1,15 d_{PS} \quad (5.1)$$

Die so ermittelten Werte stimmen mit den in der Literatur als effektiv benannten Elektrodenabständen überein [114]. Auf Grund dieser Überlegungen wurde in der Folge bei den Versuchen zur Anwendbarkeit auf die Prozesstechnik d_{SS} auf 11 mm einge-

stellt und D_{PS} auf 10 mm gesetzt. Der Abstand der Spitzenelektroden zueinander d_{SS} war auf Grund der Löcher in der Lochplatte fixiert, weshalb nicht exakt 11,15 mm einstellbar waren. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese geringe Variation nur wenig Einfluss auf das Ergebnis hat.

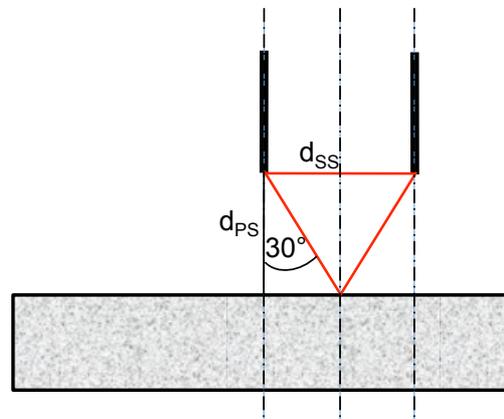


Abbildung 5.7: Geometrische Ermittlung des optimalen Spitze-Spitze-Abstandes

Zusätzlich dazu stimmen die Überlegungen, die den Trocknungsfortschritt im Grünkörper betreffen, mit den neuesten von Lai durchgeführten Versuchen überein [197]. Er beschreibt hierin eine Versuchsanordnung, die aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 6 mm besteht, die über einer geerdeten Elektrode kubisch gepackt werden. Zwischen diesen Kugeln wird Wasser in einer bestimmte Höhe eingefüllt. In Abhängigkeit von der elektrohydrodynamischen Reynoldszahl Re_{EHD} kann der Einfluss des Wasserpegels auf das Trocknungsverhalten bestimmt werden. Sinkt der Pegel, so wird ein höheres E-Feld benötigt, um eine vergleichbare Masseverlustrate zu erzielen. Dies stimmt mit den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen überein.

5.2.6 Anwendung auf die keramische Prozesstechnik

Die Anwendbarkeit der bislang gezeigten Ergebnisse und Überlegungen auf die Prozesstechnik wurde am Beispiel von nanoskaligen Kieselglasschichten überprüft. Hierzu musste zunächst der Einfluss der Dispergierzusätze auf das Trocknungsverhalten untersucht werden. Abbildung 4.58 und Tabelle 4.2 belegen, dass diese Zusätze die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit wie Leitfähigkeit, Oberflächenspannung und pH-Wert verändern und in der Folge die Trocknungscharakteristik eines eingelegten Grünkörpers variiert. Sowohl durch die Zugabe des Binders Methylcellulose als auch des Stabilisators TMAH verlangsamt sich die Verdunstung im Vergleich zur Verdunstung reinen Wassers.

Die Methylcellulose hat als Binder die Aufgabe, den geformten Grünkörper derart zu stabilisieren, dass bei seiner Trocknung keine Risse entstehen [19]. Sie bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus und die Verdunstungsrate des Lösungsmittels wird reduziert, da es durch dieses Netzwerk diffundieren muss. Die Netzwerkbildung verhindert die Entstehung großer Trocknungsspannungen, da der Grünkörper in einem gleichmäßigen angetrockneten Zustand vorliegt und somit die Rissentstehung umgangen wird. Im Fall der gezeigten Untersuchung befindet sich das Netzwerk in den Poren des Grünkörpers. Das Wasser muss also sowohl durch das Netzwerk diffundieren als auch durch die Poren an die Oberfläche transportiert werden und daher wird die Trocknungsrate maßgeblich verlangsamt. Ab Unterschreiten von 75 % Restfeuchte nimmt die Verlustrate linear mit der Trocknungsrate ab, da die Diffusion in immer größerem Maße eine Rolle spielt.

Auch die Zugabe von TMAH verlangsamt die Verdunstungsrate. Hierbei kann die Begründung in der hohen Leitfähigkeit der flüssigen Phase gefunden werden. Da die Spannung so geregelt wurde, dass während des gesamten Versuches ein Strom von $10 \mu\text{A}$ gemessen werden konnte, werden zu Beginn die auf der Oberfläche auftretenden Ionen direkt durch die flüssige Phase ins Innere des Grünkörpers transportiert und von dort zur Plattenelektrode geleitet. Da die Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem Wasser maßgeblich erhöht ist, wird eine größere Zahl an Ionen abgeleitet. Dadurch wird jedoch die Zahl der von der Oberfläche zurückprallenden Ionen reduziert und der Effekt des Korona-Windes geschwächt. Mit zunehmender Versuchsdauer und somit fortschreitender Trocknung einzelner Bereiche kristallisiert das Salz auf der Oberfläche des Kieselglasgrüнкörpers und in seinen Poren aus. Die in Abbildung 4.61 gezeigten Fotografien der Proben mit Indikatorlösung belegen die Existenz der Salzschrift auf der Oberfläche. Auch in diesem Fall wird die Diffusion mit abnehmender Restfeuchte eine dominanter Rolle spielen. Zudem bildet das Salz eine leitende Struktur, sodass der Effekt der Abnahme der Permittivität nicht eintritt. Bei gleicher Spannung kann somit immer die gleiche hohe Zahl an Ladungen transportiert werden, wie der Verlauf der Stromkurven in Abbildung 4.60 belegt. Da die Kristallisation des Salzes vermutlich nur direkt auf der Oberfläche des Grünkörpers und der Poren stattfindet, ist der Einfluss der Diffusion weniger stark ausgeprägt als im Fall der Methylcelluloselösung und die Trocknung wird zwar verlangsamt, jedoch nicht so stark wie durch die Methylcelluloselösung.

Die in Abschnitt 4.2.6.1 vorgestellten Ergebnisse der Vorversuche auf Glassubstraten zeigen einen deutlichen Materialtransport unmittelbar unter der aktiven Elektrode. Dieser Materialtransport, der sich in der Ausbildung eines Hügels äußert, konnte in den nachfolgend gezeigten Trocknungsversuchen an Schichten auf Aluminiumsubstraten

(vergleiche beispielsweise Abbildung 4.69) nicht mehr beobachtet werden. Wenn es sich bei diesen Effekten um elektrophoretische Phänomene handeln würde, so wären diese nur in einer Polarität der aktiven Elektrode und auch sowohl mit als auch ohne Glassubstrat beobachtbar. Die Ausbildung eines Hügels ist jedoch nur für die Versuche auf Glassubstraten sichtbar, jedoch sowohl für positive als auch negativ geladene aktive Elektroden. Aus diesem Grund handelt es sich hierbei nicht um elektrophoretische Effekte. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre das Auftreten dielektrophoretischer Feldeffekte. Diese können nur in E-Feldern mit ausgeprägten Singularitäten auftreten und sind auf Grund ihrer Beschleunigungskomponente zur Singularität hin ebenfalls für beide Polaritäten denkbar. In diesem Fall kann jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich lediglich um einen Transport von Wasser zur Elektrode hin handelt, welches die größeren kolloidalen Partikel durch viskose Scherkräfte mit sich zieht oder ob auch die OX50-Teilchen derart polarisiert werden können, dass sie zur Singularität hin beschleunigt werden. Eine dritte Erklärungsmöglichkeit bietet die Barriere-Entladung. Bei dieser Entladungsform wird ein Dielektrikum in ein E-Feld zwischen den Elektroden eingeführt. In [94] wird dieses Modell für reine Gas-Feststoff-Systeme vorgestellt. Die Ladungen, die sich auf der Barriere befinden, werden in Richtung der aktiven Elektrode hin transportiert und bilden im Zentrum eine Ladungsanhäufung. Dies gilt sowohl für positive als auch für negative Entladungen. Jedoch bleibt an dieser Stelle ungeklärt, ob dieser Mechanismus auch auf Ladungen angewandt werden kann, die sich in einer Flüssigkeit auf der Barriere befinden.

Abschließend kann jedoch die Aussage getroffen werden, dass sich die auf der Glasplatte beobachtete Hügelbildung sowohl auf dielektrophoretische Phänomene als auch auf die Barriere-Entladung zurückführen lässt und dass auch eine Mischung aus beiden Effekten denkbar ist. Die elektrophoretische Abscheidung als solche hat jedoch auf diese Hügelbildung keinen Einfluss.

Die Anwendbarkeit auf die Schichttrocknung wurde in einem letzten Abschnitt untersucht. Zunächst konnte in den Versuchen mit einer Spitzenelektrode gezeigt werden, dass der Trocknungsfortschritt in Form des getrockneten Durchmessers unter der Elektrode mit steigender Expositionsdauer und sinkender Schichtdicke steigt (vergleiche Abbildungen 4.62 und 4.63). Diese Ergebnisse sind eindeutig auf die Trocknungskinetik zurückführbar. Dickere Schichten beinhalten mehr Lösungsmittel und somit brauchen sie länger, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Die Schicht erscheint erst als weiß, wenn dies der Fall ist. Daher wird bei gleicher getrockneter Fläche eine längere Zeit benötigt, um dieselbe „optische“ Wirkung zu erzielen, da die Schichtdicke und Verdunstungsrate in diesen Versuchen nicht protokollierbar war.

Analoge Ergebnisse konnten auch für die Trocknung mit drei Spitzenelektroden und unterschiedlichen Haltezeiten bestätigt werden (Abbildungen 4.64). Hier ist jedoch zu beachten, dass trotz optimaler Elektrodenabstände die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spitzenelektroden bemerkbar wird. Zunächst bilden sich unter jeder Elektrode kreisförmige Trocknungsfronten aus. Je länger jedoch die Expositionsdauer andauert, umso mehr ändert sich die Geometrie in eine elliptische Form. Eine grafische Auswertung dieser Tatsache ist in den Abbildungen 4.65 und 4.66 zu sehen. Die Begründung liegt darin, dass die Wirbelbildung zwischen den Elektroden die Effektivität in einem geringen Maße beeinträchtigt und dass so die Trocknungseffizienz der mittleren Elektrode verringert wird. Die Ausbreitung der Trocknungsfronten in senkrechter Richtung zur Elektrodenlinie wird somit begünstigt. Die Abbildungen 4.67 und 4.68 zeigen, dass auch für drei Spitzenelektroden die Schichtdicke und somit die Masse des zu verdunstenden Lösungsmittels bei längeren Haltezeiten unterschiedlich große Trocknungsdurchmesser bedingt.

Die Qualität der feldgestützt mit drei Spitzen getrockneten Schichten ist in den Abbildungen 4.69 und 4.70 zu sehen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Trocknung unmittelbar unter den Elektroden die Produktion rissfreier Schichten ermöglicht. Lediglich vereinzelt sind Poren in der Größenordnung von 30 bis 50 μm auffindbar, die jedoch keinen negativen Einfluss auf die Schichtqualität haben (vergleiche Abbildung 4.70 d)). Da es durch die Ausbildung des Korona-Windes, der über der Oberfläche wirkt, zu einem Materialtransport in radialer Richtung von den Elektroden weg kommt, bilden sich in den Randbereichen, die feldfrei trocknen, Risse aus, weil die Schicht dicker ist. Diese beginnen an Schichtdefekten und haben im Anfangsstadium das Aussehen von Krähenfüßen, wie Abbildung 4.70 c) bestätigt.

Auch die in den Abbildungen 4.71 und 4.72 dargestellten REM-Aufnahmen der Schichten zeigen deutlich, dass sich in einer PS-Konfiguration unterschiedliche Strukturen in der Schicht in Abhängigkeit des E-Feldes ausbilden. Hierzu kann zunächst der Bereich unmittelbar unter der Spitzenelektrode genannt werden. Er hebt sich als heller Punkt in der Übersichtsaufnahme in Abbildung 4.71 a) hervor. Eine Vergrößerung, die in Abbildung 4.72 a) dargestellt ist, zeigt, dass die Schicht in diesem Bereich sehr locker und porös ist. Die Oberfläche scheint rau zu sein. Bereits im Randbereich zu dieser Zone zeigt sich die in Abbildung 4.72 b) dargestellte dichtere Struktur, die glatter und geordneter erscheint, je weiter sich der untersuchte Bereich von der Spitzenelektrode entfernt befindet. Die Grenze des unmittelbar wirksamen Feldbereiches, wie er durch das Warburggesetz beschrieben wird, wird ebenfalls aus der in Abbildung 4.71 a) gezeigten Übersichtsaufnahme deutlich. Der hellere, elliptische Bereich befindet sich im unmittelbaren Einflussgebiet des Korona-Windes. Hier ist zumeist eine geordnete Po-

renstruktur erkennbar (Abbildung 4.72 b) und c)). Außerhalb dieses Bereiches trocknet die Schicht quasi feldfrei. Die Mikrostruktur zeigt ungeordnete, ungleichmäßig große Poren und sonst eine relativ glatte Schichtoberfläche, wie Abbildung 4.72 d) belegt. Als Erklärung hierfür kann die sehr schnelle Trocknung unmittelbar unter der Elektrode genannt werden. Im Rahmen der großen Trocknungsbeschleunigung durch die Zerstörung der inerten Dampfschicht über der Schlickerschicht unmittelbar unter der Spitzenelektrode haben die Schichtbereiche unmittelbar unter der Elektrode keine Zeit, sich während der Trocknung durch die von der Oberflächenspannung bedingten Zugspannungen zusammenzulagern. Das Wasser verdampft durch die großen Porenkanäle und die Pulverteilchen scheinen an der Stelle zu bleiben, an der sie sich in der flüssigen Schicht befunden hätten. In den Bereichen außerhalb des unmittelbaren Feldeinflusses hingegen wird die Trocknung in zwei Bereiche unterteilt und die Teilchen lagern sich zusammen. Daher scheint hier die Mikrostruktur dichter zu sein. Auch die ungeordnete Porenstruktur im Randbereich scheint ein Indiz für diese mangelnde Feldwirkung zu sein.

Abbildung 4.69 verdeutlicht außerdem, dass eine statische Trocknung wenig sinnvoll ist, da auf diese Weise ein Materialtransport stattfindet und die Randbereiche der feldgestützt getrockneten Bereiche Schaden durch Rissbildung nehmen können. In der PD-Geometrie kommt es durch die Ausbildung aktiver Spots an der Elektrode ebenfalls zu unregelmäßigen Trocknungsfronten (siehe Abbildung 4.76). Aus diesem Grund wurde sowohl für die PS- als auch für die PD-Geometrie versucht, die Trocknung in einem bewegten E-Feld vorzunehmen. Diese Ergebnisse werden in den Abbildungen 4.73 bis 4.75 und 4.77 vorgestellt.

Zunächst ist erkennbar, dass eine zu schnelle Vorschubgeschwindigkeit des Substrats keine sichtbare Trocknungsfront hervorruft, wenn alle Elektroden parallel in einer Reihe geschaltet werden. Da die Gewichtsabnahme des Substrates durch Verdunstung des Lösungsmittels nicht in situ protokollierbar war, musste die Trocknungsfront immer nach bestimmten Expositionsdauern überprüft werden, um Aussagen über die Wirkung der Elektrodenkonfiguration machen zu können. Es ist außerdem erkennbar, dass der Vorschub der Anlage nicht ausreichend langsam eingestellt werden kann, um mit einer einzigen Elektrodenreihe bei langsamster Vorschubgeschwindigkeit eine Trocknung beobachten zu können. Daher wurde eine „stop and go“-Methode angewandt, mit der die Wirkung des Feldes an einer bestimmten Stelle verlängert wurde. Anschließend wurde das Substrat um eine bestimmte Strecke weiter bewegt und danach erneut für eine bestimmte Zeitspanne unter den Elektroden belassen. Es wurde gezeigt, dass durch geschickte Variation der Parameter „stop“ und „go“ mit drei Spitzen drei Linien getrocknet werden konnten, wenn das Verhältnis stop/go = 1 betrug.

Bei einer Verlängerung der Haltezeit und somit einem Verhältnis stop/go = 2 konnte eine zusammenhängende Fläche rissfrei getrocknet werden. Analoges ergab sich für die PD-Geometrie.

Diese „stop and go“-Strategie ist energetisch betrachtet jedoch ungünstig, da während der gesamten Dauer eine verhältnismäßig hohe Arbeit geleistet werden muss. Eine kontinuierliche Fahrweise mit mehreren Elektroden könnte in diesem Fall die Trocknungsdauer und somit die verbrauchte Energie absenken. Eine Array-Schaltung mit mehreren Elektroden, die in günstigen Abständen räumlich hintereinander geschaltet werden, könnte die Lösung dieses Problems sein. Diese Schaltung sollte im Rahmen zukünftiger Forschungsprojekte untersucht werden.

Zuletzt soll kurz auf die Effizienz der Methode des feldgestützten Trocknens eingegangen werden. In den Abbildungen 4.78 und 4.79 wird gezeigt, dass die kontinuierliche Trocknung in einer PD-Geometrie die gleiche Menge an Arbeit pro Flächeneinheit verbraucht, wie die statische PS-Konfiguration. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die effizienteste Methode der Trocknung einer großen Fläche, wie sie beispielsweise beim Foliengießen benötigt wird, ein Array aus Draht-Elektroden darstellen könnte, die sich in unterschiedlichen Abständen über dem bewegten Substrat befinden.

Der Vorteil der feldgestützten Trocknung liegt zudem eindeutig in der Möglichkeit, bei Raumtemperatur eine Trocknungsbeschleunigung zu erzielen. Wird beispielsweise in einer PS-Konfiguration eine Menge von 0,17534 g Wasser in 100 min verdampft, so wird dafür eine Energie von 428 J benötigt. Bei einer Ausgangsspannung von 5 kV und einem Stromverbrauch von 0,3 bis 8,1 μA über den gesamten Versuch hinweg bedeutet dies eine verbrauchte Gesamtleistung von 17,4 mW. Dem gegenüber steht die benötigte Gesamtleistung von 71,3 mW, wenn allein die Wassermenge und die Verdunstungsenthalpie von Wasser bei Raumtemperatur als Berechnungsgrundlage dienen. Dies lässt den Schluss zu, dass die durch das E-Feld eingebrachte Energie zu gering ist, um die Verdunstung des Wassers zu bewirken. Der Korona-Wind zerstört lediglich die inerte Dampfschicht über der Probe und das Wasser verdampft durch Aufnahme der Verdunstungswärme aus der Umgebung. Aus diesem Grund ist die feldgestützte Trocknung, energetisch betrachtet, effizienter als thermisch aktivierte Trocknungsprozesse. Bei diesen wird, wie auch Lai in [197] erläutert, immer mehr Leistung benötigt, um die Temperatur zu erhöhen, unabhängig davon, wieviel Einfluss davon für die Trocknung verbraucht wird. Auch die Mikrowellentrocknung ist energetisch ungünstiger, da bei einer angenommenen Magnetroneneffizienz von 85 % zur Trocknung eines Ofenvolumens von 1 l entsprechend 3,7 W Ausgangsleistung nötig wären. Bei allen vorgestellten Prozessen wird der Verbrauch der Regelelemente nicht einberech-

net, da diese individuell zu unterschiedlich sind, um miteinander verglichen werden zu können. Auch muss in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die vorgestellten Effizienzbetrachtungen lediglich qualitativer Natur sein können, da die Ermittlung einer aussagefähigen quantitativen Vergleichsmethode außerhalb des gestellten Arbeitsziels lag.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, durch elektrische Felder die Produktion keramischer Bauteile nach ihrer Formgebung zu verbessern. Hierzu wurde zunächst eine ausführliche Recherche des Standes der Technik durchgeführt, die zeigt, dass Verbesserungspotenzial im Bereich der Trocknung lösungsmittelbasiert hergestellter Formkörper und Schichten, sowie im Bereich der feldgestützten Sinterung besteht.

In Folge dessen sind Konzepte zur Untersuchung der Wirkung von E-Feldern in den betreffenden Bereichen erarbeitet und realisiert worden. Diese beinhalteten im Einzelnen eine Modifikation der kommerziellen FAST-Anlage sowie die Errichtung einer Apparatur zur Untersuchung feldgestützter Trocknungseffekte.

Die Modifikation der FAST-Anlage war nötig, da in der kommerziellen Apparatur der Stromfluss durch Probe und Graphitmatrize nicht unmittelbar getrennt werden konnte. Mit Hilfe der modifizierten FAST-Anlage gelang es, den Einfluss des Stromes vom Heizmechanismus zu trennen und gezielt Spannungen und Ströme durch die Probe zu leiten. Aus diesem Grund wurde ein halbleitendes Titandioxidpulver untersucht, das bei Sintertemperatur einen geringeren elektrischen Widerstand als die umgebende Pressmatrize aus Aluminiumoxid besitzt.

Zunächst wurden durch Methoden der statistischen Versuchsplanung die wichtigsten Einflussfaktoren auf den Sinterprozess evaluiert. Hierbei stellte sich heraus, dass Sintertemperatur und Druckapplikation bei konstanter Haltezeit maßgeblich die erreichte Dichte beeinflussen. Die Heizrate scheint ebenfalls einen größeren Einfluss zu haben, da die REM-Aufnahmen eine vermehrte Sinterhalsbildung bei hohen Heizraten zeigten. Der Einfluss des E-Feldes wurden in diesen Versuchen als nicht dominant eingestuft.

In den anschließend durchgeführten Versuchen in der modifizierten FAST-Apparatur konnte ebenfalls kein entscheidender Einfluss des E-Feldes auf Verdichtungsrate oder Kornwachstum festgestellt werden. Die Haltezeit auf Sintertemperatur sowie die Sin-

tertemperatur selbst dominierten während dieser Untersuchungen. Ein Vergleich mit einer kommerziellen FAST-Apparatur zeigte, dass die erzielten Dichten in beiden Anlagen nahezu identisch waren. Auch hier konnte kein Einfluss des E-Feldes auf das Verdichtungsverhalten festgestellt werden, analoges gilt für das Kornwachstum.

Zum Abschluss dieser Untersuchungen wurden die erzielten Ergebnisse mit den aktuellsten Publikationen auf diesem Gebiet verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass kein Funkenplasma während der Versuche in den Proben zu beobachten war und dass die Heizrate maßgeblicheren Einfluss auf das Sinterverhalten hat, wie auch die vorliegenden Ergebnisse bestätigen. Trotz all dieser Hinweise darauf, dass die verbesserte Sinterkinetik während des FAST nicht auf feldgestützten Transportmechanismen im Pulver basiert, so gilt dennoch der allgemeine Tenor, dass der Einsatz des FAST auf Grund seiner kürzeren Zyklusdauer und der extrem hohen möglichen Heizraten für die Produktion keramischer Bauteile sehr vorteilhaft ist.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde die Anwendbarkeit der feldgestützten Trocknung evaluiert. Hierzu wurden zunächst an den Modellsystemen eines nanoskaligen und eines mikroskaligen Kieselglaspulvers Grünkörper durch Schlickerguss hergestellt. Diese sollten zur Untersuchung der grundlegenden Trocknungsmechanismen dienen. Sie wurden in der Folge in Wasser eingelegt und in verschiedenen Feldkonfigurationen getrocknet. Hierbei wurde ersichtlich, dass eine Platte-Platte-Konfiguration zu einer Verlangsamung des Trocknungsprozesses im Vergleich zur feldfreien Trocknung führt. Eine Trocknungsbeschleunigung konnte hingegen in der Platte-Spitze-Geometrie erzielt werden. Ab einer gewissen Schwellenspannung war diese umso höher, je stärker das angelegte E-Feld war. Die Auswertung der Trocknungsverläufe von Grünkörpern, die in Immersionsflüssigkeit eingelegt waren, ergab, dass die Trocknung in Platte-Platte-Geometrie nur durch die obere Oberfläche erfolgt und deshalb langsamer sein muss, da der Transport als Diffusion durch die mit Gas gefüllten trockenen oben liegenden Poren des Grünkörpers erfolgen muss. In der PS-Geometrie hingegen entsteht ein Korona-Wind, der die inerte Dampfschicht über der flüssigen Oberfläche vertreibt und somit die Verdunstung erhöht.

Eine Auswertung der Aufprallwinkel des Ionenwindes zeigte, dass der Korona-Wind immer mit einem maximalen Winkel von 30° auf die Oberfläche trifft. Dies ermöglichte die Ermittlung optimaler Elektrodenabstände zwischen den Spitzenelektroden, wenn mit mehreren Spitzen getrocknet wurde.

Der Einfluss des E-Feldes auf die Oberflächenspannung des Dispergiermediums im Plattenkondensator zeigte, dass keine Electrowetting-Phänomene während der Trocknung auftreten. Vielmehr ergibt sich eine differentielle Druckverteilung im Inneren der Flüssigkeit, die eine inhomogene Verteilung der Oberflächenspannung bedingt. In Ver-

bindung hierzu konnte der Schluss gezogen werden, dass die Verlangsamung der Verdunstung im Plattenkondensator, in zwei Dimensionen betrachtet, durch das ungünstige Verhältnis von ebenen zu gekrümmten Flächen entsteht.

Der Einfluss thermischer Effekte wie die Entstehung Joulescher Wärme wurde mit Hilfe einer Thermokamera untersucht. Eine Absenkung der Feuchttemperatur um ca. 1,5 °C wurde gemessen. Eine Prozessbeschleunigung durch Erwärmung der Probe durch das E-Feld wurde demnach ausgeschlossen.

Der anschließende Teil der Untersuchungen befasste sich mit der Bedeutung des Stromflusses während der Trocknung. Es wurde gezeigt, dass eine Trocknungsbeschleunigung erst ab Stromstärken über 1 μA erzielt werden kann und dass zudem die Probenfeuchte größer als 20 % sein muss. Der Trocknungsfortschritt im Grünkörper wurde mit Hilfe des Warburggesetzes angenähert.

Der letzte Teil der Untersuchungen befasste sich mit der Anwendbarkeit der zuvor gemachten Ergebnisse auf die keramische Trocknung. Hierzu wurden Kieselglasschichten mit Hilfe des Blade Coating-Verfahrens hergestellt und in unterschiedlichen Feldgeometrien getrocknet. Ein Zusammenhang zwischen Trocknungsfortschritt und Feldgeometrie konnte vor allem für die Versuche mit drei Spitzenelektroden in einer Reihe gezeigt werden. Hierbei zeigte sich, dass der Bereich unter den drei Elektroden immer rissfrei trocknete. Zudem konnte bei optimalen Spitzenabständen eine zusammenhängende Fläche rissfrei getrocknet werden. Da die statische Trocknung jedoch in der Anwendung vor allem, wenn dabei an das Foliengießen gedacht wird, ungünstig wäre, wurde in einem weiteren Schritt der Einsatz eines bewegten Substrates untersucht. Bei optimaler Einstellung der Vorschubzeit zu Haltezeit wurde eine zusammenhängende Fläche von etwa 2600 mm^2 getrocknet werden. In der Platte-Draht-Geometrie betrug diese Fläche sogar 3000 mm^2 .

Abschließende Effizienzbetrachtungen zeigen, dass diese Technik im Vergleich zu thermisch aktivierten Trocknungsprozessen den Vorteil einer wenig Energie verbrauchenden Trocknung bei Raumtemperatur hat. Somit ist die feldgestützte Trocknung in der Produktion kostengünstig mit geringen Kosten für Elektroden und Instandhaltung einsetzbar.

Als Fazit zeigt sich, dass sich der Einsatz elektrischer Felder in der keramischen Verfahrenstechnik prozessverbessernd auswirkt. Im Falle des FAST führen die E-Felder zwar nur indirekt durch die Ermöglichung hoher Heizraten und kurzer Produktionszyklen zur Verbesserung, jedoch bietet die Technik der feldgestützten Trocknung bei optimaler Anwendung, zum Beispiel durch den Einsatz von Elektrodenarrays und speziell positionierten Elektroden, die Möglichkeit der kostengünstigen, beschleunigten Trocknung von Schichten und Grünkörpern im Vergleich zur feldfreien Trocknung.

Kapitel 7

Abkürzungsverzeichnis

a = Partikelabstand

A = Fläche

A_P = Fläche der Plattenelektrode

b = mittlere Ionenmobilität

c_0 = molare Konzentration

C = Konzentration

d = Dicke einer Schicht oder Zufallsstreuung der statistischen Versuchsplanung

d_M = Dicke einer Membran

d_{PS} = Abstand zwischen Platten- und spitzenelektrode

D_C = chemischer Diffusionskoeffizient

D = Diffusion oder Kenngröße der statistischen Versuchsplanung

D_0 = Diffusionskonstante

D_E = Elektroosmotische Durchlässigkeit

F_e = translatorische Feldkraft

E = elektrische Feldstärke

E_{max} = maximale Feldstärke

F_v = Kraft auf ein Fluid im E-Feld

G_1 = Einzelversuch der statistischen Versuchsplanung, $i=1$ oder 2

h_0 = Rakelhöhe

H = Koeffizient für Wärmetransport

I = Strom

J = Stromdichte

J_{Diff} = diffusiver Fluss

J_{Fluss} = Fluss durch Kapillarkräfte

k_B = Stefan-Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

K = Proportionalitätsfaktor

K_F = Korrekturfaktor des seitlichen Flusses

L = Rakelbreite

m = Parameter in Warburggesetz (Gleichung 5.4)

m_i = Gewicht

M = Koeffizient für Massetransport

\dot{m} = protokollierter Gewichtsverlust pro Zeiteinheit

N_{EHD} = EHD-Zahl p = Druck

p_0 = Dampfdruck über einer freien Flüssigkeitsoberfläche

p_A = atmosphärischer Druck

p_V = Dampfdruck

P = Kapillarspannung

q = volumetrische Flussrate

Q = Aktivierungsenergie

r_i = Radius eines Flüssigkeitsmeniskus, Partikels oder einer Pore

r_S = Radius der Spitzenelektrode

R = allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/molK oder Widerstand

Re_{EHD} = elektrohydrodynamische Reynoldszahl

S_1 = Einzelversuch der statistischen Versuchsplanung, $i=1$ oder 2

t = Zeit

T = absolute Temperatur

T_0 = absolute Feuchttemperatur

u = Geschwindigkeit des Substrates

u_e = charakteristische Ionengeschwindigkeit

u_i = mittlere Geschwindigkeit der Querströmung

U = elektrisches Potenzial

U_D = Durchbruchspannung

U_E = Einsatzspannung der Korona

U_G = Einsatzspannung für Hermstein-Glühen

$U_{G'}$ = Einsatzspannung für Streamer und Büschel-Entladungen

v = Verdunstungsrate

v_i = Geschwindigkeit von Ionen

v_D = Geschwindigkeit eines Partikels bei der Dielektrophorese

v_E = Geschwindigkeit eines Partikels bei der Elektrophorese

V = Volumen

V_M = Molvolumen

W = Arbeit

Y = Luftfeuchtigkeit

Y_S = gesättigte Luftfeuchtigkeit

$Z_{Ion}q$ = Ladung eines Ions

α = Polarisierbarkeit

γ_{LV} = Grenz- / Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas

γ_{LS} = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

γ_{SV} = Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gas

δ = Foliendicke

$\Delta_V H$ = Verdampfungsenthalpie

Δp = hydrostatischer Druck im Schlickerreservoir

ΔU = Potenzialdifferenz

$\Delta_V S$ = molare Verdampfungsentropie

ϵ = Permittivität

ϵ_0 = Permittivität des Vakuums

ϵ_M = Permittivität eines Mediums

ϵ_T = Permittivität eines Teilchens

κ^{-1} = Debyesche Abklinglänge

μ = Dipolvektor η = Viskosität

∇E = Gradient des E-Felds

$\nabla \epsilon$ = Gradient der Permittivität

$\nabla \mu$ = Gradient des chemischen Potentials

∇p_L = Druckgradient im Inneren einer Flüssigkeit

Φ = Porosität

ρ = Dichte

ρ' = Dichte einer nassen Folie

σ_v = elektrische Ladungsdichte

θ = Kontaktwinkel

θ_0 = Kontaktwinkel ohne angelegtes E-Feld

ν = kinematische Geschwindigkeit der Luft

ω = Probenfeuchtigkeit

Literaturverzeichnis

- [1] NASS, R. ; STORCH, W. ; SCHMIDT, H. ; HARBACH, F. ; NEEF, R. ; NIENBURG, H.: Electrophoretic deposition of alumina from non-aqueous dispersions. In: *Ceramic Powder Processing Science* (1989), S. 625–632
- [2] MORITZ, K. ; MÜLLER, E.: Investigation of the electrophoretic deposition behaviour of non-aqueous ceramic suspensions. In: *J. Mater. Sci.* 41 (2006), S. 8047–8058
- [3] EL-JAZAIRI, B. ; WHITE, D. ; ROBERTS, J. P.: On electrophoretic deposition of alumina from non-aqueous suspensions. In: *Sci. Ceram.* 9 (1977), S. 46–53
- [4] MOLONEY, V. M. B. ; PARRIS, D. ; EDIRISINGHE, M. J.: Rheology of zirconia suspensions in a nonpolar organic medium. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995), Nr. 12, S. 3225–3232
- [5] EVSTISHENKOVA, V. E. ; MALOV, V. A. ; ZHURAVLEV, G. I. ; KUZNETSOV, A. I.: Electrophoretic deposition of a lithium silicate glass from ITS suspension in binary organic solvents. In: *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 59 (1986), Nr. 10, S. 236–238
- [6] 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
- [7] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [8] HUNTER, R. J.: Electrochemical aspects of colloid chemistry. In: CONWAY, B. E. (Hrsg.) ; BOCKRIS, J. O. M. (Hrsg.): *Modern Aspects of Electrochemistry* Bd. 11. Plenum Press, 1975, S. 33–85
- [9] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschliesslich der Tonminerale*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- [10] ZEINER, J.: *Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen aus nanoskaligen Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007
- [11] HÜLSENBERG, D. ; KRÜGER, H. G. ; GERNLEIN, W. ; KNYE, U.: Entwässerung keramischer Massen nach dem Druckelektroosmoseverfahren (Teil 1). In: *Silikattechnik* 10 (1989), Nr. 40, S. 347–351

- [12] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Ann. Phys. Chem.* 7 (1879), S. 337–382
- [13] CHAPMAN, D. L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481
- [14] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Z. Elektrochem.* 30 (1924), S. 508–516
- [15] 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
- [16] 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
- [17] MULVANEY, P.: Zeta potential and colloid reaction kinetics. In: FENDLER, J. H. (Hrsg.): *Nanoparticles and nanostructured films - preparation, characterization and applications.* First. Weinheim, 1998, S. 275–306
- [18] LEBRETTE, S. ; PAGNOUX, C. ; ABÉLARD, P.: Stability of aqueous TiO₂ suspensions: influence of ethanol. In: *J. Colloid & Interface Sci.* 280 (2004), S. 400–408
- [19] MISTLER, R. E. ; TWINAME, E. R.: *Tape Casting Theory and Practice.* Westerville : The American Ceramic Society, 2000
- [20] MISTLER, R. E. ; SHANEFIELD, D. J. ; RUNK, R. B.: Tape Casting of Ceramics. In: G. Y. ONODA, Jr. (Hrsg.) ; HENCH, L. L. (Hrsg.): *Ceramic Processing Before Firing.* New York : John Wiley & Sons, 1978
- [21] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H.: *Keramik.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2007
- [22] CORSO, G. ; CASTO, S. L. ; LOMBARDO, A. ; FRENI, S.: The influence of the tape-casting process parameters on the geometric characteristics of SiC tapes. In: *Mater. Chem. Phys* 56 (1998), S. 125–133
- [23] TOK, A. I. Y. ; BOEY, F. Y. C. ; KHOR, M. K. A.: Tape Casting of High Dielectric Ceramic Substrates for Microelectronics Packaging. In: *J. Mater. Eng. Perform.* 8 (1999), Nr. 4, S. 469–472
- [24] HYATT, T. P.: Electronics: Tape Casting, Roll Compaction. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 74 (1995), Nr. 10, S. 56–59
- [25] NAGATA, K. ; KIYOTA, T. ; FURUNO, M.: Long-Size Electro-Optic PLZT Ceramics Fabricated by Doctor Blade Method. In: *Ferroelectrics* 128 (1992), S. 49–54
- [26] PATHAK, L.C.: Fabrication and sintering characteristics of doctor blade YBCO-Ag tapes. In: *Ceram. Int.* 30 (2004), S. 417–427

- [27] TANIMOTO, Y. ; NEMOTO, K.: Development of Al₂O₃ Fiber-reinforced Al₂O₃-based Ceramics. In: *Dental Materials Journal* 23 (2004), Nr. 3, S. 297–304
- [28] CHOU, Y. T. ; KO, Y. T. ; YAN, M. F.: Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987), Nr. 10, S. C280–C282
- [29] TOK, A. I. Y. ; BOEY, F. Y. C. ; LAM, Y. C.: Non-Newtonian fluid flow model for ceramic tape casting. In: *Mat. Sci. Eng. A* 280 (2000), Nr. 2, S. 282–288
- [30] HOTZA, D. ; GREIL, P.: Review: aqueous tape casting of ceramic powders. In: *Mater. Sci. Eng. A* 202 (1995), S. 206–217
- [31] LOEST, H. ; LIPP, R. ; MITSOULIS, E.: Numerical Flow Simulation of Viscoplastic Slurries and Design Criteria for a Tape Casting Unit. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994), Nr. 1, S. 254–262
- [32] KIM, H. J. ; KRANE, M. J. ; TRUMBLE, K. P. ; BOWMAN, K. J.: Analytical Fluid Flow Models for Tape Casting. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 9, S. 2769–2775
- [33] GAHLER, A.: *Direktes lasergestütztes Rapid Prototyping im binären System Al₂O₃-SiO₂*, Technische Universität Clausthal, Diss., 2007
- [34] TIAN, X. ; GÜNSTER, J. ; MELCHER, J. ; LI, D. ; HEINRICH, J. G.: Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009), S. 1903–1915
- [35] TIAN, X. ; SUN, B. ; HEINRICH, J. G. ; LI, D.: Stress relief mechanism in layer-wise laser directly sintered porcelain ceramics. In: *Mat. Sci. Eng. A* 527 (2010), S. 1695–1703
- [36] GÖRKE, R. ; KRAUSE, T. ; GÜNSTER, J. ; RIES, C. ; HEINRICH, J. G.: Laser Assisted Sintering of Porcelain. In: SINGH, J. P. (Hrsg.) ; BANSAL, N. P. (Hrsg.) ; NIIHARA, K. (Hrsg.): *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics Symposium held at the 101st Annual Meeting of The American Ceramic Society* Bd. 108. Indianapolis, Indiana, USA : The American Ceramic Society, 1999 (Ceramic Transactions), S. 91–96
- [37] GÜNSTER, J. ; HEINRICH, J. G. ; SCHWERTFEGGER, F.: Laser Sintering of Ultra-Pure SiO₂ Crucibles. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006), Nr. 1, S. 68–74
- [38] GAHLER, A. ; HEINRICH, J. G.: Direct Laser Sintering of Al₂O₃-SiO₂ Dental Ceramic Componentes by Layer-Wise Slurry Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 10, S. 3076–3080
- [39] MOORE, F.: The mechanism of moisture movement in clays with particular reference to drying: A concise review. In: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60 (1961), S. 517–539
- [40] SCHERER, G. W.: Theory of Drying. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 1, S. 3–14

- [41] COLLINS, R. E.: *Flow of fluids through porous materials*. New York : Reinhold Publ. Corp., 1961 (Reinhold Chemical Engineering Series)
- [42] SMIRNOV, M. S. ; LYSENKO, V. I.: Equations of drying curves. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 32 (1989), Nr. 5, S. 837–841
- [43] SCHERER, G. W.: Drying Gels. I. General theory. In: *J. Non-Cryst. Solids* 87 (1986), S. 199–225
- [44] CHIU, R. C. ; GARINO, T. J. ; CIMA, M. J.: Drying of Granular Ceramic Films: I, Effect of Processing Variables on Cracking Behavior. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 9, S. 2257–2264
- [45] SCHERER, G. W.: Stress and Fracture During Drying of Gels. In: *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990), S. 104–109
- [46] HERMANSSON, L. ; CARLSSON, R.: An Empirical Method of Measuring the Drying Sensitivity of Ceramic Bodies. In: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 78 (1979), S. 98–102
- [47] COOPER, A. R.: Quantitative theory of cracking and warping during the drying of clay bodies. In: ONADA, G. J. (Hrsg.) ; HENCH, L. L. (Hrsg.): *Ceramic processing before firing*. New York : J. Wiley & Sons, 1978, S. 261–275
- [48] SCHERER, G. W.: Drying Gels VIII. Revision and review. In: *J. Non-Cryst. Solids* 109 (1989), S. 171–182
- [49] SIMPKINS, P. G. ; JR., D. W. J. ; FLEMING, D. A.: Drying Behavior of Colloidal Silica Gels. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989), Nr. 10, S. 1816–1821
- [50] ZARZYCKI, J. ; PRASSAS, M. ; PHALIPPOU, J.: Synthesis of glasses from gels: The problem of monolithic gels. In: *J. Mater. Sci.* 17 (1982), S. 3371–3379
- [51] KISTLER, S. S.: Coherent Expanded Aerogels. In: *J. Phys. Chem.* 36 (1932), S. 52–64
- [52] PRASSAS, M. ; PHALIPPOU, J. ; ZARZYCKI, J.: Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation. In: *J. Mater. Sci.* 19 (1984), S. 1656–1665
- [53] TEWARI, P. H. ; HUNT, A. J. ; LOFFTUS, K. D.: Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. In: *Mater. Lett.* 3 (1985), Nr. 9,10, S. 363–367
- [54] PAPANIKOLAU, E. ; MEERMAN, W. C. P. M. ; AERTS, R. ; ROOY, T. L. v. ; LIEROP, J. G. v. ; MEEUWSEN, T. P. M.: Preparation of ultra-pure silica glass from autoclave-dried gels. In: *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), S. 247–249
- [55] MI, Y. ; ODAKA, H. ; IWATA, S.: Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999), Nr. 6A, S. 3453–3458
- [56] GUPTA, T. K. ; COBLE, R. L.: Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968), S. 521–525

- [57] COBLE, R. L.: Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. In: *J. Appl. Physics* 32 (1961), Nr. 5, S. 787–792
- [58] GERMAN, R. M.: *Sintering. Theory and Practice*. New York : J. Wiley & Sons, 1996
- [59] TOKITA, M.: Mechanism of Spark Plasma Sintering. In: MIYAKE, S. (Hrsg.) ; SAMANDI, M. (Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*. Osaka Universities Japan, 1997, S. 69–67
- [60] COBLE, R. L.: Initial sintering of alumina and hematite. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958), Nr. 2, S. 55–62
- [61] MAYO, M. J.: Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles. In: *Int. Mater. Rev.* 41 (1996), S. 85–115
- [62] WOLNY, A.: Intensification of the evaporation process by electric field. In: *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992), Nr. 3, S. 551–554
- [63] ALLEN, P. H. G. ; KARAYIANNIS, T. G.: Electrohydrodynamic Enhancement of Heat Transfer and Fluid Flow. In: *Heat Recovery Syst. CHP* 15 (1995), Nr. 5, S. 389–423
- [64] CHEN, Y. ; BARTHAKUR, N. N. ; ARNOLD, N. P.: Electrohydrodynamic (EHD) Drying of Potato Slabs. In: *J. Food Eng.* 23 (1994), S. 107–119
- [65] 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
- [66] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Near-Shape Manufacturing of Complex Silica Glasses by Electrophoretic Deposition of Mixtures of Nanosized and Coarser Particles. In: LARA-CURZIO, E. (Hrsg.) ; READY, M. J. (Hrsg.): *Ceramic Engineering and Science Proceedings, 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites: B Bd.* 25 (4). Cocoa Beach, Florida : The American Ceramic Society, 2004, S. 585–590
- [67] 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
- [68] JUNG, D.: *Herstellung gradierter Glas-Metallübergänge mittels elektrophoretischer Abscheidung zur Reduzierung thermischer Spannungen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [69] 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

- [70] BERGER, U.: Elektrophoretische Klarlackierung - Anwendungsmöglichkeiten für die dekorative Galvanotechnik. In: *mo* 52 (1998), Nr. 9, S. 682–684
- [71] ANNE, G. ; VANMEENSEL, K. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van D.: Electrophoretic Deposition as a Novel Near Net Shaping Technique for Functionally graded Biomaterials. In: *Mat. Sci. Forum* 492-493 (2005), S. 213–218
- [72] BRAUN, A. ; CLASEN, R. ; OETZEL, C. ; WOLFF, M.: Hochleistungskeramik aus Nanopulvermischungen für optische und dentale Anwendungen. In: *Fortschrittsberichte der DKG, Beiheft cfi/Ber. DKG* 20 (2006), Nr. 1, S. 131–136
- [73] WOLFF, M. ; CLASEN, R.: Fabrication of transparent polycrystalline zirconia ceramics. In: *cfi/Ber. DKG* 82 (2005), Nr. 9, S. E49
- [74] JUNG, D. ; TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Influence of dopants on the suspension properties and reactive electrophoretic deposition. In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 81–86
- [75] POHL, H. A.: Some effects of nonuniform fields on Dielectrics. In: *J. Appl. Phys.* 29 (1958), Nr. 8, S. 1182–1188
- [76] POHL, H. A.: *Dielectrophoresis*. London : Cambridge University Press, 1978
- [77] JONES, T. B. ; GUNJI, M. ; WASHIZU, M. ; FELDMAN, M. J.: Dielectrophoretic liquid actuation and nanodroplet formation. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 2, S. 1441–1448
- [78] JONES, T. B. ; WANG, K.-L. ; YAO, D.-J.: Frequency-Dependent Electromechanics of Aqueous Liquids: Electrowetting and Dielectrophoresis. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 2813–2818
- [79] MUGELE, F. ; BUEHRLE, J.: Equilibrium drop surface profiles in electric fields. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007), S. Art.No. 375112
- [80] MUGELE, F. ; BARET, J.-C.: Electrowetting: from basics to applications. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005), S. R705–R774
- [81] SHAPIRO, B. ; MOON, H. ; GARRELL, R. L. ; KIM, C.-J.: Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 9, S. 5794–5811
- [82] LIPPMANN, G.: Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. In: *Ann. Chim. Phys.* 5 (1875), S. 494–549
- [83] BUEHRLE, J. ; HERMINGHAUS, S. ; MUGELE, F.: Interface profiles near three-phase contact lines in electric fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 8, S. 086101–086101 – 086101–086104
- [84] EOW, J. S. ; GHADIRI, M. ; SHARIF, A.: Deformation and break-up of aqueous drops in dielectric liquids in high electric fields. In: *J. Electrostat.* 51-52 (2001), S. 463–469

- [85] MUGELE, F. ; DITS, M. ; ENDE, D. van d.: Electrowetting: A versatile tool for drop manipulation, generation, and characterization. In: *Adv. Coll. Int. Sci.* article in press (2009)
- [86] VERHEIJEN, H. J. J. ; PRINS, M. W. J.: Reversible Electrowetting and Trapping of Charge: Model and Experiments. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 6616–6620
- [87] MUGELE, F. ; HERMINGHAUS, S.: Electrostatic stabilization of fluid microstructures. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 12, S. 2303–2305
- [88] BIENIA, M. ; QUILLIET, C. ; VALLADE, M.: Modification of Drop Shape Controlled by Electrowetting. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 9328–9333
- [89] GALLARDO, B. S. ; GUPTA, V. K. ; EAGERTON, F. D. ; JONG, L. I. ; CRAIG, V. S. ; SHAH, R. R. ; ABBOTT, N. L.: Electrochemical Principles for Active Control of Liquids on Submillimeter Scales. In: *Science* 283 (1999), Nr. 57, S. 57–60
- [90] GAU, H. ; HERMINGHAUS, S. ; LENZ, P. ; LIPOWSKY, R.: Liquid Morphologies on Structured Surfaces: From Microchannels to Microchips. In: *Science* 283 (1999), Nr. 46, S. 46–49
- [91] BERGE, B. ; PESEUX, J.: Variable focus lens controlled by an external voltage: An Application of electrowetting. In: *Eur. Phys. J. E* 3 (2000), S. 159–163
- [92] GU, H. ; MALLOGGI, F. ; VANAPALLI, S. A. ; MUGELE, F.: Electrowetting-enhanced microfluidic device for drop generation. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. Art.No. 183507
- [93] HELD, B.: Coronas and Their applications. In: *The Eleventh Intern. Conf. Gas Discharges and Their Appl.* Chuo University, Tokyo, 1995, S. II–514–II–526
- [94] TOEDTER, O.: *Untersuchungen zur Korona-Entladung als Beschichtungsverfahren*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1998
- [95] DAVIDSON, J. H. ; SHAUGNESSY, E. J.: Turbulence generation by electric body forces. In: *Experiments Fluids* 4 (1986), S. 17–26
- [96] CHANG, J.-S. ; LAWLESS, A. ; YAMAMOTO, T.: Corona Discharge Processes. In: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19 (1991), Nr. 6, S. 1152–1166
- [97] BARTHAKUR, N. N. ; ARNOLD, N. P.: Evaporation rate enhancement of water with air ions from a corona discharge. In: *Int. J. Biometeorol.* 29 (1995), S. 29–33
- [98] LAI, F. C. ; SHARMA, R. K.: EHD-enhanced drying with multiple needle electrode. In: *J. Electrostatics* 63 (2005), S. 223–237
- [99] LAMB, D. W. ; WOOLSEY, G. A.: Characterization and use of an optical fiber interferometer for measurement of the electric wind. In: *Appl. Opt.* 34 (1995), Nr. 9, S. 1608–1616
- [100] KASAYAPANAND, N. ; KIATSIRIROAT, T.: Numerical modeling of the electrohydrodynamic effect to natural convection in vertical channels. In: *Int. Commun. Heat Mass Transfer* 34 (2007), S. 162–175

- [101] NEUMÜLLER, O.-A. ; RÖMPPS, H.: „Elektrosmose“ bis „elektrophoretisches Potential“. In: *Römpps Chemie Lexikon Cm-G* Bd. 2. Stuttgart : Franckh, 1981, S. 1107–1109
- [102] SCHMID, G.: Zur Theorie der Elektrosmose. In: *Chem.-Ing. Tech.* 37 (1965), Nr. 6, S. 616–621
- [103] SCHMID, G.: Electrochemistry of capillary systems with narrow pores - I. Overview. In: *J. Membrane Sci.* 150 (1998), Nr. 2, S. 151 – 157
- [104] SCHMID, G.: Electrochemistry of capillary systems with narrow pores - II. Electroosmosis. In: *J. Membrane Sci.* 150 (1998), Nr. 2, S. 159 – 170
- [105] YANG, R.-J. ; FU, L.-M. ; LIN, Y.-C.: Electroosmotic Flow in Microchannels. In: *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001), S. 98–105
- [106] XUE, L. A. ; MEYER, K. ; CHEN, I. W.: Control of grain-boundary pinning in Al₂O₃/ZrO₂ composites with Ce³⁺/Ce⁴⁺ doping. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), Nr. 4, S. 822–829
- [107] SONG, H. ; COBLE, R. L.: Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 7, S. 2077–2085
- [108] G.SCHERPKE, U. S.: Elektrosmose - ein Vergleich theoretischer Ergebnisse mit experimentellen Resultaten. In: *Feuchtetag* Bd. 69. Berlin : DGZfP-Berichtsband, 1999, S. 1–11
- [109] WEBER, M. E. ; WITWIT, S. M. ; MUJUMDAR, A. S.: A model for electroosmotic dewatering under constant voltage. In: *Drying Technol.* 5 (1987), Nr. 3, S. 467–474
- [110] LIENIG, J.: Introduction to Electromigration-Aware Physical Design. In: *International Symposium on Physical Design (ISPD 06)*. San Jose, CA, USA, 2006, S. 39–46
- [111] CZICHOS, H.: *Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. 30. Auflage. Berlin : Springer-Verlag, Redaktion Hütte, 1996
- [112] TAYLOR, G. F.: *Apparatus for Making Hard Metal Compositions*. 07.02.1933 1933. – pdf vorhanden
- [113] KIRSCHVINK-KOBAYASHI, A. ; KIRSCHVINK, J. L.: Electrostatic enhancement of industrial drying process. In: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986), S. 1027–1030
- [114] BAJGAI, T. R. ; RAGHAVAN, G. S. ; HASHINAGA, F. ; NGADI, M. O.: Electrohydrodynamic Drying—A Concise Overview. In: *Drying Technol.* 24 (2006), S. 905–910
- [115] AHMEDOU, S. A. O. ; ROUAUD, O. ; HAVET, M.: Assessment of the Electrohydrodynamic Drying Process. In: *Food Bioprocess Technol* 2 (2009), S. 240–247

- [116] WOLNY, A. ; KANIUK, R.: The effect of electric field on heat and mass transfer. In: *Drying Technol.* 14 (1996), Nr. 2, S. 195–216
- [117] ISOBE, S. ; BARTHAKUR, N. ; YOSHINO, T. ; OKUSHIMA, L. ; SASE, S.: Electrohydrodynamic drying characteristics of agar gel. In: *Food Sci. Technol. Res.* 5 (1999), Nr. 2, S. 132–136
- [118] LAI, F. C. ; WONG, D. S.: EHD-Enhanced drying with needle electrode. In: *Drying Technol.* 21 (2003), Nr. 7, S. 1291–1306
- [119] LAI, F. C. ; HUANG, M. ; WONG, D. S.: EHD-Enhanced Water Evaporation. In: *Drying Technol.* 22 (2004), Nr. 3, S. 597–608
- [120] LAI, F. C. ; LAI, K.-W.: EHD-enhanced drying with wire electrode. In: *Drying Technol.* 20 (2002), Nr. 7, S. 1393–1405
- [121] MAL, D. ; SINHA, S. ; MIDDYA, T. R. ; TRAFDAR, S.: Desiccation crack patterns in drying laponite gel formed in an electrostatic field. In: *Appl. Clay Sci.* 39 (2008), S. 106–111
- [122] FEHRINGER, G.: *Herstellung von Schichten aus Nanopulvern über das Dip-Coating Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und Elektroschmelzsprühen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [123] BAJGAI, T. R. ; HASHINAGA, F.: Drying of spinach with a high electric field. In: *Drying Technol.* 19 (2001), Nr. 9, S. 2331–2341
- [124] BAJGAI, T. R. ; HASHINAGA, F.: High electric field drying of japanese radish. In: *Drying Technol.* 19 (2001), Nr. 9, S. 2291–2302
- [125] TÖPFL, S. ; HEINZ, V.: Haltbarkeit von Rohpökewaren. In: *Fleischwirtschaft* 2008 (2008), Nr. 10, S. 127–130
- [126] XUE, X. ; BARTHAKUR, N. N. ; ALLI, I.: Electrohydrodynamically-dried Whey Protein: An Electrophoretic and Differential Calorimetric Analysis. In: *Drying Technol.* 17 (1999), Nr. 3, S. 467–478
- [127] GROZA, J. R. ; ZAVALIANGOS, A.: Nanostructured Bulk Solids By Field Activated Sintering. In: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003), S. 24–33
- [128] INOUE, K.: *Method of electrically sintering discrete bodies.* 05.09.1967 1967. – pdf vorhanden
- [129] GROZA, J.R. ; ZAVALIANGOS, A.: Sintering activation by external electrical field. In: *Mat. Sci. Eng. A* 287 (2000), Nr. 2, S. 171–177
- [130] VANMEENSEL, K. ; LAPTEV, A. ; HENNICKE, J. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van d.: Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. In: *Acta Mater.* 53 (2005), S. 4379–4388

- [131] VANMEENSEL, K. ; LAPTEV, A. ; BIEST, O. Van d. ; VLEUGELS, J.: Field assisted sintering of electro-conductive ZrO₂-based composites. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2006), S. 979–985
- [132] KESSEL, H. U. ; HENNICKE, J.: Aspects Concerning the Super-fast Sintering of Powder Metallic and Ceramic Materials. In: *InterCeram* 56 (2007), Nr. 3, S. 164–166
- [133] OLEVSKY, E. A. ; KANDUKURI, S. ; FROYEN, L.: Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. In: *J. Appl. Phys.* 102 (2007), S. Art. No. 114913
- [134] DOBEDOE, R. S. ; WEST, G. D. ; LEWIS, M. H.: Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. In: *Adv. Appl. Ceram.* 104 (2005), Nr. 3, S. 110–116
- [135] RÄTHEL, J. ; HERRMANN, M. ; BECKERT, W.: Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST). In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 29 (2009), S. 1419–1425
- [136] LANGER, J. ; HÖHMANN, M. J. ; GUILLON, O.: Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. In: *Acta Mater.* 57 (2009), S. 5454–5465
- [137] ANGERER, P. ; NEUBAUER, E. ; YU, L. G. ; KHOR, K. A.: The Spark-Plasma-Sintering (SPS) Process in Comparison with Various Conventional Compaction Methods. In: *Ceram. Trans.* 194 (2006), S. 23–35
- [138] ANSELMI-TAMBURINI, U. ; GENNARI, S. ; GARAY, J. E. ; MUNIR, Z. A.: Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. In: *Mat. Sci. Eng.* 394 (2005), S. 139–148
- [139] OLEVSKY, E. ; FROYEN, L.: Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. In: *Scripta Materialia* 55 (2006), S. 1175–1178
- [140] GAO, L. ; SHEN, Z. ; MIYAMOTO, H. ; NYGREN, M.: Superfast Densification of Oxide/Oxide Ceramic Composites. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 4, S. 1061–1063
- [141] SHEN, Z. ; JOHNSON, M. ; ZHAO, Z. ; NYGREN, M.: Spark Plasma Sintering of Alumina. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002), Nr. 8, S. 1921–1927
- [142] ZHOU, Y. ; HIRAO, K. ; YAMAUCHI, Y. ; KANZAKI, S.: Densification and grain-growth in pulse electric current sintering of alumina. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004), S. 3465–3470
- [143] YOSHIMURA, M. ; OHJI, T. ; SANDO, M. ; NIIHARA, K.: Rapid rate sintering of nano-grained ZrO₂-based composites using pulse electric current sintering method. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998), S. 1389–1391

- [144] CHAIM, R. ; SHEN, Z. ; NYGREN, M.: Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), Nr. 9, S. 2527–2531
- [145] LEE, Y. I. ; LEE, J.-H. ; HONG, S.-H. ; KIM, D.-Y.: Preparation of nanostructured TiO₂ ceramics by spark plasma sintering. In: *Mat. Res. Bull.* 38 (2003), S. 925–930
- [146] ZHAN, G. D. ; KUNTZ, J. ; WAN, J. ; GARAY, J. ; MUKHERJEE, A. K.: A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (\approx 100 nm) nanocomposite material. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003), Nr. 1, S. 200–202
- [147] ZHOU, Y. ; HIRAO, K. ; TORIYAMA, M. ; TANAKA, H.: Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder by Pulse Electric Current Sintering. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 3, S. 654–656
- [148] SHEN, Z. ; NYGREN, M.: Implications of kinetically promoted formation of metastable alpha-sialon phases. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001), S. 611–615
- [149] VANMEENSEL, K. ; HUANG, S. G. ; LAPTEV, A. ; SALEHI, S. A. ; SWARNAKAR, A. K. ; BIEST, O. Van D. ; VLEUGELS, J.: Pulsed electric current sintering of electrically conductive ceramics. In: *J. Mater. Sci.* 43 (2008), S. 6435–6440
- [150] TRUNEC, M. ; MACA, K. ; SHEN, Z.: Warm pressing of zirconia nanoparticles by the spark plasma sintering technique. In: *Scripta Materialia* 59 (2008), S. 23–26
- [151] KIM, B.-N. ; HIGARA, K. ; MORITA, K. ; YOSHIDA, H.: Spark plasma sintering of transparent alumina. In: *Scripta Materialia* 57 (2007), S. 607–610
- [152] HULBERT, D. M. ; JIANG, D. ; KUNTZ, J. D. ; KODERA, Y. ; MUKHERJEE, A. K.: A low-temperature high-strain-rate formable nanocrystalline superplastic ceramic. In: *Scripta Materialia* 56 (2007), S. 1103–1106
- [153] ADACHI, J. ; KUROSAKI, K. ; UNO, M. ; YAMANAKA, S.: Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering. In: *Journal of Alloys and Compounds* 432 (2007), S. 7–10
- [154] SHEN, Z. ; PENG, H. ; NYGREN, M.: Formidable Increase in the Superplasticity of Ceramics in the Presence of an Electric Field. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), Nr. 12, S. 1006–1009
- [155] MORITA, K. ; KIM, B.-N. ; HIRAGA, K. ; YOSHIDA, H.: Fabrication of transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing. In: *Scripta Materialia* 58 (2008), S. 1114–1117
- [156] SCHATT, W.: Festkörpersintern von realen Einkomponentenpresskörpern. In: *Sintervorgänge Grundlagen*. Düsseldorf, Deutschland : VDI-Verlag, 1992, S. 61–64
- [157] TAKEUCHI, T. ; ISHIDA, T. ; ICHIKAWA, K.: Rapid preparation of indium tin oxide sputtering targets by spark plasma sintering. In: *J. Mat. Sci.* 21 (2002), S. 855–857

- [158] LANGER, J.: *Vergleich der durch das elektrische Feld aktivierten Sintertechnologie mit dem Heißpressverfahren anhand von Oxidkeramiken*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2010
- [159] HULBERT, D. M. ; ANDERS, A. ; DUDINA, D. V. ; ANDERSSON, J. ; JIANG, D. ; UNUVAR, C. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; LAVERNIA, E. J. ; MUKHERJEE, A. K.: The absence of plasma in „spark plasma sintering“. In: *J. Appl. Phys.* 104 (2008), S. Art. No. 033305
- [160] MÜLLER, M. ; CLASEN, R.: Influence of electric fields during the field assisted sintering technique (FAST). In: *Sinering 2008* Bd. in press. San Diego : American Ceramic Soc., 2009
- [161] CHEN, W. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; GARAY, J. E. ; GROZA, J. R. ; MUNIR, Z. A.: Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity. In: *Mat. Sci. Eng.* 394 (2005), S. 132–138
- [162] ZHAO, J. ; GARAY, J. E. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; MUNIR, Z. A.: Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu-Ni system. In: *J. Appl. Phys.* 102 (2007), S. Art. No. 114902
- [163] ZHAO, J. F. ; UNUVAR, C. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; MUNIR, Z. A.: Kinetics of current-enhanced dissolution of nickel in liquid aluminum. In: *Acta Mater.* 55 (2007), S. 5592–5600
- [164] FRIEDMAN, J. R. ; GARAY, J. E. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; MUNIR, Z. A.: Modified interfacial reactions in Ag / Zn multilayers under the influence of high DC currents. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 589–597
- [165] GARAY, J. E. ; GLADE, S. C. ; ANSELM-TAMBURINI, U. ; ASOKA-KUMAR, P. ; MUNIR, Z. A.: Electric current enhanced defect mobility in Ni₃Ti intermetallics. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 4, S. 573–575
- [166] ZAVALIANGOS, A. ; ZHANG, J. ; KRAMMER, M. ; GROZA, J. R.: Temperature evolution during field activated sintering. In: *Mat. Sci. Eng.* 379 (2004), S. 218–228
- [167] KLEPPMANN, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung Produkte und Prozesse optimieren*. 4. Auflage. München Wien : Carl Hanser Verlag München Wien, 2006 (Praxisreihe Qualitätswissen)
- [168] SHAININ, D. ; SHAININ, P.: Better than taguchi orthogonal tables. In: *Qual. Reliab. Eng. Int.* 4 (1988), Nr. 2, S. 143,149
- [169] TIMISCHL, W.: *Qualitätssicherung Statistische Methoden*. 3. München Wien : Carl Hanser Verlag, 2002, S. 1–38, 177–189
- [170] DEGUSSA: Sicherheitsdatenblatt Titandioxid P25 / Degussa AG, Frankfurt/Main. 2001. – Sicherheitsdatenblatt

- [171] ZHANG, H. ; BANFIELD, J. F.: Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. In: *J. Mater. Res.* 15 (2000), Nr. 2, S. 437–448
- [172] DEGUSSA: Grundlagen und Anwendungen von AEROSIL. In: *Schriftenreihe Pigmente* (1991), Nr. 11, S. 81
- [173] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004
- [174] *ASTM Standard E 112 - 96*. Bd. E 112 - 96: *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2004
- [175] MENDELSON, M. I.: Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969), Nr. 8, S. 443–446
- [176] 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
- [177] SHYNKARYK, M. V. ; LEOVKA, N. I. ; VOROBIEV, E.: Pulsed Electric Fields and Temperature Effects on Drying and Rehydration of Red Beetroots. In: *Drying Technol.* 26 (2008), Nr. 6, S. 695–704
- [178] KANTHAL: *Fibrothal Handbuch Heiz- und Isolationssysteme / Kanthal AB, Hallstahammar, Schweden. – Broschüre*
- [179] LEE, Y. I. ; LEE, J.-H. ; HONG, S.-H. ; KIM, D.-Y.: Preparation of nanostructured TiO₂ ceramics by spark plasma sintering. In: *Mat. Res. Bull.* 38 (2003), S. 925–930
- [180] VOGT: *Vogt Ceramic Components - Broschüre / Vogt GmbH, Herlenfeld. – Broschüre*
- [181] SCHUNK: *CarSIK-Gleitringe und -Lager in Zahlen, Daten und Fakten / Schunk Ingenieurkeramik GmbH, Willich. 2003. – Forschungsbericht*
- [182] CASPER, M.: *Herstellung von dicken Glaschichten aus Nanopulvern mittels Dip-Coating und Lasersinterung*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2008
- [183] ALDRICH, Sigma: *Trichloromethane - Substance Summary (SID 24892487) / National Center for Biotechnology Information, National Library of Medicine, Bethesda, MD 20894, USA. 2008. – Datenbankeintrag*
- [184] CLASEN, R.: *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*, Fakultät Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften an der RWTH Aachen, Habilitationsschrift, 1989
- [185] MASAHASHI, N.: Fabrication of bulk anatase TiO₂ by the spark plasma sintering method. In: *Mat. Sci. Eng.* 452-453 (2007), S. 721–726
- [186] MÜLLER, M. E.: *Untersuchungen zum feldunterstützten Sintern*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2007

- [187] MUNIR, Z. A. ; ANSELMI-TAMBURINI, U. ; OHYANAGI, M.: The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. In: *J. Mat. Sci.* 41 (2006), S. 763–777
- [188] HUANG, S. G. ; VANMEENSEL, K. ; LI, L. ; BIEST, O. Van D. ; VLEUGELS, J.: Tailored sintering of VC-doped WC-Co cemented carbides by pulsed electric current sintering. In: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 26 (2008), S. 256–262
- [189] CHAIM, R.: Densification mechanisms in spark plasma sintering of microcrystalline ceramics. In: *Mat. Sci. Eng.* 443 (2007), S. 25–32
- [190] YANAGISAWA, O. ; KURAMOTO, H. ; MATSUGI, K. ; KOMATSU, M.: Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. In: *Mat. Sci. Eng. A* 350 (2003), S. 184–189
- [191] GROZA, J. R. ; GARCIA, M. ; SCHNEIDER, J. A.: Surface effects in field-assisted sintering. In: *J. Mater. Res.* 16 (2001), Nr. 1, S. 286–292
- [192] VANMEENSEL, K. ; NEIRINCK, B. ; HUANG, S. ; SALEHI, S. ; BIEST, O. Van D. ; VLEUGELS, J.: The effect of the electrical properties on the pulsed electric current sintering behavior of ZrO₂ based ceramic composites. In: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 28 (2008), Nr. 7, S. 67–77
- [193] BERTOLINO, N. ; GARAY, J. ; ANSELMI-TAMBURINI, U. ; MUNIR, Z. A.: High-flux current effects in interfacial reactions in Au-Al multilayers. In: *Philos Mag B* 82 (2002), Nr. 8, S. 969–985
- [194] FREI, J. M. ; ANSELMI-TAMBURINI, U. ; MUNIR, Z. A.: Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), S. 114914
- [195] WANG, S. W. ; CHEN, L. D. ; HIRAI, T. ; KANG, Y. S.: Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies during the plasma-activated sintering process. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999), S. 1119–1121
- [196] POHL, R. W.: *Pohls Einführung in die Physik: Band 2: Elektrizitätslehre und Optik.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2010
- [197] LAI, F. C. ; WANG, C. C.: EHD-Enhanced Water Evaporation from Partially Wetted Glass Beads with Auxiliary Heating from Below. In: *Drying Technol.* 27 (2009), S. 1199–1204

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozesskette zur Herstellung von Keramik	4
2.2	Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht	6
2.3	Schematische Darstellung einer Foliengießanlage nach [21]	8
2.4	Schematische Darstellung der Vorgänge während der Trocknung: a) Trocknung mit konstanter Geschwindigkeit, b) Lederhartpunkt, c) Trocknung mit abnehmender Geschwindigkeit	13
2.5	Schematische Darstellung der Masseverluste während der Trocknung	14
2.6	Diffusionswege im Sinterkörper nach [59]: 1) Evaporation und Kondensation; 2) Oberflächendiffusion; 3) Volumendiffusion von der Oberfläche aus; 4) Volumendiffusion von den Korngrenzen aus; 5) Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen; 6) Kristallplastisches Fließen	16
2.7	Schema des Membranverfahrens	19
2.8	Schema der dielektrophoretischen Dipolbildung und Teilchenbewegung	21
2.9	Schema des Electrowettings	22
2.10	Strom-Spannungskennlinie einer Platte-Platte-Anordnung: i_S = Sättigungsstromdichte, U_S = Sättigungsspannung	25
2.11	Schematische Darstellung einer positiven Korona-Entladung nach [94]	27
2.12	Abhängigkeit der Frequenz der Korona-Pulse von der Spannung bei Raumtemperatur: U_E = Koronaeinsatzspannung, U_G und $U_{G'}$ = Grenzen des Glimmbereichs und U_D = Durchbruchspannung; zugehörige Leuchterscheinungen sind skizziert; Bereiche A: Autostabilisation, B: Glimm-Bereich, C: Streamer-Bereich, D: Durchschlag nach [94]	28
2.13	Anordnung in einer konventionellen FAST-Apparatur nach [127]	38
2.14	Mittels FAST sinterbare Werkstoffe nach [59]	40
2.15	Einfluss der Sintertemperatur auf Dichte und Korngröße nach [141]	42
2.16	Grafische Auswertung des Variablentauschs nach [167]	48
2.17	Grafische Auswertung des Variablentauschs mit Wechselwirkungen nach [167]	49
3.1	Partikelgrößenverteilung für OX50- und SE15-Pulver nach [68]	52
3.2	Zeta-Potentialverlauf für OX50-Pulver nach [10]	52

3.3	Schematische Darstellung der verwendeten Blade-Casting-Anlage	59
3.4	Fotografie der Trocknungsanlage im Exsikkator: a) Exsikkator mit Zu- und Ab- leitungen, b) höhenverstellbarer Probenstisch mit Elektroden	60
3.5	Schema des Versuchsaufbaus zum entkoppelten FAST	62
4.1	REM-Aufnahme der P25-Pulverteilchen	67
4.2	REM-Aufnahme der P25-Agglomerate	67
4.3	EDX-Scan des Ausgangspulvers P25	68
4.4	XRD-Spektren des kalzinierten P25-Pulvers	68
4.5	REM-Aufnahmen der kalzinierten Pulver: a) 700 °C, 15 min, b) 750 °C, 15 min, c) 800 °C, 15 min, d) 850 °C, 15 min	69
4.6	Porengrößenverteilung der trocken gepressten TiO ₂ -Grünkörper	70
4.7	REM-Aufnahmen der Bruchflächen der trocken gepressten Grünkörper: a) 5 MPa, b) 15 MPa	71
4.8	Verlauf des Widerstandes der Pressform der FAST-Versuche	71
4.9	Gemessener Stromverlauf während der FAST-Experimente	72
4.10	Berechneter Widerstandsverlauf während der FAST-Experimente	73
4.11	Ergebnisse des Variablenvergleiches mit dem Ziel einer hohen Dichte	74
4.12	REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Vorversuche a) alle Faktoren mit Fak- torstufen „gut“ , b) alle Faktoren mit Faktorstufen „schlecht“	75
4.13	REM-Aufnahmen der Bruchflächen ausgewählter Proben des Variablenvergleichs: a) hohe Sintertemperatur: Kornwachstum, b) hohe Heizrate: Ausbildung von Sinterhälsen, c) hoher Druck und d) feldgestützt mit Stromfluss: keine sichtba- re Gefügeänderung im Vergleich zu Abbildung 4.12 b)	75
4.14	Erzielte Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur: A) und C) Sinterung mit angelegtem E-Feld, B) und D) feldfreie Sinterung, E) und F) Sinterung in konventioneller FAST-Sinteranlage	76
4.15	Erzielte Korngrößen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur: A) und C) Sinte- rung mit angelegtem E-Feld, B) und D) feldfreie Sinterung, E) und F) Sinterung in konventioneller FAST-Sinteranlage	77
4.16	REM-Aufnahmen der Bruchflächen bei 850 °C: a) Versuchsreihe A, feldgestützt, 25 K/min, 60 min, b) Versuchsreihe B, feldfrei, 25 K/min, 60 min, c) Versuchs- reihe E, konventionelle FAST-Anlage, 25 K/min, 5 min, d) Versuchsreihe F, kon- ventionelle FAST-Anlage, 100 K/min, 5 min	78
4.17	REM-Aufnahmen der verwendeten Kieselglaspulver: a) SE15, b) OX50	79
4.18	Viskositätsverlauf von OX50-Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden entsprechend ihrer Anwendung	80

4.19 Viskositätsverlauf einer SE15-Suspension mit einem Füllgrad von 75 Gew.-% und NH ₄ F-Zusatz	81
4.20 Porengrößenverteilung der angesinterterten OX50- und SE15-Grünkörper	82
4.21 REM-Aufnahmen der gegossenen Grünkörper nach der Temperaturbehand- lung: a) OX50, b) SE15	83
4.22 Einfluss der Elektrodengeometrie auf die Verlustrate	84
4.23 Einfluss der Elektrodengeometrie auf den Stromfluss	84
4.24 Trocknungsverlauf eines feldfrei trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, t = 0 min, b) Startpunkt der Trocknung auf der Pro- benoberfläche und an den Kanten, t = 0,5 min, c) Trocknungsverlauf von den Kanten aus nach innen, t = 1 min	85
4.25 Trocknungsverlauf eines in PP-Konfiguration trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, t = 0 min, b) Startpunkt der Trocknung auf der Probenoberfläche, t = 0,5 min, c) Trocknungsfront verläuft von oben nach unten, t = 1 min	86
4.26 Trocknungsverlauf eines in PS-Konfiguration trocknenden OX50-Grünkörpers in Chloroform: a) vor Trocknungsbeginn, t = 0 min, b) Verdrängung des Chloro- forms unter der Spitzenelektrode, t = 0,1 min, c) Startpunkt der Trocknung un- ter der Spitzenelektrode, t = 0,5 min, d) Trocknungsfront verläuft von der Spitze aus, t = 1 min	87
4.27 Spannung und Strom für in Chloroform eingelegte OX50-Grünkörper während der Trocknung in PP- bzw. PS-Konfiguration	88
4.28 Spannung und Strom für in Chloroform eingelegte OX50-Grünkörper während der Trocknung in PS-Konfiguration mit unterschiedlicher Versuchsdauer	89
4.29 Kontaktwinkel für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff, a) und d) 0 kV, b) 5 kV, c) 7,5 kV, e) -5 kV und f) -7,5 kV	90
4.30 Basisdurchmesser eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke	91
4.31 Krümmungsradius eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke	91
4.32 Kontaktwinkel eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke	92
4.33 Kontaktwinkel für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff, a) und d) 0 kV, b) 5 kV, c) 7,5 kV, e) -5 kV und f) -7,5 kV	92
4.34 Höhe eines Wassertropfens im Plattenkondensator als Funktion der Feldstärke	93
4.35 Oberflächenspannungen für einen Wassertropfen auf einem Substrat aus glas- artigem Kohlenstoff im elektrischen Feld	94
4.36 Funkenentladung in den Tropfen bei Überschreitung der Durchbruchfeldstärke	94

4.37 Dauer der Verdunstung eines Wassertropfens mit 20 µl Volumen in Abhängigkeit von der Feldgeometrie	95
4.38 Temperaturverteilung über einer Probe mit 50 mm Kantenlänge in PS-Konfiguration: a) feldfrei, b) 4 kV, c) Temperaturprofil aus a) entlang A - A, d) Temperaturprofil aus b) entlang A - A	96
4.39 Temperaturverteilung über einer Probe mit einer Fläche von 96 mm ² : a) feldfrei, b) nach 15 s mit 4 kV, c) nach 45 s mit 4 kV, unten) Temperatur am Messpunkt	97
4.40 Stromfluss zwischen einer Spitzenelektrode und der geerdeten Plattenelektrode mit $d_{PS} = 8$ mm	98
4.41 Stromfluss zwischen drei Spitzenelektroden und der geerdeten Plattenelektrode mit $d_{PS} = 10$ mm	99
4.42 Stromfluss zwischen je einer Drahtelektrode bestimmten Durchmessers und der geerdeten Plattenelektrode bei $d_{PD} = 5$ mm	100
4.43 Stromfluss zwischen je einer Drahtelektrode bestimmten Durchmessers und der geerdeten Plattenelektrode bei $d_{PD} = 10$ mm	100
4.44 Stromfluss in PD-Konfigurationen mit verschiedenen Drahtdurchmessern bei $d_{PD} = 10$ mm	101
4.45 Stromfluss in einer PS-Konfiguration mit eingelegtem Glassubstrat der Dicke 5 mm bei $d_{PS} = 10$ mm	102
4.46 Stromfluss in einer PD-Konfiguration bei $d_{PS} = 10$ mm	103
4.47 Mittlere Verlustrate in Abhängigkeit von der Ausgangsspannung als Funktion der Probenfeuchte mit $d_{PS} = 10$ mm	104
4.48 Mittlere Stromstärke in Abhängigkeit von der Ausgangsspannung als Funktion der Probenfeuchte bei $d_{PS} = 10$ mm	105
4.49 Mittlere Verlustrate in Abhängigkeit von der Stromstärke als Funktion verschiedener Probenfeuchten für SE15-Grünkörper	106
4.50 Spannung über einer einzigen Probe während des Sequenzversuches	107
4.51 Mittlerer Stromfluss während des Sequenzversuches	107
4.52 Mittlere Verlustrate während des Sequenzversuches	108
4.53 Wirksamer Winkel des Korona-Stromes in der PS-Entladung	108
4.54 Einfluss des Winkels auf die Masseverlustrate bei konstantem Stromfluss	109
4.55 Mittlere Ionengeschwindigkeit als Funktion der Probenfeuchte und des maximalen Einfallswinkels	110
4.56 Verlustrate als Funktion der Probenfeuchte für mikro- und nanoporöse Grünkörper	111

4.57	Trocknungsverlauf einer OX50-Suspension auf einem Glassubstrat: a) Ausgangszustand, b) Ausbildung eines Hügels nach 13 min, c) Beginn der Trocknung an dünnster Stelle nach 21 min, d) Trocknung der dickeren Bereiche im Feld bis 32 min, e) Trocknung der äußersten Bereiche nach 32 min, f) seitliche Aufnahme des Hügels nach 13 min	112
4.58	Einfluss der Dispergierhilfsmittel bei einer Stromstärke von 10 μ A auf die Mas- severlustrate	113
4.59	Oberflächenspannung der Dispergierhilfsmittel in wässriger Lösung und der OX50-Suspension	114
4.60	Einfluss der Dispergierhilfsmittel auf den Stromfluss bei einer konstanten Span- nung von 4 kV	115
4.61	SE15-Grünkörper in Bromthymolblaulösung: a) in deionisiertem Wasser ge- tränkt und getrocknet, b) in TMAH-Lösung getränkt und getrocknet	115
4.62	Fotografien der unter einer Spitze trocknenden Schichten: a) bis c) Rakelhöhe 30 μ m, d) bis f) Rakelhöhe 40 μ m; Expositionsdauer: 1 min für a) und d), 2 min für b) und e), 3 min für c) und f)	116
4.63	Durchmesser der trockenen Fläche unter einer Spitzenelektrode mit $d_{PS} =$ 8 mm und einer Ausgangsspannung von 5,1 kV als Funktion der Exposi- tionsdauer im E-Feld und der Rakelhöhe	117
4.64	Fotografien der unter drei Spitzen trocknenden Schichten bei einer Rakelhöhe von 30 μ m nach a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min und d) 4 min	118
4.65	Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} =$ 10 mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Exposi- tionsdauer im E-Feld	118
4.66	Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} =$ 10 mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Exposi- tionsdauer im E-Feld und der Ausbreitungsrichtung	119
4.67	Länge der Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Expo- sitionsdauer und der Rakelhöhe	120
4.68	Breite der Durchmesser der trockenen Fläche unter drei Spitzenelektroden mit $d_{PS} = 10$ mm und einer Ausgangsspannung von 5,7 kV als Funktion der Expo- sitionsdauer und der Rakelhöhe	120
4.69	Negative der Fotografien der vollständig unter drei Spitzenelektroden getrock- neten Schichten	121
4.70	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichten aus Abbildung 4.69 b): a) Negativ der Fotografie, b) Bereich unter den Spitzenelektroden, c) feldfrei getrockneter Bereich, d) Vergrößerung des Bereichs unter den Spitzenelektroden	122

4.71	REM-Aufnahmen einer in PS-Geometrie getrockneten Schicht: a) Übersicht, b) Vergrößerung des Bereiches unterhalb der Spitzenelektrode, c) Vergrößerung des Randes des Feldwirkungsbereichs	123
4.72	Vergrößerung der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.71 b) und c): a) unmittelbar unter der Spitzenelektrode, b) Randbereich unter Elektrode, c) Grenze des Feldwirkungsbereiches, d) feldfreier Bereich	123
4.73	Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden: a) $d_{PS} = 10$ mm, 3 Spitzen, b) $d_{PS} = 8$ mm, 4 Spitzen, c) $d_{PS} = 6$ mm, 3 Spitzen	125
4.74	Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden, Rasselhöhe = 30 μ m: a) initiale Haltezeit = 0 s, b) initiale Haltezeit = 30 s	125
4.75	Fotografien der Schichten, die mit bewegtem Substrat getrocknet wurden: a) Haltezeit = 15 s, Vorschub für 15 s mit $v = 25$ mm/min, b) Haltezeit = 20 s, Vorschub für 10 s mit $v = 25$ mm/min	126
4.76	Fotografien der Proben, die statisch mit einer Spannung von 7,0 kV in einer Draht-Platte-Konfiguration mit verschiedenen Haltezeiten getrocknet wurden a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min	127
4.77	Fotografien der Proben, die kontinuierlich in einer Draht-Platte-Konfiguration mit verschiedenen Haltezeiten, Vorschubgeschwindigkeiten und Spannungen getrocknet wurden: a) Haltezeit = 0 min, Vorschubgeschwindigkeit = 25 mm/min, $U_0 = 7,0$ kV, b) Haltezeit : Vorschubdauer = 2 : 1, $U_0 = 7,0$ kV	128
4.78	Verbrauchte Arbeit während der feldgestützten Trocknung in Abhängigkeit von der Feldgeometrie	129
4.79	Geleistete Arbeit pro Flächeneinheit getrockneter Schicht in Abhängigkeit von der Elektrodengeometrie	129
5.1	Entwicklung der Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der eingestellten Feldstärke	140
5.2	Modell der Verteilung der Ladungen im Wassertropfen ohne Feld	144
5.3	Modell der Verteilung der Ladungen im Wassertropfen mit Feld	144
5.4	Stromdichteverteilung auf der Oberfläche entsprechend dem Warburg-Gesetz	148
5.5	Verlauf der Trocknungsfront im Grünkörper durch Warburg-Gesetz	149
5.6	Einfluss der Elektrodenabstände auf den Verlauf der Trocknungsfront im Grünkörper a) zu große Abstände, b) optimaler Abstand	150
5.7	Geometrische Ermittlung des optimalen Spitze-Spitze-Abstandes	151