

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Band 26

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Conny Rödel

**Beitrag zur Aufklärung molekularer
Wechselwirkungen von organischen Additiven
in technischen Korund-Suspensionen**

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Alexander Michaelis

Band 26

Conny Rödel

**Beitrag zur Aufklärung molekularer
Wechselwirkungen von organischen Additiven
in technischen Korund-Suspensionen**

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon 03 51 25 53-7 700
Telefax 03 51 25 53-7 600
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0839-5

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2014

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2015

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Beitrag zur Aufklärung molekularer Wechselwirkungen von organischen Additiven in technischen Korund-Suspensionen

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl. Chem.

Rödel, Conny

geb. am: 26.10.1981

in: Dohna

Tag der Einreichung:

04.02.2014

Tag der Verteidigung:

09.10.2014

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Graule

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden. Alle Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken. Mein besonderer Dank gilt dabei:

Herrn Prof. Dr. A. Michaelis sowie Herrn Prof. Dr. T. Graule für das Interesse an meiner Arbeit und die Erstellung des Erst- bzw. Zweitgutachtens.

Frau Dr. A. Potthoff, die mit ihren Anregungen, Kritiken und Vorschlägen wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat. Herrn Dr. M. Herrmann für die hilfreichen Diskussionen während meiner Tätigkeit am IKTS und den fachlichen Anreizen bei der Erschließung neuer Arbeitsfelder.

Der Arbeitsgruppe „Pulver- und Suspensionscharakterisierung“ für das angenehme Arbeitsklima, die vielen Ratschläge, Anregungen, Diskussionen und zahllosen Messungen. Besonders möchte ich dabei die Arbeiten von K. Oelschlägel und F. Wehner erwähnen, die mich durch ihre Belege sehr unterstützt haben.

Der Abteilung „Oberflächenmodifizierung“ des IPF Dresden, unter der Leitung von Herrn Dr. M. Müller, für die zahlreichen ATR-FTIR-Messungen und die Hilfe bei der Auswertung und Interpretation der Spektren.

Meinen Kollegen B. Matthey, S. Kunze, A. Bergner, Dr. M. Thiele, Dr. T. Meißner und Dr. A. Meyer für die Unterstützung und die vielen fachübergreifenden Diskussionen.

Meiner Freundin Corinna und meiner Familie für die moralische Unterstützung und die Motivation, ohne die der lange Weg bis zum Abschluss dieser Dissertation wesentlich schwerer gefallen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Motivation	1
2 Stand der Technik und Zielstellungen	4
2.1 Wechselwirkungen von Carbonsäurederivaten mit oxidischen Grenzflächen	4
2.2 Einsatz von Carbonsäurederivaten als Dispergatoren bei der keramischen Masseaufbereitung	6
2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen beim Einsatz von Additivkombinationen	7
2.4 Einfluss von ionischen Verunreinigungen auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven	8
2.5 Zielstellungen	9
3 Theoretische Grundlagen	10
3.1 Disperse Systeme	10
3.2 Die elektrochemische Doppelschicht	11
3.3 Einfluss des Elektrolyten auf die Dicke der diffusen Schicht	14
3.4 Das Zetapotential	15
3.5 Stabilisierungsmechanismen	17
3.6 DLVO-Theorie	19
4 Materialien und Methoden	22
4.1 Aluminiumoxid	22
4.2 Additive	24
4.3 Rheologie	26
4.4 Elektroakustik	29
4.5 Infrarotspektroskopie	30
4.6 Fliehkraftsedimentationsanalyse	32
4.7 Adsorptionsuntersuchungen	36

5	Einfluss des pH-Wertes und der Homogenisierungsintensität auf die Effizienz eines Polyacrylat-Dispergators	38
5.1	Durchführung	38
5.2	Ergebnisse und Diskussion	39
5.3	Resümee	47
6	Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die chemischen Wechselwirkungen von organischen Additiven in Korund-Suspensionen	49
6.1	Durchführung	49
6.2	Ergebnisse und Diskussion	51
6.2.1	Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die Wechselwirkungen von Dispergatoren	51
6.2.2	Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die Wechselwirkungen von Bindern und Gleitmitteln	58
6.2.3	Identifikation eingebrachter Fremdphasen	63
6.2.4	Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die intermolekularen Wechselwirkungen von Additivkombinationen	65
6.3	Resümee	70
7	Einfluss multivalenter Kationen auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven in Korund-Suspensionen	73
7.1	Durchführung	73
7.2	Ergebnisse und Diskussion	75
7.2.1	Wechselwirkungen von multivalenten Kationen mit einem vollhydrolysierten PVA-Binder	75
7.2.2	Wechselwirkungen von multivalenten Kationen mit einem Polyacrylat-Dispergator	85
7.2.3	Einfluss von Zirkonyl-PVA-Wechselwirkungen auf die Eigenschaften von stabilisierten Suspensionen	89
7.3	Resümee	92
8	Auswirkung einer alternativen Suspensionstabilisierung auf die Biegefestigkeiten von gesinterten Korundprüfkörpern	94
8.1	Durchführung	94
8.2	Ergebnisse und Diskussion	96
8.3	Resümee	101
9	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	109

Tabellenverzeichnis	125
Abbildungsverzeichnis	126

Abkürzungsverzeichnis

AmPA	Ammonium-Polyacrylat
APMA	Ammonium-Polymethacrylat
ATR-FTIR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, benannt nach den Erfindern Brunauer, Emmett und Teller
COD	chemischer Sauerstoffbedarf (chemical oxygen demand)
DAC	Diammoniumcitrat
DIN	deutsche Industrienorm
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO	Theorie zur Beschreibung des Gesamtwechselwirkungspotentials von dispergierten Partikeln, nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
ESA	elektrokinetische Schallamplitude
ESB	energieselektiver Rückstreu-(Detektor)
k.A.	keine Angaben
IEP	isoelektrischer Punkt
NaPA	Natrium-Polyacrylat
PAA	Polyacrylsäure (polyacrylic acid)
PEG	Polyethylenglycol
ppm	Teile von einer Million (parts per million)
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop bzw. -mikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)

1 Motivation

Die ältesten archäologischen Funde, die man als "Keramik" bezeichnen kann, stammen aus dem Neolithikum, also der Jungsteinzeit, und werden auf ca. 7000 v.Chr. datiert. Damit stellt die Keramik im Vergleich zu Metallen und Kunststoffen die älteste von Menschen genutzte Materialklasse überhaupt dar. Die steinzeitlichen Menschen nutzten Ton einerseits um Gefäße zur Aufbewahrung von Lebensmitteln herzustellen und andererseits zur Anfertigung von Schmuckstücken oder dreidimensionalen Skulpturen für erste Rituale.^[1,2] Sie lernten schon sehr früh einige grundlegende Eigenschaften dieses natürlichen Rohstoffes zu schätzen. So waren die weitgehende Verfügbarkeit von Ton und Wasser, die freie Wahl der Formgebung, die Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und die biologische Verträglichkeit ausschlaggebend für die flächendeckende Anwendung von Keramiken in nahezu allen Hochkulturen der modernen Menschheitsgeschichte.

In der modernen Industriegesellschaft der Gegenwart haben sich die Anforderungsprofile für Keramiken gewandelt und die Belastungen von Strukturbauteilen sind extrem gestiegen. Durch die Entwicklung und den Einsatz von synthetischen Materialien (z.B. Si_3N_4 , WC, BN) können technische Hochleistungskeramiken den hohen Standards auch heute noch gerecht werden. In einigen Anwendungsgebieten sind sie nicht nur eine Alternative zu Metallen oder Kunststoffen, sondern stellen durch die einzigartigen Kombinationen von Eigenschaften, wie z.B. mechanische Festigkeit, Abriebfestigkeit und Härte bei hoher chemischer und thermischer Widerstandsfähigkeit, Biokompatibilität, geringe Dichte sowie Isolation von Strom und/oder Wärme, die einzige Möglichkeit dar, den Anforderungen einiger technischer Applikationen gerecht zu werden. Ein Beispiel für eine universell einsetzbare Strukturkeramik ist Korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), das heutzutage in vielen Bereichen des täglichen Lebens zum Einsatz kommt (Kapitel 4.1). Neben den Strukturkeramiken existieren auch sog. Funktionskeramiken. Bei diesen Materialien ergibt sich der Einsatzzweck nicht aus der geometrischen Form sondern primär aus den physikalischen Eigenschaften: elektromechanische Effekte ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), Ionenleitfähigkeit (ZrO_2), Ferrimagnetismus (MnFe_2O_4), Halbleitereigenschaften (SiC) oder sehr gute thermische Leitfähigkeit (AlN).

Die Herstellung von Strukturkeramiken kann allgemein in folgende Schritte aufgeteilt werden: i) Auswahl und Konditionierung des pulverförmigen Rohstoffs, ii) Formgebung, iii) Wärmebehandlung und iv) Finish-Bearbeitung. Die Wertschöpfungskette beginnt im Gegensatz zu Metallen oder Kunststoffen bei der Verarbeitung von keramischen Materialien immer mit einem Pulverhaufwerk. Für die Formgebung im flüssigen (Schlicker) oder festen Zustand (Granulate, Folien) müssen die Rohstoffe mit Hilfsmitteln versetzt werden, um die optimalen und vor allem gleichbleibenden Verarbeitungseigenschaften des Materials zu gewährleisten. Am Beispiel des uniaxialen Pressens, zweifellos eines der meist genutzten und wirtschaftlichsten Prozesse zur Herstellung von keramischen Formbauteile, soll im Folgenden kurz erklärt werden, welche funktionellen Hilfsmittel innerhalb der Prozesskette zum Einsatz kommen.

Der Ausgangspunkt für die Pressformgebung ist der sog. Schlicker. Dabei handelt es sich im einfachsten Fall um eine Mischung von Wasser und Rohstoff. Das heterogene Stoffgemisch (Suspension) wird bei der Konditionierung mit Dispergier-, Formgebungs- (Binder, Gleitmittel) und Sinterhilfsmitteln versetzt. Jedes Additiv erfüllt durch seine chemischen und physikalischen Wechselwirkungen eine definierte Aufgabe während des Herstellungsprozesses. Die Dispergierhilfsmittel (Dispergatoren) werden bei der flüssigen Masseaufbereitung eingesetzt, um die Oberflächenchemie der Partikel zu beeinflussen.^[3] Die Substanzen adsorbieren direkt an der Partikeloberfläche und gewährleisten durch die Steigerung der repulsiven interpartikulären Kräfte eine homogene Verteilung der Feststoffpartikel im Fluid.^[4] Die Binder und Gleitmittel sollen im Schlicker hingegen keine Wechselwirkungen mit dem Feststoff eingehen, da die Wirkungen dieser Additive erst in den folgenden Schritten, der Sprühgranulierung und dem Pressen, benötigt werden. Die Zugabe aller Hilfsmittel erfolgt jedoch während der Suspensionsaufbereitung, um eine homogene Verteilung aller Komponenten gewährleisten zu können. Der Binder dient zur mechanischen Stabilisierung der hergestellten Granulate und der gepressten Grünkörper, indem es das Pulverhaufwerk im trockenen Zustand bindet. Das Gleitmittel mindert hingegen die Wandreibungskräfte beim uniaxialen Pressvorgang und verringert dadurch die inneren Spannungen im Grünkörper. Die Sinterhilfsmittel werden eingesetzt, um die Ausbildung des Gefüges zu steuern und im Speziellen das Riesenkornwachstum während des Sinterns zu verhindern. Die Einstellung der optimalen Schlicker-Zusammensetzung erfordert dabei ein hohes Maß an Erfahrung, denn Fehler bei der Masseaufbereitung können bei der Granulierung, dem Pressen oder der Wärmebehandlung nicht mehr kompensiert werden. Die Folge sind chemische und physikalische Inhomogenitäten im Gefüge, die sich negativ auf die Zuverlässigkeit des Bauteils auswirken.^[1,5,6]

Zusätzlich zur allgemeinen Zusammensetzung des Schlickers (Fluid, Rohstoff, Hilfsmittel) existieren eine Reihe weiterer Parameter, die das Eigenschaftsprofil (Viskosität, Sedimentationsneigung) der Suspension direkt beeinflussen.^[7,8] Dazu gehören unter anderem der pH-Wert, die qualitative und quantitative Beschaffenheit der Salzfracht (für wässrige Systeme) und der Einfluss von eingebrachten Fremdphasen. Durch die Änderung eines einzelnen Parameters oder die Zugabe einer weiteren Komponente ändert man letztlich nicht nur die Zusammensetzung des Schlickers, sondern beeinflusst das komplexe Zusammenspiel aller vorhandenen Inhaltsstoffe. Auch wenn die auftretenden Wechselwirkungen im Allgemeinen bekannt sind und physikalisch beschrieben werden können, ist es nicht möglich alle auftretenden Effekte bei der Herstellung von keramischen Massen anhand der eingesetzten Einzelsubstanzen im Vorfeld abzuleiten oder nachträglich einer spezifischen Interaktion zuzuordnen. Die industrielle Herstellung von komplex zusammengesetzten Schlickern stützt sich demnach auf einen umfangreichen, empirischen Erfahrungsschatz. Eine umfassende, wissenschaftliche Beschreibung ist bis dato nur in Ansätzen vorhanden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht folglich in der Herstellung sowie der Charakterisierung definierter Schlicker-Zusammensetzungen zur Simulation realer Mischungszustände und der Ableitung von Richtlinien für die Art, Stärke und Veränderung von chemischen Wechselwirkungen bei der Homogenisierung und Weiterverarbeitung von keramischen Massen. In Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen sollen die Wechselwirkungsmechanismen der Additive und die Verarbeitungseigenschaften des Gesamtsystems charakterisiert werden. Am Beispiel eines kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Rohstoffes und chemisch exakt definierten Modellsubstanzen, die als Dispergator, Binder und Gleitmittel wirken, sollen Aussagen über vorhandene Wechselwirkungen erarbeitet und wissenschaftlich beschrieben werden.

Zitat:

„Kleine und kleinste Fehler wie Mikroporen und -risse sowie jede chemische und physikalische Inhomogenität im Gefüge können wegen der hohen Sprödigkeit ein katastrophales Versagen der Bauteile bewirken. Da nun einerseits diese Fehler in der Regel von einer nicht hinreichenden Beherrschung der Prozessabläufe herrühren und andererseits bei der Herstellung der Keramiken viele chemische Verfahrensschritte durchlaufen werden, ist von einer konsequenten Anwendung chemischer Denk und Vorgehensweisen ein wichtiger Beitrag zur Überwindung der Schwierigkeiten zu erhoffen.“

Fritz Aldinger, 1987^[5]

2 Stand der Technik und Zielstellungen

Die Bedeutung für das Verständnis von Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen molekularer oder polymerer Verbindungen und Feststoffoberflächen wird durch eine Vielzahl von Anwendungen sowie wissenschaftlichen Veröffentlichungen belegt. Basierend auf einer detaillierten Untersuchung der grenzflächennahen Phänomene beim Einsatz von organischen Additiven ist es möglich technische Prozesse (z.B. Erdölgewinnung, Abwasserbehandlung und Flotationsprozesse) zu optimieren oder die Erosionprozesse von Mineralien unter dem Einfluss natürlicher oder anthropogener Verbindungen zu verstehen.^[9-17] Der Einsatz funktioneller Polymere bei der keramischen Masseaufbereitung stellt in diesem Zusammenhang nur einen Teil dieser komplexen Thematik dar. Aus diesem Grund sollen im folgenden Kapitel nur Aspekte behandelt werden, die den Stand der Technik beim Einsatz von organischen Hilfsmitteln bei der keramischen Masseaufbereitung aufzeigen. Dazu zählen einerseits die spektroskopische Analyse der chemischen Wechselwirkungen von kurzkettigen, organischen Säuren an oxidischen Oberflächen und andererseits der Einsatz von Carbonsäure-Derivaten bzw. Hilfsmittelmischungen zur Optimierung der Verarbeitungseigenschaften der pulverförmigen, keramischen Rohstoffe.

2.1 Wechselwirkungen von Carbonsäurederivaten mit oxidischen Grenzflächen

Die Adsorption von kurzkettigen organischen Säuren bzw. Säurerestionen an oxidischen Materialien wurde durch Brown et al. in einer Reihe von Veröffentlichungen spektroskopisch untersucht und diskutiert. Mit Hilfe der in situ ATR-FTIR Spektroskopie wurden die Adsorptionsmechanismen von Oxalat an Böhmit und Korund; Maleat an Korund; Pyromellitsäure an Korund; Maleinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure an Korund und Laktat an Hämatit in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration der entsprechenden organischen Säuren bzw. Säurerestionen und dem pH-Wert analysiert.^[18-24] Die Einteilung der Adsorptionsmechanismen erfolgte dabei nicht nach der klassischen Terminologie (unidentat, bidentat, verbrückend etc.),

wie sie von Deacon, Phillips und McCluskey et al. bereits in früheren Veröffentlichungen eingeführt wurde.^[25,26] Die Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche wurden auf zwei grundlegende Typen reduziert: i) eine Adsorption, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen basiert, wird als *outer-sphere* Adsorption bezeichnet, während ii) für die *inner-sphere* Adsorption ein Ligandenaustausch und die Bildung einer chemischen Bindung mit der Feststoffoberfläche charakteristisch ist. Der spektroskopische Nachweis der *inner-sphere* Adsorption erfolgte dabei über die Verschiebung der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_s(\text{COO}^-)$ von 1405 cm^{-1} auf 1360 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu bleibt die Lage der $\nu_s(\text{COO}^-)$ bei der *outer-sphere* Adsorption nahezu unverändert.

Durch eine Korrelation des Adsorptionstyps mit der Auflösungskinetik der untersuchten Materialien konnten Brown et al. Rückschlüsse hinsichtlich des Einflusses organischer Säuren auf die Verwitterung natürlicher Gesteine ziehen, wobei das Lösen oberflächennaher Metallatome und damit die Auflösungsgeschwindigkeit des Materials durch die *inner-sphere* Adsorption tendenziell erhöht wird. Im Gegensatz dazu inhibiert die *outer-sphere* Adsorption von organischen Säuren die Auflösung.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung des Adsorptionstyps und dessen Einfluss auf die kolloidale Stabilität von Korund-Suspensionen.^[23] Die Ergebnisse der pH-Wert abhängigen Zetapotential-Messungen und die schubspannungskontrollierten Fließgrenzen zeigen, dass die Wirkungen einer *inner-sphere* Adsorption von Oxalat und Zitrat auf die interpartikulären Wechselwirkungen wesentlich größer ist, als die der *outer-sphere* Adsorption des Maleats. Die Affinität des Zitrats zur Partikeloberfläche ist sogar so groß, dass es entgegen der elektrostatischen Abstoßung auf einer gleichsinnig geladenen Partikeloberfläche adsorbiert. Außerdem wird eine Verschiebung des IEP durch die Zitrat-Adsorption sowie eine Ladungsumkehr bei der Adsorption auf einer positiv geladenen Partikeloberfläche beschrieben. Letzteres führt zu einer deutlichen Verbesserung der elektrostatischen Stabilität im quasineutralen pH-Wert-Bereich.

Die Ergebnisse von Brown et al. zeigen, dass die *inner-sphere* Adsorption von Carboxylaten durch Ligandenaustausch ein wesentlicher Faktor für die Herstellung einer elektrostatisch stabilen Suspension ist. Allerdings wurden alle Untersuchungen mit niedermolekularen Verbindungen durchgeführt und ein Nachweis für die *inner-sphere* Adsorption eines polymeren Carboxylats steht bis dato aus.

2.2 Einsatz von Carbonsäurederivaten als Dispergatoren bei der keramischen Masseaufbereitung

Der Einsatz von Carbonsäure-Derivaten als Dispergatoren (Dispergierhilfsmittel) ist bei der Herstellung keramischer Suspensionen weit verbreitet. Die Notwendigkeit für den Einsatz eines Dispergators besteht einerseits in der Forderung eine homogene Verteilung von deagglomerierten Primärpartikeln herzustellen. Andererseits müssen die keramischen Suspensionen auch bei Feststoffgehalten über 70 Ma % immer noch fließ-, pump- oder sprühfähig sein. Um diese Zielstellungen zu erreichen, ist es erforderlich die interpartikulären Wechselwirkungen gezielt einstellen zu können. Denn nur durch eine exakte Kontrolle der Grenzflächenchemie ist es möglich eine agglomerationsstabile Verteilung von Primärpartikeln und gute Verarbeitungseigenschaften (niedrige Viskosität und geringe Sedimentationsneigung) gewährleisten zu können. Die Steigerung der Agglomerationsstabilität wird durch eine Erhöhung der interpartikulären, repulsiven Wechselwirkungen entweder mit Hilfe von elektrostatischen, sterischen oder elektrosterischen wirkenden Dispergatoren (Kapitel 3.5) erreicht, wobei die sterische Stabilisierung in wässrigen Medien nur eine untergeordnete Rolle bei der keramischen Masseaufbereitung spielt.^[27–29]

Eine Einteilung der hauptsächlich verwendeten elektrostatisch und elektrosterisch wirkenden Dispergatoren kann wie folgt vorgenommen werden: i) kurzkettige, organische Säuren oder Säurerestionen (z.B. Zitrat, Oxalat)^[30–38], ii) aromatische Phenol- oder Benzoessäurederivate^[39–45] iii), Derivate der Polyacrylsäure^[46–68] und iv) Copolymere bzw. Block-Copolymere.^[69–80] Allen Additiven gemein ist das Ziel die Anzahl der freien Ladungsträger auf der Partikeloberfläche durch deren Adsorption zu erhöhen und damit die wirksamen elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln (Zetapotential) zu steigern. Besonders ist in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von Hidber et al. hinzuweisen, der in seinen Arbeiten sehr detailliert auf den Einfluss der molekularen Struktur eingeht und die Auswirkung der Anzahl an funktionellen Gruppen in niedermolekularen organischen Verbindungen diskutiert.^[30,39] Demzufolge korreliert die steigende Affinität zur Adsorption an Aluminiumoxid-Partikeln sowie die stabilisierende Wirkung mit der Zunahme an Carboxylat-Gruppen in einem Molekül.

Die aktuelle Literatur geht jedoch nur in sehr geringem Maße auf produktionsnahe Fragestellungen ein. So bestehen die untersuchten Systeme meist aus hochreinen Komponenten. Die eingesetzten Materialien (Reinheit >99,99 %) erfüllen zwar den Standard für eine wissenschaftliche Untersuchung, sind jedoch für eine großtechnische Anwendung zu kostenintensiv und machen die Ergebnisse nicht zwingend

übertragbar auf Rohstoffe mit technischen Reinheiten. Die verwendeten Dispergatoren sind zum Teil synthetisierte Verbindungen, die nicht kommerziell verfügbar sind und zeigen somit nur das mögliche Potential einer Additiv-gestützten Suspensionsstabilisierung. Ferner wird die Herstellung der Suspension als isolierter Prozess betrachtet, bei dem es einzig und allein auf eine optimale Stabilisierung der Primärpartikelverteilung ankommt. Die Auswirkung einer Partikelmodifizierung (z.B. Partikelzerkleinerung, Verunreinigungen) auf die Wirkung des Dispergators wird hingegen nicht beschrieben.

2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen beim Einsatz von Additivkombinationen

Bei der Herstellung keramischer Suspensionen im technischen Maßstab werden neben Dispergatoren eine Reihe weiterer Additive eingesetzt, die ihre Wirkung als Binder, Gleitmittel oder Plastifizierer erst bei der Formgebung oder im Grünkörper (Formgebungshilfsmittel) entfalten sollen. Die Mischung aller Substanzen erfolgt jedoch in der Suspension, um eine optimale Verteilung aller Komponenten gewährleisten zu können. Bei der Mischung mehrerer Additive stellt sich jedoch die Frage, ob es zu Wechselwirkungen oder Konkurrenzreaktionen zwischen den organischen Additiven kommt, die die spezifischen Wirkungen der Einzelkomponenten inhibieren können?

Die Untersuchungen intermolekularer Wechselwirkungen in komplex zusammengesetzten Suspensionen wird in der Literatur nicht so viel Bedeutung zugeschrieben wie den Wechselwirkungen von Dispergatoren mit der Partikeloberfläche. Die Ergebnisse der wissenschaftlichen Veröffentlichungen über die Wechselwirkungen von Additivgemischen wie z.B. Ziträt/PVA^[81], PAA/PVA^[82,83], APMA/PEG^[84,85], APMA/PVA^[86] sind vergleichbar. Die Affinität von Ethern (PEG) und Alkoholen (PVA) zur Adsorption an Aluminiumoxid-Partikeln ist im Vergleich zu Carboxylaten sehr gering.^[87–90] Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass bereits adsorbierte PVA- oder PEG-Moleküle durch den Dispergator verdrängt werden. Folglich sind die messbaren Zetapotentiale und damit die interpartikulären Wechselwirkungen beim Einsatz von Additiv-Kombinationen mit den Eigenschaften vergleichbar, die beim alleinigen Einsatz eines Dispergators generiert werden. Wechselwirkungen der unterschiedlichen Polymere oder eine Beeinträchtigung der Dispergator-Wirkung durch die Anwesenheit von PVA oder PEG konnten nicht nachgewiesen werden.

Erweitern lässt sich der Stand der Technik in diesem Zusammenhang durch den gleichzeitigen Einsatz von drei Additiven (Dispergator, Binder und Gleitmittel), um die Übertragbarkeit der Literaturaussagen auf noch komplexere, praxisrelevante Systeme zu überprüfen. Zusätzlich werden die Auswirkungen von Partikelmodifikationen (z.B. Partikelzerkleinerung, Verunreinigungen) auf die Wechselwirkungen von Additivkombinationen bzw. mögliche Konkurrenzreaktionen der organischen Additive im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

2.4 Einfluss von ionischen Verunreinigungen auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven

Zu einer ausführlichen Bewertung chemischer Einflussfaktoren auf die Verarbeitungseigenschaften von keramischen Suspensionen gehört neben der Analyse von molekularen Wechselwirkungen der Additive auch eine Untersuchung des Einflusses von ionischen Verunreinigungen. Die Kontamination von keramischen Formulierungen mit ionischen Verunreinigungen kann innerhalb einer technischen Prozesskette unterschiedliche Ursachen haben: i) die Leitfähigkeit bzw. Ionenstärke des Prozesswassers^[91–96], ii) Verunreinigungen in technischen Rohstoffen^[97–99], iii) Einsatz von Sinterhilfsmitteln^[100,101], iv) Auflösung der Partikel unter den gegebenen Bedingungen^[11,102,103] und v) Abrieb bei der Partikelzerkleinerung.^[104,105]

In Abhängigkeit von der Konzentration und der Ladung der gelösten Ionen werden mehrere Effekte beschrieben. Bei monovalenten Ionen (z.B. Na (+I), K (+I), Cl (-I)) konnte nachgewiesen werden, dass eine Erhöhung der Ionenkonzentration (0,01 - 1 mol/l) eine Kompression der diffusen Schicht (Kapitel 3.3) und folglich eine deutliche Reduzierung des Zetapotentials bewirkt.^[92] Beim Vorliegen von multivalenten Ionen, wie Mg (+II)^[95,100,101,106,107], Ca (+II)^[91,94,99] oder Al (+III)^[102], kommt es neben einer verstärkten Kompression der diffusen Schicht zu einer Komplexbildung mit den freien Carboxylatgruppen der eingesetzten Dispergatoren. Diese koordinativen Wechselwirkungen führen selbst bei hoch geladenen, anionischen Polymeren (Polyacrylaten) zur Stabilisierung einer geknäulten Konformation, da sich verschiedene Polymersegmente über ein multivalentes Kation verbrücken können. Die Folge dieser Konformationsänderung ist eine deutlich gesteigerte Adsorptionsdichte. Allerdings führt die höhere Adsorptionsdichte nicht zu einer besseren Stabilisierung der Partikel, da die Koordination von multivalenten Kationen die negativen Ladungen am Polymer kompensiert. Folglich sinkt die Nettoladung an der Partikeloberfläche und die Wirkung des Dispergators wird beeinträchtigt.^[91,94,95]

Während die Wechselwirkungen von Ionen mit der elektrochemischen Doppelschicht und der Einfluss von multivalenten Kationen auf die Wirkung von Dispergatoren sehr gut in der Literatur beschrieben sind, ist der Einfluss von ionischen Verunreinigungen auf die Wirkung von ungeladenen Polymeren (Formgebungshilfsmittel wie PEG und PVA) bis dato nicht untersucht. Zusätzlich würde eine systematische Untersuchung der Suspensionseigenschaften (Zetapotential, Viskosität, Adsorption, Sedimentation) in Abhängigkeit von der Kationenladung Aufschluss darüber geben, ob die zunehmend, destabilisierende Wirkung von multivalenten Kationen mit steigender Ladungszahl, gemäß der DLVO-Theorie, in keramischen Suspensionen nachvollziehbar ist. Vor allem Untersuchungen zu vierwertigen Zirkonium-Kationen sind in diesem Zusammenhang in der Literatur nicht vorhanden. Obwohl dieses Element bei der Partikelzerkleinerung in Form von Abrieb durch Mahlkugeln und Mühlenauskleidungen häufig in keramische Suspensionen eingetragen wird.

2.5 Zielstellungen

Basierend auf der Analyse der aktuellen Literatur werden folgende Themenschwerpunkte für die vorliegende Arbeit festgelegt:

- Untersuchung des Einflusses von pH-Wert und Energieeintrag während der Homogenisierung auf den Koordinationstyp eines Polyacrylat-Dispergators
- Analyse der qualitativen und quantitativen Dispergatorwirkung an einem technischen Rohstoff in Abhängigkeit vom Aufbereitungszustand (gemahlen sowie gemahlen+dotiert)
- Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen von drei chemisch unterschiedlichen Additiven in Abhängigkeit vom Aufbereitungszustand eines technischen Rohstoffs (gemahlen sowie gemahlen+dotiert)
- Systematische Untersuchung des Einflusses von multivalenten Kationen auf die Wechselwirkungen eines PVA-Binders
- Auswirkung einer optimierten Additivzusammensetzung auf die Festigkeitsverteilungen von Aluminiumoxid-Prüfkörpern.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Disperse Systeme

Mit dem Überbegriff disperse Systeme bzw. Dispersionen werden heterogene Stoffgemische aus mindestens zwei Substanzen bezeichnet, die sich nicht ineinander lösen. Eine Dispersion setzt sich aus einer kontinuierlichen und einer fein verteilten, dispersen Phase zusammen. Die Bezeichnung disperser Systeme hängt dabei vom Aggregatzustand der beteiligten Phasen ab. So werden Mischungen von Feststoffen in Flüssigkeiten als Suspension bezeichnet. Ein Aerosol beschreibt die feine Verteilung einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes in einem Gas und die Mischung zweier Flüssigkeiten wird als Emulsion bezeichnet. Die wichtigsten Typen der zweiphasigen Systeme sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Kontinuierliche Phase	Disperse Phase	Bezeichnung
gasförmig	flüssig	Aerosol (Nebel)
gasförmig	fest	Aerosol (Rauch)
flüssig	gasförmig	Schaum (Rasierschaum)
flüssig	flüssig	Emulsion (Milch)
flüssig	fest	Suspension (Lacke, Farben)
fest	gasförmig	fester Schaum
fest	flüssig	feste Emulsion
fest	fest	Legierung

Tabelle 3.1 – Systematische Aufstellung zweiphasiger Dispersionen.^[108]

Die zweiphasigen Dispersionen gehören neben den Lösungen makromolekularer Stoffe und den Assoziationskolloiden zu den drei Grundtypen der kolloidalen Systeme.^[108] Die Bezeichnung als kolloiddisperses System trifft allerdings nur dann zu, wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase zwischen 0,01 und 1 μm beträgt. Sind die Abmessungen größer als 1 μm , dann wird von einem feindispersen System gesprochen. Ferner werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Begriffe (z.B. Suspension, Agglomerat, Primärpartikel) verwendet, die nach DIN 66160 (Messen disperser Systeme - Begriffe) definiert und für Partikel-Partikel-Wechselwirkungen in wässrigen Suspensionen zutreffend sind.

3.2 Die elektrochemische Doppelschicht

Für das Verständnis der interpartikulären Wechselwirkungen in wässrigen Suspensionen ist es von entscheidender Bedeutung den Zusammenhang zwischen der Entstehung von Oberflächenladungen, ihrer Abhängigkeit von chemischen Parametern sowie deren Auswirkungen auf die Stabilität des Systems herzustellen. Aus diesem Grund werden in diesem und den folgenden Unterkapiteln die wesentlichen Begriffe sowie Modelle für die Beschreibung interpartikulärer Wechselwirkungen dargelegt.

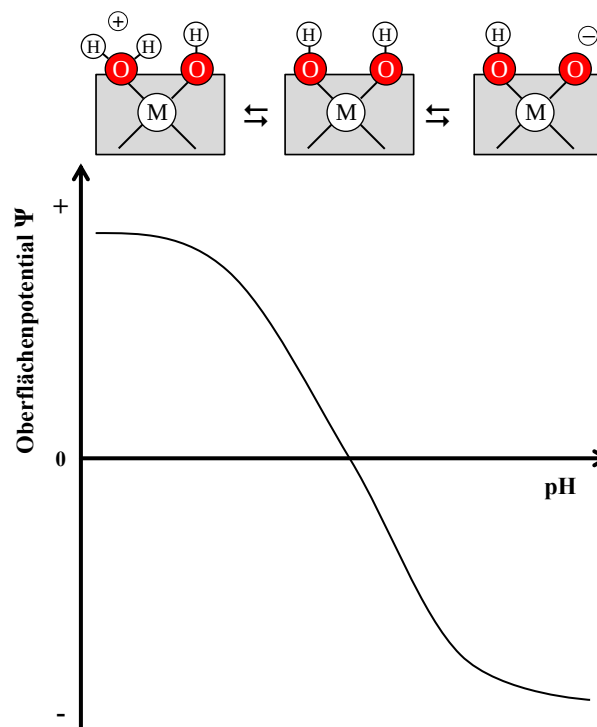


Abbildung 3.1 – Schematische Darstellung zur Entstehung und Abhängigkeit des Oberflächenpotentials.^[108]

Die Oberflächenladung von oxidischen Partikeln entstehen in wässrigen Suspensionen durch die Adsorption bzw. Desorption von Protonen an den oberflächlich gebundenen Hydroxyl-Gruppen.^[108] Die Ladungsdichte kann über den pH-Wert gesteuert und demzufolge als Funktion des pH-Wertes der kontinuierlichen Phase wiedergegeben werden (Abbildung 3.1). Aufgrund des Überschusses an Protonen ist die Ladung der Oberfläche im sauren Bereich positiv. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Ladungsdichte ab, bis sie einen Ladungsnullpunkt erreicht und im weiteren Verlauf negative Werte annimmt. Für die praktische Anwendung dieser Abhängigkeit ist das Wissen über die genaue Lage des Ladungsnullpunktes oft wichtiger als der generelle Verlauf der Kurve, denn die Einstellung eines definierten pH-Wertes ermöglicht es repulsive, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu erzeugen.

und damit den Agglomerationszustand der Partikel in einer Suspension nur durch die Einstellung des pH-Werts zu steuern.

Die entsprechenden Gegenionen der eingesetzten Säuren und Basen bilden direkt um das Partikel eine diffuse Schicht bzw. "Ladungswolke". Die Ladungen der Partikeloberfläche und die Ladungen in der diffusen Schicht kompensieren sich gegenseitig, wodurch das Teilchen nach außen hin neutral erscheint. Innerhalb der diffusen Schicht kommt es dabei zu einem exponentiellen Potentialabfall, da die Konzentration der Gegenionen in der Nähe der Partikeloberfläche höher ist als in größerer Distanz (Abbildung 3.2). Dabei wird das Potential unmittelbar an der Partikeloberfläche als Nernst-Potential bezeichnet. Dieses Modell eines geladenen Partikels inklusive einer umgebenden diffusen Ladungswolke wurde Anfang des letzten Jahrhunderts von Gouy (1910, 1917) und Chapman (1913) entwickelt. ^[108,109]

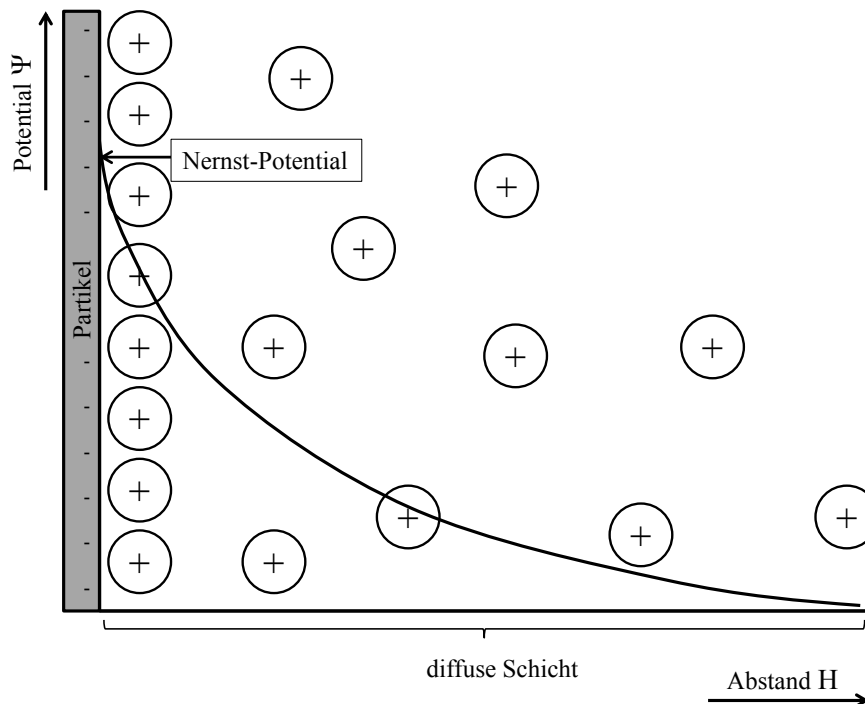


Abbildung 3.2 – Schematischer Aufbau und Potentialverlauf in einer rein diffusen Schicht nach Gouy und Chapman. ^[109]

Das Modell nach Gouy und Chapman trifft allerdings nur auf dispergierte Partikel in elektrolytfreiem Wasser zu und besitzt eher theoretischen Charakter. Die komplexeren Wechselwirkungen in realen, elektrolythaltigen Medien konnten damit nicht hinreichend beschrieben werden. Daraufhin wurde 1924 von Stern das bis heute anerkannte Modell durch die Kombination der Vorstellungen einer diffusen Doppelschicht (Gouy, Chapman) mit der bereits früher postulierten Vorstellung einer fest adsorbierten Doppelschicht von Ionen (Helmholtz, 1879) vorgestellt. ^[108,109]

Nach Stern adsorbiert nach der Dispergierung eine Monoschicht aus dehydrierten Anionen (hier am Beispiel des 1:1 Elektrolyten NaCl und einer negativ geladenen Partikeloberfläche erklärt), die als innere Helmholtz-Schicht bezeichnet wird und das bereits vorhandene Nernst-Potential weiter verstärkt (Abbildung 3.3). Auf dieser Schicht adsorbiert nun eine Monoschicht aus hydratisierten Kationen in der sog. äußeren Helmholtz-Schicht. Zusammen wird diese Anordnung auch als Stern-Schicht bezeichnet. Im Gegensatz zu den Anionen erfolgt die Bindung der Kationen hauptsächlich durch elektrostatische Anziehung und nur partiell über van der Waals Kräfte. Durch die präsenten Hydrathüllen und folglich den größeren Raumbedarf der Kationen können in der äußeren Helmholtz-Schicht nicht so viele Ionen adsorbieren wie in der inneren Helmholtz-Schicht. Die vorhandene Zahl negativer Ladungen wird demzufolge nicht vollständig kompensiert. Die restlichen positiven Ladungsträger, die zur vollständigen Kompensation der negativen Oberflächenladungen sowie der überschüssigen Ladungen der inneren Helmholtz-Schicht notwendig sind, umgeben das Teilchen in Form einer diffusen Schicht. In dieser diffusen Schicht nimmt die Konzentration an hydratisierten Kationen mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche ab, während die Konzentration an hydratisierten Anionen zunimmt.^[108,109]

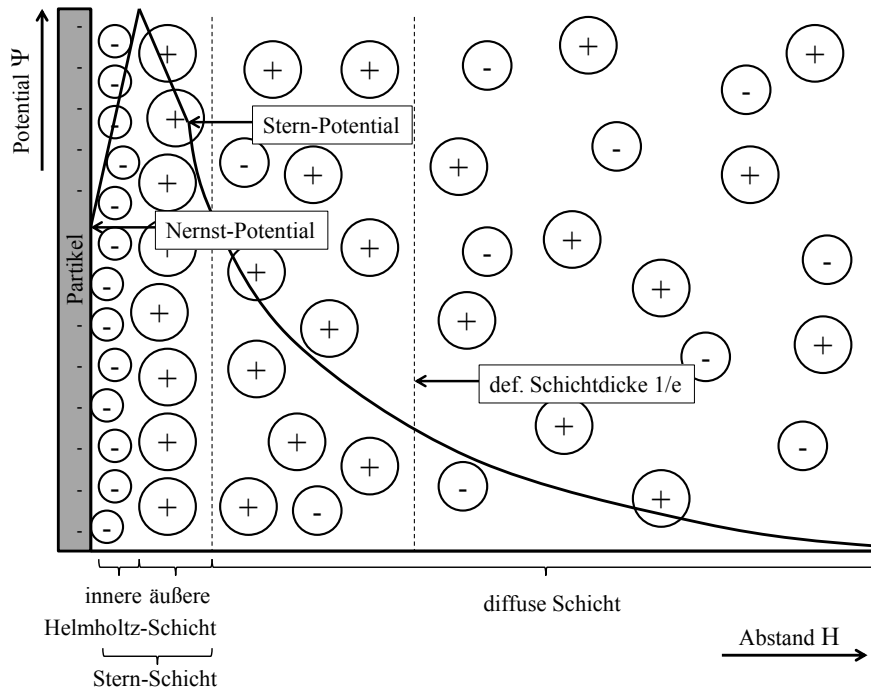


Abbildung 3.3 – Schematischer Aufbau und Potentialverlauf in einer Doppelschicht nach Stern.^[109]

Der Potentialverlauf innerhalb der beschriebenen Doppelschicht, bestehend aus der Stern-Schicht und der diffusen Schicht, beginnt mit einem linearen Anstieg vom

Nernst-Potential bis zum maximalen Potentialbetrag in der inneren Helmholtz-Schicht. Durch die darauf folgende Schicht adsorbierter Kationen wird ein Teil der Ladungen kompensiert und das Potential fällt linear auf das sog. Stern-Potential im Übergangsbereich zwischen äußerer Helmholtz-Schicht und diffuser Schicht ab. In der diffusen Schicht sinkt das Potential mit steigendem Abstand zur Partikeloberfläche nun exponentiell ab, da aufgrund elektrostatischer Anziehung die Konzentration an Kationen in der Nähe der Partikeloberfläche höher ist als in der kontinuierlichen Phase. Am Ende der diffusen Schicht nähert sich das Potential dem Wert null asymptotisch an und die Konzentration von Anionen und Kationen sind gleich.

3.3 Einfluss des Elektrolyten auf die Dicke der diffusen Schicht

Die Dicke der diffusen Schicht müsste streng genommen unendlich sein, da sich das Potential dem Wert null asymptotisch annähert. Da sich mit dieser Annahme jedoch keine Berechnungen durchführen lassen, wird die Schichtdicke auf einen Abstand definiert, bei dem sich das Potential auf ca. 43 % des Ausgangswertes (Reduzierung des Stern-Potentials auf $1/e$; Abbildung 3.2) verringert hat. Die berechnete Schichtdicke wird folglich immer geringer sein als die reale Ausdehnung der diffusen Schicht.

Berechnen lässt sich die Dicke der diffusen Schicht mit Hilfe des reziproken Wertes des Debye-Hückel-Parameters κ . Dieser Parameter ist einerseits abhängig von der Konzentration und der Ladung der vorhandenen Ionen, die über die Ionenstärke (I) in die Gleichung eingehen, und andererseits von der Dielektrizitätskonstante (ϵ) der kontinuierlichen Phase:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N_A}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{I} \quad (3.1)$$

Durch das Einsetzen der Avogadro-Konstante (N_A), der Elementarladung (e) und der Boltzmann-Konstante (k) vereinfacht sich die Formel für Wasser bei 298,16 K zu:

$$\kappa (m^{-1}) = 1,034 \cdot 10^8 \sqrt{\frac{I}{mol \cdot m^{-3}}} \quad (3.2)$$

Nach dem Einsetzen der Ionenstärke (in mol/m^3) erhält κ die Einheit m^{-1} und ergibt durch die Bildung des reziproken Wertes die Dicke der diffusen Schicht. Für eine $10^{-5} M$ NaCl-Lösung ergibt sich beispielsweise eine Dicke von 97 nm. Beim Einsatz einer physiologischen Kochsalzlösung (0,154 M NaCl) beträgt die Schichtdicke nur

noch 1 nm. Durch die Steigerung der Elektrolytkonzentration kommt es folglich zu einem steileren Abfall des Potentials in der diffusen Schicht, da sich mehr positive Ladungsträger in der Nähe der Partikeloberfläche befinden.

Noch deutlicher wird dieser Effekt beim Einsatz von mehrwertigen Elektrolyten. Bei einer vergleichbaren Konzentration von Calcium-Ionen (10^{-5} M CaCl_2) wird die negative Ladung des Stern-Potentials bereits durch die Hälfte der Calcium-Ionen in der diffusen Schicht kompensiert und die Dicke beträgt nur noch 55 nm. Beim Einsatz eines Aluminiumsalzes wäre es sogar nur ein Drittel der notwendigen Ionen und die Dicke beträgt in diesem Fall 39 nm. Die Dicke der diffusen Schicht hängt demzufolge sowohl von der Elektrolytkonzentration als auch von der Wertigkeit der vorhandenen Ionen abhängt. Je höher die Elektrolytkonzentration und je höher die Ladungszahl der Ionen bei vergleichbarer Elektrolytkonzentration ist, umso deutlicher ist die Kompression der diffusen Schicht. Abgesehen von dieser theoretischen Betrachtung ist zu prüfen, ob unter den gegebenen Bedingungen in einer keramischen Suspension (pH-Wert, Additive, etc.) überhaupt freie, multivalente Ladungsträger vorliegen, die bei einer vergleichbaren Konzentration entsprechend ihrer steigenden Ladung eine zunehmende Verschlechterung der elektrostatischen Stabilität der Partikel bewirken ($\text{K (+I)} < \text{Ca (+II)} < \text{Al (+III)} < \text{Zr (+IV)}$).

3.4 Das Zetapotential

Die Ladungsträger in der diffusen Schicht sind im Gegensatz zu den Ionen in der Stern-Schicht nicht fest gebunden. Deshalb kommt es unter dem Einfluss äußerer Kräfte (z.B. Partikelmigration in einem Gravitationsfeld oder einem elektrischen Feld) zu Reibungskräften zwischen der elektrochemischen Doppelschicht und der kontinuierlichen Phase, die zum partiellen Abstreifen der diffusen Schicht führen. Das Stern-Potential wird nun nicht mehr vollständig durch die positiven Ladungen in der diffusen Schicht kompensiert und es entsteht eine nach außen wirksame Potentialdifferenz. Das Potential an der Scherebene (Abbildung 3.4) wird als Zetapotential bezeichnet.^[109]

Durch die Beschleunigung in einem äußeren Feld steigt auch die Reibungskraft (F_R), die nach Stokes von der Viskosität des Mediums (η) sowie der Geschwindigkeit (v) und dem Radius (r) der Partikel abhängt:

$$F_R = 6 \pi r \eta v \quad (3.3)$$

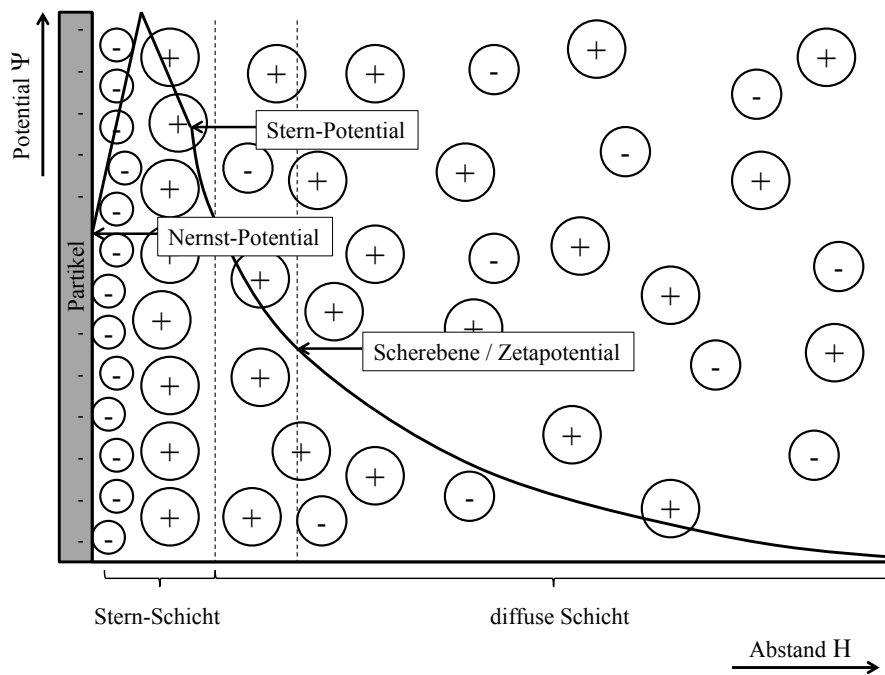


Abbildung 3.4 – Schematische Doppelschicht nach Stern mit Scherebene und dem entsprechend wirksamen Zetapotential.^[109]

Die steigende Reibungskraft verursacht ihrerseits ein stärkeres Abstreifen der diffusen Doppelschicht, was eine Verschiebung der Scherebene in Richtung der Stern-Schicht und eine Erhöhung des Zetapotentials zur Folge hat. Das gesteigerte Zetapotential bewirkt wiederum eine weitere Beschleunigung im elektrischen Feld und damit einen erneuten Anstieg der Reibungskräfte usw. D.h. in einem ausreichend starken elektrischen Feld wird fast die gesamte diffuse Schicht abgestreift und das resultierende Zetapotential entspricht annähernd dem Stern-Potential.

Das Zetapotential kann in realen Systemen maximal Werte von -100 mV bis +100 mV annehmen. Ab einem Potentialbetrag von min. 30 mV wird im Allgemeinen von einer physikalisch stabilen Suspension gesprochen werden.^[109] D.h. ab diesem Betrag sind die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln groß genug, um eine Agglomeration und damit eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu verhindern. Zur Bestimmung der dynamischen Mobilität und Berechnung des Zetapotentials in hochkonzentrierten, keramischen Suspensionen wird in diesem Zusammenhang auf Kapitel 4.4 verwiesen.

3.5 Stabilisierungsmechanismen

Die Kontrolle interpartikulärer Wechselwirkungen ist für eine Vielzahl von technischen Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Entsprechend der technologischen Zielstellung spielen sowohl die Stabilisierung einer Suspension (z.B. Farben, Lacke, Tinten, keramische Suspensionen) als auch die gezielte Destabilisierung (z.B. Abwasserbehandlung) eine wichtige Rolle. Dabei wird der Begriff der Stabilisierung im allgemeinen Sprachgebrauch häufig genutzt, um die Reduzierung der Sedimentationsneigung zu beschreiben (Kapitel 3.7). Im Zusammenhang mit einer kolloidalen Verteilung bedeutet eine Stabilisierung hingegen eine Minimierung der Agglomerationsneigung und damit die Einstellung einer zeitlich konstanten Partikelgrößenverteilung. Folglich besteht eine stabilisierte Suspension aus einer Verteilung von Einzel- bzw. Primärpartikeln. Um diesen fein verteilten Zustand der Partikel zu erhalten, ist es jedoch notwendig den attraktiven Partikelwechselwirkungen (van der Waals Kräfte) durch eine gezielte Manipulation der Oberflächenchemie oder der Suspensionszusammensetzung entgegenzuwirken. Ihrer Wirkung entsprechend existieren drei grundlegende Stabilisierungsmechanismen: i) die elektrostatische Stabilisierung, ii) die sterische Stabilisierung und iii) die Verarmungsstabilisierung (depletion stabilization).

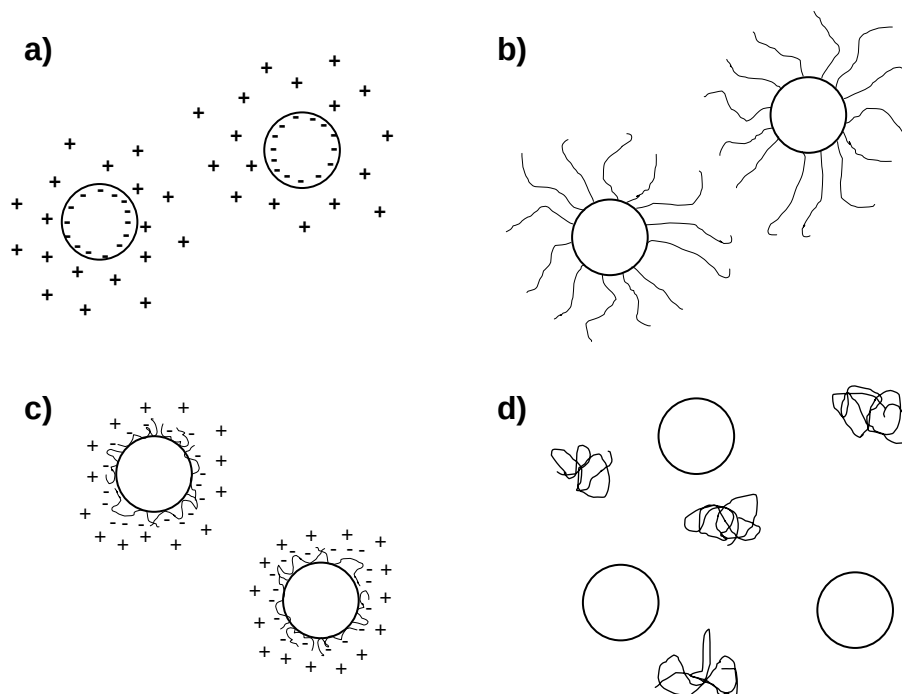


Abbildung 3.5 – Stabilisierungsmechanismen feindisperser Systeme: a) elektrostatische Stabilisierung, b) sterische Stabilisierung, c) elektrosterische Stabilisierung, d) Verarmungsstabilisierung.^[108]

Eine elektrostatische Stabilisierung wird durch die Erhöhung der Oberflächenladung erreicht. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, kann die Oberflächenladung und dadurch das wirksame Zetapotential durch die Einstellung des pH-Wertes gesteuert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe kurzkettiger, organischer Säuren, die an der Partikeloberfläche adsorbieren und durch die Dissoziation freier, funktioneller Gruppen die Oberflächenladung erhöhen. Umso höher das Zetapotential der Partikel desto höher ist die repulsive Wechselwirkung, die bei der Annäherung zweier gleichsinnig geladener Partikel bzw. bei der Durchdringung ihrer diffusen Schichten wirksam wird. Die Vorteile der elektrostatischen Stabilisierung sind die breite Anwendbarkeit bei oxidischen Systemen und der geringe Einsatz von Chemikalien (Säure oder Base). Die Nachteile sind u.a. die eingeschränkte Nutzbarkeit für organische Lösungsmittel, der starke Einfluss der Leitfähigkeit und die Ladungsnullpunkte der dispersen Phase, die für viele Systeme im quasineutralen Bereich (pH 6-8) liegen. Für eine ausreichende Stabilisierung müssen deshalb pH Werte gewählt werden, die sich aufgrund ihres extrem sauren oder basischen Charakters nachteilig auf die Anlagentechnik auswirken können.

Eine sterische Stabilisierung wird durch ungeladene Polymere erreicht, die an der Partikeloberfläche adsorbieren oder chemisch gebunden sind. Die stabilisierende Wirkung der Makromoleküle wird durch zwei grundlegende Mechanismen hervorgerufen. Bei der Annäherung zweier Partikel kommt es einerseits zu einer Stauchung der Molekülketten, wodurch die Bewegung verlangsamt wird. Andererseits wird die kontinuierliche Phase stetig aus dem Partikel-Zwischenraum verdrängt, wodurch die lokale Konzentration des Polymers im Zwischenraum steigt. Der resultierende osmotische Druck lässt das Fluid in den Zwischenraum zurückströmen und die Partikel driften wieder auseinander. Die Vorteile dieser Methode sind die Anwendbarkeit für wässrige und organische Lösungsmittel sowie die Eignung bei extrem hohen Leitfähigkeiten.^[108]

Zusätzlich zu den beschriebenen Stabilisierungsmechanismen werden in der Literatur häufig elektrosterisch wirksame Substanzen (geladene Polymere) eingesetzt, die die Prinzipien der o.g. Mechanismen vereinen (Abbildung 3.5 c) und Kapitel 2.1). Der Vorteil bei dieser Art der Stabilisierung ist ein Überschuss an freien, dissoziierten, funktionellen Gruppen (z.B. Carboxylatgruppen) an den partiell adsorbierten Polymermolekülen. Dadurch ist die Nettoladung der Partikel höher als es bei der Anwendung einer rein elektrostatischen Stabilisierung der Fall wäre.

Die Verarmungsstabilisierung tritt in Suspensionen mit nicht adsorbierten Polymeren auf. Vergleichbar zur sterischen Stabilisierung entsteht bei der Verarmungssta-

bilisierung im Überlappungsbereich zweier annähernder Partikel ein osmotischen Druck, der der Agglomeratbildung entgegenwirkt.^[110]

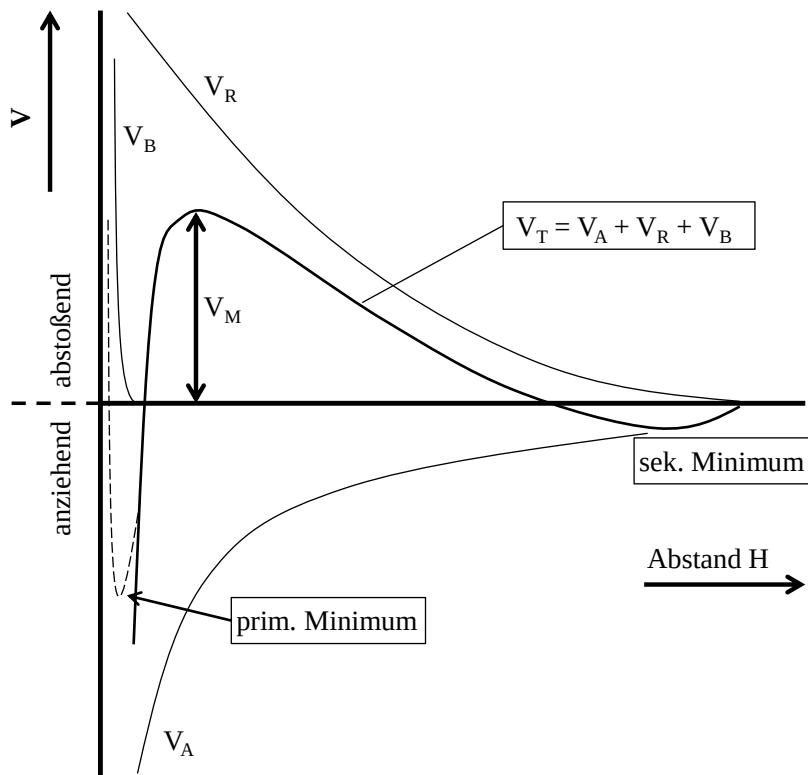


Abbildung 3.6 – Gesamtwechselwirkungskurve V_T als Funktion des Partikelabstands.^[109]

3.6 DLVO-Theorie

Die DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)^[111–113] beschreibt das Gesamtwechselwirkungspotential V_T , bestehend aus der elektrostatischen Abstoßung V_R , der van der Waals Anziehung V_A und der Born'schen Abstoßung V_B , zwischen zwei dispergierten Partikeln als Funktion des Partikelabstands H (Abbildung 3.6).

Im Bereich sehr kleiner Partikelabstände ist der numerische Wert von V_A immer größer als der von V_R , wodurch die Gesamtwechselwirkung immer anziehend ist. Bei direktem Kontakt der Partikel wird zusätzlich die Born'sche Abstoßung V_B wirksam und es bildet sich ein sehr tief liegendes primäres Minimum. Für die Stabilisierung von Suspensionen spielt die Born'sche Abstoßung jedoch keine Rolle. Mit steigendem Partikelabstand entsteht durch das Überwiegen der elektrostatischen Abstoßungskräfte ein Maximum V_M , dessen Betrag ein Maß für die elektrostatische

Stabilität der Suspension ist. Bei sehr großen Abständen kann es zur Ausbildung eines sekundären Minimums kommen, das charakteristisch für locker geflockte Suspensionen ist.

Die Berechnung der van der Waals Anziehung V_A erfolgt in guter Näherung nach:

$$V_A = -A \cdot \frac{r}{12 H} \quad (3.4)$$

Demnach sind die Anziehungskräfte indirekt proportional zum zwölffachen des Partikelabstands, d.h. die van der Waals Kräfte nehmen mit steigendem Partikelabstand stark ab. Die elektrostatische Abstoßungsenergie V_R der diffusen Schichten berechnet sich im Falle gleichsinnig geladener Partikel mit abnehmendem Abstand H nach folgender Gleichung:

$$V_R = \frac{r}{z^2} \cdot \frac{\epsilon}{2} \cdot \frac{16 k^2 T^2}{e_0^2} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad (3.5)$$

Durch das Einsetzen der Elementarladung (e_0), der Boltzmann-Konstante (k) und der Dielektrizitätskonstanten für Wasser ($\epsilon = 78,54$) bei 298,16 K vereinfacht sich die Formel zu:

$$V_R = \frac{r}{z^2} \cdot 4,62 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad (3.6)$$

Neben dem Partikelradius (r), dem Partikelabstand (H) und dem Debye-Hückel-Parameter (κ) ist die elektrostatische Abstoßungsenergie ebenfalls abhängig von der Wertigkeit der vorhandenen Ionen (z) sowie dem Faktor (γ):

$$\gamma = (e^{f/2} - 1)(e^{f/2} + 1) \quad (3.7)$$

Dieser Faktor wird seinerseits direkt beeinflusst vom Stern-Potential (Ψ_S) der elektrochemischen Doppelschicht:

$$f = \frac{z \cdot e_0 \cdot \Psi_S}{kT} \quad (3.8)$$

Da das Stern-Potential jedoch experimentell nicht direkt zugänglich ist, kann in guter Näherung das Zetapotential in die Gleichung 3.8 eingesetzt werden. Der Verlauf der Gesamtpotentialkurve V_T und schließlich der numerische Wert von V_M

hängen somit direkt vom Zetapotential der Partikel ab. Demzufolge stellt das Zetapotential einen entscheidenden Suspensionsparameter dar, der durch den Einfluss der Fluidparameter, z.B. der pH-Wert, die Leitfähigkeit (Kapitel 3.2 und 3.3) oder den Einsatz von Dispergatoren (Kapitel 3.5 und 4.2), makroskopisch gezielt gesteuert werden kann. Die resultierende Energiebarriere V_M sollte dabei mindestens 10-15 kT ($10 - 15 \cdot 10^{-20}$ J) betragen, da bereits die thermische Energie der Partikel zur Überwindung dieser Energie ausreichen kann. Erst bei der Ausbildung eines ausgeprägten Maximums (>15 kT) spricht man von einer elektrostatisch stabilen Suspension.^[109]

4 Materialien und Methoden

4.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist einer der wichtigsten oxidkeramischen Werkstoffe. Für die Herstellung keramischer Bauteile wird überwiegend der thermodynamisch stabile Korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) verwendet, der sich vor allem durch eine hohe Temperaturstabilität, Festigkeit, Härte, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auszeichnet.^[2] Außerdem besitzt hochreiner Korund (99,99 %) mit ca. $10^{15} \Omega\text{cm}$ eine relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit und findet deswegen Anwendung als Isolator in der Elektrotechnik und Mikroelektronik. Für zahlreiche Anwendungen ist es jedoch vollkommen ausreichend Aluminiumoxide einzusetzen, die bereits mit Reinheiten zwischen 85 % und 99,5 % die geforderten Bauteileigenschaften erfüllen. Eine Auswahl des breiten Anwendungsspektrums ist in Tabelle 4.1 widergegeben.

Reinheit	Anwendungsbeispiele
~85 Ma%	Isolatoren, Verschleißschutz
~90 Ma%	Zündkerzen, Fadenführer
~95 Ma%	Tauchausgüsse, Feuerbeton etc. für die Metallurgie
~96 Ma%	Chipträger, Dickfilmsubstrate
~98 Ma%	Hüftgelenksprothesen, Zahnimplantate
~99 Ma%	mechanische Hochtemperaturanwendung, Korrosionsschutz
~99,7 Ma%	Multilayersubstrate, Wendeschneidplatten, Fräserköpfe, Laborkeramik, Ventile, Dichtungen
~99,99 Ma%	transluzente Keramik für Natrium- und Quecksilberdampfampfen, Uhren gläser, Einkristalle

Tabelle 4.1 – Anwendungen von Aluminiumoxidkeramik.^[114]

Da reiner Korund nicht in ausreichenden Mengen in der Natur vorkommt, wird er im großtechnischen Maßstab durch die Calcination von Bayerit ($\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$) gewonnen. Bayerit wird seinerseits im Bayer-Verfahren aus Bauxit hergestellt. In diesem Verfahren werden die unterschiedlichen Löslichkeiten der Hydroxide in heißen, alkalischen Medien und damit die Amphoterie von Aluminiumhydroxid ausgenutzt. Nach diesem Herstellungsschritt enthält das Hydroxid noch Verunreinigungen in Form von Natrium, Silicium und Eisen. Vor allem durch Natrium kommt es zur

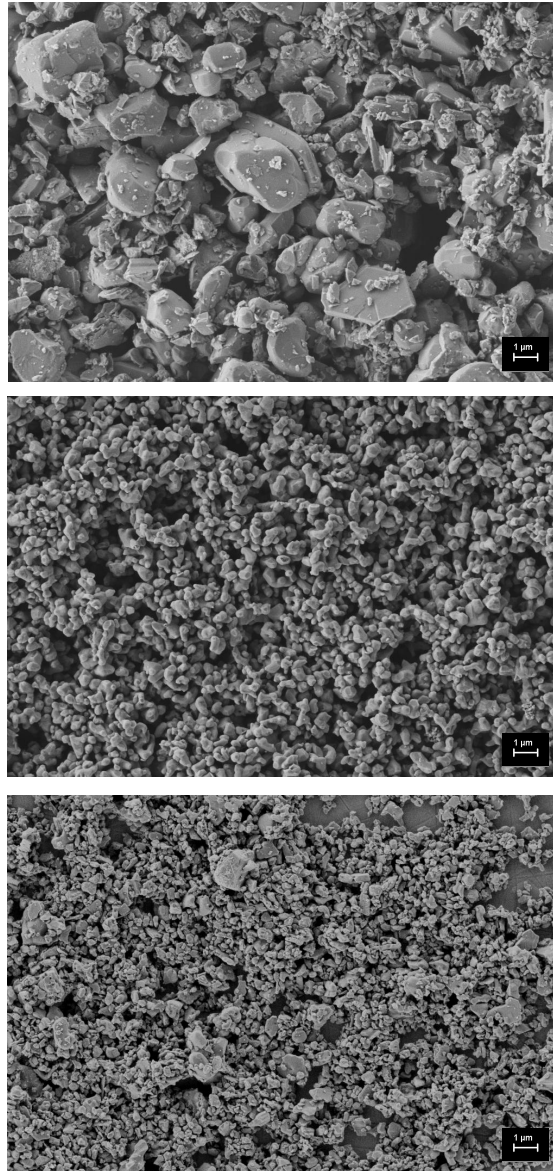


Abbildung 4.1 – REM-Aufnahmen von Nabalox NO 625-10 (oben), Baikalo CR1 (mitte) und Nabalox NO 713-10 MF (unten).

Bildung von (β – Al_2O_3) an der Oberfläche der Korundpartikel, das die Korrosionsbeständigkeit der daraus gefertigten Bauteile verringern kann. Zur Herstellung von hochreinem Korund ist es deshalb notwendig dem Bayer-Verfahren weitere Raffinationsprozesse zur Aufreinigung des Hydroxids anzuschließen. Ein verbreitetes Verfahren ist der Alum-Prozess, bei dem das Bayerit mit Schwefelsäure und wasserfreiem Ammoniak versetzt wird. Der entstehende Ammoniumalaun wird anschließend mehrmals umkristallisiert und calciniert. Damit ist es möglich Reinheiten von 99,99 % zu erreichen.^[114]

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Rohstoffe als Ausgangspunkt für die experimentellen Arbeiten verwendet. Die Kenndaten der Eingangscharakterisierung

	Nabalox NO 625-10	Nabalox NO 713-10 MF	Baikalox CR1
Dichte g/cm ³	3,98	3,96	4,00
spez. Oberfläche (BET) [m ² /g]	2	7,3	3,46
D _{50,3} [μm]	2,5	0,4	1,35
Reinheit [%]	99,83	99,87	99,99

Tabelle 4.2 – Ergebnisse der physiko-chemischen Eingangscharakterisierung aller verwendeten Rohstoffe.

sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Abgesehen von der Partikelgrößenverteilung unterscheiden sich die Rohstoffe in der Partikelform (Abbildung 4.1). Während die Nabalox-Pulver (NO 625-10 und NO 713-10 MF) aus einzelnen annähernd sphärischen Partikeln bestehen, setzt sich das Baikalo CR1 aus Aggregaten (Definition gemäß DIN 53206 Teil 1) kleinerer Partikel zusammen, die ihrerseits einen Primärpartikeldurchmesser von ca. 200 nm aufweisen. Ein weiterer Unterschied besteht im Reinheitsgrad der eingesetzten Rohstoffe. Besonders bei der Untersuchung des Einflusses von kationischen Verunreinigungen auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven in keramischen Suspensionen (Kapitel 7) ist die hohe Reinheit des Baikalo CR1 von entscheidender Bedeutung, um den Einfluss rohstoffseitiger Verunreinigungen ausschließen zu können.

4.2 Additive

Der Auswahl und Verwendung von Additiven kommt bei der Herstellung keramischer Formteile eine ähnlich große Bedeutung zu wie der Rohstoffauswahl. Dabei können die Substanzen im Allgemeinen in anorganische und organische Additive unterteilt werden. Anorganische Additive werden den keramischen Rohstoffen als Sinterhilfsmittel zugesetzt, um den Prozess der Gefügebildung während des Sinterns zu steuern. Im speziellen Fall des Korunds ist der Einsatz von Magnesiumoxid (MgO) als Kornwachstumshemmer weit verbreitet.^[95,100,101,106] Die praxisrelevanten Konzentrationen für Sinterhilfsmittel sind mit Gehalten von 0,1 bis 3 Ma % in Bezug auf die Masse des Rohstoffs relativ gering.

Im Gegensatz dazu können organische Additive bzw. Formgebungshilfsmittel in industriellen Ansätzen einen Gewichtsanteil bis zu 20 Ma % einnehmen, um die optimalen Verarbeitungseigenschaften des Rohstoffs zu gewährleisten. In Abhängigkeit

Additiv und Molekülmasse	theoretische Wirkung	Strukturformel
Diammoniumcitrat (226,18 g/mol)	elektrostatistischer Dispergator	
Natrium-Polyacrylat (8000 g/mol)	elektrosterischer Dispergator	
Dolapix CE64 (k.A.)	elektrosterischer Dispergator	k.A.
Melpers0030 (k.A.)	sterischer Dispergator	
Polyvinylalkohol (31000 g/mol) <i>Hydrolysegrad 88 %</i>	Binder	
Polyvinylalkohol (27000 g/mol) <i>Hydrolysegrad 98 %</i>	Binder	
Polyethylenglykol (6000 g/mol)	Binder	
Polyethylenglykol (400 g/mol)	Gleitmittel	
Alkyl-Polyethylenglykol- Blockcopolymer (1150 g/mol)	Gleitmittel	

Tabelle 4.3 – Zusammenstellung aller verwendeten, organischen Additive inklusive Molekülmasse, erwarteter Wirkung und Strukturformel.

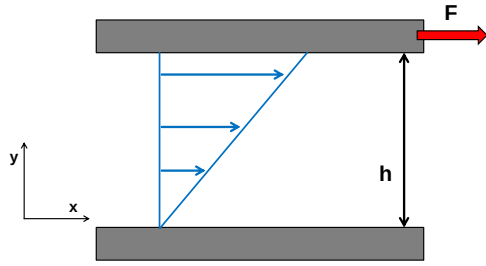
von den funktionellen Gruppen (z.B. Carboxyl-, Hydroxyl-, Ethergruppen) und der molekularen Masse erfüllen die Polymere entweder die Funktion eines Dispergators (Stabilisierung der Primärpartikelgrößenverteilung), eines Binders (Einstellung der Granulat- und Grünkörperfestigkeit) oder eines Gleitmittels (Reduzierung der Reibungskräfte bei der Formgebung).

Für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden vier Dispergatoren, drei Binder und ein Gleitmittel (Tabelle 4.2) ausgewählt, die ausnahmslos kommerziell verfügbar sind und deren Wechselwirkungen mit Aluminiumoxidpartikeln bereits in der Literatur beschrieben wurden. Als Dispergatoren wurden definiert: Diammoniumcitrat (DAC), Natrium-Polyacrylat (NaPA, beide Sigma-Aldrich), Dolapix CE64^[115,116] (Zschimmer&Schwarz, keine Angaben zur Zusammensetzung erhältlich) und Melpers0030 (BASF, Kamblockcopolymer). Für die Funktion des Binders wurden zwei Polyvinylalkohole (Mowiol 4-88, Hydrolysegrad 88 % und Mowiol 4-98, Hydrolysegrad 98 %, beide Ter Hell), die sich hinsichtlich ihrer molekularen Massen und dem Hydrolysegrad voneinander unterscheiden, sowie ein Polyethylenglykol (Molmasse 6000 g/mol, Carl Roth) festgelegt. Als Gleitmittel wurde ein Polyethylenglykol (Molmasse 400 g/mol, Merck) eingesetzt. Zusätzlich wurde Brij 98 (Block-Copolymer, Sigma Aldrich) als Gleitmittel ausgewählt, dessen Wirkung auf die Eigenschaften einer Aluminiumoxidsuspension noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Alle angegebenen Massenanteile beziehen sich auf die Einwaage des Rohstoffs.

4.3 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre vom Fließverhalten fluiden Medien. Die theoretischen Grundlagen, die zur Beschreibung des Fließverhaltens notwendig sind, werden anhand des Zwei-Platten-Modells in Abbildung 4.2 erläutert. In diesem Gedankenexperiment wird eine Flüssigkeitsschicht der Höhe h zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Platten betrachtet. Während sich die obere Platte durch das Anlegen einer äußeren Kraft F mit der Geschwindigkeit v_0 bewegt, verbleibt die untere Platte in Ruhe. Unter der Annahme einer laminaren Strömung und beidseitiger Wandhaftung stellt sich innerhalb des Fluids ein lineares Geschwindigkeitsprofil ein.

Die Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten führt dabei zu einer Behinderung der oberen Plattenbewegung, die maßgeblich von den Eigenschaften des Fluids abhängt. Stellt man nun einen Zusammenhang zwischen der Kraft F pro Flächeneinheit A und



$$v = \frac{v_0}{h} y \quad (4.1)$$

Abbildung 4.2 – Schematische Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung im Spalt eines Zwei-Platten-Modells (links).^[117]

der Geschwindigkeit v_0 bei einem definierten Plattenabstand h her, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{v_0}{h} \quad (4.2)$$

Außerdem verursacht die Plattenbewegung innerhalb des Fluids eine erzwungene Deformation des Volumenelementes, die als Scherung γ bezeichnet wird:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (4.3)$$

Ausschlaggebend für das Fließverhalten ist hierbei die Geschwindigkeit, mit der sich die Deformation des Volumenelementes vollzieht. Diese Deformationsgeschwindigkeit bzw. Scherrate $\dot{\gamma}$ kann aus der zeitlichen Ableitung von Gleichung (4.3) bestimmt werden:

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \frac{dx}{dy} = \frac{d}{dy} \frac{dx}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad (4.4)$$

Die Scherrate verknüpft demzufolge den mikroskopischen Prozess der Deformation eines Volumenelementes mit dem makroskopischen Geschwindigkeitsgradienten in einer ebenen Scherströmung, wie er im Gedankenexperiment vorausgesetzt wurde. Die notwendige Kraft zur Erhaltung der Deformation wird durch die Schubspannung τ widergegeben, die sich aus dem Quotienten aus Kraft pro Fläche ergibt. Mit Hilfe dieser beiden Definitionen ergibt sich aus Gleichung (4.2) das Fließgesetz für Newtonsche Fluide:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

Der eingeführte Proportionalitätsfaktor η ist die dynamische Viskosität. Für sogenannte Newtonsche Fluide (z.B. Wasser) ist die Viskosität nur abhängig von der Temperatur, jedoch nicht von der mechanischen Beanspruchung. Die überwiegende Mehrheit der realen Stoffsysteme sind allerdings nicht Newtonsche Fluide. Folglich ist es das Ziel rheologischer Untersuchungen den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate zu bestimmen, um daraus die Scherratenabhängigkeit der Viskosität ableiten zu können. Die experimentelle Bestimmung dieses Zusammenhangs kann entweder als scherratengesteuerte $\tau(\dot{\gamma})$ oder als schubspannungskontrollierte Messung $\dot{\gamma}(\tau)$ erfolgen. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate wird als Fließkurve bezeichnet. Im Allgemeinen können anhand des Kurvenverlaufs vier Typen von Fließkurven unterschieden werden: i) newtonsch (z.B. Wasser), ii) scherverdünnend (struktuviskos, z.B. Polymerlösungen), iii) scherverdickend (z.B. hochkonzentrierte Suspensionen) und iv) Kurven bzw. Fluide mit Fließgrenze (Bingham-Fluid, z.B. Zahnpasta).^[7]

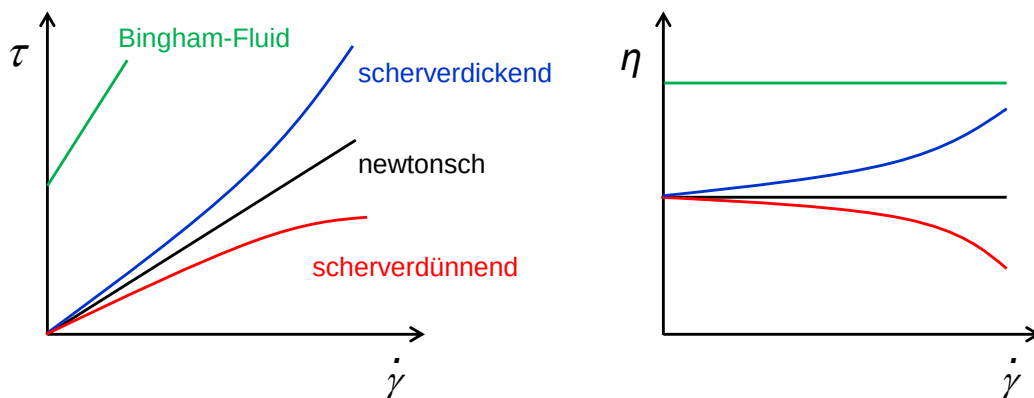


Abbildung 4.3 – Mögliche Verläufe von Fließkurven (links) und Viskositätsfunktionen (rechts) im Überblick.^[117]

Für die rheologischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden scherratengesteuerte Fließkurven in einem Bereich von 10 bis 1000 s⁻¹ (MCR 101, Anton Paar) aufgenommen, um die Fließfähigkeit der Suspensionen bei technisch relevanten Scherbeanspruchungen abzubilden. Zur Gewährleistung der Homogenität und einer gleichmäßigen Temperierung (25 °C) wurden alle Suspensionen vor der Aufnahme der Fließkurve über eine Zeitdauer von 100 s bei 10 s⁻¹ vorgeschert. Zur Auswertung wurden ausschließlich die Viskositäten bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ herangezogen. Anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen wurde ein typischer

Messfehler von 10 % ermittelt. Bei Messwerten die kleiner sind als 10 mPa s, beträgt der typische Messfehler 15 %.

4.4 Elektroakustik

In hochkonzentrierten keramischen Suspensionen ist die Bestimmung des Zetapotentials aufgrund der fehlenden optischen Transparenz mit den klassischen Methoden der Elektrophorese nicht möglich.^[109] Um die Probe im unverdünnten Originalzustand trotzdem charakterisieren zu können, wird der sog. Effekt der elektrokinetischen Schallamplitude (ESA) ausgenutzt.^[118–127] Im Gegensatz zur klassischen Elektrophorese wird dabei ein elektrisches Wechselfeld angelegt, welches die geladenen Teilchen wechselseitig beschleunigt. Durch die erzwungene Oszillation der Partikel und den Dichteunterschied zwischen disperser und kontinuierlicher Phase wird eine Schallwelle erzeugt, die bei einer Frequenz von 0,2 bis 20 MHz (geräteabhängig) im Bereich des Ultraschalls liegt. Die Frequenz der erzeugten Ultraschallwelle weist aufgrund der Massenträgheit der Partikel eine Amplituden- und Phasenverschiebung zur Frequenz des äußeren Wechselfeldes auf. Die Geschwindigkeit des Partikels im elektrischen Wechselfeld und damit das Ausmaß der Amplituden- und Phasenverschiebung sind dabei direkt abhängig von der Oberflächenladung und der Partikelgröße. Der mathematische Zusammenhang zwischen der elektrokinetischen Schallamplitude und der Partikelgeschwindigkeit ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$ESA = k \cdot \phi \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \cdot \mu_d \quad (4.6)$$

Um den Einfluss der angelegten Feldstärke auf die Geschwindigkeit der Partikel einzubeziehen, wird die Geschwindigkeit auf die Feldstärke normiert und als dynamische Mobilität μ_d bezeichnet. Die Gerätekonstante k , die Volumenkonzentration ϕ der dispersen Phase, die Dichte der kontinuierlichen Phase ρ sowie der Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen disperser und kontinuierlicher Phase werden empirisch ermittelt oder sind bei der Verwendung von reinen Substanzen als Materialkonstanten gegeben. Unter Einbeziehung weiterer Materialkonstanten kann die dynamische Mobilität mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung^[128] in das Zetapotential umgerechnet werden:

$$\mu_d = \frac{2 \epsilon \zeta}{3 \eta} \cdot G(a, \omega) \cdot [1 + f] \quad (4.7)$$

Die elektroakustischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Zetaprobe der Firma Colloidal Dynamics (USA) durchgeführt. Um die Homogenität sowie eine gleichmäßige Temperierung (25 °C) der Probe zu gewährleisten, verfügte das Gerät über einen internen Rührer und eine temperierte Messzelle. Die Berechnung der dynamischen Mobilität bzw. des Zetapotentials erfolgte automatisch in der firmenseitigen Software. Zur Auswertung der Messergebnisse wurden bei vergleichbaren Partikelgrößen die berechneten Zetapotentiale verwendet. Im Gegensatz dazu war es bei der Untersuchung des Einflusses von Partikelmodifikationen (Zerkleinerung und Dotierung, Kapitel 6) notwendig die ermittelten dynamischen Mobilitäten der jeweiligen Formulierungen miteinander zu vergleichen, weil die Partikelgröße zur Berechnung des Zetapotentials geräteintern bestimmt aber nicht ausgegeben wird. Anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen wurde ein typischer Messfehler von 5 % ermittelt.

4.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-(IR)Spektroskopie ist eine Absorptionsmethode, bei der die Probe mit Infrarotstrahlung mit Wellenlängen im Bereich von 1 μm bis 1 mm bestrahlt wird. Die Adsorption von IR-Strahlung führt dabei zur Anregung von Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls ändert. Die Haupteinsatzgebiete der IR-Spektroskopie sind typischerweise die Strukturaufklärung, die Charakterisierung von atomaren Wechselwirkungen und die quantitative Bestimmung von organischen Molekülen in transparenten Proben.^[129] Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich nicht transparente, keramische Suspensionen untersucht wurden, kommt eine spezielle Variante der IR-Spektroskopie zum Einsatz. Die sog. ATR-FTIR-Spektroskopie (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) nutzt die physikalischen Effekte, die bei der Strahlungsreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien auftreten.^[130] Ziel dieser Untersuchungen ist die Analyse von koordinativen Wechselwirkungen organischer Polymere an den Oberfläche der dispersen Phase sowie die Charakterisierung intermolekularer Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Additiven.

Bei der ATR-FTIR-Spektroskopie trifft die IR-Strahlung innerhalb eines Mediums mit hohem Brechungsindex (z.B. Einkristall aus Si, Ge oder ZnSe) schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium (wässrige Probe, Abbildung 4.4). Oberhalb eines kritischen Einfallwinkels kommt es dabei zur Totalreflektion der IR-Strahlung im Kristall. An der Grenzfläche zwischen Kristall und Probe entsteht durch die Überlagerung von einfallender und reflektierter Strahlung eine stehende

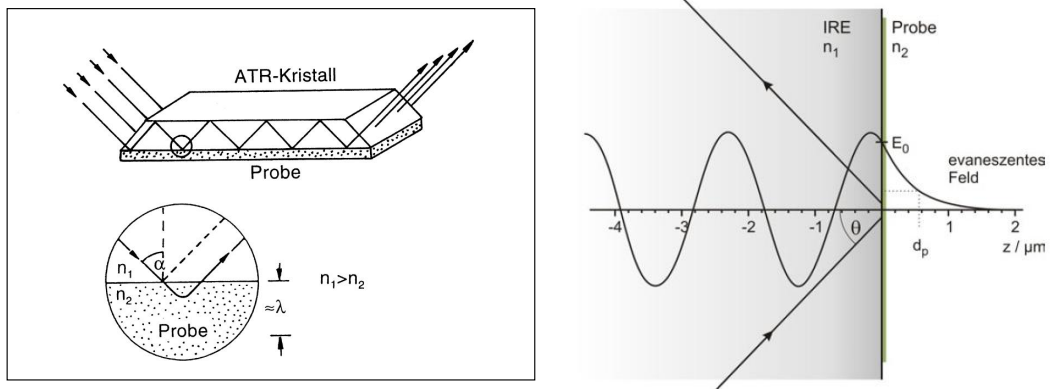


Abbildung 4.4 – Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem ATR-FTIR-Einkristall (links)^[131] und des evaneszenten Feldes an der Phasengrenzfläche (rechts)^[132]

Welle. Außerhalb des Kristalls verursacht diese stehende Welle ein evaneszentes Feld, dessen Intensität E mit steigendem Abstand z zur Grenzfläche exponentiell abfällt. Die Eindringtiefe (d_p) des evaneszenten Felds in die Probe ist abhängig von den Brechungsindizes des Kristalls (n_1), der Probe (n_2), der Wellenlänge (λ) sowie dem Einstrahlwinkel (θ) und wird ferner definiert als der Abstand, bei dem die Amplitude auf 37 % des Ausgangswertes zurückgegangen ist:

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (4.8)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Messungen von Hr. Dr. Martin Müller am Leibnitz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. durchgeführt. Die Messanordnung bestand aus einer selbstgebauten Durchflusszelle inklusive ZnSe-Kristall (50 mm x 20 mm x 2 mm, ($n_1 = 2,42$)) in einem Vertex 70 FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Optics. Ausgehend von einer wässrigen Suspension (Wasser ($n_2 = 1,33$)), einem Einfallswinkel von 45° und einer exemplarischen Wellenzahl von (1400 cm^{-1}) ($\lambda = 7,14 \mu\text{m}$) ergibt sich somit eine Eindringtiefe von ca. $1 \mu\text{m}$. Innerhalb des ZnSe-Kristalls ergeben sich bei einem Einfallswinkel von 45° elf spektroskopisch aktive Reflektionen, was mit einer effektiven Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ bei Transmissionsmessungen vergleichbar ist. Um die Homogenität der Probe zu gewährleisten und eine Phasentrennung während der Messung zu verhindern, wurden die Suspensionen mit einem Volumenstrom von $0,5 \text{ ml/min}$ im Kreislauf gepumpt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 22°C durchgeführt.

4.6 Fliehkraftsedimentationsanalyse

Die Stabilität einer Suspension wird in der Praxis häufig danach beurteilt, wie schnell sich ein heterogenes Stoffgemisch trennt. Umso länger ein optisch homogener Zustand bestand hat, desto höher wird die Stabilität des Gemisches eingestuft. Bei näherer Betrachtung beinhaltet die Phasentrennung jedoch weitaus mehr Informationen als den reinen zeitlichen Verlauf der Sedimentation. Die Erfassung der Sedimentationsgeschwindigkeit, des Sedimentationstyps und der Sedimenthöhe unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen geht über den subjektiven Vergleich der Entmischungsgeschwindigkeit hinaus und beinhaltet Hinweise zu den grundlegenden Wechselwirkungen im Partikelkollektiv, die durch andere weit verbreitete Messmethoden (z.B. Elektroakustik, Rheologie) nicht zwingend abgebildet werden können. So lässt die Bestimmung des Zetapotentials für die praktische Anwendung zwar eine Vorhersage der interpartikulären Wechselwirkungen und damit der Stabilität einer Suspension zu. Da die elektrostatische Wechselwirkungskraft jedoch nicht vom Absolutwert des Zetapotentials sondern vom Gradienten der Potential-Abstandskurve (V_T) abhängt, kann das Zetapotential nicht als alleiniges Stabilitätskriterium genutzt werden.^[8] Das Zetapotential soll in diesem Zusammenhang ein Maß für die Agglomerationsstabilität, also eine mikroskopische Stabilität, darstellen. Die Sedimentationsstabilität ist hingegen eine makroskopische Eigenschaft, mit deren Hilfe die komplexen Phänomene bei der Phasentrennung interpretiert und verglichen werden können.

Nach Stokes^[133] ist die Sinkgeschwindigkeit u eines einzelnen, kugelförmigen Partikels bei unendlicher Verdünnung abhängig von seiner Dichte ρ_s , seinem Durchmesser d , der Erdbeschleunigung g und der Viskosität η sowie der Dichte ρ_l des umgebenden Fluides^[8]:

$$u = \frac{(\rho_s - \rho_l) g}{18 \eta} \cdot d^2 \quad (4.9)$$

Zur Steigerung der Sinkgeschwindigkeit und damit zur Beschleunigung der Phasentrennung ist es möglich die Probe einem Zentrifugalfeld auszusetzen.^[134] Die technische Grundlage für diese Fliehkraftsedimentationsanalyse ist eine Zentrifuge, bei der die gefüllten Küvetten horizontal auf einem Rotor platziert werden (Abbildung 4.5). Durch die frei wählbare Rotationsgeschwindigkeit kann die Probe einer definierten Zentrifugalbeschleunigung ausgesetzt werden, die einem Vielfachen der Erdbeschleunigung entspricht. Die zeitliche Änderung der Konzentrationsverhältnisse wird durch die Aufnahme von Transmissionsprofilen erfasst. Mit Hilfe einer

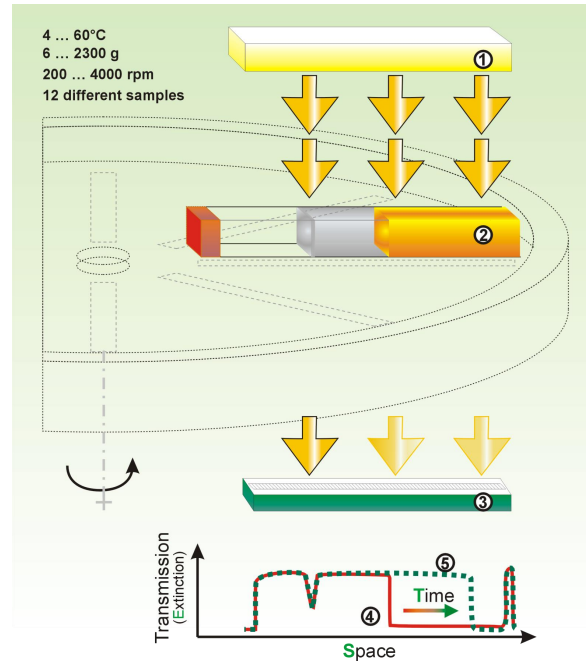


Abbildung 4.5 – Schematische Darstellung des Messprinzips eines LUMiSizers; 1) NIR-Diodenzeile, 2) Probe, 3) CCD-Zeile, 4)+5) ort- und zeitaufgelöste Transmissionsprofile mit Farbcodierung (mit freundlicher Genehmigung der L.U.M. GmbH, Berlin).

NIR-Diodenzeile und einem CCD-Detektor wird die Intensität des transmittierten Lichts simultan zeit- und ortal aufgelöst über die gesamte Küvettenlänge aufgezeichnet.^[135,136] Die Vorteile dieser Methode liegen vor allem bei der Charakterisierung hochstabiler Dispersionen (z.B. Hautcreme, Zahnpasta, Rasierschaum, keramische Suspensionen), wodurch sich eine erhebliche Zeitersparnis gegenüber der Untersuchung unter einfacher Erdbeschleunigung ergibt. Basierend auf Gleichung 4.9 muss die Erdbeschleunigung nun durch die Winkelgeschwindigkeit ω und den Abstand zur Drehachse r ersetzt werden^[137]:

$$u = \frac{(\rho_s - \rho_l) d^2}{18 \eta} \cdot \omega^2 r \quad (4.10)$$

Bei steigender Partikelkonzentration treten innerhalb eines polydispersen Partikelkollektivs im Vergleich zum idealisierten Modell nach Stokes folgende Effekte auf: i) Erhöhung der mittleren Suspensionsdichte, ii) Anstieg der Viskosität sowie Abweichung vom newtonschen Fließverhalten und iii) Änderung der Sedimentationsgeschwindigkeit gegenüber der Einzelpartikelsedimentation. Letzteres beruht im Wesentlichen auf einer Hinderung der gerichteten Partikelmigration im Gravitationsfeld durch hydrodynamische, mechanische und elektrostatische Wechselwirkungen der Partikel. Außerdem kommt es bei der Sedimentation durch die Verdrängung

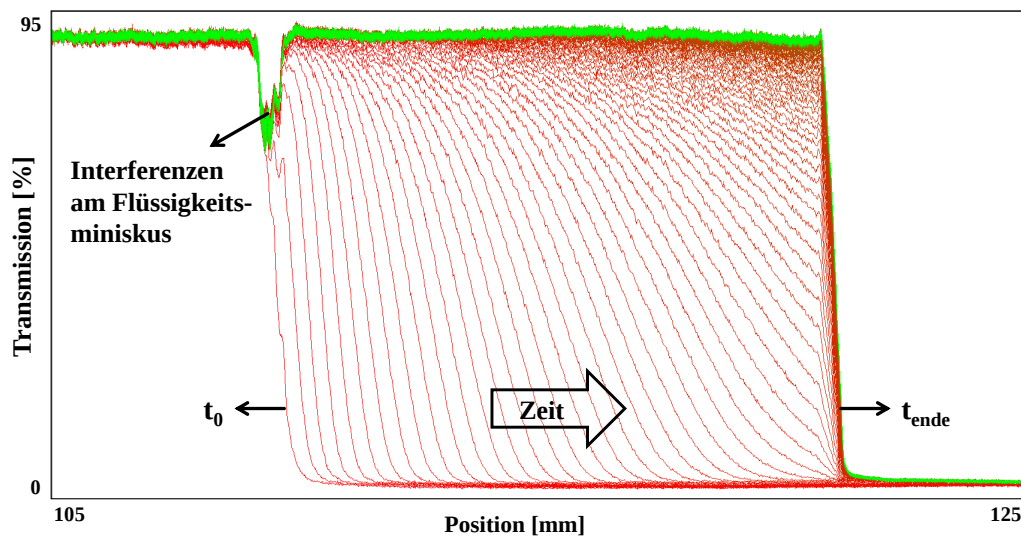


Abbildung 4.6 – Zeitlicher Verlauf der Transmissionsprofile für eine Schwarmsedimentation (Aufzeichnungsintervall 10 s).

der kontinuierlichen Phase zur Ausbildung einer Fluid-Gegenströmung, die der Partikelmigration ebenfalls entgegenwirkt.^[8,138–140]

Prinzipiell werden drei verschiedene Typen der Sedimentation unterschieden: die Schwarmsedimentation, die Zonensedimentation und die Kompression. Bei der Schwarmsedimentation (auch freie Sedimentation genannt) sinkt jedes Einzelpartikel entsprechend seiner Größe, Form und Dichte mit seiner individuellen Geschwindigkeit. Die Folge ist eine breite Verteilung von Sinkgeschwindigkeiten und ein Segregationseffekt. Während die größeren Partikel schnell zu Boden sinken, verbleiben die feinen Partikel aufgrund der geringeren Sinkgeschwindigkeit einerseits und des erzeugten Fluid-Gegenstroms der größeren Partikel andererseits länger im wässrigen Überstand. Dieser Sedimentationstyp (Abbildung 4.6) zeichnet sich folglich durch eine stetige Partikelverarmung aus und verursacht dadurch eine kontinuierliche Aufklärung des wässrigen Überstandes aus.^[139–141]

Die Zonensedimentation tritt vor allem bei sehr hohen Partikelkonzentrationen und elektrostatisch schlecht stabilisierten Suspensionen auf. Durch die geringen Partikel-Abstände kommt es sowohl zur verstärkten sterischen Hinderung der Partikelmigration (vermehrte Zusammenstöße) als auch zur Begünstigung der Agglomeratbildung. Eine Partikelklassierung ist bei diesem Sedimentationstyp nicht möglich, da alle Partikel durch die Ausbildung einer netzwerkartigen Struktur die gleiche Sinkgeschwindigkeit besitzen. Die räumliche Anordnung der Partikel in diesem Netzwerk ist demzufolge nahezu konstant. Charakteristisch für die Zonensedimentation ist die Ausbildung eines scharfen Trennspiegels (Sedimentationsfront) zwi-

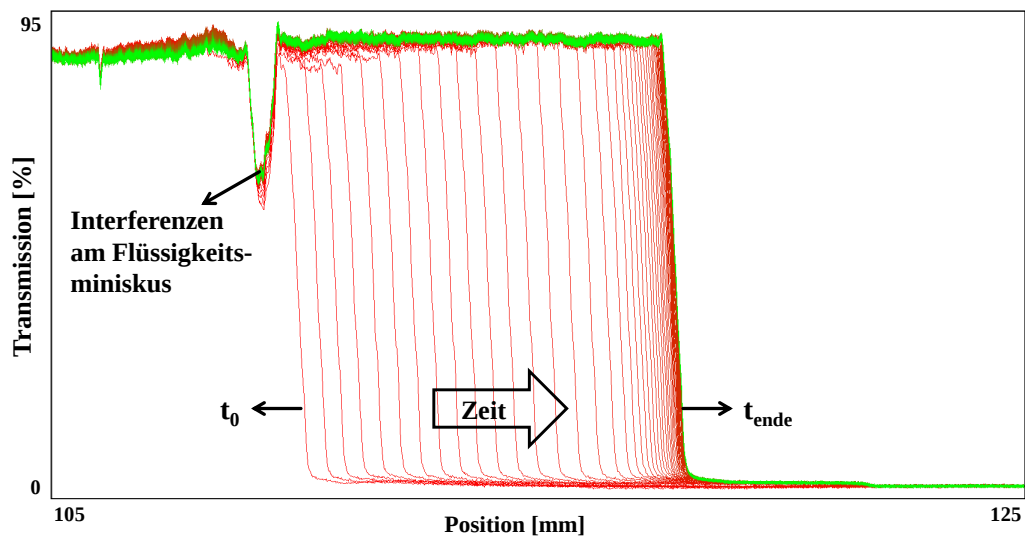


Abbildung 4.7 – Zeitlicher Verlauf der Transmissionsprofile für eine Zonensedimentation (Aufzeichnungsintervall 10 s).

schen dem klaren, wässrigen Überstand und der partikelhaltigen Phase. Im Verlauf der Zonensedimentation nimmt der Agglomerations- bzw. Vernetzungsgrad durch die stetig sinkenden Partikelabstände weiter zu. Das entstehende Feststoffgerüst ist plastisch verformbar und verdichtet sich unter seinem Eigengewicht weiter, während der steigende Strömungswiderstand in den Poren des Netzwerks die Absetzgeschwindigkeit stetig verringert. Dieses Phänomen wird als Kompression bezeichnet (Abbildung 4.7). Im Falle von kleinen Partikeln und hohen Agglomerationsgraden kann die Vernetzung abgeschlossen sein, noch bevor eine sichtbare Phasentrennung eingesetzt hat.^[139–141]

Neben der Sinkgeschwindigkeit und dem Sedimentationstyp ist die Sedimenthöhe die dritte Information, die aus dem Verlauf der Sedimentationsprofile abgeleitet und für die Interpretation der interpartikulären Wechselwirkungen genutzt werden kann. Im Allgemeinen gilt, dass gut stabilisierte Suspensionen ein dichtes Sediment bilden, während schlecht stabilisierte, agglomerierte Suspensionen ein voluminöses, lockeres Sediment formen. Die elektrostatische Stabilisierung der Partikel hat demnach nicht nur Auswirkungen auf die Sinkgeschwindigkeit und den Typ der Sedimentation, sondern begünstigt die Reorganisation der Partikel während der Sedimentbildung und damit die Ausbildung einer dichtesten Packung. Im Falle von agglomerierten Suspensionen werden hingegen erhebliche Mengen des Fluids in den Freiräumen der Agglomerate und schließlich im lockeren, voluminösen Sediment gebunden.^[46,51,69,142]

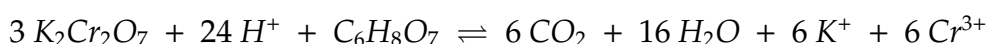
Die zeitabhängigen Transmissionsprofile wurden wie folgt ausgewertet: Für die Be-

stimmung der Sinkgeschwindigkeit wurde die Position der Phasengrenze bei einem festgelegten Transmissionswert von 15 % über der Messzeit aufgetragen. Der Anstieg der resultierenden Geraden (dx/dt) ist die Sinkgeschwindigkeit der Partikel in $\mu\text{m/s}$. Der Sedimentationstyp kann anhand der Anstiege der einzelnen Sedimentationsprofile ermittelt werden. Sind die Anstiege konstant über die Messzeit und verändern nur ihre Position ähnlich einer Parallelverschiebung (Abbildung 4.7), handelt es sich um eine Zonensedimentation. Im Gegensatz dazu werden die Anstiege der Sedimentationsprofile bei der Schwarmsedimentation (Abbildung 4.6) im Laufe der Messzeit flacher. Als dritter Parameter konnte die Sedimenthöhe im Transmission/Position-Diagramm abgelesen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die relative Sedimenthöhe (Verhältnis aus absoluter Sedimenthöhe und Füllstand) berechnet, um Abweichungen im Füllgrad der Küvetten zu berücksichtigen.

Die Fliehkraftsedimentationsanalysen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem LUMiSizer der Firma LUM GmbH (Berlin) durchgeführt. Die gewählte Drehzahl wurde spezifisch für jede Partikelgröße bzw. Stoffsystem angepasst und ist den jeweiligen Bildunterschriften zu entnehmen. Alle Messungen wurden in Polycarbonat-Küvetten mit einer Schichtdicke von 2 mm und bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Aufgrund der positiven Dichtedifferenz zwischen disperser (Korund) und kontinuierlicher Phase (Wasser) findet bei der Entmischung einer keramischen Suspension ausschließlich eine Sedimentation statt. Folglich werden im Rahmen dieser Arbeit nur Phänomene der Sedimentation untersucht und beschrieben. Andere Entmischungsphänomene wie z.B. Koaleszenz oder Aufräumung spielen keine Rolle. Anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen wurde ein typischer Messfehler von 10 % ermittelt.

4.7 Adsorptionsuntersuchungen

Zur Bestimmung der Adsorptionsdichte der organischen Polymere auf der Partikeloberfläche wurde der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) genutzt. Der CSB gibt Aufschluss über die Gesamtmenge der vollständig oxidierbaren Verbindungen in einer wässrigen Lösung. Da die direkte Oxidation mit Sauerstoff in einer wässrigen Lösung allerdings schwer umsetzbar ist, wird dieser Wert durch eine Protonenkatalysierte Redoxreaktion mit Kaliumdichromat ermittelt. Am Beispiel von Zitronensäure ist die ablaufende Reaktion im Folgenden wiedergegeben:



Durch die Reduktion der Chromationen kommt es zu einem Farbumschlag von orange nach grün, der spektroskopisch quantifiziert und automatisch in einen Wert für den chemischen Sauerstoffbedarf umgerechnet wurde (CSB-Küvettest, Hach Lange GmbH).

Die Additiv-haltigen Suspensionen (Kapitel 7) wurden für 24 h in einem Überkopfmischer bewegt, um ein Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht einzustellen und eine Phasentrennung während dieser Äquilibrationszeit zu verhindern. Eine längere Äquilibrationszeit führte zu keiner signifikanten Steigerung der Adsorptionsdichte. Im Anschluss wurden die Partikel inklusive adsorbierter Organik abzentrifugiert und der CSB-Wert des klaren Überstandes bestimmt. Mit Hilfe einer Kalibriergerade konnte nun die verbliebene Konzentration des Additivs mit der ursprünglichen eingebrachten Konzentration verglichen werden. Anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen wurde ein typischer Messfehler von 5 % ermittelt.

5 Einfluss des pH-Wertes und der Homogenisierungsintensität auf die Effizienz eines Polyacrylat-Dispergators

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen des Energieeintrages und des pH-Wertes auf die Effizienz eines kommerziellen Polyacrylat-Dispergators untersucht. Die Analyse der Suspensionseigenschaften erfolgt dabei mit Hilfe des Zetapotentials, der dynamischen Viskosität und der Sinkgeschwindigkeit. Zusätzlich werden die ermittelten Kenngrößen mit den Ergebnissen von ATR-FTIR-Messungen korreliert, um einen Zusammenhang zwischen einer verbesserten Suspensionsstabilität und dem Koordinationstyp des Polymers auf der Partikeloberfläche (Kapitel 2.1) herzustellen.

5.1 Durchführung

Für die Untersuchung des Einflusses von pH-Wert und Homogenisierungsintensität auf die Effizienz eines polymeren Dispergators (NaPA) wurden wässrige Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 60 Ma% hergestellt. Als disperse Phase wurde dabei ein kommerziell erhältliches Aluminiumoxid der Firma Nabaltec (NO 625-10, siehe Kapitel 4.1) eingesetzt. Die Homogenisierung der Suspension erfolgte mit einem Dissolver-Rührer UltraTurrax T50 der Firma IKA. Die hergestellte Suspension diente als Ausgangspunkt für alle folgenden Untersuchungen.

Entsprechend Abbildung 5.1 wurden die Suspensionen im ersten Versuchsteil mit steigenden Dispergatoranteilen zwischen 0-1 Ma% versetzt und anschließend erneut homogenisiert. Zur Differenzierung des Energieeintrages kamen dabei ein Dissolver-Rührer (UltraTurrax T50, IKA) als hochscherende und ein Überkopfmischer (ÜKM, Heidolph) als niederscherende Variante zum Einsatz. Die daraus hervorgehenden Versuchsreihen wurden mit 1 und 2 bezeichnet. Eine Variation des pH-Wertes wurde im zweiten Versuchsteil umgesetzt. Die Einstellung auf einen pH-Wert von 6 erfolgte

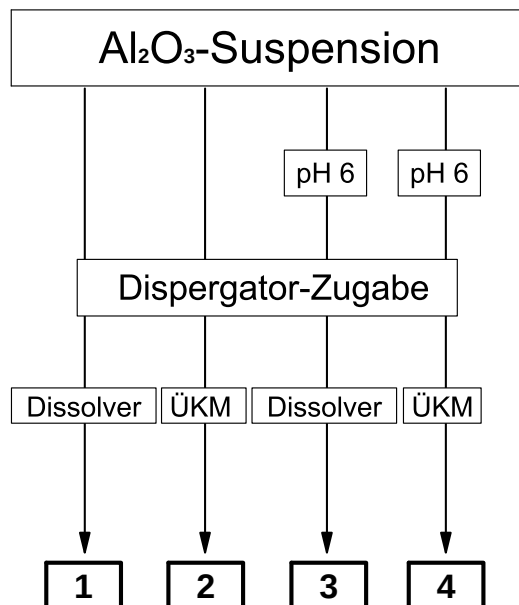


Abbildung 5.1 – Versuchsplan zur Erstellung von vier stabilisierten Suspensionen, die sich hinsichtlich Energieeintrag und pH-Wert unterscheiden.

mit Salzsäure noch vor der Zugabe des Dispergators. Die anschließende Homogenisierung der Versuchsreihen 3 und 4 wurden analog zum Versuchsteil 1 mit einer hoch- sowie einer niederscherenden Variante durchgeführt.

Die Untersuchungen des Zetapotentials, der dynamischen Viskosität, der Sedimentationseigenschaften sowie die spektroskopische Analyse (in-situ ATR-FTIR) wurden mit den unverdünnten Suspensionen bei 25°C durchgeführt. Für die Charakterisierung der chemischen Wechselwirkungen mit Hilfe der in-situ ATR-FTIR-Technik wurden ausschließlich Proben mit einem Dispergatoranteil von 0,2 Ma% verwendet. Die wesentlichen Ergebnisse dieses Abschnitts wurden bereits in einer Veröffentlichung publiziert.^[143]

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluss des Dispergatoranteils sowie der Homogenisierungsbedingungen auf das Zetapotential ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Es wird deutlich, dass unabhängig vom Energieeintrag bereits die Zugabe kleinster Dispergatormengen einen signifikanten Einfluss auf das Zetapotential der Aluminiumoxidpartikel hat. Diese Reaktion weist auf eine hohe Affinität und attraktive Wechselwirkungen zwischen Polyacrylat und Partikeloberfläche hin.^[46] Bereits 0,1 bis 0,2 Ma% sind ausreichend, um eine stark negative Oberflächenladung zu erzeugen und die Partikel elektrostatisch zu stabilisieren. Die weitere Dispergatorzugabe verursacht keinen weiteren

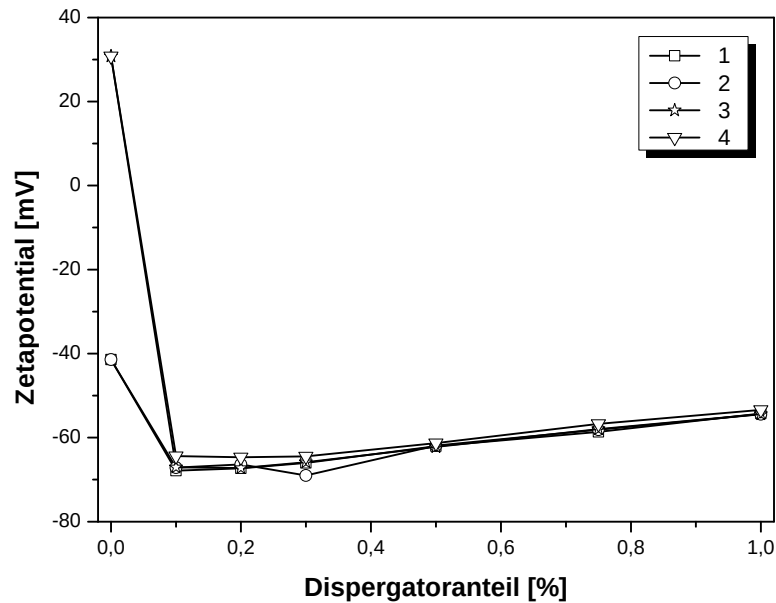


Abbildung 5.2 – Zetapotential als Funktion des Dispersantanteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).

Anstieg des Zetapotentialbetrages und damit keine weitere Verbesserung der elektrostatischen Stabilität. Durch den stetigen Anstieg der Natriumionenkonzentration wird die Leitfähigkeit der Suspension im Verlaufe der Titration von 1 auf 3,5 mS/cm erhöht. Dieser Anstieg verursacht eine Kompression der diffusen Schicht und es kommt zu einer leichten Abnahme des Zetapotentialbetrages. Folglich stellt ein Dispersantgehalt von 0,1 bis 0,3 Ma% den optimalen Konzentrationsbereich für die Stabilisierung der untersuchten Suspensionen dar.

Ein Hinweis auf den Einfluss der unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen der Suspensionen lässt sich jedoch nur bei den unstabilisierten Proben (0 % NaPA) erkennen. Während die Proben 3 und 4 bei einem pH-Wert von 6 ein positives Potential von 30 mV aufweisen, stellt sich bei den Proben 1 und 2 ein Potential von -40 mV bei einem pH-Wert von 10 ein. Sobald der Suspension ein geringer Prozentsatz des Dispersants zugegeben wird, stellt sich bei allen Proben ein vergleichbares Potentialniveau ein. Folglich ist es nicht möglich den Einfluss der unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen mit elektroakustischen Messmethoden abzubilden. Aus den Ergebnissen der elektroakustischen Messungen kann jedoch abgeleitet werden, dass die Affinität der negativ geladenen Polyacrylat-Moleküle ausreicht, um sogar auf gleichsinnig geladenen Aluminiumoxidpartikeln (Proben 1 und 2) zu adsorbieren.

Das rheologische Verhalten der Aluminiumoxidsuspensionen ist in Abbildung 5.3 als Abhängigkeit der dynamischen Viskosität vom relativen Dispersantanteil dar-

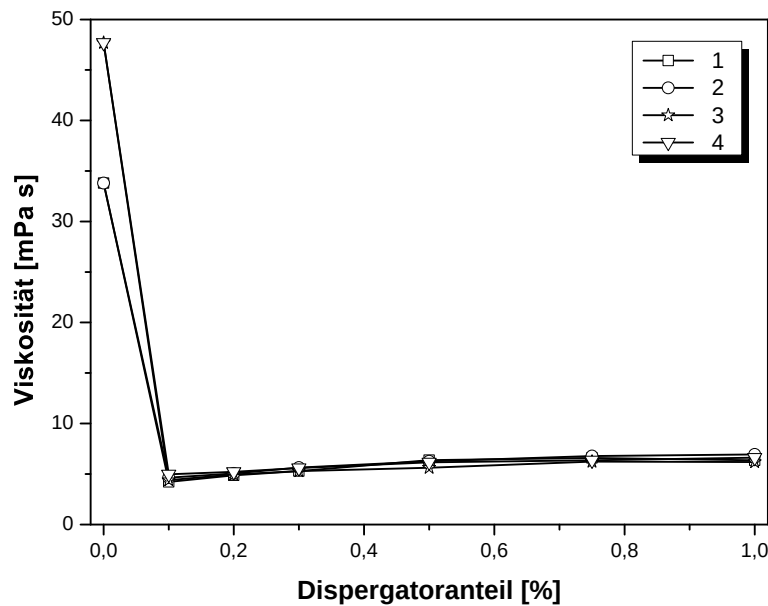


Abbildung 5.3 – Dynamische Viskosität (bei 100 s^{-1}) als Funktion des Dispersigatoranteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).

gestellt. Die Startpunkte der Titrationskurven sind 34 mPa s für die Proben 1 und 2 sowie 48 mPa s für die Proben 3 und 4. Alle Proben zeigen nach der NaPA-Zugabe eine deutliche Verringerung der dynamischen Viskosität, die bereits bei einem Anteil von $0,1 \text{ Ma\% NaPA}$ ein Minimum aufweist. Im weiteren Verlauf der Titration nimmt die Viskosität mit steigendem Dispersigatoranteil wieder zu, was für eine leichte Abnahme der repulsiven interpartikulären Wechselwirkungen spricht und sehr gut mit den vorgestellten Messungen des Zetapotentials korreliert. Letztlich kann gesagt werden, dass die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sehr gut mit den Aussagen der elektroakustischen Messungen übereinstimmen. Eine klare Differenzierung der Suspensionsviskositäten, die auf den Einfluss der Homogenisierungsbedingungen schließen lässt, ist auch hier nicht möglich.

Die Ergebnisse der Sedimentationsuntersuchungen sind in den Abbildung 5.4 und 5.5 zu sehen. Vergleichbar zu den vorgestellten Resultaten der rheologischen und elektroakustischen Messungen ist der stabilisierende Effekt des Dispersigators auch hier nachweisbar. Die Ausgangswerte der Sinkgeschwindigkeiten von $21 \mu\text{m/s}$ für die Proben 1 und 2 sowie $62 \mu\text{m/s}$ für die Proben 3 und 4 können durch die Zugabe von NaPA deutlich reduziert werden. Neben der qualitativen Aussage zur Dispersigatorwirkung lassen sich aus den Ergebnissen der Sedimentationsuntersuchungen jedoch noch mehr Informationen über den Zustand der Partikelwechselwirkungen ableiten. Im Gegensatz zu den bereits gezeigten Ergebnissen ist es mit Hilfe der Fliehkraftsedimentationsanalyse möglich den Einfluss der unterschiedlichen Ho-

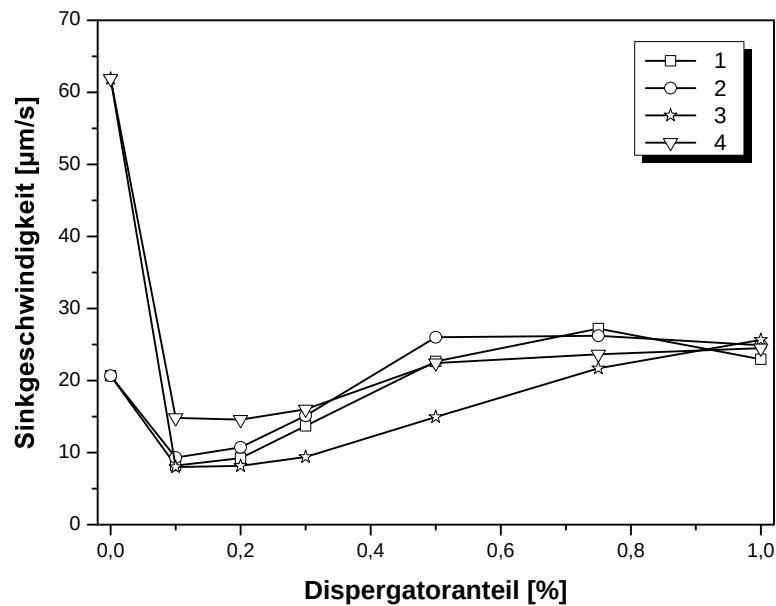


Abbildung 5.4 – Sinkgeschwindigkeit (bei 109 g) als Funktion des Dispersoranteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).

mogenisierungsbedingungen abzubilden.

Die Versuchsreihen 1 und 2 zeigen über den gesamten Konzentrationsbereich einen ähnlichen Verlauf, wobei die Suspensionen mit der hochscherenden Homogenisierung besonders im Bereich des optimalen Dispersoranteils um 0,2 Ma% niedrigere Sinkgeschwindigkeiten aufweist. Bei den Versuchsreihen 3 und 4 wird dieser Unterschied noch deutlicher. Offenbar hat die Homogenisierung unter hochscherenden Bedingungen einen positiven Einfluss auf die Effizienz des eingesetzten Polyacrylat-Dispersors. Der Vergleich der Versuchsreihen 1 und 3 zeigt außerdem, dass aus einer Kombination der hochscherenden Homogenisierung und der gezielten Einstellung des pH-Wertes (pH 6) die niedrigsten Sinkgeschwindigkeiten im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 0,3 Ma% resultieren.

Eine Änderung des Sedimentationsverhaltens in Folge unterschiedlicher Agglomerationszustände innerhalb der einzelnen Versuchsreihen konnte in diesem Zusammenhang nicht nachgewiesen werden. Die Gegenüberstellung der Quantile $D_{10:3}$,

	1	2	3	4
$D_{10:3}$	1,415	1,434	1,393	1,433
$D_{50:3}$	2,912	2,945	2,874	2,931
$D_{90:3}$	5,752	5,793	5,697	5,767

Tabelle 5.1 – Zusammenstellung der Quantile $D_{10:3}$, $D_{50:3}$ und $D_{90:3}$ für die Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit von den Homogenisierungsbedingungen (1-4).

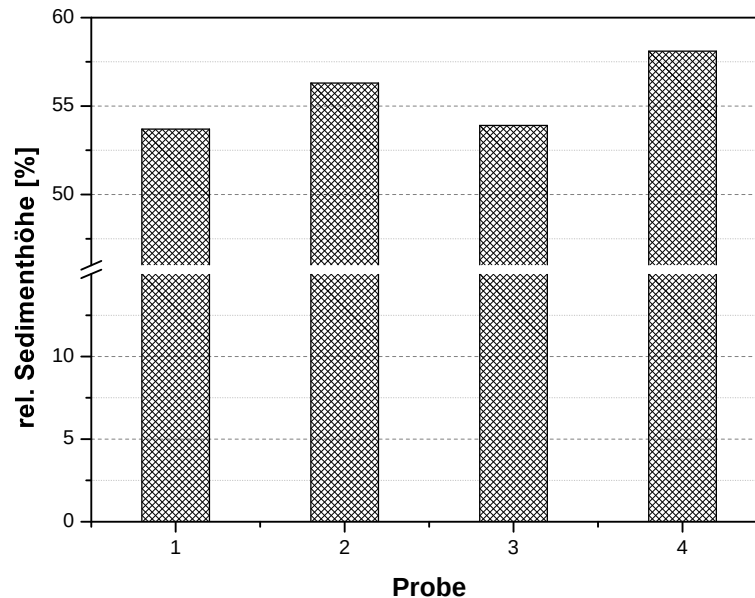


Abbildung 5.5 – Abhängigkeit der relativen Sedimenthöhen von der verwendeten Herstellungsroutine (Suspensionen mit 0,2 Ma% NaPA).

$D_{50:3}$ und $D_{90:3}$ für die Partikelgrößenverteilungen der vier Homogenisierungsbedingungen sind Tabelle 5.1 zusammengefasst und zeigen gemäß ISO 13320 keine signifikanten Unterschiede. Abgesehen davon kann eine Partikelagglomeration sowohl mit der Rheologie als auch mit der Fliehkraftsedimentationsanalyse nachgewiesen werden. In diesem Fall sind jedoch nur bei den Titrationskurven der Sinkgeschwindigkeit deutliche Unterschiede erkennbar, während die rheologischen Untersuchungen für alle Versuchsreihen einen nahezu identischen Verlauf zeigen. Außerdem gewährleistet ein Zetapotential im Bereich von -70 mV starke interpartikuläre Abstoßungskräfte und stellt sicher, dass sich die Partikel innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs in einem stabilisierten und deagglomerierten Zustand befinden.

Zusätzlich zur Bestimmung der Sinkgeschwindigkeiten wurden die relativen Sedimenthöhen (Abbildung 5.5) der Proben mit einem Dispergatoranteil von 0,2 Ma% ausgewertet. Die ermittelten Sedimenthöhen zeigen, dass die Homogenisierung mit einer hochscherenden Methode nicht nur die niedrigeren Sinkgeschwindigkeiten sondern auch die dichtesten Sedimente hervorruft. Die hochscherende Homogenisierung bewirkt demnach eine effizientere Stabilisierung der Partikel, obwohl die Ergebnisse der elektroakustischen und der rheologischen Messungen diese Schlussfolgerung nicht zu lassen. Um die Ursache für die unterschiedlichen Sedimentationseigenschaften aufklären zu können, ist es notwendig die chemischen Wechselwirkungen des Dispergators an der Phasengrenzfläche im Detail zu analysieren und mit den variierten Herstellungsroutinen zu korrelieren.

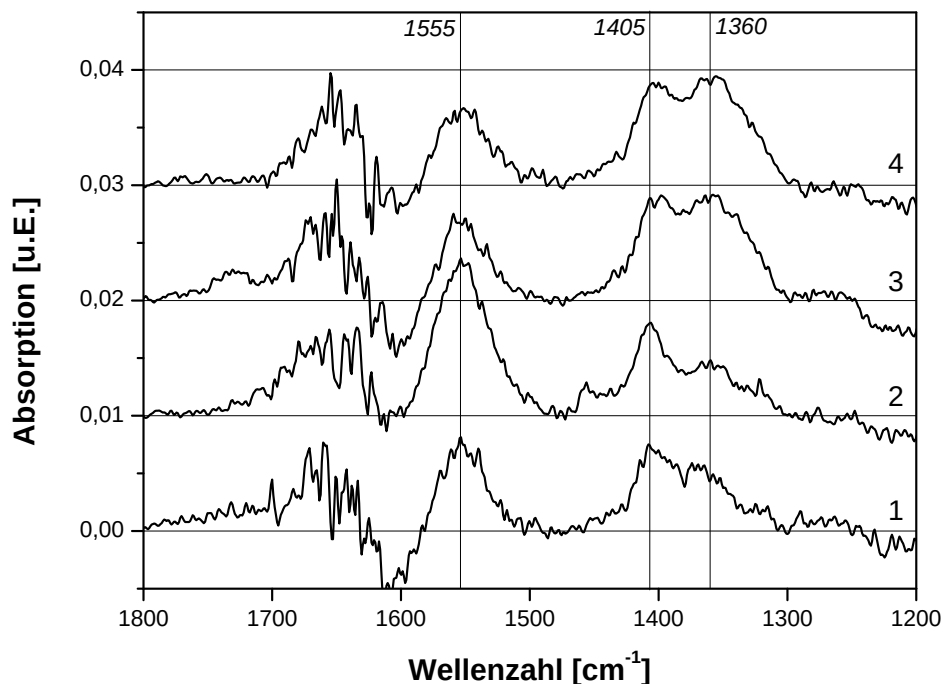


Abbildung 5.6 – ATR-FTIR-Spektren in Abhängigkeit von der verwendeten Herstellungsroutine (Suspensionen mit 0,2 Ma% NaPA).

Für die Charakterisierung der chemischen Wechselwirkungen an der Phasengrenzfläche mit Hilfe der ATR-FTIR-Technik wurden ausschließlich Proben mit einem Dispergatoranteil von 0,2 Ma% verwendet. Die entsprechenden Infrarotspektren für die Proben 1 bis 4 sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Die Spektren werden durch die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_a(\text{COO}^-)$ bei 1555 cm^{-1} und die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{COO}^-)$ bei 1405 cm^{-1} der freien Carboxylat-Gruppen des Dispergators geprägt. Die Absorptionsbande bei 1360 cm^{-1} entsteht durch die Verschiebung der $\nu_s(\text{COO}^-)$, die durch eine *inner-sphere* Koordination der Carboxylat-Gruppen auf der Aluminiumoxid-Oberfläche hervorgerufen wird. Vergleichbare Ergebnisse sind in der Literatur für die Stoffsysteme Korund, Kaolin, Hematit, Rutil und Calciumcarbonat durch Vermöhlen^[144], Taylor^[145], Zaman^[61], Kirwan^[146], Li^[147], Montavon^[148], Lee^[149,150] und Jones^[151] zu finden.

Beim direkten Vergleich der Spektren 1 und 2 bzw. der Spektren 3 und 4 sind nur geringe Unterschiede bei den Kurvenverläufen im Bereich von 1405 cm^{-1} bis 1360 cm^{-1} erkennbar. Vergleicht man hingegen die Spektren der Proben mit vergleichbarem Energieeintrag (1 und 3 bzw. 2 und 4) wird deutlich, dass die Einstellung des pH-Wertes und der damit verbundenen elektrostatischen Anziehung zwischen der positiven geladenen Partikeloberfläche (30 mV bei pH 6) und den negativ geladenen Carboxylat-Gruppen einen wesentlichen Einfluss auf die *inner sphere* Koordination des Dispergators hat. Die hochenergetische Homogenisierung ist demnach für eine

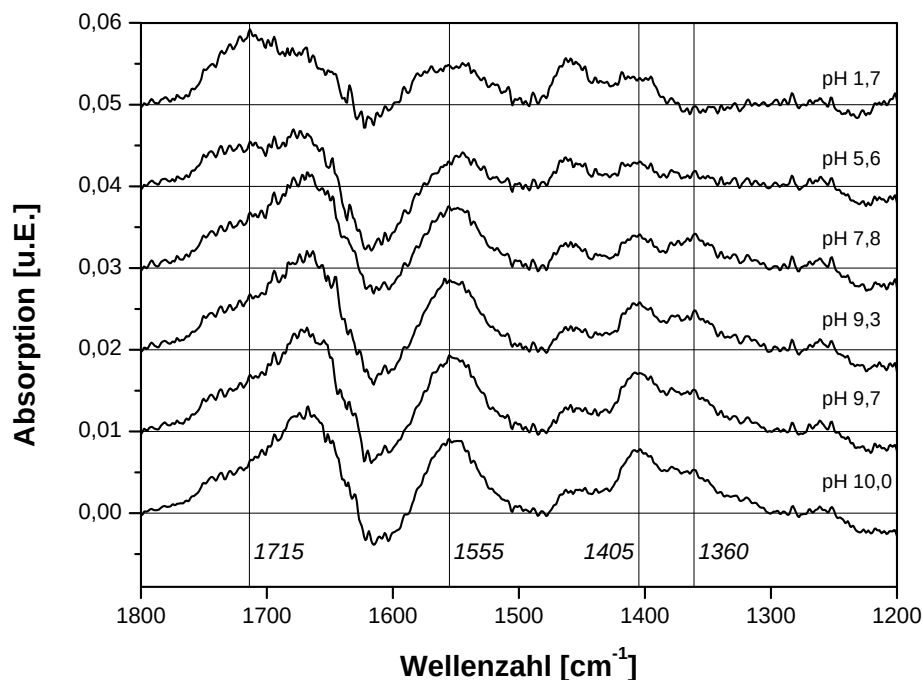


Abbildung 5.7 – ATR-FTIR-Spektren als Funktion des pH-Wertes (Herstellungsroutine 1 mit 0,2 Ma% NaPA).

vollständige Deagglomeration eines Pulvers notwendig, spielt für die *inner sphere* Koordination des Dispergators jedoch eine untergeordnete Rolle.

Um den Einfluss des pH-Wertes genauer zu analysieren, wurde eine Suspension der Versuchsreihe 1 mit einem Dispergatoranteil von 0,2 Ma% schrittweise mit 1 M HCl titriert und spektroskopisch charakterisiert. In Abbildung 5.7 sind die entsprechenden Spektren im Bereich von 1800 bis 1250 cm^{-1} dargestellt. Analog zu Abbildung 5.6 ist bei einem pH-Wert von 10 neben den charakteristischen Carboxylat-Absorptionsbanden eine Schulter bei 1360 cm^{-1} zu erkennen, die auf eine *inner sphere* Adsorption des Dispergators hindeutet. Mit sinkendem pH-Wert hebt sich dieses markante Signal immer weiter vom Untergrund ab und bildet bei einem pH-Wert von 7,8 schließlich eine separate Absorptionsbande, während die Intensität der $\nu_s(\text{COO}^-)$ abnimmt. Die asymmetrische Absorptionsbande zeigt hingegen über den gesamten pH-Bereich keine Verschiebungen.

Zur Veranschaulichung sind die Verhältnisse der Absorptionsintensitäten 1360/1405 in Abhängigkeit vom pH-Wert in Abbildung 5.8 aufgetragen. Zwischen pH 10 und 7,8 steigt das Verhältnis von 0,65 bis zum Maximalwert von 1 an. Im weiteren Verlauf nimmt das Verhältnis stetig mit sinkendem pH-Wert ab. Unterhalb von pH 5,6 verschwindet die Absorptionsbande bei 1360 cm^{-1} dann vollkommen. Dieser pH-Bereich stimmt in guter Näherung mit dem pKs-Wert von Polycarboxylaten ($\sim 4,4$) überein.^[152–154] Demzufolge liegt unter diesen Bedingungen nur noch die freie

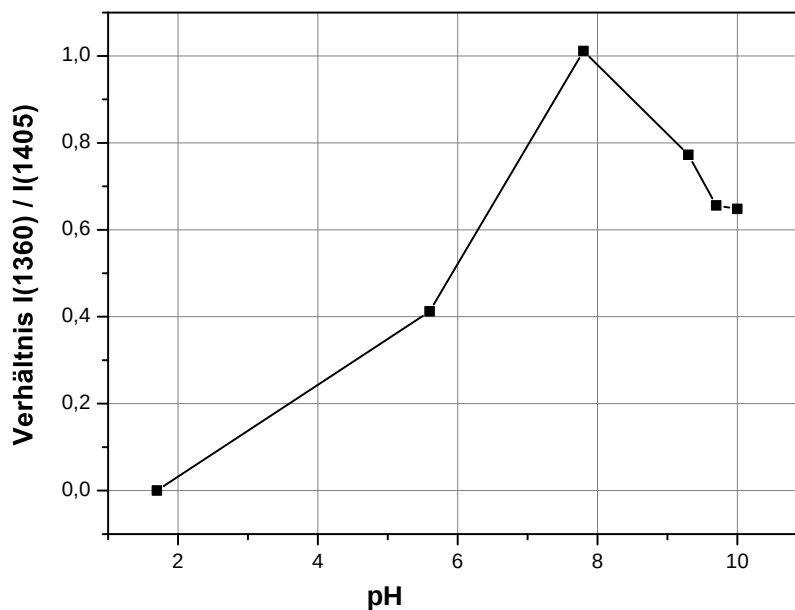


Abbildung 5.8 – Verhältnisse der Absorptionsintensitäten 1360/1405 in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Säure in der Suspension vor und eine direkte Koordination an Aluminiumatome in der Partikeloberfläche ist unwahrscheinlich. Dafür spricht auch das Auftreten einer Absorptionsbande bei 1715 cm^{-1} bei niedrigen pH-Werten, die einer Carbonyl-Valenzschwingung $\nu(\text{C} = \text{O})$ zugeordnet werden kann.

Für die pH-abhängige Koordination des Dispergators an der Partikeloberfläche ist die folgende Abhängigkeit plausibel: Bei einem pH-Wert von 10 tragen sowohl die Polycarboxylat-Moleküle als auch die Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel eine negative Ladung und es kommt zu einer elektrostatischen Abstoßung, die vorwiegend zu einer *outer sphere* Koordination führt (siehe Abbildung 5.9a). Wenn der pH-Wert auf 7,8 reduziert wird, kommt es zum Vorzeichenwechsel bei der Oberflächenladung der Partikel. Die Polycarboxylat-Moleküle behalten hingegen ihre negative Ladung und es kommt zur elektrostatischen Anziehung zwischen Partikeloberfläche und Dispergator.^[64] Diese attraktive Wechselwirkung wiederum begünstigt die *inner sphere* Koordination (siehe Abbildung 5.9b). Sinkt der pH-Wert schließlich unter 5 liegt nur das protonierte Polycarboxylat, also die freie Säure vor, die keine Ladung trägt. In diesem Bereich existieren keine elektrostatischen Wechselwirkungen und eine *inner sphere* Koordination ist nicht mehr nachweisbar. Somit ist ein pH-Wert im quasineutralen Bereich die Grundlage für eine optimale Wechselwirkung zwischen Polycarboxylaten und Aluminiumoxidoberflächen.

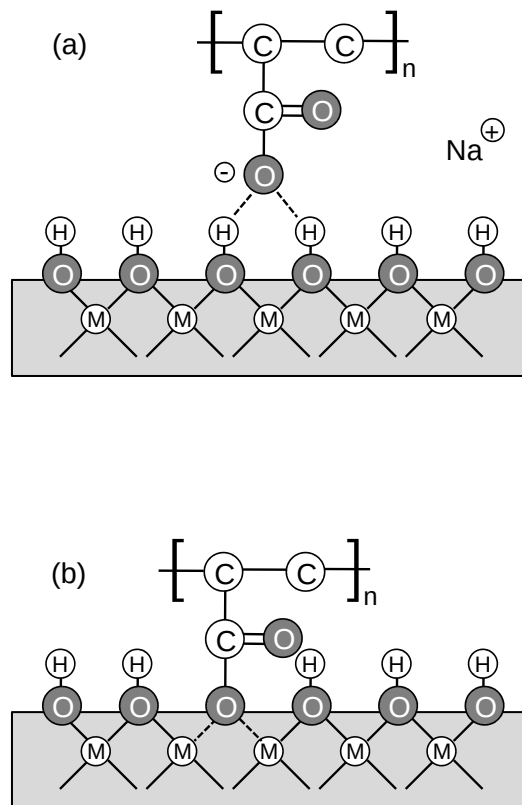


Abbildung 5.9 – Schematische Darstellung der Wechselwirkungsverhältnisse bei einer outer sphere (a) und einer inner sphere Adsorption (b) nach Yoon et al.^[22] (Wasserstoffatome am Polyacrylatmolekül sind nicht eingezeichnet).

5.3 Resümee

Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurde gezeigt, dass die Wirkung eines kommerziellen Polyacrylat-Dispergators durch den Einsatz einer hochscherenden Homogenisierungsmethode und vor allem durch die gezielte Einstellung des pH-Wertes verbessert werden kann. Unter Verwendung elektroakustischer, rheologischer und sedimentationsanalytischer Messmethoden war es erst mit Hilfe der Fliehkraftsedimentationsanalyse möglich qualitative Unterschiede zwischen den Aufbereitungsvarianten abzubilden. Die Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften stellt in diesem Zusammenhang eine sehr gute Ergänzung zu den gängigen elektroakustischen und rheologischen Messmethoden dar, um Informationen über die interpartikulären Wechselwirkungen in hochkonzentrierten, keramischen Suspensionen zu erhalten.

Basierend auf den Ergebnissen der Fliehkraftsedimentationsanalyse wurden die koordinativen Wechselwirkungen des Polyacrylats an der Partikeloberfläche mit Hilfe der in-situ ATR-FTIR-Spektroskopie im Detail untersucht. Anhand der Verschiebung der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s(\text{COO}^-)$ von 1405 auf 1360 cm^{-1} konnte

nachgewiesen werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen den Homogenisierungsbedingungen (Energieeintrag und pH-Wert) und dem Koordinationstyp des Polyacrylats existiert. Dabei wird die Verschiebung des Koordinationstyps von *outer sphere* auf *inner sphere* hauptsächlich durch den pH-Wert beeinflusst. Bei der Auftragung der Intensitätsverhältnisse (1360/1405) als Funktion des pH-Wertes konnte ein Optimum für die *inner sphere* Koordination ermittelt werden, das im quasineutralen Bereich von pH 7-8 durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen dem negativ geladenen Polyacrylat und der positiv geladenen Partikeloberfläche begünstigt wird. Der Einfluss einer hochscherenden Homogenisierung auf den Koordinationstyp des Dispergators ist im Gegensatz dazu eher gering. Dennoch wurden die niedrigsten Sinkgeschwindigkeiten, die dichtesten Sedimente und folglich die höchsten Sedimentationsstabilitäten nur durch eine Kombination eines hohen Energieeintrages und der gezielten Einstellung des pH-Wertes erreicht. Offensichtlich ist der Einsatz einer hochscherenden Homogenisierungsmethode unerlässlich für die gleichmäßige Verteilung des Dispergators an der Phasengrenzfläche und verhindert somit lokale Konzentrationsmaxima und Verbrückungseffekte.

Letztlich konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Suspensionseigenschaften nicht nur durch den Einsatz neuartiger Additive erreicht werden kann. Eine Optimierung des Aufbereitungsprozesses hinsichtlich Energieeintrag und pH-Wert während der Homogenisierung kann bereits eine deutliche Steigerung der Dispergatoreffizienz bewirken. Die Aufklärung der ursächlichen Effekte auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene ist hingegen eine analytische Herausforderung, die nur durch den Einsatz komplementärer Messmethoden bewältigt werden kann. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Polyacrylate mit variierenden Molmassen steht bis dato aus und wird Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

6 Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die chemischen Wechselwirkungen von organischen Additiven in Korund-Suspensionen

Im folgenden Kapitel werden die Auswirkungen von Partikelmodifikationen (Mahlung und Dotierung) auf die Wechselwirkungen von kommerziellen Dispergier- und Formgebungshilfsmitteln in Korundsuspensionen untersucht. Eine umfassende Analyse der Suspensionseigenschaften und der intermolekularen Wechselwirkungen erfolgt dabei mit Hilfe der Elektroakustik, der Rheologie, der Fliehkraftsedimentationsanalyse sowie der in situ ATR-FTIR-Spektroskopie. Anhand der Ergebnisse soll abgeleitet werden, welche Einflussfaktoren (Partikelgröße, Fremdphasen, Dotierung) sich während der keramischen Masseaufbereitung auf die Wirkung des Dispergators und vor allem auf die intermolekularen Wechselwirkungen bzw. mögliche Konkurrenzmechanismen (Kapitel 2.2 und 2.3) im Gesamtsystem auswirken.

6.1 Durchführung

Als Rohstoff für die Untersuchungen wurde das Aluminiumoxid NO 625-10 (siehe Kapitel 4.1) der Firma Nabaltec AG verwendet, das im Weiteren als 625-10 (O) bezeichnet wird. Die Modifizierung des Rohstoffs für die Varianten 625-10 (G) (gemahlen) und 625-10 (GD) (gemahlen und dotiert, 0,1 Ma% MgO) erfolgte in zwei separaten Ansätzen je 50 kg in einer Rührwerkskugelmühle LME 4T (Netzsch) mit Zirkondioxid-Mahlkugeln (Tosoh/Nikkato, 1 mm, Kugelfüllgrad 80 Vol%). Bei der Modifizierung des Rohstoffs wurden keine organischen Additive eingesetzt. Um den Abrieb während der Aufbereitung zu reduzieren, wurden Mahlscheiben aus Polyurethan sowie ein Polyurethan-ausgekleideter Mahlraum eingesetzt. Trotzdem wurde den Versätzen ein Mahlklubabrieb von 25 Ma% zugeführt, was einem relativen Anteil von 5 Ma% Zirkondioxid bezogen auf die Masse des eingesetzten Rohstoffs entspricht. Der Mahlfortschritt wurde in regelmäßigen Abständen über den gesamten Zeitraum der Zerkleinerung erfasst (Abbildung 6.1, links). Nach der Modifizierung des Rohstoffs durch Mahlung und Dotierung wurden beide Ansätze

	spez. Oberfläche [m ² /g]	Dichte [g/cm ³]	D _{50:3} [μm]
625-10 (O)	1,9	3,98	2,5
625-10 (G)	20,6	3,81	0,5
625-10 (GD)	21,2	3,82	0,5
713-10 (O)	7,3	3,96	0,4

Tabelle 6.1 – Ergebnisse der physiko-chemischen Grundcharakterisierung.

sprühgetrocknet (ohne Additive) und standen für die folgenden Untersuchungen als Granulat zur Verfügung.

In Abbildung 6.1 (rechts) sind die Partikelgrößenverteilungen der modifizierten Pulver nach beendeter Mahlung im Vergleich zum unbehandelten Rohstoff abgebildet. Es wird deutlich, dass der Primärpartikeldurchmesser durch die Mahlung in beiden Ansätzen von 2,5 μm auf ca. 0,5 μm reduziert werden konnte, ohne dabei die Breite der Verteilung zu beeinflussen. Um den Einfluss einer reduzierten Partikelgröße genauer zu analysieren, wurde das Aluminiumoxidpulver NO 713-10 MF (Nabaltec AG, >99,8% Al₂O₃) als feines Referenzmaterial eingesetzt.

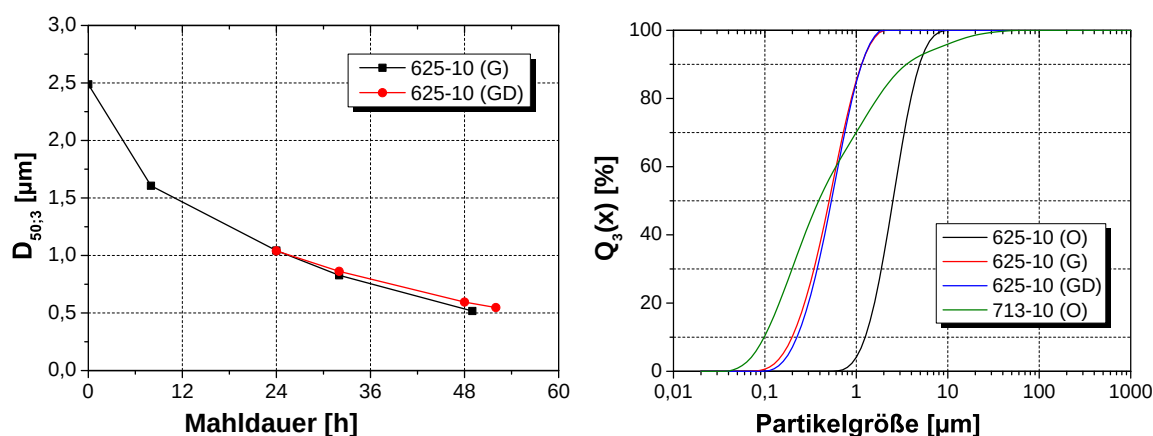


Abbildung 6.1 – Verlauf der mittleren Partikelgröße über der Mahldauer (links) und Primärpartikelgrößenverteilungen der verwendeten unmodifizierten und modifizierten Pulver (rechts).

Neben der Wirkung der organischen Einzelkomponenten (siehe Kapitel 4.2) auf die dynamische Mobilität und die Sinkgeschwindigkeit der Partikel wurde auch die dynamische Viskosität der Suspension analysiert. Im Anschluss daran wurde der Einfluss definierter Additivkombinationen geprüft, um eventuelle Konkurrenzmechanismen zu erfassen, die sich negativ auf die spezifische Wirkung der Einzelkomponenten auswirken könnten. Entsprechend der experimentellen Vorgehensweise sind die Ergebnisse im Anschluss gegliedert. Im ersten Teil sind die Ergebnisse für die Dispergatoren dargestellt. Danach werden die Resultate für die Messungen mit

Bindern und Gleitmitteln aufgezeigt, bevor im letzten Teil die Wirkung und vor allem die Wechselwirkung von definierten Additivkombinationen präsentiert und diskutiert werden.

Für die Untersuchung des Einflusses von Mahlung und Dotierung auf die chemischen Wechselwirkungen von organischen Additiven wurden wässrige Suspensionen durch die Dispergierung der vorgestellten Rohstoffe 625-10 (O) und 713-10 (O) sowie durch die Redispergierung der Granulate 625-10 (G) und 625-10 (GD) (Tabelle 6.1) hergestellt. Der Feststoffgehalt wurde einheitlich auf 40 Ma% festgelegt, weil die Herstellung einer fließfähigen Suspension (ohne den Einsatz von Additiven) nur bis zu diesem Verhältnis für alle eingesetzten Pulver gewährleistet werden konnte. Die Homogenisierung der Suspensionen erfolgte mit einem Dissolver (UltraTurrax T50) der Firma IKA. Jede Konzentrationsangabe der eingesetzten Additive in Gewichtsprozent (Ma%) bezieht sich, sofern nicht anders angegeben, auf den Feststoffgehalt der Suspension.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die Wechselwirkungen von Dispergatoren

Ausgehend vom unbehandelten Rohstoff 625-10 (O) sind die Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität in Abbildung 6.2 (links) und der Viskosität in Abbildung 6.2 (rechts) vom relativen Anteil sowie vom Typus des eingesetzten Dispergators dargestellt. Es ist erkennbar, dass die eingesetzten Dispergatoren schon in geringsten Mengen eine deutliche Wirkung auf die dynamische Mobilität der Partikel und die Viskosität der Suspension haben. Die erhöhten Beträge der dynamischen Mobilität nach der Zugabe der eingesetzten elektrostatischen (DAC) sowie elektrosterischen Dispergatoren (CE64, NaPA) sind ein Zeichen für die Adsorption der negativ geladenen Moleküle an der Partikeloberfläche und der damit verbundenen Erhöhung der Ladungsdichte. Die gleichzeitige Abnahme der dynamischen Viskositäten bestätigen die stabilisierende Wirkung der eingesetzten Additive und korrelieren mit dem Stand der Technik.^[30,56,86,115,116] Durch die Zugabe von NaPA wird der höchste Betrag der dynamischen Mobilität und damit die beste elektrostatische Stabilisierung aller eingesetzten Dispergatoren erreicht.

Beim Einsatz des sterisch wirkenden Dispergators Melpers0030 ist hingegen ein deutlicher Rückgang im Betrag der dynamischen Mobilität zu beobachten, obwohl

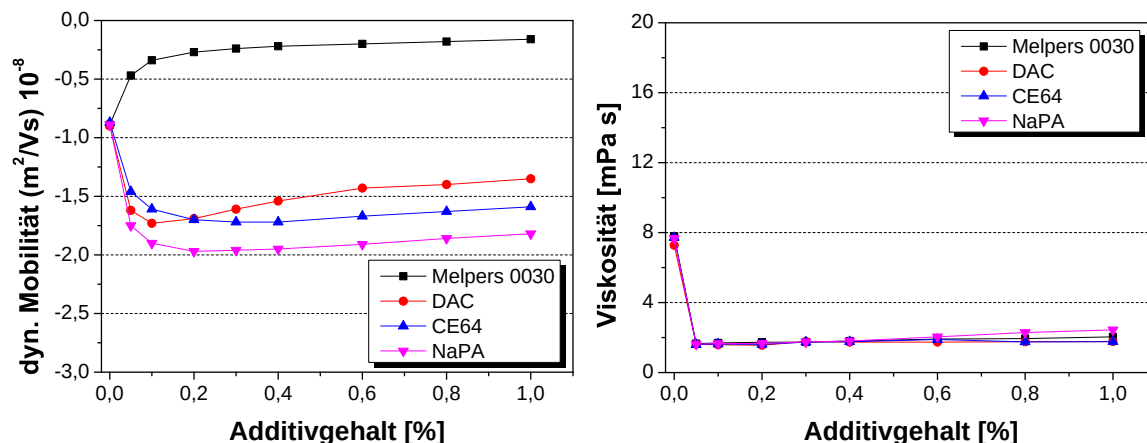


Abbildung 6.2 – Abhängigkeit der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).

die stabilisierende Wirkung des Additivs durch die Abnahme der dynamischen Viskosität in Abbildung 6.2 (rechts) eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Adsorption von Kammblock-Copolymeren erzeugt durch die Präsenz von gleichmäßig angeordneten ungeladenen Molekülketten eine nach außen weitgehend ungeladene Partikeloberfläche. Folglich ist die Beweglichkeit der sterisch stabilisierten Partikel im elektrischen Wechselfeld herabgesetzt und die ermittelte dynamische Mobilität nimmt ab.^[27] Abgesehen vom prinzipiellen Trend der Messkurve deutet die starke Reaktion der dynamischen Mobilität im Bereich bis 0,2 Ma% eindeutig auf eine Interaktion mit der Partikeloberfläche hin.

Allen Messungen gemein ist, dass die dynamischen Mobilitäten und die Viskositäten bereits bei geringen Dispergatorkonzentrationen ein Optimum erreichen. Die optimalen Konzentrationen liegen dabei im Bereich zwischen 0,05 Ma% (Viskosität) und 0,2 Ma% (dynamische Mobilität). Aus jeder weiteren Dispergatorzugabe resultiert keine weitere Steigerung der elektrostatischen Stabilität sowie keine weitere Verringerung der dynamischen Viskosität. Mit steigender Dispergatorkonzentration ist sogar ein gegenläufiger Trend zu erkennen, was eine direkte Verschlechterung dieser Suspensionseigenschaften bedeutet.

Zusätzlich zu den gezeigten Ergebnissen der elektroakustischen und rheologischen Messungen sind in Abbildung 6.3 die Abhängigkeiten der Sinkgeschwindigkeiten vom relativen Anteil sowie vom Typus des eingesetzten Dispergators dargestellt. Auch hier kann die stabilisierende Wirkung der eingesetzten Additive durch eine Reduzierung der Sinkgeschwindigkeit nachgewiesen werden. Die optimalen Dispergatorkonzentrationen liegen hier ebenfalls im Bereich zwischen 0,05 und 0,2 Ma%. Qualitative Unterschiede zwischen den Dispergatoren sind innerhalb des Optimums

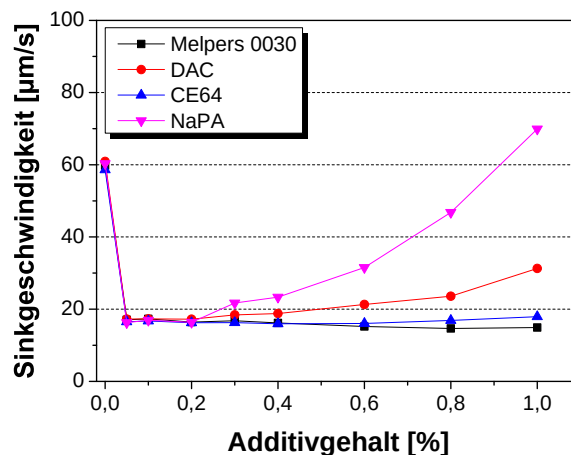


Abbildung 6.3 – Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 109 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).

nicht festzustellen. Besonders interessant ist jedoch die Entwicklung der Sinkgeschwindigkeit im Verlauf der NaPA-Zugabe. Nach dem Durchlaufen des Optimums nimmt die Sedimentationsneigung stark zu, bis sie bei einem relativen Anteil von einem Masseprozent sogar über dem Ausgangswert liegt. Überschüssiger bzw. ungebundener Dispergator führt folglich zur Destabilisierung der Suspension (NaPA, DAC).^[53] Es sollte demnach sehr darauf geachtet werden, dass der Dispergatoranteil die optimale Konzentration nicht überschreitet, um eine bestmögliche Stabilisierung zu erreichen.

In Abbildung 6.4 sind die Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil sowie vom Typus des eingesetzten Dispergators in Bezug auf die modifizierten Pulver 625-10 (G) und 625-10 (GD) dargestellt. Im Vergleich zum unbehandelten Rohstoff fällt auf, dass sich die Startpunkte zu höheren Beträgen verschoben haben. Diese Verschiebung ist eine Folge der Partikelverkleinerung. D.h. kleine Partikel bewegen sich im elektrischen Wechselfeld unter vergleichbaren Bedingungen schneller als große Partikel. Außerdem ist eine systematische Verschiebung der Titrationskurven zwischen 625-10 (G) und 625-10 (GD) erkennbar. Die Differenz von ca. $0,2 \text{ m}^2/\text{Vs} \cdot 10^{-8}$ bei den Startpunkten setzt sich bei den Verläufen der Titrationskurven für NaPA, DAC und CE64 fort. Diese messbare, systematische Reduzierung des Betrages der dynamischen Mobilität ist auf die Existenz von Magnesiumionen (Dotierung mit 0,1 Ma% MgO) im modifizierten Rohstoff 625-10 (GD) zurückzuführen. Die bivalenten Magnesiumionen komprimieren einerseits die diffuse Schicht und das wirksame Potential an der Scherebene (Kapitel 3.4) verringert sich. Die Folge ist eine Reduzierung der messbaren dynamischen Mobilitäten an den Startpunkten der Titrationskurven. Andererseits ist bekannt, dass bivalente Kationen und Carboxylatgruppen stabile Komplexe bilden.^[95,100,101,106,107] Diese koordinativen Wechselwirkungen

verringern die Anzahl negativ geladener Carboxylatgruppen und die Wirkung des Dispergators wird reduziert.

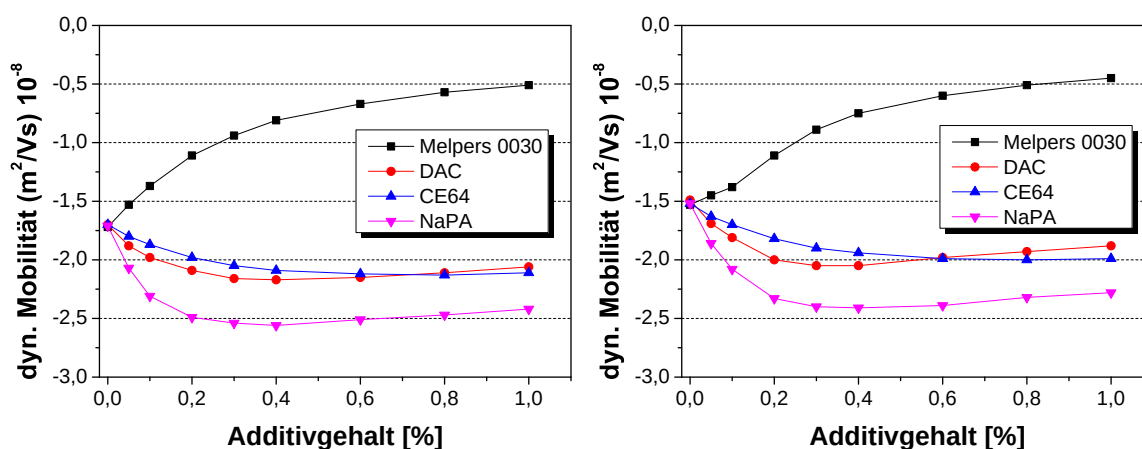


Abbildung 6.4 – Abhängigkeit der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

Der allgemeine Trend der Messkurven ist mit den Verläufen beim unmodifizierten Rohstoff vergleichbar (Abbildung 6.2 links). Die qualitative Wirksamkeit der Dispergatoren wird durch die Modifizierung des Rohstoffes also nicht beeinflusst. Bei einer quantitativen Betrachtung der Ergebnisse ist hingegen erkennbar, dass die Titrationskurven von CE64 und Melpers0030 keine lokalen Extrema im untersuchten Konzentrationsbereich aufweisen. D.h. in diesen Fällen ist selbst ein Dispergatorgehalt von 1 Ma% nicht mehr ausreichend, um die gesamte Feststoffoberfläche vollständig zu belegen. Im Gegensatz dazu weisen die Titrationskurven von NaPA und DAC auch bei den modifizierten Pulvern ein Optimum im Bereich um 0,4 Ma% auf. Damit verdoppelt sich die benötigte Dispergatormenge zur Erzeugung einer optimalen elektrostatischen Stabilisierung bei den modifizierten Pulvern. Allerdings entwickelt sie sich damit nicht linear zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die sich im Vergleich dazu verzehnfacht (Tabelle 6.1).

Bei der Betrachtung der entsprechenden Viskositäten (Abbildung 6.5) wird der Einfluss der Dotierung ebenfalls deutlich. Mit Werten um 48 mPa s sind die Ausgangsviskositäten von 625-10 (GD) mehr als doppelt so hoch wie die Werte von 625-10 (G) und verdeutlichen damit den negativen Einfluss von Magnesiumionen auf die Fließfähigkeit der Dispergator-freien Suspension. In Korrelation zu den Ergebnissen der elektroakustischen Messungen ist es möglich die Viskosität der Suspensionen unabhängig vom Aufbereitungszustand des Rohstoffs durch die Zugabe eines Dispergators deutlich zu verringern. Alle Dispergatoren sind in der Lage die Viskosität der Suspensionen ab einer Dispergatorkonzentration von 0,2 Ma% bei 625-10 (G) bzw.

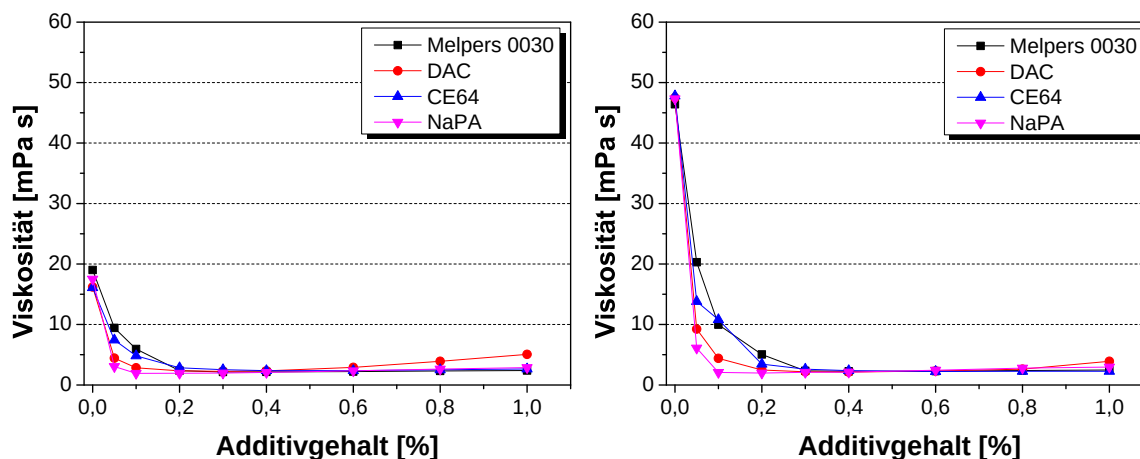


Abbildung 6.5 – Abhängigkeit der Viskosität (bei 100s^{-1}) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

0,3 Ma% bei 625-10 (GD) auf weniger als 5 mPa s zu reduzieren. Allerdings lassen die Ergebnisse keine Aussagen zur quantitativen Wirkung der eingesetzten Dispergatoren zu, weil die Abweichungen der einzelnen Titrationskurven nicht signifikant sind.

Der Einfluss der Partikelzerkleinerung und Dotierung kann auch bei der Analyse der Sinkgeschwindigkeiten (Abbildung 6.6) nachgewiesen werden. Ein direkter Vergleich zu den Messwerten des unmodifizierten Rohstoffes ist in diesem Fall nicht möglich, da die Entmischungsversuche mit 625-10 (O) bei 109facher Erdbeschleunigung durchgeführt wurden. Für die wesentlich kleineren, modifizierten Partikel war hingegen eine 839fache Erdbeschleunigung notwendig, um eine sichtbare und messbare Entmischung innerhalb einer akzeptablen Messzeit zu erreichen. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Zugabe der Dispergatoren einen positiven Effekt auf die Sedimentationsstabilität der Suspensionen hat.

Bei der Gegenüberstellung der Sinkgeschwindigkeiten in Abbildung 6.6 ist zu erkennen, dass die Dotierung in 625-10 (GD) nicht nur eine Verschiebung des Ausgangswertes hin zu höheren Sinkgeschwindigkeiten verursacht, sondern auch das durchschnittliche Niveau der Messkurven anhebt. Ähnliche Phänomene wurden bereits bei den Viskositätsergebnissen beobachtet und im Zusammenhang mit den ermittelten dynamischen Mobilitäten diskutiert. Nur mit Dolapix CE64 ist es möglich eine vergleichbare Sedimentationsstabilität bei beiden Pulvern zu generieren. Eine Diskussion dieses Ergebnisses ist aufgrund fehlender Information zur exakten, chemischen Zusammensetzung des Dispergators nicht möglich. Die Ergebnisse der verbleibenden Titrationskurven befinden sich im Fehlerbereich der Messmethode und können somit nicht weitergehend interpretiert werden.

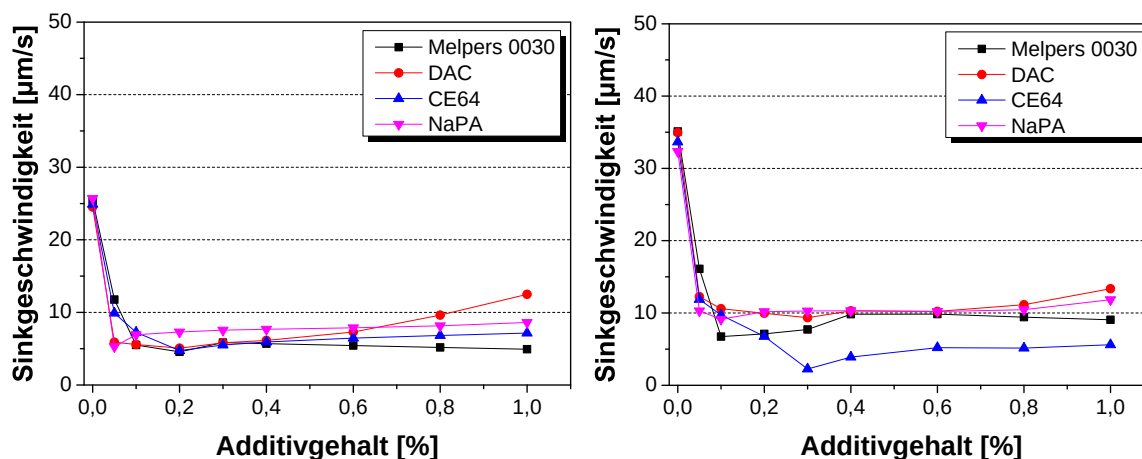


Abbildung 6.6 – Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind die Ergebnisse der Dispergator titrationen für das feine Referenzpulver 713-10 (O) dargestellt. Diese Versuche wurden durchgeführt, um Aussagen treffen zu können, ob auftretende Effekte bzw. Wechselwirkungen nach der Rohstoffmodifikation entweder der Reduzierung des Partikeldurchmessers (größere Oberfläche) oder der chemischen Modifikation (Abrieb, Fremdphasen etc.) zugeordnet werden können. In Abbildung 6.7 (links) sind die Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil sowie vom Typus des eingesetzten Dispergators für das feine Referenzpulver 713-10 (O) dargestellt. Die Beträge der dynamischen Mobilität und die Kurvenverläufe sind mit den Ergebnissen des modifizierten Pulvers 625-10 (G) (Abbildung 6.4, links) vergleichbar. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Ergebnisse der elektroakustischen Messungen maßgeblich durch die Partikelgröße beeinflusst werden. Bei der Analyse der Fließeigenschaften (Abbildung 6.7 (rechts)) ist zu erkennen, dass die Viskositäten mit ca. 4 mPa s, im Vergleich zu den Viskositäten der modifizierten Pulver (Abbildung 6.5), ein sehr niedriges Ausgangsniveau aufweist. Außerdem werden jeweils nur 0,05 Ma% Dispergator benötigt, um das erreichbare Viskositätsminimum einzustellen. Die Titrationsverläufe beim Referenzpulver sind demnach mit den Trends des unbehandelten Rohstoffes 625-10 (O) vergleichbar und die dynamische Viskosität der modifizierten Pulver wird maßgeblich durch die chemische Modifikation beeinflusst.

Die Sinkgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt sind für das feine Referenzpulver in Abbildung 6.8 dargestellt. Ausgehend von einer Sinkgeschwindigkeit um 33 µm/s wird das Niveau der Titrationskurven im Bereich um 0,4 Ma% Dispergator nur bis auf 20 bis 25 µm/s reduziert. Somit ist der Startwert

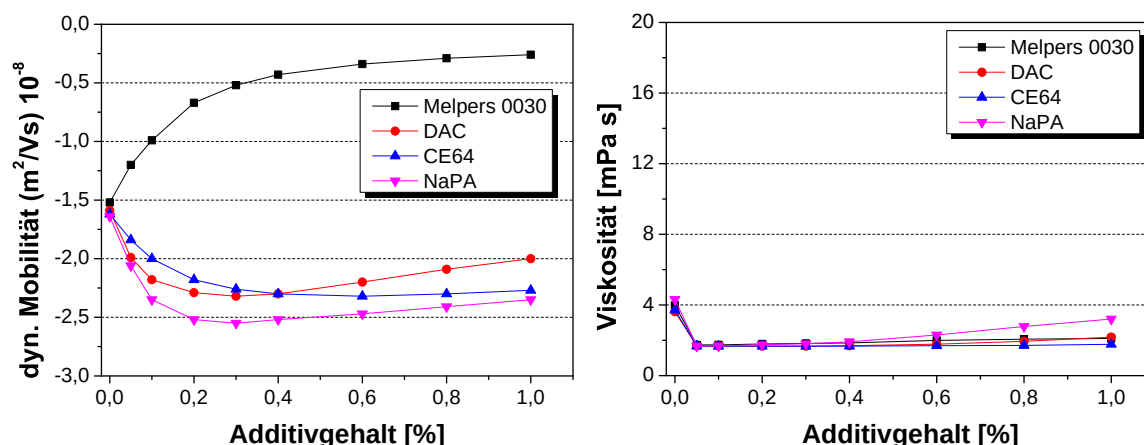


Abbildung 6.7 – Abhängigkeit der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).

mit den modifizierten Pulvern vergleichbar, aber ein Niveau unter $10 \mu\text{m/s}$ wird durch die Zugabe der Dispergatoren nicht erreicht. Mögliche Erklärungen für diesen Unterschied sind einerseits die vergleichsweise breite Partikelgrößenverteilung von 713-10 (O) oder eingebrachte partikuläre Fremdphasen während der Herstellung der modifizierten Pulver 625-10 (G) und 625-10 (GD) andererseits. Zur Klärung dieser Fragestellung folgt eine detaillierte Analyse der Phasenzusammensetzung in Kapitel 6.2.3. Der Verlauf der Titrationskurven ist hingegen mit den Ergebnissen beim unbehandelten Rohstoff 625-10 (O) in Abbildung 6.3 vergleichbar. So ist der Anstieg der Sinkgeschwindigkeit in der zweiten Hälfte der NaPA-Titration gleichfalls zu beobachten. Ein deutlicher Anstieg erfolgt jedoch erst im Bereich von 0,8 bis 1 Ma%, was durch die größere, spezifische Oberfläche des Referenzpulvers erklärt werden kann.

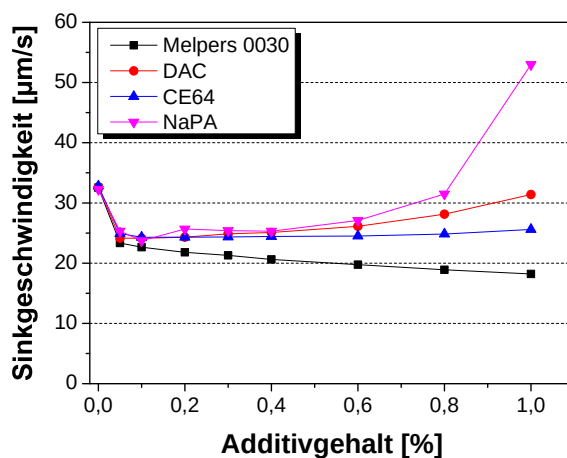


Abbildung 6.8 – Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).

Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass Dispergatoren durch die Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche und der damit verbundenen Verstärkung der repulsiven interpartikulären Wechselwirkungen entscheidend sind für die Herstellung von niedrig viskosen und sedimentationsstabilen Suspensionen. Dabei wird die qualitative Wirkung der Dispergatoren durch die Modifikation des Rohstoffes nicht beeinflusst. Bei der Analyse der quantitativen Dispergatorwirkungen wurden hingegen Unterschiede festgestellt, da sich die größere Partikeloberfläche sowie die Dotierung der modifizierten Rohstoffe auf die notwendige Dispergatormenge für eine optimale Stabilisierung auswirken. Ein direkter Vergleich zum Stand der Technik ist nicht möglich, da die untersuchten Stoffsysteme (Al_2O_3) in der Literatur von anderen Herstellern bezogen und andere Feststoffgehalte in den Suspensionen analysiert wurden. Zudem unterscheiden sich die literaturseitig verwendeten Rohstoffe von den hier eingesetzten Pulvern hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und der Reinheit. Beim Vergleich der Messdaten mit der Literatur kann dennoch geschlußfolgert werden, dass die erreichten dynamischen Mobilitäten um $(-2(\text{m}^2/\text{Vs}) 10^{-8})$ und die dynamischen Viskositäten (5 bis 10 mPa s) den Stand der Technik für stabilisierte Korundsuspensionen repräsentieren.^[39,52,73,76,86] Der Einsatz der Fliehkraftsedimentationsanalyse als komplementäre Messmethode ist in diesem Zusammenhang neu.

6.2.2 Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die Wechselwirkungen von Bindern und Gleitmitteln

Im folgenden Abschnitt werden die Wechselwirkungen der reinen Binder und Gleitmittel (Tabelle 4.3) präsentiert und diskutiert. Entsprechend der Reihenfolge im vorigen Abschnitt werden die Daten des unbehandelten Rohstoffes gefolgt von den Ergebnissen der modifizierten Pulver, die abschließend mit den Wechselwirkungen des feinen Referenzpulvers verglichen werden.

In Abbildung 6.9 (links) sind die Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil sowie vom Typus des eingesetzten Binders bzw. Gleitmittels für den unbehandelten Rohstoff 625-10(O) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die eingesetzten Additive unabhängig von der chemischen Zusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die dynamische Mobilität haben. Der erkennbare leicht positive Trend der Messkurven wird laut Literatur durch folgende Effekte verursacht: i) Verschiebung der Scherebene innerhalb der diffusen Schicht, ii) Änderung des Oberflächenpotentials durch Adsorption oder iii) Blockade von aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche durch Adsorption.^[89] Im Gegensatz zur Literatur ist

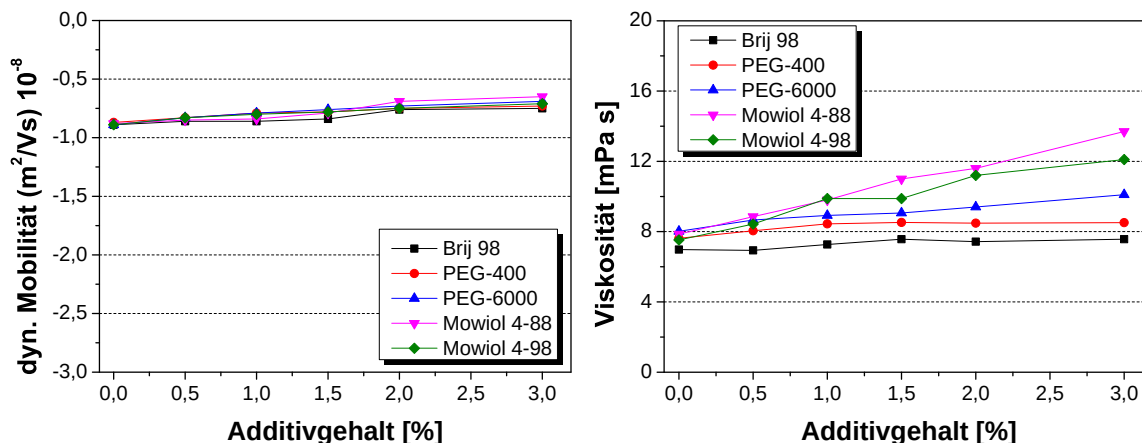


Abbildung 6.9 – Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).

in den gezeigten Ergebnissen jedoch kein Einfluss der Molekularmasse oder des Hydrolysegrades erkennbar.

Bei der Bestimmung der Viskosität (Abbildung 6.9 (rechts)) lässt sich indes ein Zusammenhang mit der molekularen Masse der eingesetzten Additive ableiten. Beginnend bei Brij 98 und PEG-400, die die Fließfähigkeit der Suspension nur unwesentlich beeinflussen, steigt die Viskosität stetig mit zunehmender Molekularmasse von PEG-6000 über Mowiol 4-98 (27000 g/mol) bis zu Mowiol 4-88 (31000 g/mol) an.

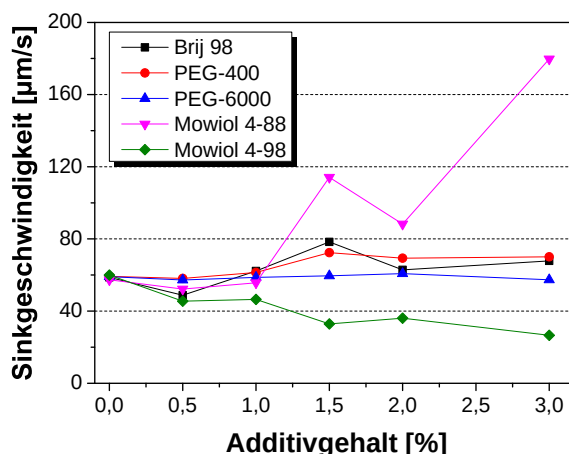


Abbildung 6.10 – Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 109 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).

Unter Einbeziehung der Stokes'schen Gleichung^[8,133] sollte sich die steigende Viskosität umgekehrt proportional zur Sinkgeschwindigkeit der Partikel verhalten. Allerdings lässt sich dieser Zusammenhang für Brij 98, PEG-400 und PEG-6000 anhand der gezeigten Ergebnisse (Abbildung 6.10) nicht eindeutig ableiten. Für Mowiol 4-98

und 4-88 sind sogar zwei gegensätzliche Trends nachweisbar. Obwohl beide Additive die Viskosität der Suspension erhöhen, kommt es nur bei Mowiol 4-98 zu einer stetigen Reduzierung der Sinkgeschwindigkeit. Durch die Zugabe von Mowiol 4-88 kommt es hingegen zu einer deutlichen Zunahme der Sedimentationsneigung und damit zur makroskopischen Destabilisierung der Suspension, die nicht mit einer Wechselwirkung an der Phasengrenzfläche erklärt werden kann.

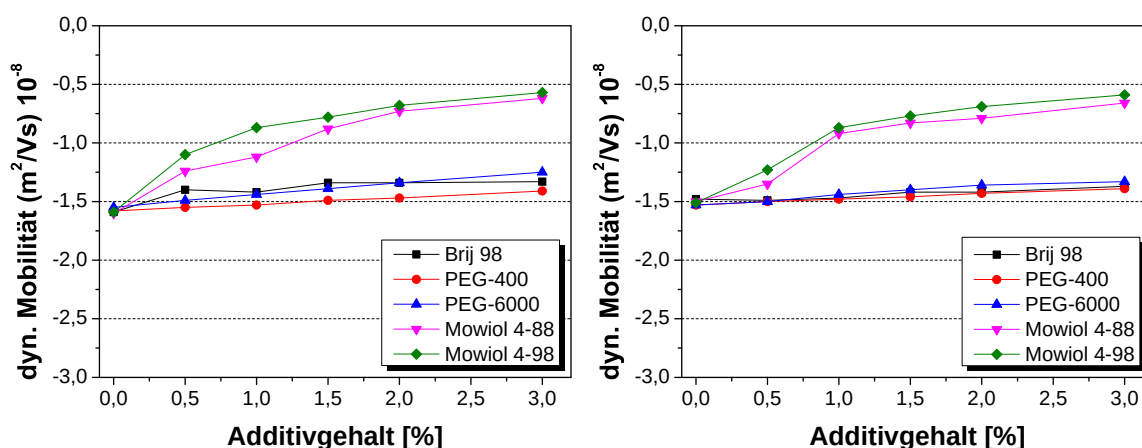


Abbildung 6.11 – Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

Für die modifizierten Pulver sind die Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil sowie vom Typus der eingesetzten Additive in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Titrationskurven für Brij 98, PEG-400 und PEG-6000 zeigen einen leicht positiven Trend und haben demgemäß geringe Wechselwirkungen mit der Phasengrenzfläche, so wie es bereits beim unbehandelten Rohstoff beobachtet werden konnte. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluss der Binder Mowiol 4-88 und 4-98 nach der Modifikation des Rohstoffes. In beiden Fällen reduzieren diese Additive den Betrag der dynamischen Mobilität deutlich. Demzufolge sinkt die elektrostatische Stabilität der Partikel. Die Viskosität der entsprechenden Suspensionen sollte sich daher mit steigendem Additivgehalt erhöhen.

Dieser Zusammenhang lässt sich mit den gezeigten Ergebnissen der rheologischen Messungen (Abbildung 6.12) jedoch nicht bestätigen. Durch die Zugabe von Mowiol 4-98 und 4-88 wird die Viskosität nicht mehr in dem Maße erhöht wie dies beim unmodifizierten Rohstoff der Fall ist. In Verbindung mit 625-10 (GD) zeigt Mowiol 4-98 sogar eine verflüssigende Wirkung, wobei die ursächlichen Wechselwirkungsmechanismen durch die Zugabe der Polyvinylalkohole mit den bisher gezeigten Daten noch nicht interpretiert werden können. Ferner ist der erwartungsgemäße Zusammenhang zwischen ansteigender Molekularmasse und zunehmen-

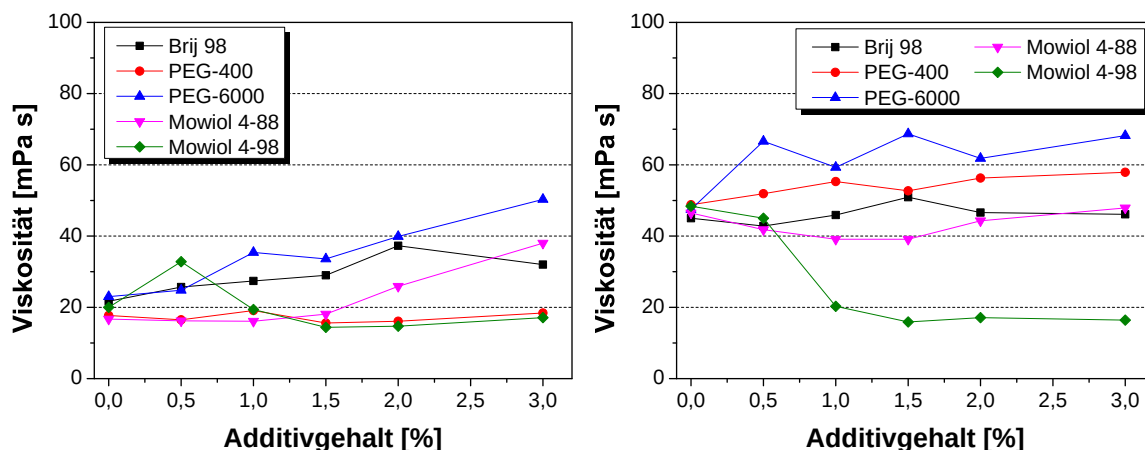


Abbildung 6.12 – Abhängigkeiten der Viskosität (bei 100 s^{-1}) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

der Viskosität nach der Modifizierung nur noch bei Brij 98, PEG-400 und PEG-6000 erkennbar.

Betrachtet man im Folgenden die Ergebnisse der Fliehkraftsedimentationsanalyse in der Abbildung 6.13 so kann einerseits festgestellt werden, dass die Additive Brij 98, PEG-400 und PEG-6000 wiederum einen geringen Einfluss auf die Sinkgeschwindigkeit der Partikel haben. Die Polyvinylalkohole Mowiol 4-98 und Mowiol 4-88 verursachen hingegen mit steigendem relativem Massenanteil eine deutliche Reduzierung der Sinkgeschwindigkeit, die beim Mowiol 4-98 noch ausgeprägter ist als beim Mowiol 4-88.

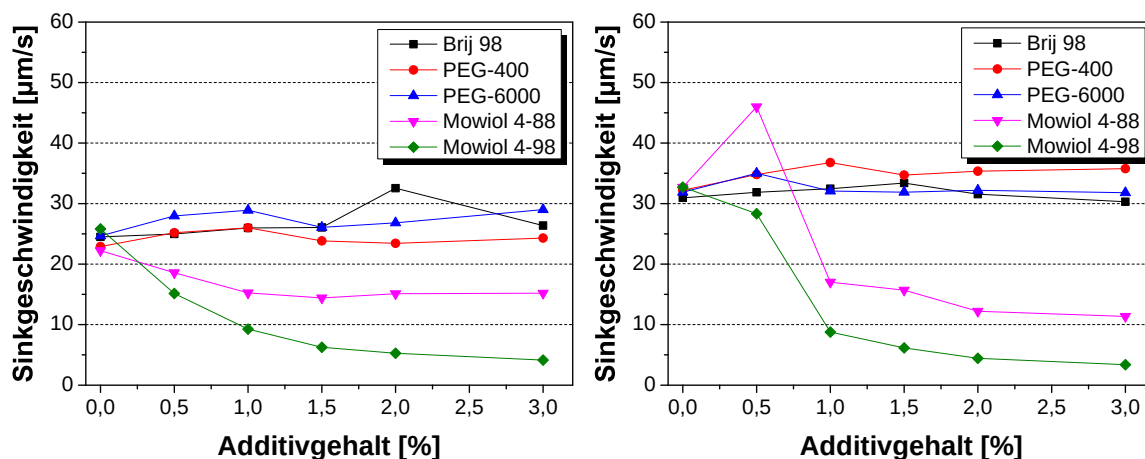


Abbildung 6.13 – Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).

Nach der Präsentation der Ergebnisse aus den elektroakustischen, rheologischen und fliehkraftsedimentationsanalytischen Untersuchungen lassen sich für die PVA-

Binder zwei grundlegende Beobachtungen festhalten: i) eine deutliche Änderung der elektrostatischen Wechselwirkungen bei steigender Polymerkonzentration und ii) ein Zusammenhang zwischen dem Hydrolysegrad des Polymers und einem qualitativ messbaren Effekt auf die Suspensionseigenschaften. Im Prinzip ähneln die Ergebnisse der PVA-Titrations bei den modifizierten Pulvern dem Eigenschaftsprofil eines sterisch wirkenden Dispergators (siehe Melpers0030). Während die elektrostatische Stabilität abnimmt, werden die Viskosität und die Sinkgeschwindigkeit verringert. Dieser Effekt ist bei einem PVA mit hohem Hydrolysegrad (98%) ausgeprägter als bei einem PVA mit einem niedrigeren Hydrolysegrad (88%).

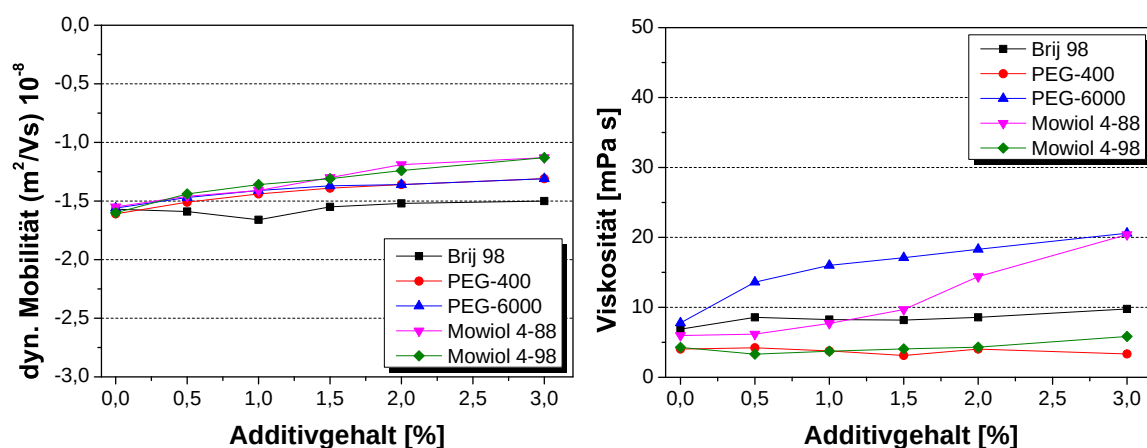


Abbildung 6.14 – Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).

Für das feine Referenzpulver 713-10 (O) sind die Ergebnisse für die Additivtitrationen der Binder und Gleitmittel in Abbildung 6.14 und 6.15 zu sehen. Die moderaten Abweichungen der dynamischen Mobilität während der Titrations belegen, dass der deutliche Einfluss der PVA-Binder auf die dynamische Mobilität der modifizierten Partikel kein größenabhängiger Effekt ist und einem anderen Wechselwirkungsmechanismus zugeordnet werden muss. Im Gegensatz zu 625-10 (O) weisen die Titrationskurven (Abbildung 6.14 links) abhängig vom eingesetzten Additiv unterschiedliche Trends auf. Während Brij 98 die dynamische Mobilität über den gesamten Konzentrationsbereich nicht signifikant beeinflusst, ist bei den Polyethylenglykolen und vor allem bei den Polyvinylalkoholen ein stetiger Rückgang des Betrages zu verzeichnen. Zumindest für Polyvinylalkohole ist dieser Effekt für Rohstoffe mit vergleichbaren Partikelgrößen bereits beschrieben und im Zusammenhang mit 625-10 (O) schon diskutiert worden.^[89] Allerdings kann festgestellt werden, dass der Einfluss von PVA-Bindern auf die dynamische Mobilität mit steigender Partikelgröße abnimmt.

Mit Hilfe der rheologischen (Abbildung 6.14 rechts) und der fliehkraftsedimentationsanalytischen Untersuchungsergebnisse (Abbildung 6.15) können indes keine logischen Zusammenhänge zwischen den Additiveigenschaften (z.B. Molekularmasse) und den Trends der gemessenen Parameter hergestellt werden. Offensichtlich führt die breite Partikelgrößenverteilung von 713-10 (O) (Abbildung 6.1 rechts) beim Einsatz von Bindern und Gleitmitteln zu Effekten, die anhand der vorliegenden Messmethodik nicht wissenschaftlich interpretiert werden können.

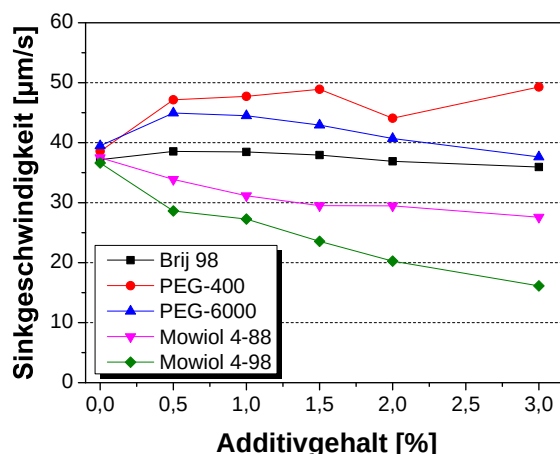


Abbildung 6.15 – Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierte Rohstoff 713-10 (O).

Basierend auf den Ergebnissen der Titrationen mit den Pulvern 625-10 (O), 625-10 (G) und 625-10 (GD) kann für die eingesetzten Gleitmittel Brij-98 und PEG-400 sowie für den Binder PEG-6000 zusammenfassend gesagt werden, dass die Wechselwirkungen dieser Additive im analysierten Konzentrationsbereich gering und unabhängig vom Partikelzustand (Größe, Dotierung) sind. Die Binder Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 verursachen bei den modifizierten Pulvern hingegen einen deutlichen Rückgang der elektrostatischen Stabilität, der nicht durch die Reduzierung der Partikelgröße erklärt werden kann. Die ursächlichen Wechselwirkungen für diesen qualitativ nachweisbaren Effekt müssen demnach chemischer Natur sein und werden im Folgenden detailliert untersucht.

6.2.3 Identifikation eingebrachter Fremdphasen

Zur Aufklärung der unerwarteten Effekte bei der Zugabe der Binder Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 wurden von allen eingesetzten Aluminiumoxiden Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 6.16), um die Phasenreinheit und Zusammensetzung zu analysieren. Das Ausgangsmaterial 625-10 (O) zeigt neben den typi-

schen Reflexen eines Korund einen weiteren Reflex bei einem Beugungswinkel von $16^\circ 2\Theta$. Dieser Reflex kann einem Natrium-Magnesium-Aluminiumoxid ($\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$) zugeordnet werden, das ein Rudiment aus der Rohstoffherstellung ist.^[155] Durch die Rohstoffmodifizierung wird diese Phase zerstört und ist in den Pulvern 625-10 (G) und 625-10 (GD) nicht mehr nachweisbar. Dafür wird bei den modifizierten Pulvern ein neuer Reflex im Bereich von $18^\circ 2\Theta$ sichtbar, der dem Nordstrandit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) zugeordnet werden kann. Diese Aluminiumverbindung besitzt eine Dichte von $2,44 \text{ g/cm}^3$ und liegt in den aufbereiteten Pulvern mit einem Anteil von ca. 10 Ma% vor. Dieses Hydroxid verursacht einerseits die niedrigeren Dichten und andererseits die unerwartet hohen spezifischen Oberflächen der modifizierten Pulver (Tabelle 6.1) im Vergleich zu den Referenzmaterialien.

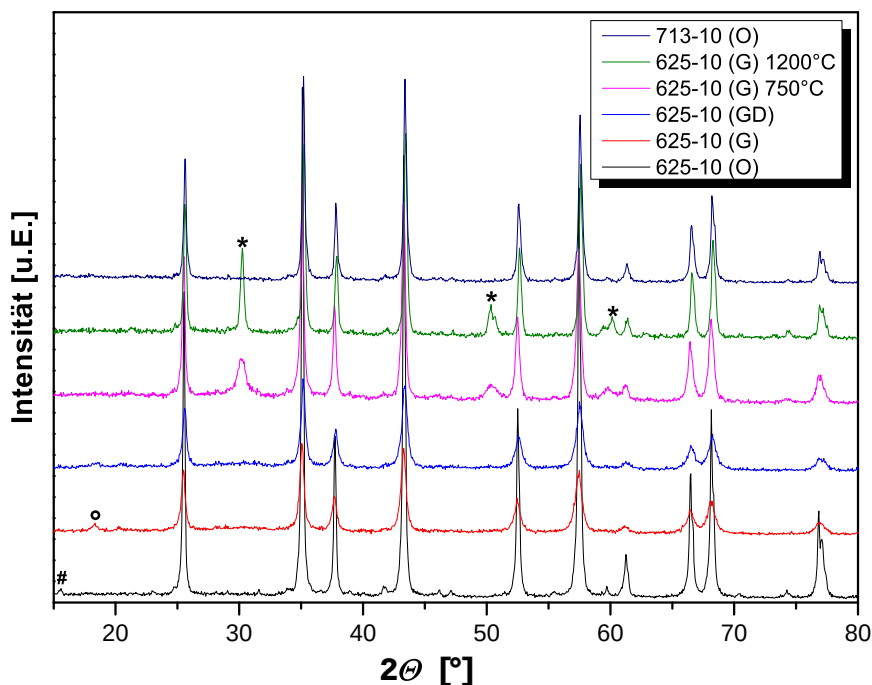


Abbildung 6.16 – Röntgenpulverdiffraktogramme aller verwendeten originalen, modifizierten und thermisch nachbehandelten Proben; # $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Nordstrandit), * ZrO_2 (tetragonal).

Ein Hinweis auf Mahlkugelabrieb ist in den Diffraktogrammen der modifizierten Pulver allerdings nicht nachweisbar. Folglich muss der Abrieb als röntgenografisch amorpher Bestandteil vorliegen. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde eine Teilmenge von 625-10 (G) über 12 h bei 750°C ausgelagert. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 6.16 als 625-10 (G) 750°C gekennzeichnet. Anhand des Beugungsmusters können nun zwei Veränderungen beobachtet werden: i) der Reflex bei $18^\circ 2\Theta$ ist nach der Auslagerung nicht mehr nachweisbar und ii) es sind deutliche Reflexe einer tetragonalen Zirkondioxid-Phase zu erkennen. Der fehlende Reflex der Nordstrandit-Phase korreliert in diesem Fall mit der gravimetrisch

ermittelten Massendifferenz vor und nach der thermischen Auslagerung. Dabei entspricht die Massendifferenz durch das Abspalten des Wassers bei der Umwandlung von Nordstrandit in Korund in guter Näherung der theoretisch berechneten Massendifferenz (theoretisch 11,6 g; gemessen 12,9 g). Die Dichte des getemperten Pulvers beträgt nun 3,98 g/cm³. Der Phasenanteil des Zirkondioxids wurde mit Hilfe der quantitativen Phasenanalyse nach Rietveld ermittelt und beträgt 4,2 Ma%.

Aufgrund der Diskrepanz zwischen dem berechneten (4,2 Ma%) und dem real eingetragenen Zirkondioxid-Anteil (5 Ma%) sowie einer Dichte, die trotz Mahlkugelabrieb nur dem Ausgangswert von 625-10 (O) entspricht, wurde vermutet, dass die Rekristallisation des Abriebs unter den gegebenen Bedingungen noch nicht vollständig war. Aus diesem Grund wurde eine zweite Auslagerung über 2 h bei 1200°C angeschlossen. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 6.16 als 625-10 (G) 1200°C gekennzeichnet. Es ist erkennbar, dass die Reflexe der Zirkondioxid-Phase noch ausgeprägter sind als bei der Auslagerung zuvor. Der relative Phasenanteil des Zirkondioxids (nach Rietveld) von 4,9 Ma% und eine Dichte von 4,10 g/cm³ korrelieren nun sehr gut mit dem real eingebrachten Mahlkugelabrieb. Der berechnete Zirkondioxid-Anteil konnte bei Vergleichsmessungen mit anderen Messmethoden (RFA) nochmals bestätigt werden.

Nachdem der Partikeldurchmesser als Einflussgröße durch die Untersuchungen mit dem Referenzmaterial bereits ausgeschlossen werden konnte, werden die unerwarteten Effekte bei der Zugabe der Binder Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 offensichtlich durch Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen und den eingetragenen Fremdphasen verursacht. Mit welcher Fremdphase die Polyvinylalkohole in Wechselwirkung treten wird in einem separaten Versuchsteil analysiert (Kapitel 7).

6.2.4 Einfluss von Mahlung und Dotierung auf die intermolekularen Wechselwirkungen von Additivkombinationen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Partikelmodifikation (Mahlung und Dotierung) auf die Wirkung einer definierten Additivkombination präsentiert und diskutiert. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Elektroakustik, der Rheologie und der Fliehkraftsedimentationsanalyse werden Ergebnisse der IR-Spektroskopie (ATR-FTIR-Messungen) vorgestellt, mit denen einerseits die koordinativen Wechselwirkungen der Additive an der Partikeloberfläche und andererseits die intermolekularen Wechselwirkungen der eingesetzten Polymere analysiert werden sollen. Für die Untersuchungen ist eine Dispergatorkonzentration von 0,3 Ma% (NaPA) und eine Gleitmittel- (PEG-400) bzw. Binderkonzentration (Mowiol 4-98) von jeweils

3 Ma% festgelegt worden, um die Suspensionseigenschaften im Bereich optimaler elektrostatischer Stabilisierung einerseits und andererseits unter Verwendung anwendungsrelevanter Binder- bzw. Gleitmittelkonzentrationen abzubilden.

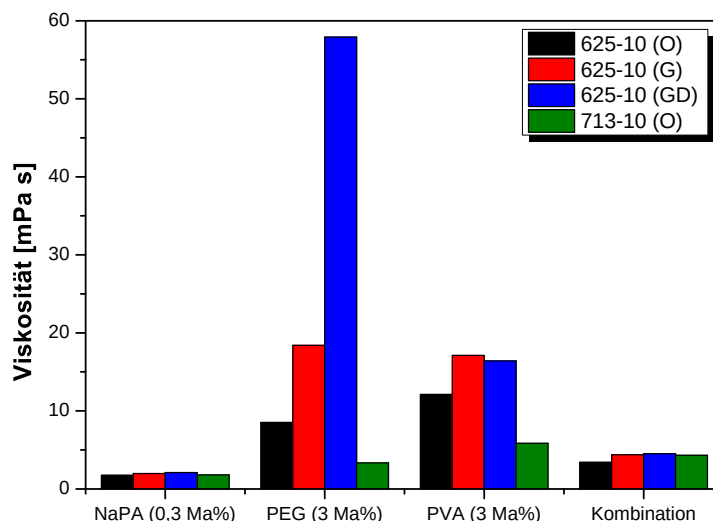


Abbildung 6.17 – Vergleich der dynamischen Viskositäten (bei 100 s^{-1}) bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.

Die ermittelten dynamischen Viskositäten für die Suspensionen mit definierten Additivkonzentrationen sowie der Additivkombination sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Viskositäten beim Einsatz von PEG-400 und Mowiol 4-98 in Verbindung mit den modifizierten Pulvern 625-10 (G) und 625-10 (GD) höher sind, als die entsprechenden Werte für das Ausgangsmaterial 625-10 (O) und das feine Referenzpulver 713-10 (O). Vergleicht man die Messwerte für PEG-400 und Mowiol 4-98 in Kombination mit 625-10 (GD) ist erkennbar, dass die Suspension mit Mowiol 4-98, trotz der höheren Molekularmasse des Polymers, eine niedrigere Viskosität aufweist. Die Ursache für diesen Effekt wird im anschließenden Kapitel 7 detailliert untersucht. Bei der Kombination aller drei Additive sind die gemessenen Viskositäten für alle eingesetzten Pulver vergleichbar und besitzen mit ca. 5 mPa s ein sehr niedriges Niveau. Folglich kann ein Anstieg der Viskosität beim Einsatz von Bindern und Gleitmitteln, unabhängig vom Aufbereitungszustand des Pulvers, durch die Zugabe eines Dispergators verhindert werden.

Im Gegensatz dazu ist die Wirkung des Dispergators auf die dynamischen Mobilitäten beim Einsatz der Additivkombination (Abbildung 6.18) nur bei den unmodifizierten Rohstoffen 625-10 (O) und 713-10 (O) eindeutig erkennbar. Bei den modifizierten Rohstoffen 625-10 (G) und 625-10 (GD) ist eine Wechselwirkung des PVA-Binders Mowiol 4-98 für die Ausbildung eines niedrigeren Betrages und damit einer schlechteren elektrostatischen Stabilität verantwortlich. In Verbindung mit

Mowiol 4-98 weisen die Suspensionen der modifizierten Pulver sogar die geringsten Beträge aller gemessenen Versuchsreihen auf. Gleichzeitig verursacht die Zugabe des PVA-Binders sehr niedrige Sinkgeschwindigkeiten (Abbildung 6.19). Die Verbesserung der makroskopischen Sedimentationsstabilität lässt sich folglich aus der Sicht einer elektrostatischen Stabilisierung nicht ableiten. Ob es sich dabei um eine Konkurrenzreaktion zwischen Dispergator und PVA-Binder an der Partikeloberfläche oder um eine spezifische Wechselwirkung mit einer Fremdphase handelt, wird in Kapitel 7 untersucht. Der Einfluss des eingesetzten Gleitmittels PEG-400 auf die dynamische Mobilität und die Sinkgeschwindigkeit ist im Vergleich zur Viskosität als gering einzustufen und wird in diesem Zusammenhang nicht weiter diskutiert. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass es sich bei den dargestellten Werten der Sinkgeschwindigkeit in den Abbildungen 6.19 um berechnete Werte handelt. Zur besseren Vergleichbarkeit innerhalb der Abbildung wurden die Sinkgeschwindigkeiten der modifizierten Pulver und des feines Referenzproduktes (Messungen bei 839 g) auf die entsprechend niedrigere Zentrifugalbeschleunigung von 109 g bei der Charakterisierung des unmodifizierten Rohstoffes 625-10 (O) umgerechnet.

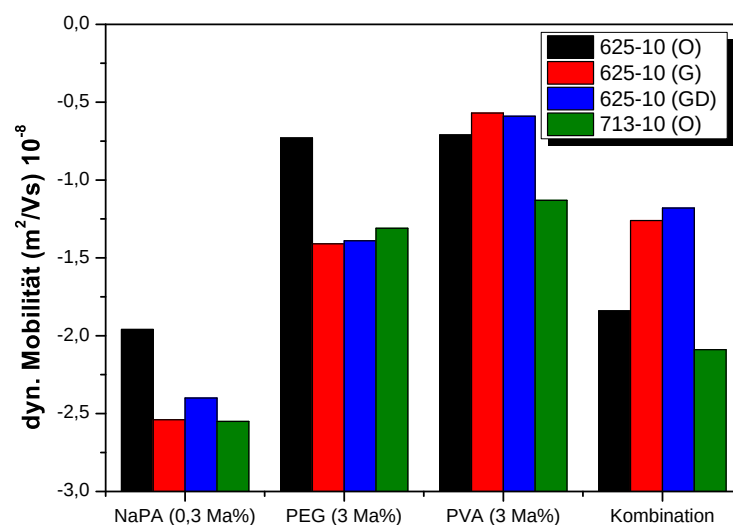


Abbildung 6.18 – Vergleich der dynamischen Mobilitäten bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.

Für die unmodifizierten Pulver lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass die Suspensionseigenschaften auch beim Einsatz einer Additivmischung durch die Wechselwirkungen des Dispergators mit der Partikeloberfläche dominiert werden. Die hohe Affinität von Carboxylatderivaten zur Adsorption an Aluminiumoxidoberflächen in Anwesenheit von PEG- oder PVA-Polymeren wurde in der Literatur mehrfach beschrieben und nun durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt.^[81,82,84–86] Allerdings konnte diese Aussage im Rahmen dieser Arbeit erstmals für ein System

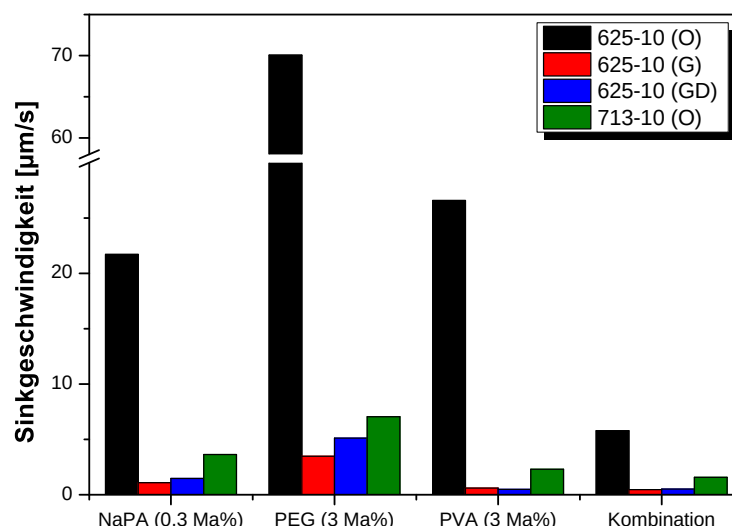


Abbildung 6.19 – Vergleich der Sinkgeschwindigkeiten (bei 109 g) bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.

von drei Komponenten (NaPA, PVA, PEG) nachgewiesen werden. Für die modifizierten Pulver kann diese Aussage jedoch nicht bestätigt werden. Anhand der Messergebnisse konnte eine Wechselwirkung des PVA-Binders qualitativ nachgewiesen werden. Eine Aufklärung des grundlegenden Wechselwirkungsmechanismus ist mit den gezeigten Ergebnissen nicht möglich.

Für die Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen wurden IR-Spektren mittels ATR-FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die verwendeten Suspensionen enthielten den gleichen Feststoffgehalt (40 Ma%) und identische Additivanteile (0,3 Ma% NaPA oder 3 Ma% PEG-400 oder 3 Ma% Mowiol 4-98). Zur besseren Interpretation sind in den Abbildungen 6.20 und 6.21 zusätzlich die IR-Spektren von wässrigen Lösungen eingefügt, die eine äquivalente Polymerkonzentration enthalten wie die fluide Phase der Suspensionen.

Basierend auf der aktuellen Literatur ist eine Wechselwirkung von Carbonsäurederivaten (NaPA) auf Aluminiumoxidoberflächen durch eine Verschiebung der charakteristischen Absorptionsbande von 1405 cm^{-1} zu 1360 cm^{-1} nachweisbar.^[23] Diese Verschiebung ist in den abgebildeten IR-Spektren (Abbildungen 6.20) jedoch nur als Schulter der Bande bei 1405 cm^{-1} zu erkennen und kann bei einer so niedrigen Intensität nicht für eine Interpretation als Wechselwirkung an der Phasengrenzfläche herangezogen werden. In Kapitel 5 konnte jedoch gezeigt werden, dass es mit Hilfe einer optimierten Suspensionszusammensetzung möglich ist, die Koordination des Dispergators an der Partikeloberfläche mit Hilfe von ATR-FTIR-Messungen spektroskopisch nachzuweisen.

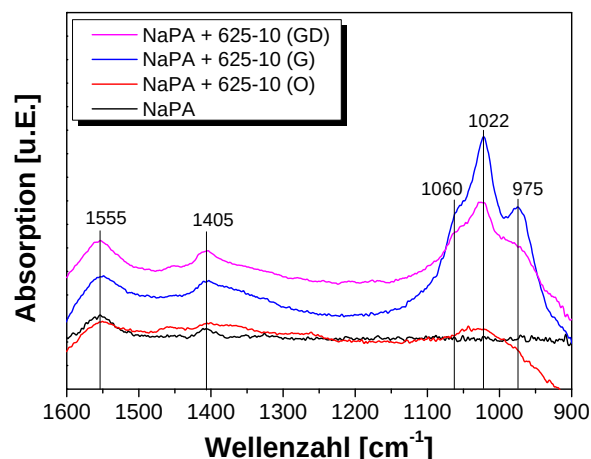


Abbildung 6.20 – IR-Spektren stabilisierter Suspensionen (0,3 Ma% NaPA) und einer wässrigen Lösung mit vergleichbarer NaPA-Konzentration.

Bei den IR-Spektren von Mowiol 4-98 und PEG-400 sind die typischen Absorptionsbanden eines Polyalkohols (Abbildung 6.21 (links), 1420 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1095 cm^{-1}) sowie eines Polyethers (Abbildung 6.21 (rechts), 1460 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 945 cm^{-1}) zu sehen. Durch die Modifikation des Feststoffs lassen sich keine Verschiebungen der Absorptionsbanden feststellen. Einzig die Aufspaltung der Bande bei 1295 cm^{-1} (Abbildung 6.21 (rechts)) ist ein Indiz für eine koordinative Wechselwirkung, bei der jedoch nicht eindeutig festgestellt werden kann, mit welcher Komponente bzw. mit welcher Phase das PEG interagiert. Anhand der spektroskopischen Ergebnisse kann gesagt werden, dass im Falle von PVA (Mowiol 4-98) und PEG-400 keine Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche nachgewiesen werden können. Selbst wenn ein Teil der vorhandenen Polymere an der Partikeloberfläche adsorbiert, so ist das Verhältnis von adsorbierter zu unadsorbierter Spezies zu gering, um ein eindeutiges Signal zu erzeugen. Beim Einsatz einer Kombination aller drei Additive enthält das IR-Spektrum (keine Abbildung) alle genannten Absorptionsbanden, wobei die Signale von Mowiol 4-98 und PEG-400 aufgrund der höheren Konzentration dominieren. Allerdings konnten auch bei diesen Messungen keine Verschiebungen der Bandenpositionen festgestellt werden, die auf mögliche Konkurrenzreaktionen hinweisen.

Die Absorptionsbanden bei 1066 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} und 975 cm^{-1} sind bei allen Messungen der modifizierten Pulver zu sehen. Diese Banden werden durch den entstandenen Nordstrandit-Anteil hervorgerufen und sind damit einer weiterer Nachweis für die Existenz dieser Phase, die röntgenographisch nur sehr schwer nachzuweisen ist.^[156,157]

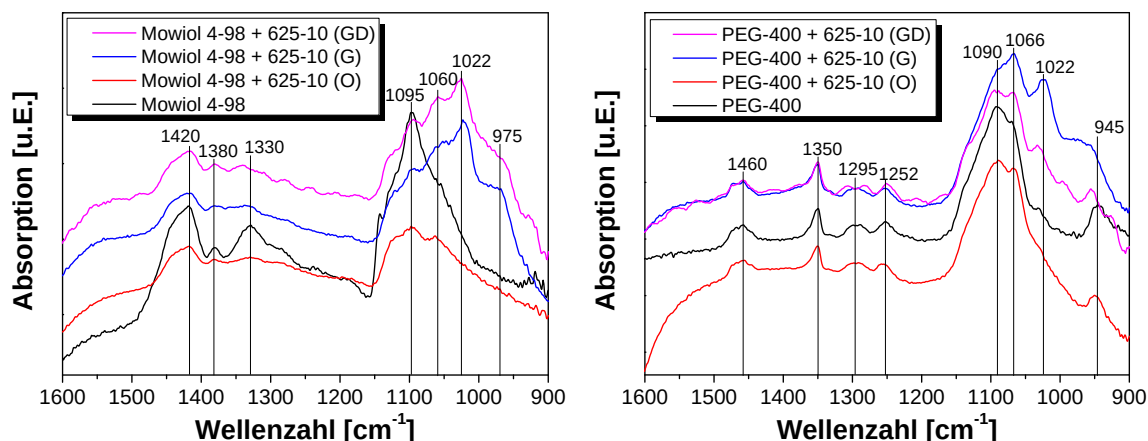


Abbildung 6.21 – IR-Spektren unstabilisierter Suspensionen mit 3 Ma% Mowiol 4-98 (links) und mit 3 Ma% PEG-400 (rechts) sowie der jeweiligen wässrigen Polymer-Lösungen mit vergleichbarer Konzentration.

6.3 Resümee

In diesem Kapitel stand die Untersuchung von Wechselwirkungen organischer Additive in Aluminiumoxidsuspensionen in Abhängigkeit vom Aufbereitungszustand des Rohstoffes im Fokus der experimentellen Arbeiten. Ziel dieser Arbeiten war es Zusammenhänge zwischen variierten Rohstoffkenngrößen (Partikeldurchmesser, spezifische Oberfläche, chemische Zusammensetzung) und möglichen Abweichungen bei den Wirkungen bzw. Konkurrenzreaktionen der aktiven organischen Gruppen im Mischsystem herzustellen.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl sterisch wirkende als auch elektrostatisch und elektrosterisch wirkende Dispergatoren ausschlaggebend sind für die Herstellung fließfähiger, sedimentationsstabiler Suspensionen. Die Dosierung dieser grenzflächenaktiven Additive beinhaltete vor allem bei den elektrostatisch und elektrosterisch wirkenden Dispergatoren ein diskretes Optimum. Jede Zugabe über das Optimum hinaus verursachte eine stete Verschlechterung der mikroskopischen (dynamische Mobilität) und makroskopischen Suspensionseigenschaften (Viskosität, Sinkgeschwindigkeit). Die Rohstoffmodifikation hatte keinen Einfluss auf die qualitative Wirkung der Dispergatoren. Allerdings wurden bei der Analyse der quantitativen Wirkung der Dispergatoren starke Unterschiede festgestellt. Die Verschiebung der diskreten Optima konnte in diesem Zusammenhang nicht mit einem festen Faktor für alle Dispergatoren beschrieben werden, der sich aus der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der modifizierten Pulver ergibt. Jeder Dispergator zeigte ein individuelles Optimum, wobei NaPA mit Gehalten von 0,4 Ma% auch bei den modifizierten Pulvern der effizienteste aller eingesetzten Dispergatoren war. Demzufolge

ist es notwendig für jeden Aufbereitungszustand eines Rohstoffs nicht nur den optimalen Dispergator sondern auch den optimalen Dispergatoranteil zu ermitteln. Ein direkter Vergleich zum Stand der Technik ist nicht möglich, da die untersuchten Stoffsysteme (Al_2O_3) in der Literatur von anderen Herstellern bezogen und andere Feststoffgehalte in den Suspensionen analysiert wurden. Zudem unterscheiden sich die literaturseitig verwendeten Rohstoffe von den hier eingesetzten Pulvern hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und der Reinheit. Beim Vergleich der Messdaten mit der Literatur kann dennoch geschlußfolgert werden, dass die erreichten dynamischen Mobilitäten um $(-2 \text{ (m}^2/\text{Vs)} 10^{-8})$ und die dynamischen Viskositäten (5 bis 10 mPa s) den Stand der Technik für stabilisierte Korundsuspensionen repräsentieren.^[39,52,73,76,86] Der Einsatz der Fliehkraftsedimentationsanalyse als komplementäre Messmethode ist in diesem Zusammenhang neu.

Zum Einsatz von Bindern und Gleitmitteln kann gesagt werden, dass bei den Additiven PEG-6000, PEG-400 und Brij-98 unabhängig vom Aufbereitungszustand des Rohstoffs nur sehr geringe Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche zu erwarten sind. Trotzdem konnten geringe Steigerungen der Viskositäten und der Sinkgeschwindigkeiten beobachtet werden, die jedoch durch die Zugabe eines Dispergators kompensierbar sind. Damit repräsentieren die Messergebnisse den Stand der Technik.^[84,85,87–90] Neu ist in diesem Zusammenhang der erfolgreiche Einsatz des wasserlöslichen Brij-98 als Ersatz für das häufig genutzte, aber nur bedingt wasserlösliche Magnesiumstearat.

Bei der Verwendung von Polyvinylalkoholen (Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98) sind hingegen mehrere interessante Effekte zu verzeichnen. Einerseits konnte der Einfluss des Hydrolysegrades vor allem bei den ermittelten Viskositäten und Sinkgeschwindigkeiten der modifizierten Pulver nachgewiesen werden. Demnach werden mit einem vollhydrolysierten PVA (Mowiol 4-98) niedrigere Viskositäten und niedrigere Sinkgeschwindigkeiten erzielt als mit einem teilhydrolysierten PVA (Mowiol 4-88). Andererseits entspricht das Eigenschaftsprofil, also die Summe aller Ergebnisse, beim Einsatz dieser Binder in Verbindung mit den modifizierten Pulvern eher der Wirkung eines sterischen Dispergators. Die Reduktion der Viskosität und der Sinkgeschwindigkeit sind dabei ein eindeutiges Indiz für die stabilisierende Wirkung dieser Polymere, die bei den unmodifizierten Rohstoffen nicht nachgewiesen wurde. Da dieser Effekt noch nicht in der Literatur beschrieben wurde, sind weiterführende Untersuchungen für die vollständige Klärung dieser Beobachtung notwendig.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde der Einfluss der Partikelmodifikation (Mahlung und Dotierung) auf die Wirkung einer definierten Additivkombination, bestehend aus einem Dispergator (NaPA), einem Binder (Mowiol 4-98) und einem

Gleitmittel (PEG-400), analysiert und diskutiert. Für die unmodifizierten Pulver lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass die Suspensionseigenschaften auch beim Einsatz einer Additivmischung durch die Wechselwirkungen des Dispergators mit der Partikeloberfläche dominiert werden. Die hohe Affinität von Carboxylatderivaten zur Adsorption an Aluminiumoxidoberflächen in Anwesenheit von PEG- oder PVA-Polymeren wurde in der Literatur mehrfach beschrieben und nun durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt.^[81,82,84–86] Allerdings konnte diese Aussage im Rahmen dieser Arbeit erstmals für ein System von drei Komponenten (NaPA, PVA, PEG) nachgewiesen werden. Die Reduzierung der Partikelgröße hat demzufolge beim untersuchten Stoffsystem Korund keinen Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen der organischen Additiven.

Für die modifizierten Pulver kann diese Aussage jedoch nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zur Partikelgröße hat die chemische Modifikation durch die Dotierung (MgO), den Mahlkugelabrieb und die erzeugten Fremdphasen einen nachweislichen Effekt auf die Wirkung der Additivkombination. Dabei werden die Suspensionseigenschaften auch in Anwesenheit eines Dispergators maßgeblich durch die Wechselwirkung des PVA-Binders beeinflusst. In Analogie zu den Untersuchungen der Einzeladditive werden die Fließfähigkeit sowie die Sedimentationsstabilität beim Einsatz von Mowiol 4-98 verbessert, während die elektrostatische Stabilität sinkt. Die Ergebnisse lassen keine endgültige Aussage darüber zu, welche Komponente, welche Phase oder welches chemische Element mit den PVA-Molekülen interagiert. Um diese Beobachtung genauer zu untersuchen, werden im folgenden Kapitel die spezifischen Wechselwirkungen multivalenter Kationen mit einem vollhydrolysierten PVA analysiert.

7 Einfluss multivalenter Kationen auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven in Korund-Suspensionen

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen multivalenter Kationen auf die Wechselwirkungen eines vollhydrolysierten PVA-Binders und eines Polyacrylat-Dispergators analysiert. Die Analyse der Suspensionseigenschaften erfolgt dabei mit Hilfe des Zetapotentials, der dynamischen Viskosität, der Sinkgeschwindigkeit und der Bestimmung der Adsorptionsdichten. Das Ziel dieser Untersuchungen ist eine Aufklärung des makroskopisch nachgewiesenen Stabilisierungseffektes bei der Zugabe von PVA-Bindern zu modifizierten Rohstoffen (gemahlen/dotiert).

7.1 Durchführung

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses multivalenter Kationen (K (+I), Mg (+II), Ca (+II), Al (+III) und Zr (+IV); Tabelle 7.1) auf die Wechselwirkungen polymerer Additive (NaPA und Mowiol 4-98) wurden wässrige Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 40 Ma% hergestellt. Als disperse Phase wurde dabei ein kommerziell erhältliches Aluminiumoxid der Firma Baikowski (CR1, Kapitel 4.2) eingesetzt. Alle Suspensionen wurden elektroakustisch, rheologisch und fliehkraft-sedimentationsanalytisch charakterisiert. Zusätzlich wurde das Adsorptionsverhalten der organischen Additive in Abhängigkeit von der Konzentration und Ladung der eingesetzten Kationen untersucht.

Salz	pH-Wert (1M in Wasser)	Hersteller (Reinheit)
KNO ₃	7,9	Merck (>99%)
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	5,4	Merck (>99%)
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	5,1	Merck (>99%)
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	1,7	Merck (>99%)
ZrO(NO ₃) ₂ · 9 H ₂ O	0,7	Sigma-Aldrich (99%)

Tabelle 7.1 – Zusammenstellung der verwendeten Salze inkl. Hersteller, Reinheit und dem pH-Wert der entsprechenden 1M Lösung.

Im ersten Versuchsteil wurden die Wechselwirkungen von multivalenten Kationen in PVA-haltigen Suspensionen untersucht. Da die Zugabe von PVA einen sehr geringen Einfluss auf den pH-Wert und die Leitfähigkeit der Suspension hat, mussten die Hintergrundleitfähigkeit ($500 \mu\text{S}/\text{cm}$) und der pH-Wert (9,5) der Suspensionen ohne Dispergator separat eingestellt werden. Dadurch wurde einerseits ein Mindestmaß an Suspensionsstabilität erreicht und andererseits war eine Vergleichbarkeit mit den stabilisierten Proben (NaPA) aus dem zweiten Versuchsteil gewährleistet. Die Einstellung dieser Parameter erfolgte mit 1 M NaOH bzw. 1 M NaNO_3 Lösung vor der Homogenisierung. Die Homogenisierung der Suspensionen wurde mit einem Dissolver-Rührer UltraTurrax T50 der Firma IKA durchgeführt. Nach der Homogenisierung wurden die Suspensionen mit 3 Ma% Mowiol 4-98 versetzt und 30 min gerührt, um eine homogene Verteilung des Binders sicherstellen zu können. Während der Titrationen wurden Abweichungen des pH-Wertes aufgrund der niedrigeren pH-Werte der 1 M Stammlösungen (Tabelle 7.1) durch 1 M NaOH kompensiert.

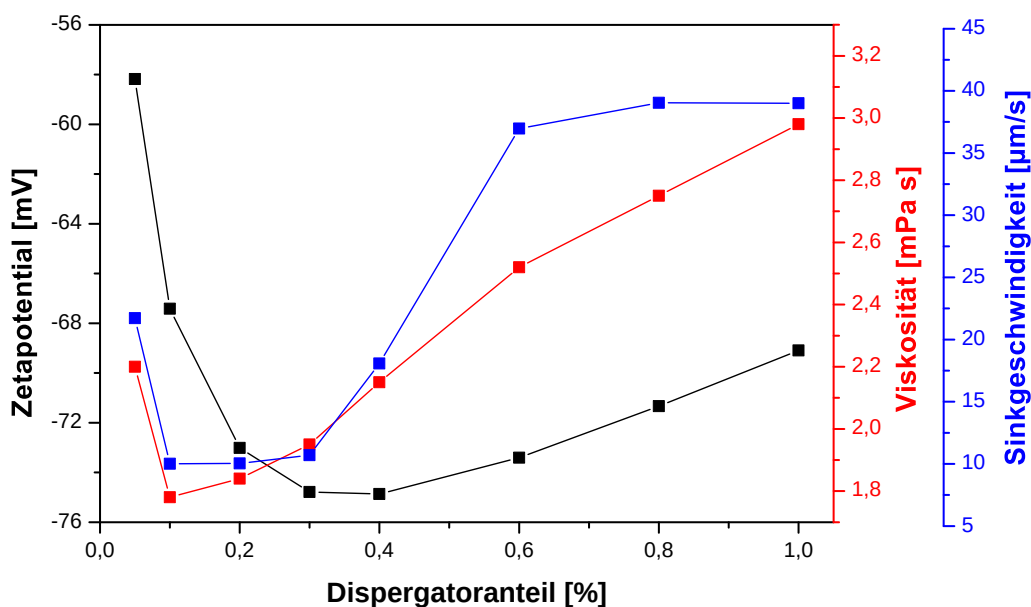


Abbildung 7.1 – Zetapotential, Viskosität und Sinkgeschwindigkeit einer Korund-Suspension (40 Ma%) als Funktion des Dispergatoranteils (NaPA).

Im zweiten Versuchsteil wurden die Wechselwirkungen von multivalenten Kationen in stabilisierten Suspensionen (NaPA) untersucht. Der in Voruntersuchungen (Abbildung 7.1) ermittelte optimale Dispergatoranteil von 0,2 Ma% stellte für diesen Rohstoff einen guten Kompromiss zwischen erreichbarer elektrostatischer Stabilität (Zetapotential), einer niedrigen Viskosität und einer optimalen Sedimentationsstabilität dar. Durch die Zugabe der genannten Dispergatormenge stellt sich ein pH-Wert von 9,5 und eine Leitfähigkeit von $560 \mu\text{S}/\text{cm}$ ein. Die Zugabe der Elektrolytaliquote und die Einstellung des pH-Wertes erfolgten analog zum ersten Versuchsteil.

Im letzten Versuchsteil wurde der Einfluss von Zr (+IV)-Kationen auf die Eigenschaften von Suspensionen mit einer Additivkombination (NaPA + PVA) untersucht. Zusätzlich soll die Analyse des hydrodynamischen Durchmessers der Polymere Aufschluss darüber geben, ob beobachtete Eigenschaftsänderung mit einer Konformationsänderung der PVA-Moleküle einhergehen. Die wesentlichen Ergebnisse dieses Abschnitts wurden bereits in einer Veröffentlichung publiziert.^[158]

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Wechselwirkungen von multivalenten Kationen mit einem vollhydrolysierten PVA-Binder

Im ersten Teil dieses Kapitels werden Ergebnisse zu den Wechselwirkungen multivalenter Kationen in binderhaltigen Suspensionen (3 Ma% Mowiol 4-98) vorgestellt und diskutiert. In Abbildung 7.2 sind die Adsorptionsdichten für PVA in Abhängigkeit von der Konzentration und Ladung der Kationen abgebildet. Mit Werten um $0,1 \text{ mg/m}^2$ entsprechen die Adsorptionsdichten bei K(+I), Ca(+II) und Al(+III) in guter Näherung den Literaturangaben für die PVA-Adsorption (ohne Kationen).^[81,86,159]

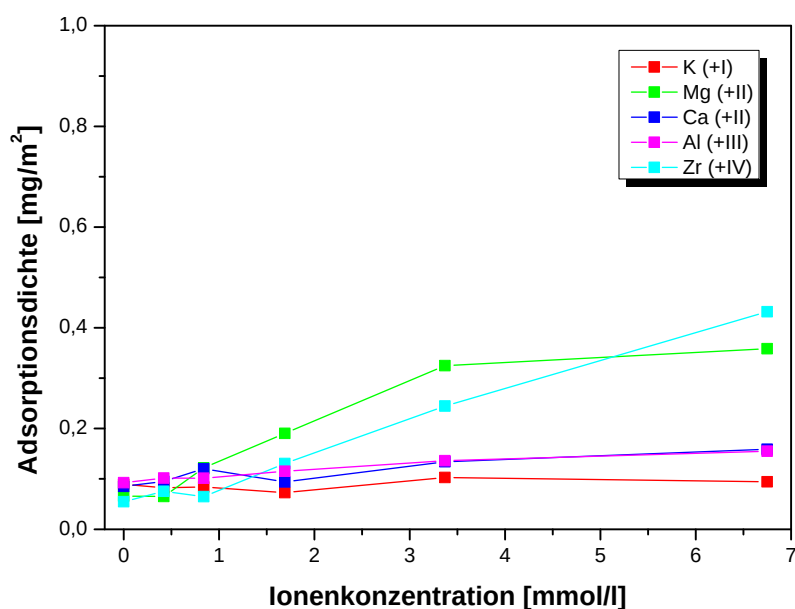


Abbildung 7.2 – Adsorptionsdichten von PVA auf Korund als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Suspensionen (3 Ma% PVA).

Die Anwesenheit dieser Kationen hat demzufolge einen geringen Einfluss auf die Wechselwirkungen von PVA mit der Partikeloberfläche. Im Gegensatz dazu steigen

die Adsorptionsdichten bei Mg (+II) und Zr (+IV) mit zunehmender Kationenkonzentration stetig an. Ob sich die Zunahme der Adsorptionsdichten auf die weiteren Suspensionseigenschaften, wie Zetapotential, Viskosität und Sedimentationsstabilität, auswirkt, soll im Folgenden gezeigt werden.

Die Abhängigkeiten des Zetapotentials von der Konzentration und Ladung der Kationen ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Ausgehend von einem Zetapotential von ca. -24 mV bewirken alle eingesetzten Kationen einen positiven Anstieg der Titrationskurve. Die Potentialdifferenz im untersuchten Konzentrationsbereich beträgt beim einwertigen K (+I) lediglich 4 mV. Im Gegensatz dazu verursacht die Zugabe von Ca (+II)-Ionen eine Potentialdifferenz von 35 mV und es kommt zu einer Ladungsumkehr an der Partikeloberfläche. D.h. die Einlagerung von Ca (+II) Ionen in die elektrochemische Doppelschicht bewirkt nicht nur eine Kompensation der vorhandenen negativen Oberflächenladungen, sondern verursacht ab einer Konzentration von ca. 2,5 mmol/l einen Überschuss an positiven Ladungen.

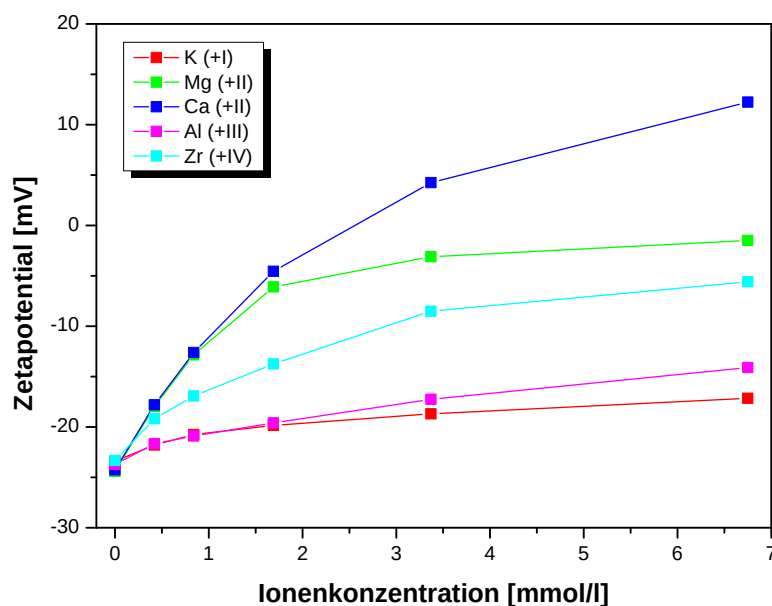


Abbildung 7.3 – Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).

Beim ladungsäquivalenten Mg (+II) konnte hingegen kein Vorzeichenwechsel beim Zetapotential nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Ca (+II) verändert sich das Zetapotential bei Mg (+II) ab einer Konzentration von 1,7 mmol/l kaum noch. Die Ursache für dieses Verhalten ist die Löslichkeit des entsprechenden Hydroxides, das sich unter den gegebenen Bedingungen (pH 9,5) bilden kann. Am folgenden Beispiel wird die maximal mögliche Magnesiumkonzentration berechnet, bis zu der sich noch kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bilden kann:

$$pH + pOH = 14 \quad (7.1)$$

$$pOH = 4,5 \quad (7.2)$$

$$c(OH^-) = 3,16 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l} \quad (7.3)$$

$$L(Mg(OH)_2) = 1,5 \cdot 10^{-12} \frac{mol^3}{l^3} = c(Mg^{2+}) \cdot c(OH^-)^2 \quad (7.4)$$

$$c(Mg^{2+}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l} \quad (7.5)$$

Ab einer Magnesiumkonzentration von 1,5 mmol/l kommt es bei einem pH-Wert von 9,5 demnach zu einer Bildung von Magnesiumhydroxid. Ein Überschuss an Mg (+II)-Kationen führt im weiteren Verlauf der Titration nur zur Bildung von Magnesiumhydroxid, während die Konzentration an freien Kationen nahezu konstant bleibt. Folglich ist ab einer Mg (+II)-Konzentration von 1,5 mmol/l nur eine leichte Änderung des Zetapotentials zu verzeichnen, da sich die Anzahl der freien, multivalenten Kationen durch das Erreichen der Löslichkeitsgrenze nicht mehr ändert.

Die maximalen Konzentrationen für alle weiteren eingesetzten Kationen wurden in analoger Weise berechnet und sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die max. Ca (+II)-Konzentration liegt mit $3,9 \cdot 10^6$ mmol/l so hoch, dass sie innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs nicht erreicht wird. Demzufolge liegen bei den Untersuchungen ausschließlich freie Ca (+II)-Ionen vor. Bei Magnesium liegt die berechnete max. Kationenkonzentration, wie bereits erwähnt, innerhalb des Analysebereichs. Die Löslichkeiten der Hydroxidverbindungen des Aluminiums und Zirkoniums sind im Vergleich zu den Erdalkalihydroxiden so gering, dass bereits die geringste eingesetzte Konzentration von 0,42 mmol/l zur Bildung eines festen Niederschlags bzw. komplex zusammengesetzter Hydroxo-aqua-Komplexe führt. Im Falle von Al (+III) kommt es darüberhinaus zur Bildung von anionischen Tetrahydroxo-Komplexen, deren Entstehung neben dem pH-Wert auch von der Al (+III)-Konzentration abhängig ist.^[160–163] Letztlich liegen bei einem pH-Wert von 9,5 keine signifikanten Mengen an freien drei- bzw. vierwertigen Kationen in Lösung vor, die mit der elektrochemischen Doppelschicht oder dem PVA-Binder

wechselwirken können. Aufgrund der sehr hohen Löslichkeit von mehr als 20 mol/l wurde auf eine Aufstellung von KOH in diesem Zusammenhang verzichtet.

Mit Hilfe dieser Informationen können die Ergebnisse der Zetapotential-Messungen (Abbildungen 7.3) besser interpretiert werden. Gemäß der Theorie nimmt die Komprimierung der diffusen Schicht bei gleicher Ionenkonzentration mit steigender Oxidationszahl zu [+I < +II < +III < +IV].^[109] Die Änderung des Oberflächenpotentials sollte demzufolge beim Zr (+IV) am größten sein. Im Gegensatz dazu weisen die Ergebnisse jedoch folgende Abhängigkeit auf: [+I < +III < +IV < +II]. Diese Reihenfolge wird maßgeblich durch die Bildung der Hydroxide beeinflusst. Somit wird der theoretische Zusammenhang zwischen der Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht und der Ladungszahl der vorhandenen Kationen im praktischen Experiment durch die Löslichkeitsprodukte der Hydroxide bei dem vorgegebenen pH-Wert überlagert. Diese Tatsache erklärt wieso die Änderungen des Zetapotentials im Verlauf der Titrationsen für Al (+III) und Zr (+IV) im Gegensatz zu den zweiwertigen Kationen vergleichsweise gering sind.

	Löslichkeitsprodukt (K_s)	max. Kationenkonzentration bei pH 9,5 [mmol/l]
Mg(OH) ₂ ^[162]	$1,5 \cdot 10^{-12}$	1,5
Ca(OH) ₂ ^[162]	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^6$
Al(OH) ₃ ^[162]	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$6 \cdot 10^{-17}$
amor. ZrO ₂ · x(H ₂ O) ^[164]	$3,2 \cdot 10^{-26}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 7.2 – Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte und der entsprechenden max. Kationenkonzentration für die Bildung der Hydroxidverbindungen bei pH 9,5.

Nach der Diskussion über die Auswirkungen der Hydroxidbildung soll im Folgenden der Einfluss des PVA-Binders auf die Ergebnisse der Zetapotential-Messungen betrachtet werden. Dafür sind in Abbildung 7.4 die entsprechenden Titrationskurven für binderfreie Suspensionen dargestellt. Im Vergleich zu den PVA-haltigen Suspensionen beträgt das Ausgangspotential ca. -36 mV. Die Differenz der Startwerte von 12 mV ist auf die Anwesenheit des Binders in der kontinuierlichen Phase zurückzuführen und wird nicht durch eine spezifische Wechselwirkung zwischen Organik und Partikeloberfläche verursacht.^[88,89] Die Verläufe der Erdalkalititrationsen ähneln in starkem Maße den Ergebnissen in Abbildung 7.3. Der Vorzeichenwechsel bei der Zugabe von Ca (+II) sowie das Abknicken der Mg (+II)-Titrationskurve sind gleichfalls zu beobachten. Bei der Kaliumtitration schwankt das Zetapotential lediglich um den Bereich des Startwerts und zeigt keinen eindeutigen Trend. Bei der Zugabe von Al (+III)-Kationen ist die Potentialdifferenz mit ca. 10 mV im Vergleich zwischen binderhaltiger und binderfreier Suspension ähnlich. Zusammenfassend kann bis zu

diesem Punkt gesagt werden, dass die Titrationskurven für K (+I), Ca (+II), Mg (+II) und Al (+III), unabhängig vom gelösten Binder, vergleichbare Verläufe aufweisen. Die Änderungen des Zetapotentials sind demzufolge auf Wechselwirkungen der freien Kationen mit der elektrochemischen Doppelschicht bzw. auf die Bildungen von Hydroxiden zurückzuführen.

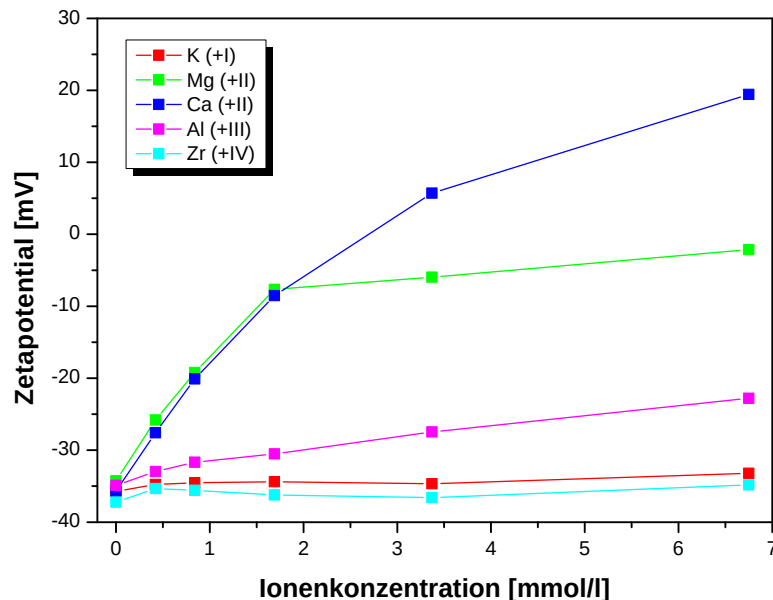


Abbildung 7.4 – Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (ohne PVA).

Interessanterweise wird bei einer Gegenüberstellung der Abbildungen 7.3 und 7.4 deutlich, dass sich nur die Wirkung der Zr (+IV)-Kationen grundlegend voneinander unterscheidet. Die Titrationskurven von K (+I) und Zr (+IV) sind in der binderfreien Suspension nahezu deckungsgleich, was für eine Hydroxidbildung und somit einer quantitativen Bindung (bzw. Desaktivierung) freier Zr (+IV)-Kationen spricht. Im Gegensatz dazu sinkt der Betrag des Zetapotentials in der binderhaltigen Suspension mit steigender Zr (+IV)-Konzentration stetig. Anhand dieser Beobachtung kann von einer Wechselwirkung zwischen Zr (+IV)-Kationen und PVA ausgegangen werden, die sich mit steigender Elektrolytkonzentration negativ auf die elektrostatische Stabilität der Partikel auswirkt.

Der Einfluss multivalenter Kationen auf die dynamische Viskosität der binderhaltigen Suspensionen ist in Abbildung 7.5 zu sehen. Entsprechend der beobachteten Verringerung der Zetapotentialbeträge sollten alle eingesetzten Kationen die Viskosität erhöhen, wobei der Einfluss von K (+I) am geringsten sein und sich der Vorzeichenwechsel während der Ca (+II)-Titration im Verlauf der Viskositätskurve widerspiegeln sollte. Diesen theoretischen Vorüberlegungen entsprechend zeigt

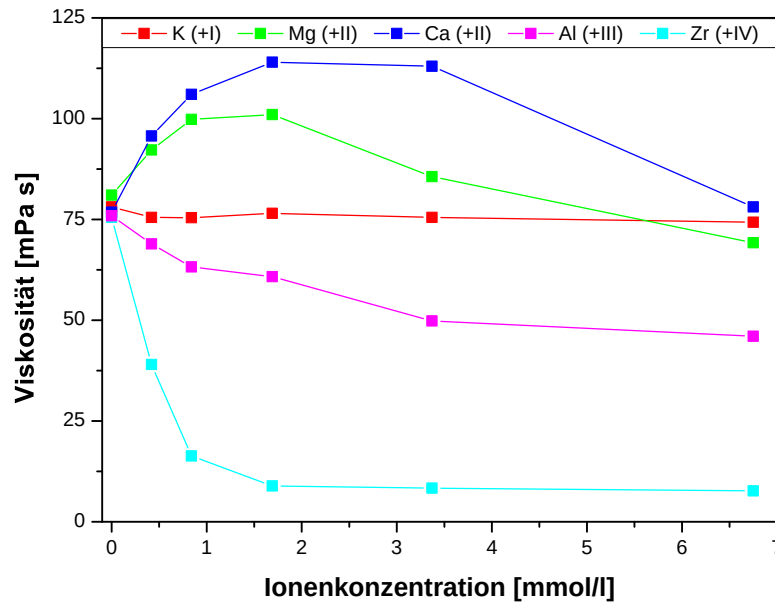


Abbildung 7.5 – Viskositäten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).

K(+I) über den gesamten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die dynamische Viskosität der Suspension. Bei der Zugabe von Ca(+II) steigt die Viskosität bis zum Erreichen des isoelektrischen Punkts zwischen 1,7 und 3,4 mmol/l an und sinkt danach durch den Anstieg der repulsiven interpartikulären Kräfte wieder ab. Demnach stimmen die Ergebnisse für K(+I) und Ca(+II) gut mit den theoretischen Vorüberlegungen überein. Bei Mg(+II) ist ein ähnlicher Verlauf erkennbar wie beim Ca(+II). Allerdings bildet sich ab einer Konzentration von 1,7 mmol/l kein Plateau aus (Bildung von Magnesiumhydroxid), wie man es ausgehend vom Zetapotential erwarten würde, sondern die Viskosität sinkt wieder in den Bereich des Startwertes. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden.

Die Viskositätskurven für Al(+III) und Zr(+IV) weichen ebenfalls von den theoretischen Erwartungen ab. Die dynamischen Viskositäten sinken in beiden Fällen mit steigender Ionenkonzentration, obwohl beide Kationen einen Rückgang des Zetapotentialbetrages und damit eine elektrostatische Destabilisierung der Partikel verursachen. Besonders deutlich ist dieser Effekt beim Zr(+IV). Bis zu einer Konzentration von 1,7 mmol/l fällt die Viskosität stark ab und verbleibt danach trotz steigender Zr(+IV)-Konzentration auf einem Niveau um 10 mPas. Die Wechselwirkungen zwischen Zr(+IV)-Kationen und dem PVA-Binder haben folglich einen positiven Einfluss auf die Fließfähigkeit der Suspension.

Wie sich die Zugabe von multivalenten Kationen auf die Sinkgeschwindigkeit der Partikel auswirkt, ist in Abbildung 7.6 abgebildet. Einen deutlichen Einfluss auf

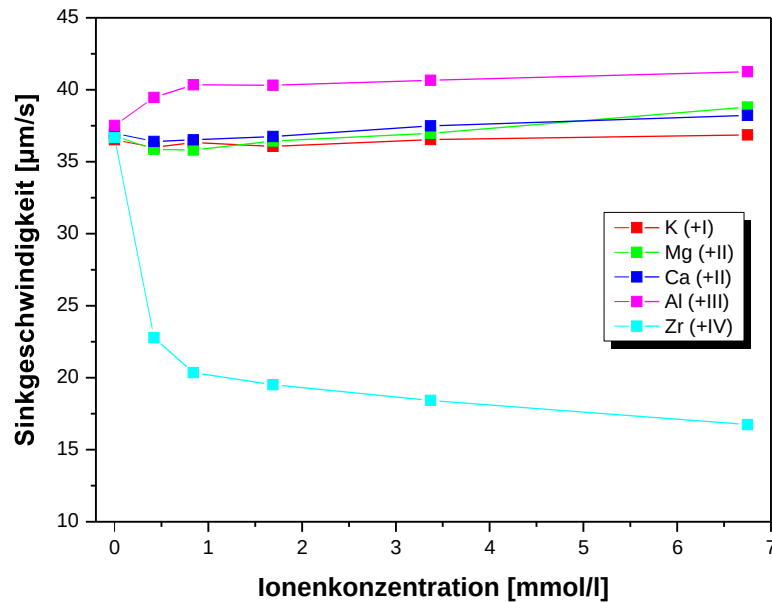


Abbildung 7.6 – Sinkgeschwindigkeiten (bei 109 g) als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).

die Sinkgeschwindigkeit hat dabei die Viskosität. Nach Stokes nimmt die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels mit steigender Viskosität des umgebenden Mediums ab.^[8,133] Den vorgestellten rheologischen Ergebnissen entsprechend sollten die Sinkgeschwindigkeiten für Ca (+II) im Rahmen dieser Untersuchungen am niedrigsten und für Zr (+IV) am höchsten sein.

Beginnend bei einer Sinkgeschwindigkeit von ca. $37 \mu\text{m/s}$ sind drei allgemeine Verläufe erkennbar. Während die Trends der Titrationskurven für K (+I), Mg (+II) und Ca (+II) vergleichbar sind, verursacht Al (+III) eine höhere und Zr (+IV) eine stetig abnehmende Sinkgeschwindigkeit. Eine wesentliche Ursache für diese Ergebnisse ist der Sedimentationstyp. Bis auf Zr (+IV) bewirken alle Kationen eine Zonensedimentation. D.h. unabhängig von der Partikelgröße besitzen alle Partikel in Anwesenheit von K (+I), Mg (+II), Ca (+II) oder Al (+III) die gleiche Sinkgeschwindigkeit. Der Einfluss der unterschiedlichen Viskositäten wird in diesem Fall nur erkennbar, wenn die Viskosität niedriger ist als die der K (+I)-haltigen Suspension, so wie es beim Al (+III) erkennbar ist. Ist die Viskosität im Gegenzug höher als beim K (+I) kann man für diese definierten Zusammensetzungen von einem unteren Grenzwert für die Sinkgeschwindigkeit ausgehen, der maßgeblich durch den Sedimentationstyp und weniger durch die Viskosität beeinflusst wird.

Das Zr (+IV) nimmt bei der Charakterisierung der Sedimentationseigenschaften abermals eine Sonderstellung ein. Einerseits verringert es die Sinkgeschwindigkeit deutlich, was mit einer makroskopischen Stabilisierung gleichzusetzen ist. Anderer-

seits verursacht die Wechselwirkung von Zr (+IV) mit PVA eine Schwarmsedimentation, was auf eine Beeinflussung der interpartikulären, repulsiven Kräfte, also eine mikroskopische Stabilisierung, hinweist. Zusammen mit den Ergebnissen der elektroakustischen und rheologischen Messungen kann geschlussfolgert werden, dass es eine Wechselwirkung zwischen Zr (+IV)-Kationen und PVA gibt und dass der Effekt dieser Wechselwirkung mit dem einer sterischen Stabilisierung vergleichbar ist. So kann bei einer sterischen Stabilisierung (Kapitel 6, Melpers0030) gleichfalls ein Rückgang im Betrag des Zetapotentials bei gleichzeitiger Verbesserung der Fließfähigkeit sowie einer Steigerung der Sedimentationsstabilität beobachtet werden. Die Elektroakustik kann jedoch im Falle einer sterischen Stabilisierung nicht zur qualitativen Bewertung herangezogen werden, da die Partikeloberfläche durch die Adsorption der sterischen Stabilisatoren nahezu ungeladen und die Wechselwirkungen der Partikel im elektrischen Wechselfeld folglich stark herabgesetzt ist. Gegen die Interpretation als sterischer Stabilisator sprechen hingegen die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen. Die Adsorptionsdichten in Anwesenheit von Zr (+IV) sind zwar erhöht, unterscheiden sich aber nur minimal von den Adsorptionsdichten mit Mg (+II), bei dem die Wechselwirkungen mit PVA als gering eingestuft werden können. Um nähere Informationen über den Stabilisierungseffekt zu erlangen, ist es notwendig die chemischen Wechselwirkung zwischen PVA-Molekülen und Zr (+IV)-Kationen unabhängig von der Partikeloberfläche zu betrachten.

Die Kationen des Aluminiums und des Zirkoniums bilden in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenkonzentration vielfältig zusammengesetzte Hydroxo- bzw. Aqua-Hydroxo-Komplexe. Unter den gegebenen Bedingungen ist das Tetrahydroxo-Aluminium-Anion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ für Al (+III) die dominierende Spezies.^[160–163] Die Wechselwirkungen dieses negativ geladenen Komplexes mit der negativ geladenen Partikeloberfläche sind aufgrund der elektrostatischen Abstoßungskräfte als niedrig einzustufen. Deshalb ist der Einfluss von Al (+III)-Kationen auf das Zetapotential durch die Komplexbildung vergleichsweise gering, was sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt.

Im Gegensatz dazu kommt es bei Zr (+IV) bereits bei niedrigen pH-Werten zur Bildung mehrkerniger Zirkonyl-Polykationen, die durch eine verbrückende Kondensationsreaktion (Olation, Abbildung 7.7) der einkernigen Komplexe entstehen. Darüber hinaus besitzt Zr (+IV) durch den kleinen Ionenradius und die hohe Koordinationszahl eine besondere Affinität (Elektrophilie) zu sterisch wenig anspruchsvollen Hydroxidionen bzw. Alkoholaten.^[165] Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass einige Hydroxid-Liganden des Zirkonyl-Polykations durch funktionelle Gruppen des PVA ersetzt werden. Aufgrund der Konzentrationen des PVA (3 Ma%

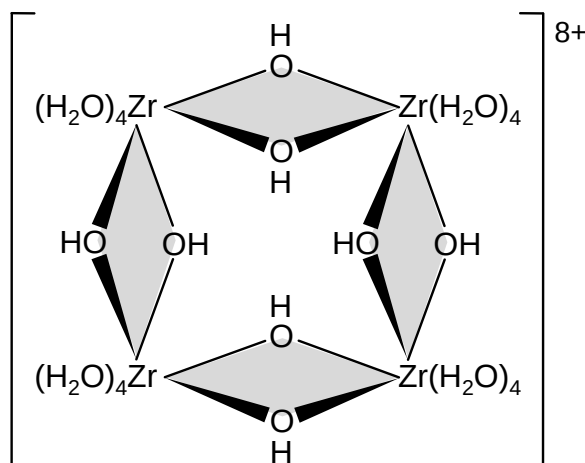
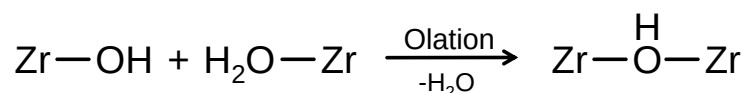


Abbildung 7.7 – Oligomerisierungsreaktion (Olation) von Aqua-Hydroxo-Komplexen des Zirkoniums und schematische Darstellung eines vierkernigen Zirkonyl-Polykations.^[162]

bezogen auf den Feststoff entsprechen 7,4 mmol/l in der kontinuierlichen Phase) und max. 6,8 mmol/l Zr (+IV) (bzw. 1,7 mmol/l im Falle eines vierkernigen Komplexes $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$) ist es theoretisch möglich, dass vier Polymere durch ein Zirkonyl-Polykation gebunden werden. Ein spektroskopischer Nachweis dieser Komplexierung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden, weil das Verhältnis von komplexierenden zu freien Alkoholatgruppen aufgrund des Polymerisationsgrades des PVA (ca. 600) viel zu gering ist, um ein separates Signal zu erzeugen.

Eine weitere Möglichkeit zum qualitativen Nachweis der spezifischen Wechselwirkungen zwischen PVA und Zirkonyl-Polykationen ist die Messungen der Polymergrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration. In Abbildung 7.8 sind die intensitätsgewichteten Größenverteilungen dargestellt, die mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ermittelt wurden. Bei den Kationen K (+I), Mg (+II), Ca (+II) und Al (+III) sind selbst bei der höchsten Konzentration keine signifikanten Änderungen der Polymergrößenverteilung nachweisbar. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Größenverteilung der PVA-Moleküle kontinuierlich von 12 zu 25 nm mit steigender Zr (+IV)-Konzentration. Diese Steigerung des hydrodyna-

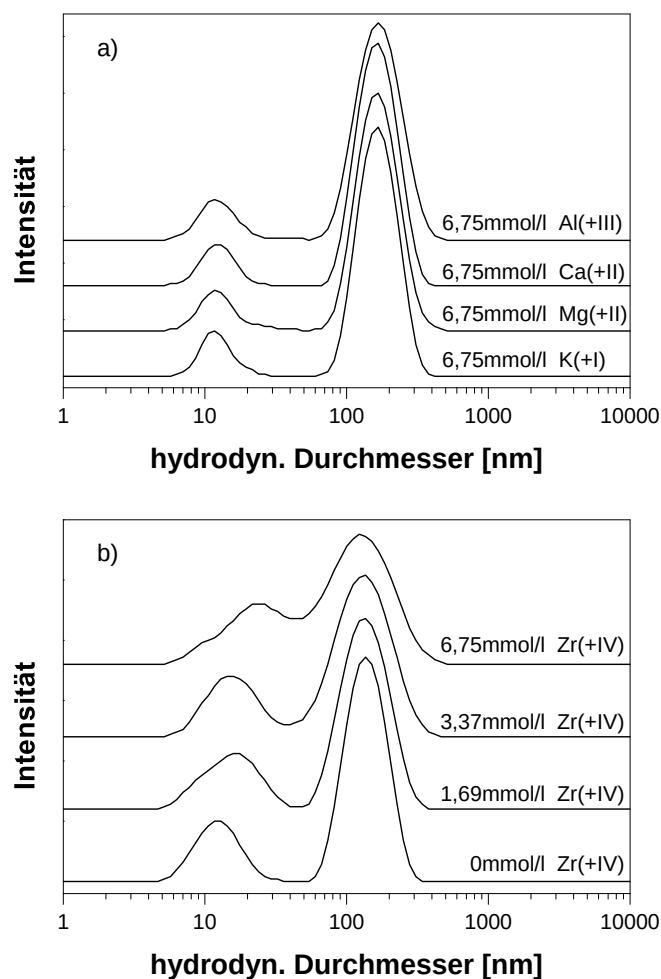


Abbildung 7.8 – Intensitätsgewichtete Polymer-Größenverteilungen (7,4 mmol/l PVA in Wasser) mit 6,75 mmol/l K (+I), Mg (+II), Ca (+II) und Al (+III) (a) und steigenden Zr (+IV)-Konzentrationen (b).

mischen Durchmessers ist ein Nachweis für eine Konformationsänderung oder die Anordnung mehrerer Polymermoleküle an einem Zirkonyl-Polykation. Ein Indiz für die Bindung mehrerer Polymermoleküle findet sich in der Literatur. Chibowski et al. haben nachgewiesen, dass die Reduktion des Zetapotentialbetrages direkt mit der Kettenlänge des eingesetzten PVA-Polymers zusammenhängt.^[89] Umso höher die verwendete Molekularmasse, desto niedriger war der ermittelte Betrag des Zetapotentials. Bezogen auf die vorgestellten Ergebnisse (Abbildung 7.3) kann man daraus schlussfolgern, dass die Reduktion des Zetapotentialbetrages von der Bindung mehrerer PVA-Moleküle an einem Zirkonyl-Polykation und dadurch von einer scheinbaren Zunahme der Molekularmasse verursacht wird.

Das zweite Signal im Bereich von 105 nm konnte bei allen Messung gleichermaßen nachgewiesen werden und ist auf eine Verunreinigung des PVA (technische Reinheit) zurückzuführen, die auch durch mehrfache Filtration nicht abzutrennen

war. Die höhere Intensität dieses Signals resultiert dabei nicht aus einer höheren Konzentration im Vergleich zum Polymer, sondern aus dem physikalischen Zusammenhang zwischen der Streuintensität und dem Partikeldurchmesser nach Rayleigh. Demzufolge steigt die Streuintensität I_s für kleine Teilchen mit der 6. Potenz zur Teilchengröße ($I_s \sim d^6$), wenn der Durchmesser der streuenden Teilchen im Vergleich zur Wellenlänge des einfallenden Lichts klein ist.^[166]

7.2.2 Wechselwirkungen von multivalenten Kationen mit einem Polyacrylat-Dispergator

Nachdem die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Zirkonyl-Polykationen und PVA mit Hilfe der Polymergrößenverteilung nachgewiesen werden konnten, bleibt immer noch ungeklärt, ob sich die stabilisierende Wirkung nur durch die Anwesenheit des Komplexes in der kontinuierlichen Phase ergibt oder ob doch eine spezifische Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche existiert. Um diese Fragestellung zu klären, müssen die Suspensionseigenschaften unter gleichzeitiger Einwirkung eines oberflächenaktiven Dispergators und der PVA/Zirkonyl-Komplexe untersucht werden. Sollte es zu einer Konkurrenzreaktion an der Partikeloberfläche kommen, wird die makroskopische Stabilität bei der Kombination beider Additivsysteme nicht größer sein als beim Einsatz des Dispergators oder des PVA/Zirkonyl-Komplexes allein. Falls es keine Konkurrenzreaktion gibt, sollten sich die Stabilisierungsmechanismen additiv verhalten. Um diese Untersuchungen durchzuführen, ist es im Vorfeld nötig die Wechselwirkungen des Dispergators mit multivalenten Kationen und speziell mit Zr (+IV) zu analysieren. Dafür werden im folgenden Teil dieses Kapitels die Ergebnisse zu den Wechselwirkungen multivalenter Kationen in stabilisierten Korund-Suspensionen (0,2 Ma% NaPA) vorgestellt und diskutiert.

In Abhängigkeit von der Konzentration und Ladung der Kationen sind die Adsorptionsdichten von NaPA in Abbildung 7.9 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Anwesenheit multivalenter Kationen unabhängig von der Oxidationszahl zu einer Steigerung der Adsorptionsdichte führt. Die maximal erreichbare Adsorptionsdichte beträgt beim vorgegebenen Dispergatoranteil (0,2 Ma% NaPA) ca. $0,6 \text{ mg/m}^2$. Abgesehen von der monovalenten Referenz K (+I) streben alle Titrationskurven diesen Maximalwert an. Die Steigerung der Adsorptionsdichte wird dabei durch eine Änderung der Polymerkonformation verursacht. Ohne positiv geladene Kationen stoßen sich die stark negativ geladenen Kettensegmente des Polyacrylatmoleküls gegenseitig ab und das Polymer adsorbiert in einer gestreckten Konformation an der Partikeloberfläche. Durch die Anwesenheit von multivalenten Kationen werden die

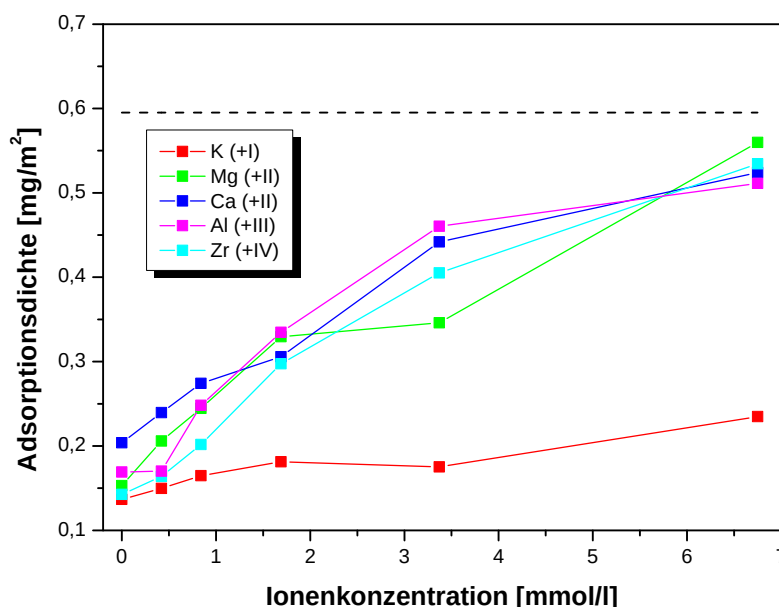


Abbildung 7.9 – Adsorptionsdichten von NaPA auf Korund als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässriger Suspension (0,2 Ma% NaPA).

Ladungen der Carboxylatgruppen nicht nur kompensiert. Aufgrund ihrer Fähigkeit mehrere funktionelle Gruppen aus verschiedenen Molekülabschnitten binden zu können (Verbrückung), werden bei der Komplexbildung von multivalenten Kationen Schleifen und freie Enden stabilisiert.^[94] Die Reduzierung der intra- sowie intermolekularen elektrostatischen Abstoßungskräfte ist demzufolge entscheidend für die Existenz einer geknäulten Konformation, bei der jedes Molekül eine geringere Adsorptionsfläche auf dem Partikel einnimmt. Eine Differenzierung bei der Wirkung der einzelnen Kationen ist mit Hilfe der Adsorptionsergebnisse nicht möglich. Für eine derartige Aussage müsste der Dispergatoranteil mindestens verdoppelt werden, damit ein Plateauwert über 0,6 mg/m² erreicht werden kann, der in den aktuellen Ergebnissen nur angedeutet wird.

In Abbildung 7.10 sind die Zetapotentialwerte in Abhängigkeit von der Konzentration und Ladung der Kationen dargestellt. Die Ausgangswerte der Titrationskurven betragen ca. -75 mV. Bis zu einer Ionenkonzentration von 0,84 mmol/l sinkt das Zetapotential bei allen eingesetzten Elektrolyten auf ca. -78 mV ab, was für eine Steigerung der elektrostatischen Stabilität spricht und einhergeht mit einer erhöhten Adsorptionsdichte. Im weiteren Verlauf der Titrationskurven können drei allgemeine Trends abgeleitet werden. Das einwertige K (+I) verursacht über den gesamten Konzentrationsbereich ein stetig fallendes Zetapotential. Die Ladungskompensation und die damit verbundene Konformationsänderung sind demnach nicht so ausgeprägt wie dies z.B. bei Mg (+II) oder Ca (+II) der Fall ist.^[90] Letztere bewirken vor allem im oberen Konzentrationsbereich den deutlichsten Potentialsprung und damit ei-

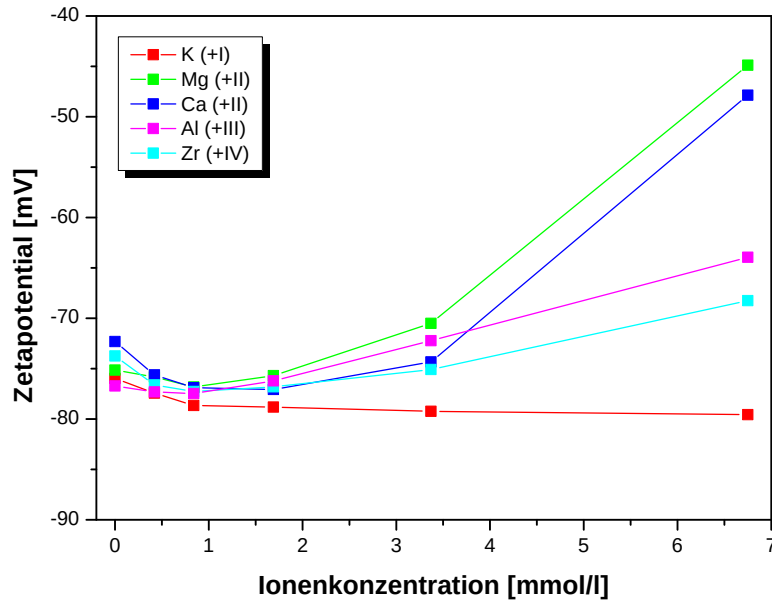


Abbildung 7.10 – Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).

ne Reduzierung der elektrostatischen Stabilität. Durch die Konformationsänderung kommt es zwar zu einer Steigerung der Adsorptionsdichte, aber die Ladungen der zusätzlich adsorbierten Moleküle wird durch die steigende Konzentration von Erdalkaliionen überkompensiert, wodurch die Nettoladung in der elektrochemischen Doppelschicht und folglich der Betrag des Zetapotentials sinkt.

Wie bereits erwähnt sollten freie Al (+III) und Zr (+IV)-Kationen gemäß ihrer steigenden Oxidationszahl bei gleicher Konzentration die diffuse Schicht stärker komprimieren als Erdalkaliionen und damit den Betrag des Zetapotentials deutlich verringern. Vergleichbar zu den Titrationsen in PVA-haltigen Suspensionen nehmen die entsprechenden Titrationskurven auch in diesem Fall eine Zwischenposition ein. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die unvollständige Besetzung der freien Valenzen an den Al (+III) und Zr (+IV)-Kationen durch die Carboxylatgruppen des Dispergators. Die Anlagerung von Wassermolekülen oder Hydroxidionen ist aufgrund der hohen Elektrophilie und der hohen Koordinationszahl dieser Kationen viel wahrscheinlicher als die sterisch anspruchsvolle Anlagerung mehrerer Carboxylatgruppen. Außerdem bilden freie, also nicht durch Polyacrylat komplexierte, Al (+III) und Zr (+IV)-Kationen schon in geringsten Mengen stabile Hydroxo-Komplexe bzw. amorphe Hydroxidniederschläge (Tabelle 7.2). Folglich stehen selbst bei einem Überschuss an Al (+III) und Zr (+IV)-Kationen keine mehrwertigen Ladungsträger zur Verfügung, die eine signifikante Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht verursachen.

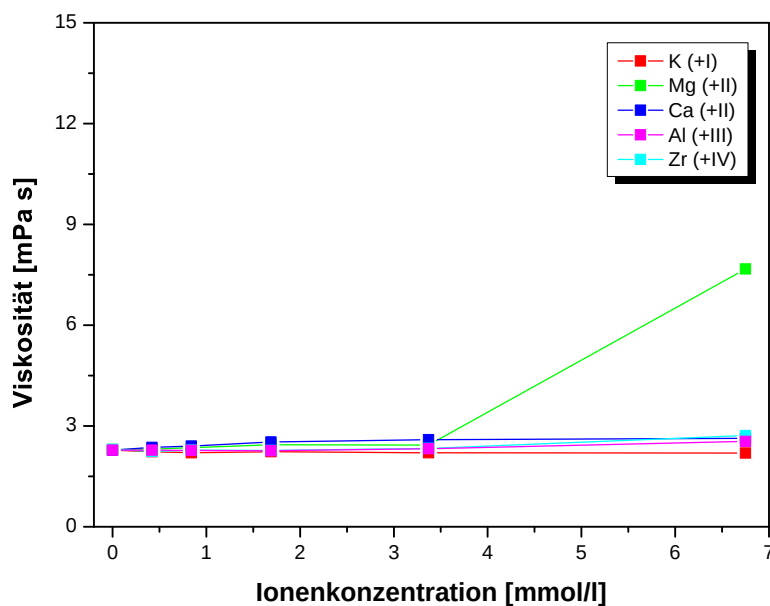


Abbildung 7.11 – Viskositäten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Bis auf Mg (+II) zeigt kein Kation einen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit der Suspensionen. Auch der Anstieg von ca. 2 mPas auf 7,5 mPas im Falle der Magnesiumionen ist bei der Betrachtung des moderaten Feststoffgehaltes und des damit verbundenen sehr niedrigen Gesamtniveaus der Suspensionsviskositäten eher als gering einzustufen. Allerdings zeigt dieses Ergebnis, dass die Affinität zur Komplexbildung zwischen NaPA und Mg (+II) besonders ausgeprägt ist.

Die Ergebnisse der Sedimentationsuntersuchungen sind in Abbildung 7.12 zusammengefasst. Abgesehen von der monovalenten Referenz K (+I) verursachen alle eingesetzten Kationen einen Anstieg der Sinkgeschwindigkeit. Auch hier zeigen die Erdalkalitionen einen deutlich destabilisierenden Einfluss, wie es bereits bei den Messungen des Zetapotentials ermittelt werden konnte. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluss der Zr (+IV)-Kationen, deren destabilisierende Wirkung mit den Erdalkalitionen vergleichbar ist, obwohl sich die Trends der zwei- und vierwertigen Kationen bei der Bestimmung des Zetapotentials deutlich voneinander unterscheiden (Abbildung 7.10). Welche Wechselwirkung diesen makroskopischen Effekt verursacht bzw. eine Korrelation zwischen elektrostatischer und sedimentationsanalytischer Stabilität verhindert, kann mit dem aktuellen Stand der Untersuchungen nicht erklärt werden.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle gesagt werden, dass der Einfluss von multivalenten Kationen auf eine stabilisierte Suspension nachgewiesen werden kann-

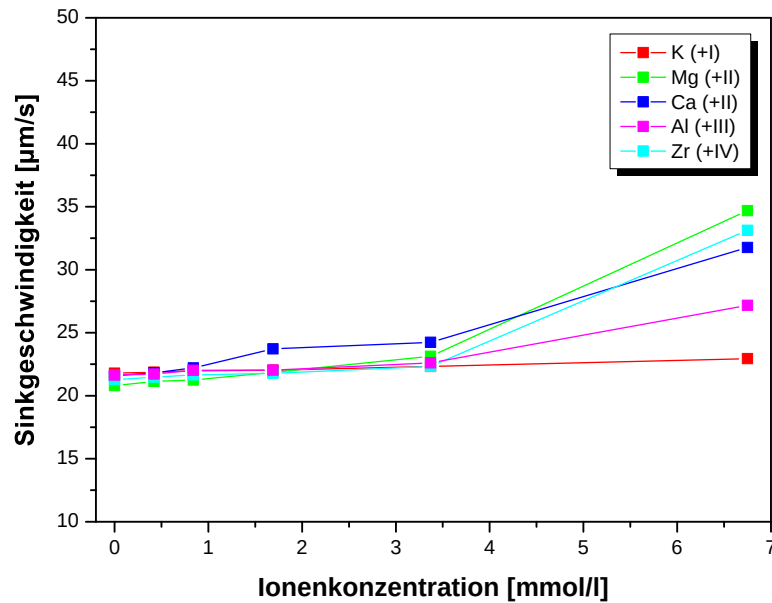


Abbildung 7.12 – Sinkgeschwindigkeiten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).

te. Die Wirkung der Kationen kann anhand der ermittelten Zetapotentialen sowie Sinkgeschwindigkeiten im betrachteten Konzentrationsbereich als destabilisierend bezeichnet werden. Im speziellen Fall des Zr (+IV) kann jedoch von einer sehr geringen Wechselwirkung zwischen Kation und Dispergator ausgegangen werden. Wie ausgeprägt die Affinität zwischen Zirkonyl-Polykationen und PVA auch beim Einsatz einer Additiv-Kombination mit NaPA ist, soll im Folgenden untersucht werden.

7.2.3 Einfluss von Zirkonyl-PVA-Wechselwirkungen auf die Eigenschaften von stabilisierten Suspensionen

Bei den folgenden Untersuchungen mit NaPA-PVA-Zr (+IV)-Mischungen wurde bewusst auf die Charakterisierung der Adsorptiondichte und der rheologischen Eigenschaften verzichtet. Einerseits ist es mit der verwendeten CSB-Methode nicht möglich zu unterscheiden welche der eingesetzten Additivkomponenten adsorbiert und andererseits sind die Viskositätsänderungen unter Einwirkung des Dispergators zu gering, um signifikante Änderungen der Fließfähigkeit messen zu können. Die Analyse möglicher Konkurrenzreaktionen beschränkt sich demnach auf einen Vergleich der elektroakustischen und der fliehkraftsedimentationsanalytischen Ergebnisse. In Abbildung 7.13 sind die Zetapotentialen als Funktion des relativen Dispergatoranteils bei konstanten PVA-Gehalten und steigenden Zr (+IV)-Konzentrationen dargestellt. Als Referenz wurde eine Titration ohne PVA und ohne Zr (+IV) durchgeführt (schwarze Kurve). Diese Titration zeigt, dass bereits ein relativer Anteil von 0,2 bis

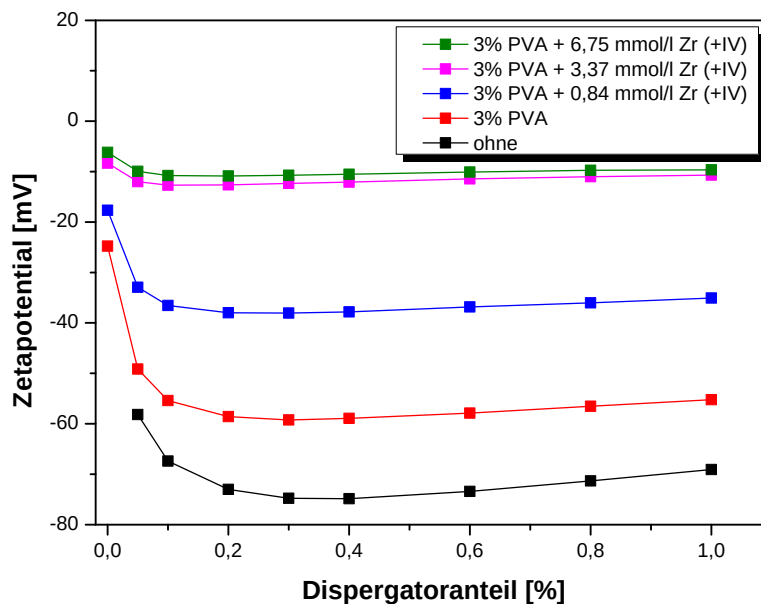


Abbildung 7.13 – Zetapotentiale als Funktion des relativen Dispergatoranteils (NaPA) in wässrigen Korund-Suspension (3 Ma% PVA) bei steigender Zr(+IV)-Konzentration.

0,4 Ma% ausreicht, um ein stark negatives Zetapotential und damit eine sehr gute elektrostatische Stabilität zu erzielen. Durch die Zugabe von PVA und die ansteigende Konzentration von Zr(+IV)-Kationen wird der Betrag des Zetapotentials immer weiter reduziert. Dieses Ergebnis korreliert mit den Aussagen der Literatur zur Reduzierung des Zetapotentialsbetrages mit steigender Molekularmasse des eingesetzten PVA-Binders^[89,159] und mit dem Einfluss von Zr(+IV)-Kationen auf die Polymergrößenverteilung eines vollhydrolysierten PVA-Binders (Abbildung 7.8). Trotzdem wird die Suspension mit steigendem Zr(+IV)-Gehalt aus elektrostatischer Sicht instabil.

Die Sedimentationsprofile für vier definierte Zusammensetzungen sind in Abbildung 7.14 zu sehen. Für eine bessere Interpretation der Ergebnisse wurden in diesem Fall nicht nur die Sinkgeschwindigkeiten ausgewertet, sondern die zeitlichen Verläufe der Phasentrennung von vier unterschiedlichen Suspensionszusammensetzungen gegenübergestellt. Neben der Information über die Geschwindigkeit der Phasentrennung (Anstieg) kann man bei dieser Auftragung außerdem Aussagen zur Sedimenthöhe und damit zu den interpartikulären Wechselwirkungen in der Suspension gewinnen.

Das Sedimentationsprofil der Suspension ohne Zusätze ist durch eine hohe Sinkgeschwindigkeit (steiler Anstieg) und ein vergleichbar hohes, voluminöses Sedimentniveau geprägt. Beide Phänomene sind typisch für instabile, agglomerierte Suspensionen. Durch den Zusatz eines Dispergators (NaPA) wird der Zeitraum

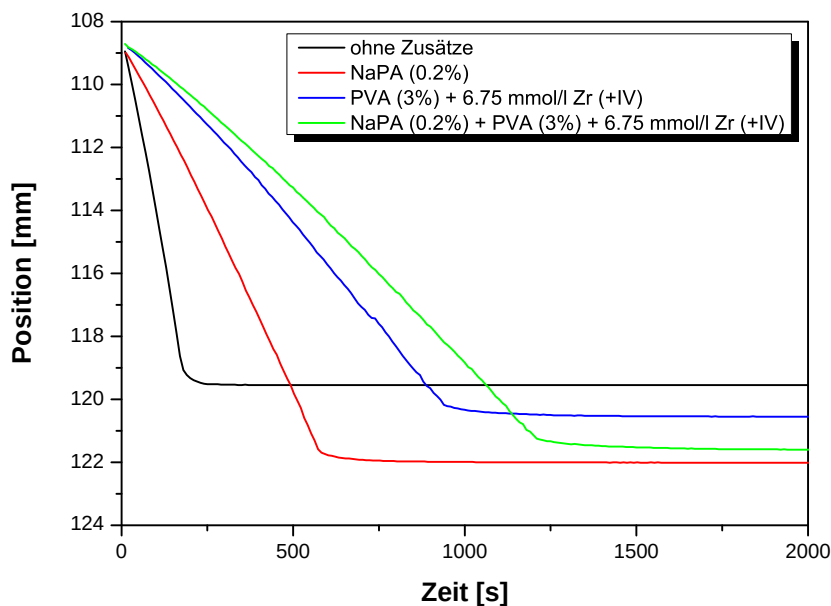


Abbildung 7.14 – Position der Phasengrenze als Funktion der Zeit für vier definierte Suspensionszusammensetzungen.

bis zur vollständigen Entmischung deutlich vergrößert. Außerdem bildet sich ein kompaktes, dichtes Sediment, weil sich die Partikel durch die elektrostatischen Abstoßungskräfte während der Sedimentbildung reorganisieren und eine dichteste Packung bilden können. Eine noch höhere Sedimentationsstabilität wird durch den Einsatz von PVA und Zr (+IV)-Kationen erreicht. Allerdings lässt das höhere Sedimentvolumen darauf schließen, dass die Wirkung weniger auf einer Steigerung der repulsiven, interpartikulären Wechselwirkungen beruht. Die Behinderung der gerichteten Partikelmigration während der Sedimentation sowie eine Verlangsamung des Fluidgegenstromes sind in diesem Fall offensichtlich die Ursachen für die Verbesserung der makroskopischen Stabilität.

Die beste Sedimentationsstabilität wird allerdings durch den Einsatz aller Additive (NaPA, PVA und Zr (+IV)) erreicht. Am Verlauf der grünen Kurve (Abbildung 7.14) ist gut erkennbar, dass der Anstieg deutlich flacher und damit die Sinkgeschwindigkeit niedriger ist als bei den Vergleichsproben (rot und blau). Die Sedimenthöhe liegt tendenziell näher am Niveau der NaPA-stabilisierten Suspension, was für die Wirkung des Dispergators also für aktive elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln spricht. Eine vergleichbar dichte Partikelpackung wird vermutlich durch den Einbau von PVA/Zr (+IV)-Komplexen im Sediment verhindert.

Anhand der präsentierten Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die stabilisierende Wirkung durch die Komplexbildung von PVA-Molekülen und Zr (+IV)-Kationen unabhängig von der Partikeloberfläche ist. Eine Konkurrenzreaktion zwi-

schen den gebildeten PVA/Zr(+IV)-Komplexen und dem oberflächenaktiven Dispergator (NaPA) konnte nicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus ist es sogar möglich die Stabilisierungsmechanismen beider Systeme zu kombinieren und den Effekt gegenüber der Wirkung der Einzeladditive noch zu steigern.

7.3 Resümee

Mit Hilfe elektroakustischer, rheologischer und fliehkraftsedimentationsanalytischer Messmethoden wurde der Einfluss von multivalenten Kationen auf die Wechselwirkungen eines PVA-Binders in Korund-Suspensionen untersucht. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede bei der Analyse der Zetapotentiale, der dynamischen Viskositäten und der Sinkgeschwindigkeiten, obwohl sich die Zugabe der Kationen nur in geringem Maße auf die Adsorptionsdichten des Binders auswirkten. Als Ursache für dieses Verhalten wurden Wechselwirkungen der freien Kationen mit der elektrochemischen Doppelschicht einerseits und die Bildung von Hydroxidverbindungen bzw. Hydroxidkomplexen bei dem vorgegebenen pH-Wert andererseits identifiziert. Da die Tendenz zur Bildung von Hydroxidverbindungen mit steigender Oxidationszahl zunimmt, konnte folgende Abhängigkeit für die Destabilisierungsaktivität der Kationen abgeleitet werden: $[K < Al < Mg < Ca]$. Eine Theorie konforme Abhängigkeit, bei der die Destabilisierung mit steigender Oxidationszahl zunimmt, wird in diesem Fall durch Bildung von Hydroxidverbindungen bzw. Hydroxidkomplexen überlagert.

Im Gegensatz dazu deuten die verbesserten Fließeigenschaften und die höhere Sedimentationsstabilität im Falle des Zr(+IV) auf eine stabilisierende Wirkung hin. Die Triebkraft dieses Effektes ist eine starke, chemische Wechselwirkung zwischen Zirkonyl-Polykationen und den funktionellen Gruppen des PVA-Binders, die zu einer Steigerung der effektiven durchschnittlichen Polymergröße führt. Eine erhöhte Oberflächenaffinität des PVA/Zr(+IV)-Komplexes konnte durch das Ausbleiben einer Konkurrenzreaktion mit einem oberflächenaktiven Polyacrylatdispergator ausgeschlossen werden. Die stabilisierende Wirkung des PVA/Zr(+IV)-Komplexes wird folglich durch die reine Anwesenheit in der kontinuierlichen Phase verursacht (Verarmungsstabilisierung).^[110] Dadurch war es sogar möglich die Stabilisierungsmechanismen eines Polyacrylatdispergators und der PVA/Zr(+IV)-Komplexe zu kombinieren, was einen signifikanten Rückgang der Sedimentationsneigung zur Folge hat.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass es nicht ausreicht die Wechselwirkung einzelner Additive mit der Partikeloberfläche oder die Interaktionen definierter Polymere untereinander zu analysieren. Um genaue Aussagen und vor allem Vorhersagen über die Eigenschaften einer keramischen Suspension machen zu können, ist es notwendig den chemischen Zustand aller Einzelkomponenten, sowohl der Rohstoffe, der Additive als auch der Verunreinigungen bzw. Fremdphasen, unter den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen zu erfassen. Für eine umfassende Charakterisierung solch komplexer Mehrkomponentensysteme ist der Einsatz von komplementären Messmethoden unerlässlich. Am Beispiel der elektroakustischen Bestimmung des Zetapotentials ist gut zu erkennen, dass allein die Messung der elektrostatischen Abstoßungskräfte zur allgemeinen Bewertung der Suspensionsstabilität nicht ausreichend ist. Es ist folglich nicht möglich die optimalen Verarbeitungseigenschaften einer keramischen Suspension durch die Messung oder die Angabe eines einzigen Parameters widerzuspiegeln.

8 Auswirkung einer alternativen Suspensionstabilisierung auf die Biegefestigkeiten von gesinterten Korundprüfkörpern

Ausgehend vom nachgewiesenen, stabilisierenden Effekt der PVA/Zirkonyl Wechselwirkungen (Kapitel 7) soll im folgenden Abschnitt die Reduktion der Additivanzahl und deren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Korund-Prüfkörpern im Fokus der experimentellen Arbeiten stehen. Mit Hilfe von Biegebruchversuchen werden die Effekte einer variierten Additivzusammensetzung auf die Versagenswahrscheinlichkeit untersucht. Die Versuchsreihen sollen Aufschluss darüber geben, ob es möglich ist ein vollhydrolysiertes PVA durch die Zugabe von Zr (+IV)-Kationen gleichzeitig als Stabilisator in der Suspension und als Binder im Grünkörper zu nutzen. Durch die Erfüllung dieser Doppelfunktion wäre es möglich auf einen Dispergator bei der Suspensionsaufbereitung zu verzichten und die Materialkosten sowie den Organikanteil im Grünkörper zu senken.

8.1 Durchführung

Basierend auf den Ergebnissen des vorhergehenden Kapitels wurden für die Untersuchung des Einflusses einer variierten Additivmischung auf die Biegefestigkeiten Suspensionen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	A	B
Disperse Phase	Baikowski CR1	Baikowski CR1
Feststoffgehalt	50 Ma%	50 Ma%
Gleitmittel	3 Ma% PEG-400	3 Ma% PEG-400
Binder	3 Ma% Mowiol 4-98	3 Ma% Mowiol 4-98
Dispergator	/	0,2 Ma% NaPA
kationischer Zusatz	6,8 mmol/l Zr (+IV)	/

Tabelle 8.1 – Zusammensetzungen der verwendeten wässrigen Suspensionen zur Untersuchung des Einflusses einer variierten Additivmischung.

Die Homogenisierung der Suspensionen erfolgte mit einem IKA Dissolver Rührer T50. Durch die Zugabe von NaPA wies die Suspension B eine Leitfähigkeit von $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einen pH-Wert von 9,5 auf. Zur Einstellung eines äquivalenten pH-Wertes und einer vergleichbaren Leitfähigkeit wurden der Suspension A definierte Mengen 1M Natronlauge und Natriumnitrat zugegeben. Die homogenisierten Ansätze wurden im Anschluss unter identischen Bedingungen granuliert und das Granulat für die Herstellung von rechteckigen Formkörpern eingesetzt. Das Granulat wurde dabei im ersten Schritt bei 40 MPa uniaxial vorgepresst und anschließend kaltsostatisch bei 100, 200 und 400 MPa nachverdichtet. Aus dieser Versuchsführung ergeben sich damit 6 unterschiedliche Probenpopulationen (Abbildung 8.2 und Tabelle 8.2). Alle hergestellten Platten wurden nach folgendem Temperatur-Zeit-Profil simultan entbindert und gesintert:

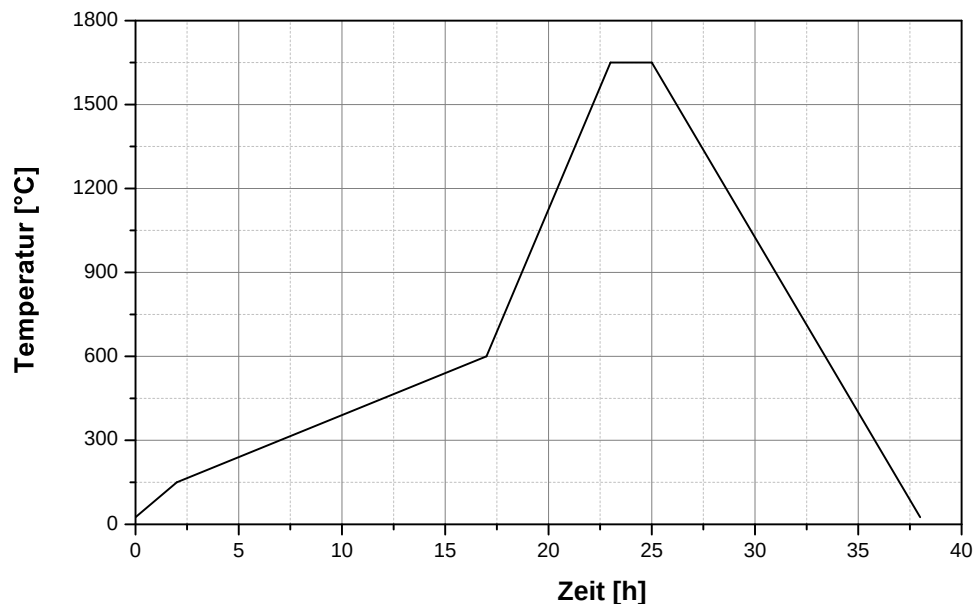


Abbildung 8.1 – Verwendetes Temperatur-Zeit-Profil zum Entbindern und Sintern aller Proben.

Für die Überprüfung der Biegefestigkeiten wurden aus gesinterten Formkörpern gemäß DIN 843-1 Biegebruchstäbe mit den Außenmaßen $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}$ hergestellt. Während die Zugseite der Stäbe poliert und gephasst wurde, blieben alle anderen Seiten nach dem Sägen unbehandelt. Die Messung der Biegebruchfestigkeiten (4-Punkt-Biegung, DIN 843-1) und die statistische Auswertung der Festigkeitsverteilungen (DIN 843-5) erfolgten an 30 Proben je Versuchsreihe.

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss der modifizierten Additivzusammensetzung auf die Biegebruchfestigkeiten von Korundprüfkörpern interpretieren zu können, ist es zuerst notwendig die Eigenschaften des gesinterten Gefüges zu betrachten. Zu diesen Eigenschaften gehören u.a. die offene Porosität, eventuell vorhandene Granulatreststrukturen, die Zirkoniumverteilung (Versatz A) und die Analyse der Bruch auslösenden Defekte. Erst danach ist es sinnvoll, anhand der ermittelten Dichten und Biegebruchfestigkeiten, den Einfluss der Additivzusammensetzung zu bewerten.

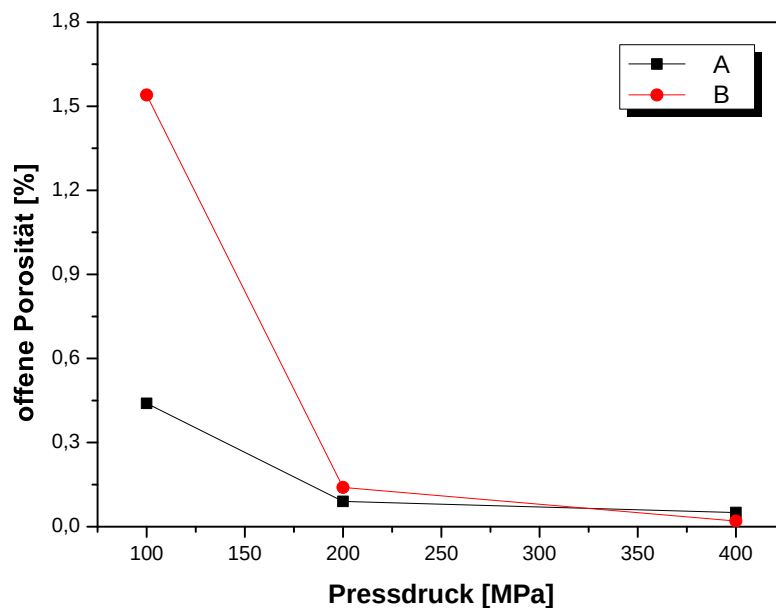


Abbildung 8.2 – Offene Porosität von gesinterten Korund-Platten als Funktion des isostatischen Pressdrucks.

Die offenen Porositäten der Versätze A und B sind in Abbildung 8.2 als Funktion des isostatischen Pressdruckes dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die offenen Porositäten der gesinterten Proben vor allem bei einem Pressdruck von 100 MPa deutlich voneinander unterscheiden. Offensichtlich beeinflusst der Dispergator im Versatz B die Härte der Granalien und verursacht dadurch eine schlechtere Verformbarkeit beim Pressen. Vergleichbare Ergebnisse wurden im Rahmen des AiF-Projektes *PolyGran* für Aluminiumoxid bereits ermittelt.^[167] Folglich können vor allem in den gesinterten Proben des Versatzes B Granulatreststrukturen (Abbildung 8.3) nachgewiesen werden. Ab einem Pressdruck von 200 MPa weisen die offenen Porositäten hingegen keine signifikanten Unterschiede mehr auf. D.h. die einwirkende Kraft ist groß genug, um auch die Granalien im Versatz B hinreichend gut zu deformieren.

Die qualitative Analyse der Zirkonium-Verteilung in einer gesinterten Probe des Versatzes A wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop und einem ESB-Detektor

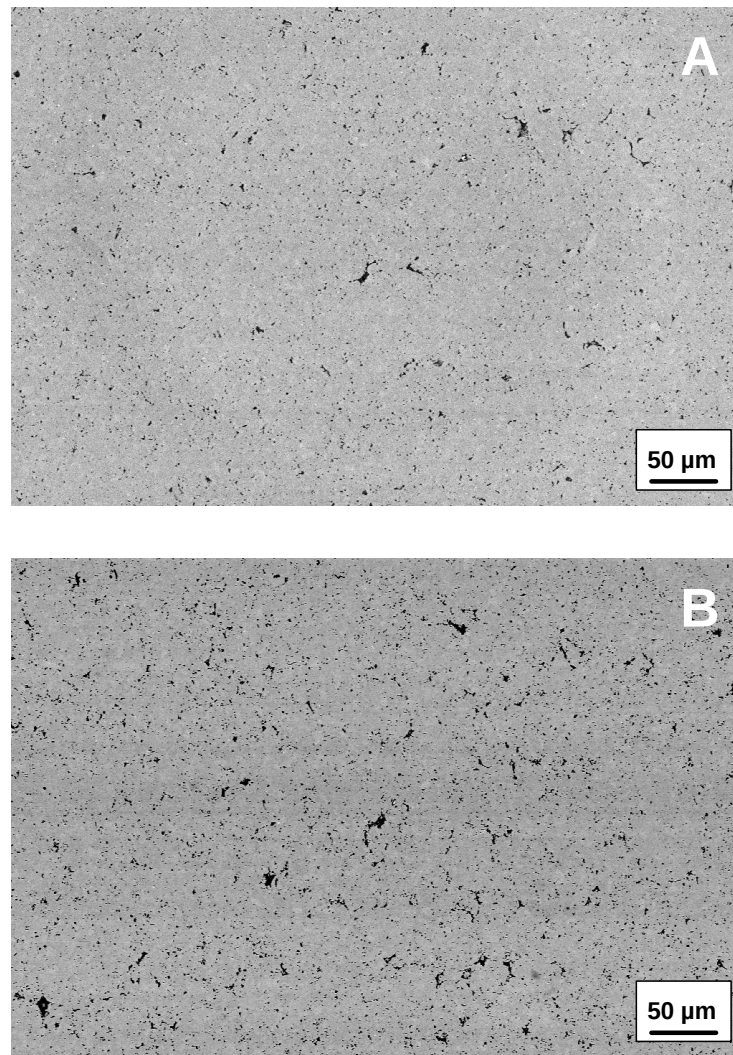


Abbildung 8.3 – Gefügaufnahmen (REM) einer gesinterten Probe A (100 MPa, oben) und einer gesinterten Probe B (100 MPa, unten).

zur Visualisierung schwerer Elemente durchgeführt. In Abbildung 8.4 ist zu erkennen, dass sich punktuelle Ausscheidungen (weiße Punkte) von Zirkondioxid gebildet haben. Eine gleichmäßige Verteilung der eingesetzten Zirkoniumionen über die gesamte Korngrenzenphase ist demnach nicht nachzuweisen. Trotzdem ist anzumerken, dass die Abmessungen der Ausscheidungen im nm-Bereich liegen, was von einer extrem homogenen Verteilung des Zirkondioxids zeugt. Welche Auswirkungen diese partikulären Ausscheidungen auf die Festigkeiten (Tabelle 8.2) der Prüfkörper haben, wird die Analyse der Bruch auslösenden Defekte im Folgenden zeigen.

Zur Identifikation der Bruch auslösenden Defekte wurden von mehreren Proben beider Versätze REM-Aufnahmen der Bruchflächen ausgewertet. In Abbildung 8.5 ist exemplarisch die Bruchfläche des Prüfkörpers des Versatzes A dargestellt, der

	Gründichte g/cm ³	Rohdichte [%]*	Weibull-Modul m	charakteristische Weibull-Festigkeit σ_0 [MPa]
A (100 MPa)	2,10	95,4	10 (8-12)	350 (339-362)
B (100 MPa)	2,11	94,6	20 (15-24)	336 (330-342)
A (200 MPa)	2,20	96,2	9 (7-11)	378 (364-393)
B (200 MPa)	2,21	96,2	20 (15-24)	404 (397-411)
A (400 MPa)	2,33	97,2	10 (7-12)	361 (349-374)
B (400 MPa)	2,34	97,2	6 (5-8)	387 (366-409)

Tabelle 8.2 – Zusammenstellung der Gründichten, Rohdichten (* der theoretischen Dichte), Weibull-Module und charakteristischen Weibull-Festigkeiten inkl. Fehlergrenzen der Versätze A und B für die Pressdrücke 100, 200 und 400 MPa.

mit 187 MPa die niedrigste Biegebruchfestigkeit aller untersuchten Prüfkörper aufweist. Der Bruch auslösende Defekt ist ein ca. 800 μm großes Riesenkorn inklusive Einschluss auf der Zugseite des Biegebruchstabes. Als Ursache für das Riesenkornwachstum konnte eine lokale Akkumulation von Natrium identifiziert werden, die zur Bildung von β – Aluminat führt. Während in der umgebenden Matrix mit Hilfe von EDX-Messungen kein Natrium nachgewiesen wurde, konnte im Bereich des Defektes eine Natrium-Konzentration von 1-2 Ma% detektiert werden. Ähnliche Defekte bzw. Riesenkornwachstum konnten bei weiteren Proben nachgewiesen werden, wobei die ermittelten Festigkeiten der Prüfkörper mit sinkender Defektgröße ansteigen. Die Kontamination mit Natrium wird beim Versatz A durch die Einstellung des pH-Wertes (NaOH) bzw. der Leitfähigkeit (NaNO_3) verursacht.

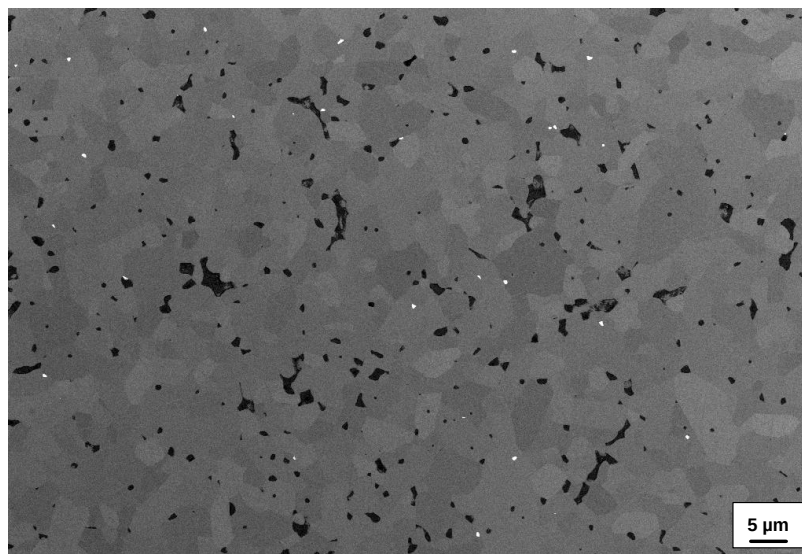


Abbildung 8.4 – Gefügeaufnahme (REM, ESB-Detektor) einer gesinterten Probe A (100 MPa) zur qualitativen Analyse der Zirkonium-Verteilung.

Beim Versatz B, der bereits 500 ppm Natrium durch den Zusatz des Dispergators enthält, lassen sich vergleichbare Defekte nachweisen. Als Beispiel sind die Bruch auslösenden Defekte für die Proben mit einer Biegebruchfestigkeit von 192 MPa und 245 MPa in der Abbildung 8.6 dargestellt. Wie bereits diskutiert kommt es auch bei der Additivmischung B zum Natrium-induzierten Riesenkornwachstum, das letztlich zum vorzeitigen Versagen im 4-Punkt-Biegebruchversuch führt. Auch in diesem Fall kann die steigende Festigkeit mit einer abnehmenden Defektgröße korreliert werden. Im Rohstoff selbst sowie im Binder konnten keine signifikanten Mengen an Natrium nachgewiesen werden.

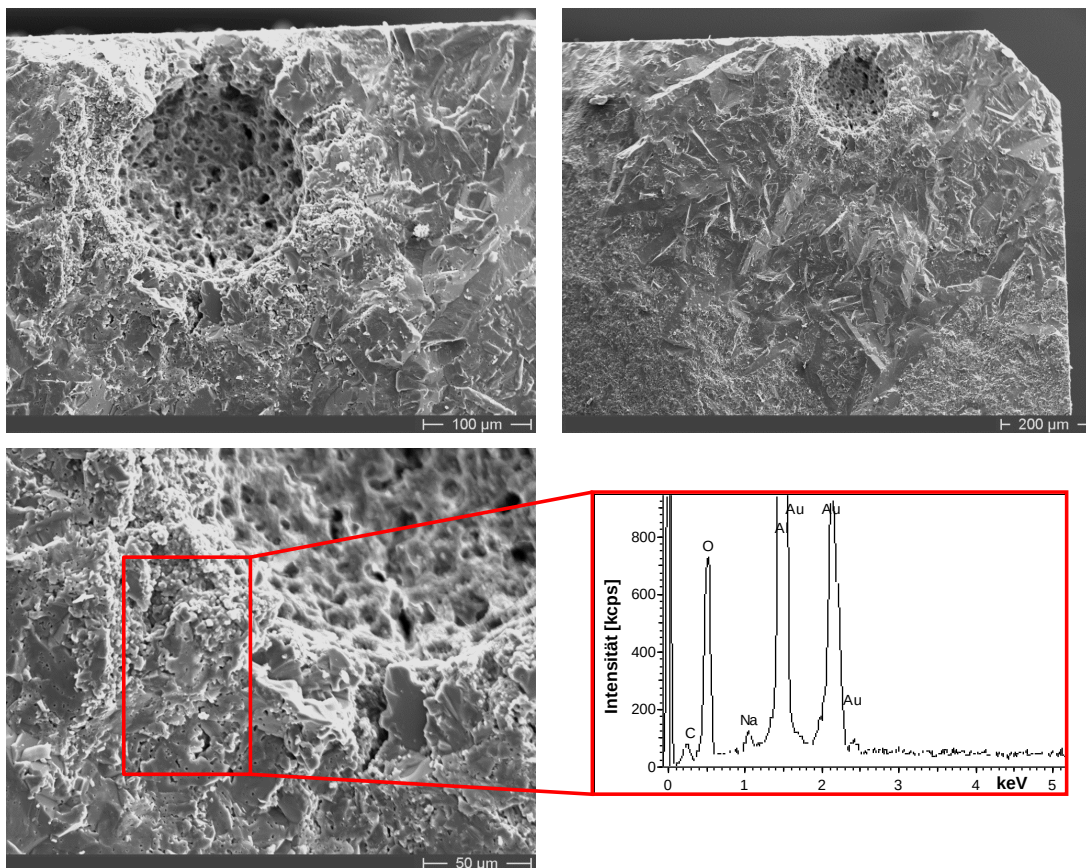


Abbildung 8.5 – Gefügeaufnahmen (REM) und EDX-Analyse des bruchauslösenden Defektes einer Probe des Versatzes A (400 MPa) mit einer Biegebruchfestigkeit von 187 MPa.

Nach der Beschreibung der Gefüge kann geschlussfolgert werden, dass die Festigkeiten der Prüfkörper primär von einem Natrium-induziertes Riesenkornwachstum bestimmt sind. Somit ist eine direkte Korrelation zwischen den Zusammensetzungen der Suspensionen und den gemessenen Festigkeiten nicht möglich, weil die Bruch auslösenden Defekte nachweislich durch Verunreinigungen und nicht durch die Wechselwirkungen der enthaltenen Organik verursacht werden. Eine Erhöhung des isostatischen Pressdruckes ist in diesem Zusammenhang sogar nachteilig, weil

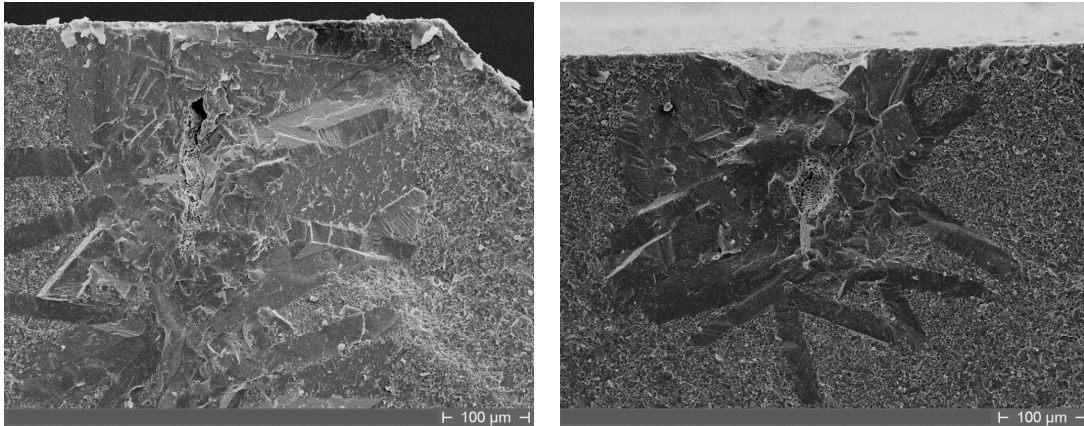


Abbildung 8.6 – Gefügeaufnahmen (REM) der Bruch auslösenden Defekte zweier Proben des Versatzes B (400 MPa) mit Biegebruchfestigkeiten von 192 MPa (links) und 245 MPa (rechts).

eine geringere Restporosität das Kornwachstum noch unterstützt.^[114] Eine Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit von den vorhandenen Granulatreststrukturen oder den partikulären Zirkondioxid-Ausscheidungen konnte hingegen nicht hergestellt werden, da die daraus resultierenden Defekte kleiner sind als die nachgewiesenen Riesenkörner aus β – Aluminat.

Bei der Charakterisierung der elementaren Zusammensetzung mittels RFA konnte jedoch festgestellt werden, dass die Natriumkonzentrationen im Versatz A (800 ppm) und im Versatz B (700 ppm) vergleichbar sind. Folglich können die Gründichten, Rohdichten und die ermittelten Weibull-Module sowie charakteristischen Weibull-Festigkeiten (Tabelle 8.2) unter der Annahme einer ähnlichen Triebkraft zum Riesenkorngwachstum gegenübergestellt werden. Anhand der Messwerte ist zu erkennen, dass die Gründichten und Rohdichten erwartungsgemäß proportional zum isostatischen Pressdruck steigen. Die Weibull-Module und die charakteristischen Weibull-Festigkeiten zeigen indes keinen steten Verlauf. Für den Versatz A sind die Weibull-Module unabhängig vom Pressdruck, d.h. die Versagenswahrscheinlichkeiten sind bei allen Pressdrücken vergleichbar. Die signifikant höheren Weibull-Module zeigt jedoch Versatz B bei einem Pressdruck von 100 und 200 MPa. Bei einem Pressdruck von 400 MPa ist das Weibull-Modul deutlich geringer und unterscheidet sich nicht mehr signifikant von Versatz A. Die charakteristischen Festigkeiten für die Versätze A und B sind bei Pressdrücken von 100 sowie 400 MPa nicht signifikant unterschiedlich. Für die Wirkung einer modifizierten, Dispergator-freien Additivzusammensetzung (Versatz A) auf die Festigkeit von Korundprüfkörpern kann demnach geschlussfolgert werden, dass im Vergleich zu einem Referenzsystem (Versatz B) vergleichbare Festigkeiten erreicht werden können. Die signifikant höheren Weibull-Module und damit eine deutliche niedrigere Versagenswahrschein-

lichkeit der Prüfkörper sind nur durch die Verwendung des Additivgemisches (mit Dispergator) im Referenzsystem (Versatz B) erreichbar.

8.3 Resümee

Im vorliegenden Kapitel wurde der Einfluss der Additivzusammensetzung auf die Biegefestigkeit von gesinterten Korundprüfkörpern untersucht. Ausgehend von den Ergebnissen in Kapitel 7 bestand die Möglichkeit eine wässrige Suspension nicht nur durch die Zugabe eines Polyacrylat-Dispergators zu stabilisieren, sondern durch den Einsatz von Zr (+IV)-Kationen und den enthaltenen PVA-Binder ebenfalls einen stabilisierenden Effekt zu erzielen. Im Rahmen der Untersuchungen stand demnach die Korrelation zwischen der Zusammensetzung der Additivmischung, den ermittelten Biegefestigkeiten und der Analyse der bruchauslösenden Defekte im Fokus der experimentellen Arbeiten in diesem Kapitel.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Festigkeiten der hergestellten Prüfkörper primär durch Verunreinigungen mit Natrium bzw. Natrium-induziertes Riesenkornwachstum (Bildung von β – Aluminat) beeinflusst werden. Eine Korrelation zwischen der Additivzusammensetzung und den ermittelten Festigkeiten ist damit nicht möglich. Um ein Riesenkornwachstum zu verhindern, können folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Der Einsatz von Natrium-freien Salzen und Dispergatoren würde die Kontamination der Suspension während der Aufbereitung direkt verhindern und damit das Risiko des Riesenkornwachstums minimieren. Als Ersatz für NaPA wäre ein Ammonium-Polyacrylat (AmPA) denkbar. Allerdings sind chemisch definierte Substanzen (Reinheit, Molmasse) in entsprechender Qualität auf dem Markt nicht erhältlich. Für Referenzmessungen wurde deswegen ein AmPA aus einer Polyacrylsäure (5000 g/mol) und Ammoniak hergestellt, um die Wirkung dieser Verbindung auf die Sedimentationsstabilität (Abbildung 8.7) zu untersuchen. Im Vergleich zu Abbildung 7.14 ist erkennbar, dass der Einsatz von AmPA unabhängig von der Anwesenheit des PVA/Zr (+IV)-Komplexes zu einer weiteren Erhöhung der Sedimentationsstabilität führt. Das AmPA ist somit eine gleichwertige und Natrium-freie Alternative zur Stabilisierung von Korundsuspensionen. Folglich ist die Natrium-freie Präparation der Probenkörper prinzipiell möglich. Allerdings konnte die endgültige Bestätigung der Überlegenheit des neuen Additiv-Konzeptes aus Zeit- und Kapazitätsgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden.

Eine weitere Möglichkeit das Riesenkornwachstum zu verhindern, ohne auf Natrium-haltige Chemikalien zu verzichten, besteht in der Verwendung von technisch reinem

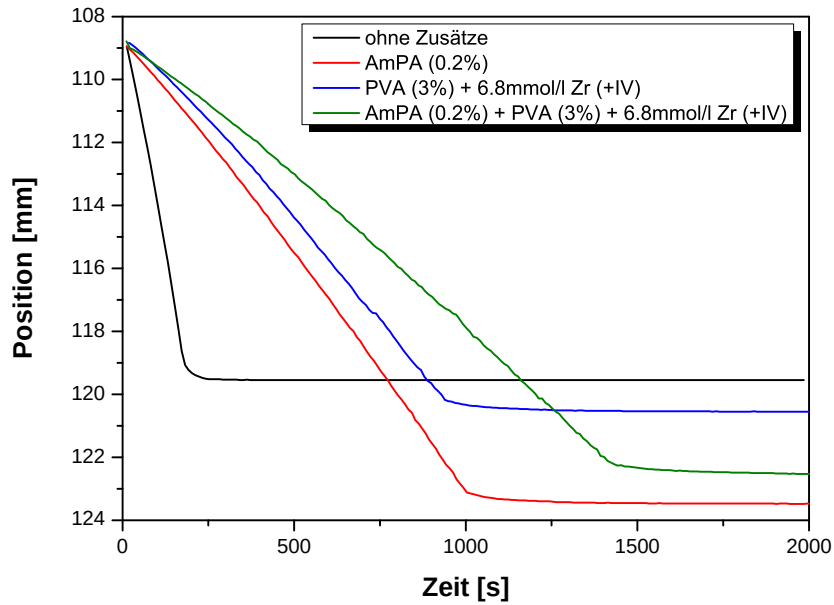


Abbildung 8.7 – Position der Phasengrenze als Funktion der Zeit für vier definierte Suspensionszusammensetzungen.

Korund. Das enthaltene SiO_2 in Rohstoffen dieser Reinheit führt zur Bildung von Natriumsilikat. Freie Natriumatome werden dadurch gebunden und die Bildung von β – Aluminat unterdrückt. Allerdings führt die Anwesenheit weiterer Verunreinigungen (z. B. SiO_2) zu Flüssigphasen während des Sinterns, was sich negativ auf die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit des Bauteils auswirkt.^[114] Deshalb sollte in erster Linie die Kontamination mit Natrium während der Suspensionsaufbereitung verhindert werden.

9 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Herstellung sowie der Charakterisierung definierter Schlicker-Zusammensetzungen zur Simulation realer Mischungszustände und der Ableitung von Richtlinien für die Art, Stärke und Veränderung von chemischen Wechselwirkungen bei der Verarbeitung von keramischen Massen. In Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen sollten die Wechselwirkungsmechanismen der Additive (intermolekular sowie mit dem Rohstoff Korund) und die Verarbeitungseigenschaften des Gesamtsystems charakterisiert werden. Die Analyse der Hilfsmittel-Wechselwirkungen an der Partikeloberfläche, also die mikroskopischen Suspensionseigenschaften, erfolgte mit Hilfe von elektroakustischen Messmethoden, der Bestimmung der Adsorptionsdichten mittels CSB und in-situ Messungen unter Verwendung der ATR-FTIR-Spektroskopie. Die makroskopisch relevanten Verarbeitungseigenschaften, Fließfähigkeit und Entmischungskinetik, wurden durch den Einsatz von rheologischen und fliehkraftsedimentationsanalytischen Messmethoden untersucht. Erst durch das Zusammenspiel dieser komplementären Charakterisierungsmethoden und die Korrelation der Messergebnisse war es möglich, die wesentlichen Aussagen dieser Arbeit zu formulieren und damit den Stand der Technik zu erweitern.

Die bearbeiteten Themen dieser Arbeit lassen sich wie folgt in drei Schwerpunkte unterteilen: i) Effizienzsteigerung von kommerziellen Polyacrylat-Dispergatoren, ii) Einfluss von Partikelmodifikationen (Mahlung und/oder Dotierung) auf die Wechselwirkungen von organischen Additiven und iii) Einfluss von multivalenten Kationen auf die Wechselwirkungen eines PVA-Binders. Im ersten Teil der experimentellen Arbeiten wurde gezeigt, dass die stabilisierende Wirkung eines kommerziellen Polyacrylat-Dispergators bereits durch die gezielte Einstellung des pH-Wertes verbessert werden kann. Die Steigerung der stabilisierenden Wirkung bzw. die Zunahme der Sedimentationsstabilität konnte mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie direkt mit einer Änderung des Koordinationstyps an der Partikeloberfläche von *outer sphere* zu *inner sphere* korreliert werden. Da die Verschiebung des Koordinationstyps eine Funktion des pH-Wertes ist, war es möglich ein Optimum im quasineutralen Bereich von pH 7-8 nachzuweisen, in dem die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen dem negativ geladenen Polyacrylat-Molekül und der positiv geladenen

Partikeloberfläche die feste chemische Bindung der Carboxylat-Gruppen an oberflächennahen Aluminiumatomen begünstigt. Folglich ist eine deutliche Steigerung der Hilfsmittelwirkung und dadurch eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften nicht nur durch den Einsatz neuartiger Dispergatoren erreichbar, sondern kann bereits durch eine Optimierung des Aufbereitungsprozesses hinsichtlich des Energieeintrags und des pH-Wertes erzielt werden.

Im zweiten Teil stand die Untersuchung von Wechselwirkungen organischer Additive in Korundsuspensionen in Abhängigkeit vom Aufbereitungszustand des Rohstoffes im Fokus der experimentellen Arbeiten. Ziel dieser Untersuchungen war es Zusammenhänge zwischen variierten Rohstoffkenngrößen (Partikeldurchmesser, spezifische Oberfläche, chemische Zusammensetzung) und Abweichungen bei den Wechselwirkungen der Einzelkomponenten bzw. möglichen Konkurrenzreaktionen der aktiven organischen Gruppen beim Einsatz mehrerer Additive herzustellen.

Für den Einsatz von Dispergatoren konnte gezeigt werden, dass sowohl sterisch wirkende als auch elektrostatisch und elektrosterisch wirkende Dispergierhilfsmittel ausschlaggebend sind für die Herstellung fließfähiger, sedimentationsstabiler Suspensionen. Die Dosierung dieser grenzflächenaktiven Additive beinhaltete vor allem bei den elektrostatisch und elektrosterisch wirkenden Dispergatoren ein diskretes Optimum. Jede Zugabe über das Optimum hinaus verursachte eine stete Verschlechterung der mikroskopischen (dynamische Mobilität) und makroskopischen Suspensionseigenschaften (Viskosität, Sedimentationsstabilität). Die Rohstoffmodifikation hatte keinen Einfluss auf die qualitative Wirkung der Dispergatoren. Allerdings wurden bei der Analyse der quantitativen Wirkung der Dispergatoren starke Unterschiede festgestellt. Die Verschiebung der diskreten Optima korrelierte in diesem Zusammenhang nicht mit einem festen Faktor für alle Dispergatoren, der sich aus der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der modifizierten Pulver ergibt. Jeder Dispergator zeigte ein individuelles Optimum, wobei NaPA mit Gehalten von 0,4 Ma% auch bei den modifizierten Pulvern der effizienteste aller eingesetzten Dispergatoren war. Demzufolge ist es notwendig für jeden Aufbereitungszustand eines Rohstoffs nicht nur den optimalen Dispergator sondern auch den optimalen Dispergatoranteil zu ermitteln.

Ein direkter Vergleich zum Stand der Technik ist nicht möglich, da die untersuchten Stoffsysteme (Al_2O_3) in der Literatur von anderen Herstellern bezogen und andere Feststoffgehalte in den Suspensionen analysiert wurden. Zudem unterscheiden sich die literaturseitig verwendeten Rohstoffe von den hier eingesetzten Pulvern hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und der Reinheit. Beim Vergleich der Messdaten mit der Literatur kann dennoch geschlußfolgert

werden, dass die erreichten dynamischen Mobilitäten um $(-2 \text{ (m}^2/\text{Vs)} 10^{-8})$ und die dynamischen Viskositäten (5 bis 10 mPa s) den Stand der Technik für stabilisierte Korundsuspensionen repräsentieren.^[39,52,73,76,86] Der Einsatz der Fliehkraftsedimentationsanalyse als komplementäre Messmethode ist in diesem Zusammenhang neu.

Zum Einsatz von Bindern und Gleitmitteln ist zu sagen, dass bei den Additiven PEG-6000, PEG-400 und Brij-98 unabhängig vom Aufbereitungszustand des Rohstoffs nur sehr geringe Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche zu erwarten sind. Trotzdem konnten geringe Steigerungen der Viskositäten und der Sinkgeschwindigkeiten beobachtet werden, die jedoch durch die Zugabe eines Dispergators kompensierbar sind. Damit repräsentieren die Messergebnisse den Stand der Technik.^[84,85,87-90] Neu ist in diesem Zusammenhang der erfolgreiche Einsatz des wasserlöslichen Brij-98 als Ersatz für das häufig genutzte, aber nur bedingt wasserlösliche Magnesiumstearat.

Im Gegensatz dazu waren bei der Verwendung der PVA-Binder (Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98) in Verbindung mit den modifizierten Rohstoffen gleich mehrere interessante Effekte nachweisbar, die stark von den Erwartungen sowie den Ergebnissen mit dem unmodifizierten Rohstoff abweichen. Einerseits verringerten die PVA-Binder die elektrostatische Stabilität der Partikel deutlich. Andererseits konnten die dynamischen Viskositäten und die Sinkgeschwindigkeiten deutlich gesenkt werden, was einer Stabilisierung der Suspension entspricht. Dieser Effekt ist beim vollhydrolysierten PVA Mowiol 4-98 noch ausgeprägter als beim Einsatz des teilhydrolysierten PVA Mowiol 4-88. Folglich entspricht das Eigenschaftsprofil, also die Summe aller Messergebnisse, beim Einsatz dieser Additive in Verbindung mit den modifizierten Pulvern eher der Wirkung eines sterischen Dispergators. Die stabilisierende Wechselwirkung der Binder ist diesem Zusammenhang eindeutig auf die chemische Modifikation des Rohstoffes (Eintrag von Mahlkugelabrieb) und nicht auf einen Partikelgrößen-abhängigen Effekt zurückzuführen. Da dieser Effekt noch nicht in der Literatur beschrieben wurde, waren weiterführende Untersuchungen für die vollständige Klärung dieser Beobachtung notwendig (siehe unten).

Zur Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen beim Einsatz von mehreren chemisch differenten Additiven kann gesagt werden, dass die Reduzierung der Partikelgröße beim untersuchten Stoffsystem Korund keinen Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen von organischen Additiven hat. Der Stand der Technik wird hiermit bestätigt (Kapitel 2) und durch folgende Aussagen erweitert: i) intermolekulare Wechselwirkungen oder Konkurrenzreaktionen sind auch beim Einsatz von drei chemisch, unterschiedlichen Additiven (NaPA, PVA, PEG) nicht nachweisbar und dieses Ergebnis ist ii) unabhängig von der Partikelgröße.

Zur genaueren Analyse der unerwarteten PVA-Wechselwirkungen wurde im dritten Teil dieser Arbeit der Einfluss von multivalenten Kationen auf die Wechselwirkungen eines vollhydrolysierten PVA (Mowiol 4-98) detailliert untersucht. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede bei der Analyse der Zetapotentiale, der dynamischen Viskositäten und der Sinkgeschwindigkeiten, obwohl sich die Zugabe von Mg (+II), Ca (+II), Al (+III) und Zr (+IV) nur in geringem Maße auf die Adsorptionsdichten des Binders auswirkten. Als Ursache für dieses Verhalten wurden Wechselwirkungen der freien Kationen mit der elektrochemischen Doppelschicht einerseits und die Bildung von Hydroxidverbindungen bzw. Hydroxidkomplexen bei dem vorgegebenen pH-Wert andererseits identifiziert. Da die Tendenz zur Bildung von Hydroxidverbindungen mit steigender Oxidationszahl zunimmt, wurde folgende Abhängigkeit für die Destabilisierungsaktivität der Kationen abgeleitet: $[K < Al < Mg < Ca]$. Eine Theorie konforme Abhängigkeit, bei der die Destabilisierung mit steigender Oxidationszahl zunimmt, wird in diesem Fall durch Bildung von Hydroxidverbindungen bzw. Hydroxidkomplexen überlagert.

Im Gegensatz dazu deuten die verbesserten Fließeigenschaften und die höhere Sedimentationsstabilität im Falle des Zr (+IV) auf eine stabilisierende Wirkung hin. Die Triebkraft dieses Effektes ist eine starke, chemische Wechselwirkung zwischen Zirkonyl-Polykationen und den funktionellen Gruppen des PVA-Binders, die zu einer Steigerung der effektiven durchschnittlichen Polymergröße führt. Eine erhöhte Oberflächenaffinität des PVA/Zr (+IV)-Komplexes konnte durch das Ausbleiben einer Konkurrenzreaktion mit einem oberflächenaktiven Polyacrylatdispersgator ausgeschlossen werden. Die stabilisierende Wirkung des PVA/Zr (+IV)-Komplexes wird folglich durch die reine Anwesenheit in der kontinuierlichen Phase verursacht (Verarmungsstabilisierung).^[110] Dadurch war es möglich die Stabilisierungsmechanismen eines Polyacrylat-Dispersgators und der PVA/Zr (+IV)-Komplexe zu kombinieren, was einen signifikanten Rückgang der Sedimentationsneigung zur Folge hat. Die Wechselwirkungen eines PVA-Binders mit einer ionischen Suspensionskomponente wurden bis dato in der Literatur nicht beschrieben.

Ausgehend von den Ergebnissen im dritten Teil bestand die Möglichkeit eine wässrige Korund-Suspension nicht nur durch die Zugabe eines Polyacrylat-Dispersgators zu stabilisieren, sondern durch die Zugabe von Zr (+IV)-Kationen und den enthaltenen PVA-Binder ebenfalls einen stabilisierenden Effekt zu erzielen. Im Rahmen der Untersuchungen im vierten und letzten Teil stand demnach die Korrelation zwischen der Zusammensetzung der Additivmischung (NaPA vs. PVA/Zr (+IV)) und den Biegefestigkeiten von gesinterten Korundprüfkörpern im Fokus der experimentellen Arbeiten. Die Versuchsreihen sollten Aufschluss darüber geben, ob es möglich

ist ein vollhydrolysiertes PVA durch die Zugabe von Zr(+IV)-Kationen gleichzeitig als Stabilisator in der Suspension und als Binder im Grünkörper zu nutzen. Durch die Erfüllung dieser Doppelfunktion wäre es möglich auf einen Dispergator bei der Suspensionsaufbereitung zu verzichten und die Materialkosten sowie den Organikanteil im Grünkörper zu senken.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Biegefestigkeiten der hergestellten Prüfkörper primär durch Verunreinigungen mit Natrium bzw. Natrium-induziertes Riesenkornwachstum (Bildung von β – Aluminat) beeinflusst werden. Eine Korrelation zwischen der Additivzusammensetzung und den ermittelten Festigkeiten ist damit nicht möglich. Um die Kontamination mit Natrium während der Suspensionsaufbereitung und damit ein Riesenkornwachstum gerade beim Einsatz eines hochreinen Korunds zu verhindern, ist der Einsatz von Natrium-freien Additiven unumgänglich. Als Ersatz für NaPA sind Ammonium-Polyacrylate einsetzbar. In Referenzmessungen wurde die stabilisierende Wirkung eines selbst synthetisierten Ammonium-Polyacrylates nachgewiesen, was die prinzipielle Machbarkeit einer Natrium-freien Probenpräparation aufzeigt. Allerdings konnte die endgültige Bestätigung der Überlegenheit des neuen Additiv-Konzeptes aus Zeit- und Kapazitätsgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Ferner sind chemisch definierte Ammonium-Polyacrylate (Reinheit, Molmasse) in vergleichbarer Qualität nicht kommerziell erhältlich und der Einsatz von nicht kommerziell erhältlichen Additiven widerspricht der Aufgabenstellung dieser Arbeit.

Die präsentierten Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zeigen, dass es nicht ausreicht die Wechselwirkung einzelner Komponenten einer komplex zusammengesetzten, keramischen Suspension zu analysieren. Um genaue Aussagen und vor allem Vorhersagen über die Eigenschaften einer Suspension zu generieren, ist es notwendig den chemischen Zustand aller Einzelkomponenten, sowohl der Rohstoffe, der Additive als auch der Verunreinigungen bzw. Fremdphasen, unter den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen zu erfassen. Für eine umfassende Charakterisierung solch komplexer Mehrkomponentensysteme ist der Einsatz von komplementären Messmethoden unerlässlich. Die Einstellung der optimalen Verarbeitungseigenschaften einer keramischen Suspension ist durch die Erfassung oder die Angabe eines einzigen Parameters nicht möglich. Eine konsequente Fortführung der dargelegten Ergebnisse besteht vor allem in der Untersuchung oberflächenunabhängiger Phänomene. Wie am Beispiel der PVA/Zirkonyl-Wechselwirkungen gezeigt wurde, müssen Interaktionen zwischen organischen Additiven und anorganischen Verunreinigungen nicht zwingend zu einer Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften führen. Der Fokus weiterführender Untersuchungen sollte

auf der systematischen Untersuchung vergleichbarer Effekte (Verarmungsstabilisierung) liegen, um die eingesetzten Additive, die als Dispergator, Binder und Gleitmittel bisher nur punktuell innerhalb eines definierten Prozessschrittes wirken, einen multifunktionellen Charakter innerhalb der keramischen Wertschöpfungskette zu verleihen.

Literaturverzeichnis

- [1] LEWIS, J. A.: Colloidal processing of ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 10, S. 2341–2359
- [2] (ITZK), Informationszentrum Technische K. (Hrsg.): *Brevier - Technische Keramik*. Fahner Verlag, 2003
- [3] HORN, R. G.: Surface Forces and Their Action In Ceramic Materials. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 5, S. 1117–1135
- [4] KOGLIN, B.: Systematik der Dispergiermittel. In: *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974), Nr. 17, S. 720–726
- [5] ALDINGER, F. ; KALZ, H.J.: Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken. In: *Angewandte Chemie* 99 (1987), Nr. 5, S. 381–391
- [6] LANGE, F. F.: Powder Processing Science and Technology For Increased Reliability. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989), Nr. 1, S. 3–15
- [7] HE, M. Z. ; WANG, Y. M. ; FORSSBERG, E.: Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. In: *Powder Technology* 147 (2004), Nr. 1-3, S. 94–112
- [8] NIRSCHL, H.: Effects of Physical chemistry on the separation of nano-scale particles on liquids. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), Nr. 11, S. 1797–1807
- [9] *Kapitel The Inner-Sphere Surface Complex - A Key to Understanding Surface Reactivity*. In: STUMM, W.: *Advances in Aquatic Chemistry*. American Chemical Society, 1995, S. 1–32
- [10] *Kapitel The effects of organic-surface interactions on geochemical processes at the mineral-water interface*. In: HERING, J.G.: *Advances in Aquatic Chemistry*. American Chemical Society, 1995, S. 95–110
- [11] STUMM, W.: Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 120 (1997), Nr. 1-3, S. 143–166

- [12] BAJPAI, A. K.: Interface behaviour of ionic polymers. In: *Progress In Polymer Science* 22 (1997), Nr. 3, S. 523–564
- [13] DREVER, J.I. ; STILLINGS, L.L.: The role of organic acids in mineral weathering. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120 (1997), Nr. 1-3, S. 167 – 181
- [14] PEFFERKORN, E.: Structure and stability of natural organic matter/soil complexes and related synthetic and mixed analogues. In: *Advances In Colloid and Interface Science* 73 (1997), S. 127–200
- [15] BLES, M.A. ; WEISZ, A.D. ; MORANDO, P.J. ; SALFITY, J.A. ; MAGAZ, G.E. ; REGAZZONI, A.E.: The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. In: *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000), Nr. 1, S. 31 – 63
- [16] BOURIKAS, K. ; KORDULIS, C. ; LYCOURGHOTIS, A.: The mechanism of the protonation of metal (hydr)oxides in aqueous solutions studied for various interfacial/surface ionization models and physicochemical parameters: A critical review and a novel approach. In: *Advances In Colloid and Interface Science* 121 (2006), Nr. 1-3, S. 111–130
- [17] GREGORY, J. ; BARANY, S.: Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011), Nr. 1, S. 1–12
- [18] YOON, T. H. ; JOHNSON, S. B. ; BROWN, G. E.: Adsorption of Suwannee River fulvic acid on aluminum oxyhydroxide surfaces: An in situ ATR-FTIR study. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 14, S. 5655–5658
- [19] YOON, T. H. ; JOHNSON, S. B. ; MUSGRAVE, C. B. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68 (2004), Nr. 22, S. 4505–4518
- [20] JOHNSON, S. B. ; YOON, T. H. ; KOCAR, B. D. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 12, S. 4996–5006
- [21] JOHNSON, S. B. ; YOON, T. H. ; SLOWEY, A. J. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. Implications of surface dissolution for adsorption of oxalate. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 26, S. 11480–11492

- [22] YOON, T. H. ; JOHNSON, S. B. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. Adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces and impact on boehmite dissolution. In: *Langmuir* 21 (2005), Nr. 11, S. 5002–5012
- [23] JOHNSON, S. B. ; YOON, T. H. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution. In: *Langmuir* 21 (2005), Nr. 7, S. 2811–2821
- [24] HA, J. Y. ; YOON, T. H. ; WANG, Y. G. ; MUSGRAVE, C. B. ; BROWN, G. E.: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 7. ATR-FTIR and quantum chemical study of lactate interactions with hematite nanoparticles. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 13, S. 6683–6692
- [25] DEACON, G. B. ; PHILLIPS, R. J.: Relationships Between the Carbon-oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. In: *Coordination Chemistry Reviews* 33 (1980), Nr. 3, S. 227–250
- [26] MCCLUSKEY, P. H. ; SNYDER, R. L. ; CONDRATE, R. A.: Infrared Spectral Studies of Various Metal Polyacrylates. In: *Journal of Solid State Chemistry* 83 (1989), Nr. 2, S. 332–339
- [27] HAZAN, Y. de ; REUTER, T. ; WERNER, D. ; CLASEN, R. ; GRAULE, T.: Interactions and dispersion stability of aluminum oxide colloidal particles in electroless nickel solutions in the presence of comb polyelectrolytes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008), Nr. 2, S. 293–300
- [28] BELL, N. S. ; RODRIGUEZ, M. A.: Dispersion properties of an alumina nanopowder using molecular, polyelectrolyte, and steric stabilization. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2004), Nr. 3, S. 283–290
- [29] STUDART, A. R. ; AMSTAD, E. ; GAUCKLER, L. J.: Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 3, S. 1081–1090
- [30] HIDBER, P. C. ; GRAULE, T. J. ; GAUCKLER, L. J.: Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 7, S. 1857–1867
- [31] MAO, Y. ; FUNG, B. M.: A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 191 (1997), Nr. 1, S. 216–221

- [32] LIU, Y. Q. ; GAO, L. ; YU, L. ; GUO, J. K.: Adsorption of PBTCA on alumina surfaces and its influence on the fractal characteristics of sediments. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 227 (2000), Nr. 1, S. 164–170
- [33] LIU, Y. Q. ; GAO, L. ; GUO, J. K.: Comparative study on the stabilizing effect of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and citric acid for alumina suspensions. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 193 (2001), Nr. 1-3, S. 187–195
- [34] BHATTACHARJEE, S. ; SINGH, B. P. ; BESRA, L.: Effect of additives on electrokinetic properties of colloidal alumina suspension. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2002), Nr. 1, S. 95–100
- [35] SINGH, B. P. ; BHATTACHARJEE, S. ; BESRA, L.: Influence of surface charge on maximizing solids loading in colloidal processing of alumina. In: *Materials Letters* 56 (2002), Nr. 4, S. 475–480
- [36] STUART, A. R. ; PANDOLFELLI, V. C. ; TERVOORT, E. ; GAUCKLER, L. J.: Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), Nr. 7, S. 997–1004
- [37] ALLIOT, C. ; BION, L. ; MERCIER, F. ; TOULHOAT, P.: Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto alpha-alumina. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005), Nr. 2, S. 444–451
- [38] YANG, X. F. ; WANG, D. S. ; SUN, Z. X. ; TANG, H. X.: Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: Role of the surface acid-base properties. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 297 (2007), Nr. 1-3, S. 84–90
- [39] HIDBER, P. C. ; GRAULE, T. J. ; GAUCKLER, L. J.: Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997), Nr. 2-3, S. 239–249
- [40] LAUCOURNET, R. ; PAGNOUX, C. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Catechol derivatives and anion adsorption onto alumina surfaces in aqueous media: influence on the electrokinetic properties. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 7, S. 869–878
- [41] JIANG, L. Q. ; GAO, L. ; LIU, Y. Q.: Adsorption of salicylic acid, 5-sulfosalicylic acid and Tiron at the alumina-water interface. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 211 (2002), Nr. 2-3, S. 165–172

- [42] JIANG, L. Q. ; GAO, L.: Effect of Tiron adsorption on the colloidal stability of nano-sized alumina suspension. In: *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003), Nr. 1, S. 157–161
- [43] TOMASIK, P. ; SCHILLING, C. H. ; JANKOWIAK, R. ; KIM, J. C.: The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), Nr. 6, S. 913–919
- [44] DAS, M. R. ; MAHIUDDIN, S.: Kinetics and adsorption behaviour of benzoate and phthalate at the alpha-alumina-water interface: Influence of functionality. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 264 (2005), Nr. 1-3, S. 90–100
- [45] GULICOVSKI, J. J. ; CEROVIC, L. S. ; MILONJIC, S. K.: Stability of alumina suspensions in the presence of Tiron. In: *Ceramics International* 34 (2008), Nr. 1, S. 23–26
- [46] CESARANO, J. ; AKSAY, I. A. ; BLEIER, A.: Stability of Aqueous α – Al_2O_3 Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. In: *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988), Nr. 4, S. 250–255
- [47] CESARANO, J. ; AKSAY, I. A.: Processing of Highly Concentrated Aqueous α – Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988), Nr. 12, S. 1062–1067
- [48] OKAMOTO, H. ; HASHIBA, M. ; NURISHI, Y. ; HIRAMATSU, K.: Fluidity and Dispersion of Alumina Suspension At the Limit of Thickening By Ammonium Polyacrylates. In: *Journal of Materials Science* 26 (1991), S. 383–387
- [49] WEI, W. C. J. ; LU, S. J. ; YU, B. K.: Characterization of Submicron Alumina Dispersions With Poly(methacrylic Acid) Polyelectrolyte. In: *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995), Nr. 2, S. 155–164
- [50] BAKLOUTI, S. ; PAGNOUX, C. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Processing of aqueous alpha- Al_2O_3 , alpha- SiO_2 and alpha- SiC suspensions with polyelectrolytes. In: *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997), Nr. 12, S. 1387–1392
- [51] BRISCOE, B. J. ; KHAN, A. U. ; LUCKHAM, P. F.: Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), Nr. 14, S. 2141–2147

- [52] TARI, G. ; FERREIRA, J. M. F. ; LYCKFELDT, O.: Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), Nr. 5, S. 479–486
- [53] GUO, L. C. ; ZHANG, Y. ; UCHIDA, N. ; UEMATSU, K.: Adsorption effects on the rheological properties of aqueous alumina suspensions with polyelectrolyte. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 3, S. 549–556
- [54] SANTHIYA, D. ; NANDINI, G. ; SUBRAMANIAN, S. ; NATARAJAN, K. A. ; MALGHAN, S. G.: Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the alumina-water interface. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 133 (1998), Nr. 1-2, S. 157–163
- [55] BEATTIE, J. K. ; DJERDJEV, A.: Rapid electroacoustic method for monitoring dispersion: Zeta potential titration of alumina with ammonium poly(methacrylate). In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 10, S. 2360–2364
- [56] DAVIES, J. ; BINNER, J. G. P.: The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), Nr. 10, S. 1539–1553
- [57] PETTERSSON, A. ; MARINO, G. ; PURSIHEIMO, A. ; ROSENHOLM, J. B.: Electrosteric Stabilization of Al_2O_3 , ZrO_2 , and 3Y-ZrO_2 Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (2000), Nr. 1, S. 73–81
- [58] PAN, Z. H. ; CAMPBELL, A. ; SOMASUNDARAN, P.: Polyacrylic acid adsorption and conformation in concentrated alumina suspensions. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 191 (2001), Nr. 1-2, S. 71–78
- [59] TSETSEKOU, A. ; AGRAFIOTIS, C. ; MILIAS, A.: Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications - Part I: Slip-casting. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 3, S. 363–373
- [60] STUDART, A. R. ; PANDOLFELLI, V. C. ; GALLO, J.: Dispersants for high-alumina castables. In: *American Ceramic Society Bulletin* 81 (2002), Nr. 4, S. 36–44
- [61] ZAMAN, A. A. ; TSUCHIYA, R. ; MOUDGIL, B. M.: Adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 256 (2002), Nr. 1, S. 73–78

- [62] YOKOSAWA, M. M. ; PANDOLFELLI, V. C. ; FROLLINI, E.: Influence of pH and time on the stability of aqueous alumina suspensions containing sodium polyacrylates: A revisited process. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 23 (2002), Nr. 6, S. 827–836
- [63] SINGH, B. P. ; BHATTACHARJEE, S. ; BESRA, L. ; SENGUPTA, D. K.: Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 6, S. 939–946
- [64] BOWEN, P. ; CARRY, C. ; LUXEMBOURG, D. ; HOFMANN, H.: Colloidal processing and sintering of nanosized transition aluminas. In: *Powder Technology* 157 (2005), Nr. 1-3, S. 100–107
- [65] SINGH, B. P. ; MENCHAVEZ, R. ; TAKAI, C. ; FUJI, M. ; TAKAHASHI, M.: Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005), Nr. 1, S. 181–186
- [66] SINGH, B. R. ; BHATTACHARJEE, S. ; BESRA, L. ; SENGUPTA, D. K.: Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005), Nr. 2, S. 592–596
- [67] SHIBATA, J. ; MURAYAMA, N. ; HORAI, K. ; MATSUMOTO, S.: Dispersion phenomena of α – Al_2O_3 in aqueous solution in presence of polyacrylic acid polymers. In: *Transactions of the Indian Institute of Metals* 59 (2006), Nr. 3, S. 373–379
- [68] LU, K. ; KESSLER, C.: Colloidal dispersion and rheology study of nanoparticles. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Nr. 17, S. 5613–5618
- [69] ORTH, J. ; MEYER, W. H. ; BELLMANN, C. ; WEGNER, G.: Stabilization of aqueous α – Al_2O_3 suspensions with block copolymers. In: *Acta Polymerica* 48 (1997), Nr. 11, S. 490–501
- [70] KAMIYA, H. ; FUKUDA, Y. ; SUZUKI, Y. ; TSUKADA, M. ; KAKUI, T. ; NAITO, H.: Effect of polymer dispersant structure on electrosteric interaction and dense alumina suspension behavior. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 12, S. 3407–3412
- [71] KUMAR, D. ; AGUILAR, G. A. ; CHEN, J. P. ; BUTLER, G. B. ; BRENNAN, A. B.: A study of multi-functional electrolytic oligomers as dispersants for concentrated aqueous alumina suspensions. In: *Particulate Science and Technology* 17 (1999), Nr. 4, S. 317–332

- [72] KUMAR, D. ; GONDHA, R. ; AGUILAR, G. A. ; BUTLER, G. B.: Molecular weight effects of oligomeric dispersants on aqueous alumina suspensions. In: *Particulate Science and Technology* 17 (1999), Nr. 4, S. 333–343
- [73] BAKLOUTI, S. ; ROMDHANE, M. R. B. ; BOUFI, S. ; PAGNOUX, U. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Effect of copolymer dispersant structure on the properties of alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), Nr. 6, S. 905–911
- [74] LIU, Y. Q. ; GAO, L. A.: Dispersion of aqueous alumina suspensions using copolymers with synergistic functional groups. In: *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003), Nr. 2, S. 362–369
- [75] BEN ROMDHANE, M. R. ; BOUFI, S. ; BAKLOUTI, S. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Dispersion of Al_2O_3 suspension with acrylic copolymers bearing carboxylic groups. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 212 (2003), Nr. 2-3, S. 271–283
- [76] BEN ROMDHANE, M. R. ; BAKLOUTI, S. ; BOUAZIZ, J. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Dispersion of Al_2O_3 concentrated suspensions with new molecules able to act as binder. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 9, S. 2723–2731
- [77] BOUHAMED, H. ; BOUFI, S. ; MAGNIN, A.: Alumina interaction with AMPS-PEG random copolymer II. Stability and rheological behavior. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 253 (2005), Nr. 1-3, S. 145–153
- [78] BEN ROMDHANE, R. M. ; BAKLOUTI, S. ; BOUAZIZ, J. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F.: Dispersing properties of copolymers able to act as binders. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), Nr. 1, S. 104–9
- [79] BEN ROMDHANE, M. R. ; CHARTIER, T. ; BAKLOUTI, S. ; BOUAZIZ, J. ; PAGNOUX, C. ; BAUMARD, J. F.: A new processing aid for dry-pressing: A copolymer acting as dispersant and binder. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 7, S. 2687–2695
- [80] BOUHAMED, H. ; BOUFI, S. ; MAGNIN, A.: Alumina interaction with AMPS-MPEG copolymers produced by RAFT polymerization: Stability and rheological behavior. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009), Nr. 1, S. 209–220
- [81] HIDBER, P. C. ; GRAULE, T. J. ; GAUCKLER, L. J.: Competitive Adsorption of Citric-acid and Poly(vinyl Alcohol) Onto Alumina and Its Influence On the Binder

- Migration During Drying. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), Nr. 7, S. 1775–1780
- [82] PAIK, U.: Competitive adsorption of dispersant and binder on alumina and its effect on the electrokinetic behavior in aqueous media. In: *Korean J.Ceram.* 4 (1998), Nr. 4, S. 292–296
- [83] NAKASHIMA, T. ; MIZUTANI, H. ; ZHANG, Y. ; UCHIDA, N. ; UEMATSU, K.: Interaction between binder and dispersant in aqueous slurry of alumina. In: *Ceramic Processing Science* 83 (1998), S. 139–146
- [84] CONNAH, M.: Zeta potential, the key to success suspensions. In: *American Ceramic Society Bulletin* 85 (2006), Nr. 7, S. 38–39
- [85] SARAVANAN, L. ; SUBRAMANIAN, S.: Surface chemical studies on the competitive adsorption poly(ethylene glycol) and ammonium poly (methacrylate) onto of alumina. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005), Nr. 2, S. 363–377
- [86] SANTHIYA, D. ; SUBRAMANIAN, S. ; NATARAJAN, K. A. ; MALGHAN, S. G.: Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 216 (1999), Nr. 1, S. 143–153
- [87] WALKER, W. J. ; REED, J. S. ; VERMA, S. K. ; ZIRK, W. E.: Adsorption behavior of poly(ethylene glycol) at the solid/liquid interface. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 3, S. 585–590
- [88] SANTHIYA, D ; SUBRAMANIAN, S ; NATARAJAN, KA ; MALGHAN, SG: Adsorption and electrokinetic studies on alumina suspensions using poly(vinyl alcohol). In: *Minerals & Metallurgical Processing* 16 (1999), Nr. 2, S. 51–55
- [89] CHIBOWSKI, S ; PASZKIEWICZ, M ; KRUPA, M: Investigation of the influence of the polyvinyl alcohol adsorption on the electrical properties of Al₂O₃-solution interface, thickness of the adsorption layers of PVA. In: *Powder Technology* 107 (2000), Nr. 3, S. 251 – 255
- [90] MIKKOLA, P. ; LEVANEN, E. ; ROSENHOLM, J. B. ; MANTYLA, T.: Colloidal processing of aluminum oxide powder for membrane applications. In: *Ceramics International* 29 (2003), Nr. 4, S. 393–401
- [91] DUPONT, L. ; FOISSY, A. ; MERCIER, R. ; MOTTET, B.: Effect of Calcium-ions On the Adsorption of Polyacrylic-acid Onto Alumina. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 161 (1993), Nr. 2, S. 455–464

- [92] JOHNSON, S. B. ; SCALES, P. J. ; HEALY, T. W.: The binding of monovalent electrolyte ions on alpha-alumina. I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations. In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 8, S. 2836–2843
- [93] JOHNSON, S. B. ; FRANKS, G. V. ; SCALES, P. J. ; HEALY, T. W.: The binding of monovalent electrolyte ions on alpha-alumina. II. The shear yield stress of concentrated suspensions. In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 8, S. 2844–2853
- [94] VERMÖHLEN, K ; LEWANDOWSKI, H ; NARRES, H.-D ; SCHWUGER, M.J: Adsorption of polyelectrolytes onto oxides - the influence of ionic strength, molar mass, and Ca^{2+} ions. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 163 (2000), Nr. 1, S. 45–53
- [95] SUN, J. ; BERGSTRÖM, L. ; GAO, L.: Effect of Magnesium Ions on the Adsorption of Poly(acrylic acid) onto Alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001), Nr. 11, S. 2710–2712
- [96] CHIBOWSKI, S. ; MAZUR, E. O. ; PATKOWSKI, J.: Influence of the ionic strength on the adsorption properties of the system dispersed aluminium oxide-polyacrylic acid. In: *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005), Nr. 2-3, S. 262–271
- [97] KELSO, J. F. ; FERRAZZOLI, T. A.: Effect of Powder Surface-chemistry On the Stability of Concentrated Aqueous Dispersions of Alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989), Nr. 4, S. 625–627
- [98] MIKKOLA, P. ; YLHA, P. ; LEVANEN, E. ; ROSENHOLM, J. B.: Effect of impurities on dispersion properties of alpha-alumina powder. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 2, S. 291–299
- [99] KIENNEMANN, J. ; PAGNOUX, C. ; CHARTIER, T. ; BAUMARD, J. F. ; LAMERANT, J. M.: Influence of impurities on dispersion properties of Bayer alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), Nr. 12, S. 2175–2182
- [100] TARI, G. ; FERREIRA, J. M. F. ; LYCKFELDT, O.: Influence of magnesia on colloidal processing of alumina. In: *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997), Nr. 11, S. 1341–1350
- [101] OHTSUKA, H. ; MIZUTANI, H. ; IIO, S. ; ASAI, K. ; KIGUCHI, T. ; SATONE, H. ; MORI, T. ; TSUBAKI, J.: Effects of sintering additives on dispersion properties of Al_2O_3 slurry containing polyacrylic acid dispersant. In: *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011), Nr. 4, S. 517–522

- [102] RINGENBACH, E. ; CHAUVETEAU, G. ; PEFFERKORN, E.: Effect of Soluble Aluminum Ions On Polyelectrolyte-alumina Interaction - Kinetics of Polymer Adsorption and Colloid Stabilization. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 99 (1995), Nr. 2-3, S. 161–173
- [103] Kapitel The role of solution chemistry in understanding colloidal stability of ceramic suspensions. In: ADAIR, J. H. ; KRARUP, H. G.: *Advances in Process Measurements for the Ceramic Industry*. American Ceramic Society, 1999, S. 205–221
- [104] ZUM GAHR, K.H.: *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier, 1987
- [105] RAINFORTH, W.M.: The wear behaviour of oxide ceramics - A Review. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), S. 6705–6721
- [106] TARI, G. ; DOREAU, F. ; FERREIRA, J. M. F.: Influence of the suspension preparation procedure on the sintered magnesia-doped alumina microstructure. In: *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000), Nr. 19, S. 1751–1753
- [107] PRABHAKARAN, K. ; KUMBHAR, C. S. ; RAGHUNATH, S. ; GOKHALE, N. M. ; SHARMA, S. C.: Effect of concentration of ammonium poly(acrylate) dispersant and MgO on coagulation characteristics of aqueous alumina direct coagulation casting slurries. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 6, S. 1933–1938
- [108] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R. ; BENEKE, K.: *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff Verlag, 1997
- [109] MÜLLER, R.H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996
- [110] FEIGIN, R. I. ; NAPPER, D. H.: Depletion Stabilization and Depletion Flocculation. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 75 (1980), Nr. 2, S. 525–541
- [111] DERJAGUIN, B. ; LANDAU, L.: Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. In: *Acta Physicochim. USSR* 14 (1941), S. 633–662
- [112] VERWEY, E. J. W.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51 (1947), Nr. 3, S. 631–636
- [113] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier-Verlag, 1948
- [114] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; TELLE, R. (Hrsg.): *Keramik*. Springer-Verlag, 2007

- [115] GAYDARDZHIEV, S. ; AY, P.: Characterisation of aqueous suspensions of fumed aluminium oxide in presence of two Dolapix dispersants. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Nr. 16, S. 5257–5262
- [116] SARRAF, H. ; HAVRDA, J.: Rheological behavior of concentrated alumina suspension: effect of electrosteric stabilization. In: *Ceramics-Silikaty* 51 (2007), Nr. 3, S. 147–152
- [117] MEZGER, T.G.: *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2006
- [118] OBRIEN, R. W. ; CANNON, D. W. ; ROWLANDS, W. N.: Electroacoustic Determination of Particle-size and Zeta-potential. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 173 (1995), Nr. 2, S. 406–418
- [119] BURKE, M. ; GREENWOOD, R. ; KENDALL, K.: Experimental methods for measuring the optimum amount of dispersant for seven Sumitomo alumina powders. In: *Journal of Materials Science* 33 (1998), Nr. 21, S. 5149–5156
- [120] HERBIG, R. ; BOERNER, A. ; SCHOENLEBE, R.: Electrokinetic sonic amplitude (ESA) measurement of suspensions. Opportunities and limits. In: *Freiberg.Forschungsh.A* A841 (1998), S. 334–346
- [121] COSTA, A. L. ; GALASSI, C. ; GREENWOOD, R.: alpha-Alumina-H₂O interface analysis by electroacoustic measurements. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 212 (1999), Nr. 2, S. 350–356
- [122] GREENWOOD, R. ; KENDALL, K.: Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), Nr. 4, S. 479–488
- [123] HUNTER, R. J.: Measuring zeta potential in concentrated industrial slurries. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 195 (2001), Nr. 1-3, S. 205 – 214
- [124] DUKHIN, A. S. ; GOETZ, P. J.: Acoustic and electroacoustic spectroscopy characterizing concentrated dispersions emulsions. In: *Advances In Colloid and Interface Science* 92 (2001), Nr. 1-3, S. 73–132
- [125] GREENWOOD, R.: Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. In: *Advances In Colloid and Interface Science* 106 (2003), S. 55–81

- [126] SARRAF, H. ; HERBIG, R.: Elektrokinetic sonic amplitude measurement of concentrated alumina suspensions: Effect of electrosteric stabilization. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008), Nr. 1357, S. 928–934
- [127] BULYCHEV, N. A. ; FOMIN, V. N. ; MALYUKOVA, E. B. ; URIEV, N. B.: Elektrokinetic sonic amplitude method as applied to studying adsorption of high-molecular-mass compounds at interfaces. In: *Colloid Journal* 72 (2010), Nr. 4, S. 456–463
- [128] BORNER, A. ; HERBIG, R.: ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 159 (1999), Nr. 2-3, S. 439–447
- [129] SKOOG, D.A. ; LEARY, J. J.: *Instrumentelle Analytik*. Springer Verlag, 1996
- [130] GOORMAGHTIGH, Erik ; RAUSSENS, Vincent ; RUYSSCHAERT, Jean-Marie: Attenuated total reflection infrared spectroscopy of proteins and lipids in biological membranes. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes* 1422 (1999), Nr. 2, S. 105 – 185
- [131] GÜNZLER, H. ; HEISE, H.M.: *IR - Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996
- [132] GÜLDENHAUPT, J.: *ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen von membrangebundenem Ras*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2010
- [133] STOKES, G.G.: On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9 (1850)
- [134] LERCHE, D.: Dispersion stability and particle characterization by sedimentation kinetics in a centrifugal field. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 23 (2002), Nr. 5, S. 699–709
- [135] SOBISCH, T. ; LERCHE, D.: Application of a new separation analyzer for the characterization of dispersions stabilized with clay derivatives. In: *Colloid and Polymer Science* 278 (2000), Nr. 4, S. 369–374
- [136] FRÖMER, D. ; LERCHE, D.: An experimental approach to the study of the sedimentation of dispersed particles in a centrifugal field. In: *Archive of Applied Mechanics* 72 (2002), Nr. 2-3, S. 85–95
- [137] LERCHE, D. ; SOBISCH, T.: Consolidation of concentrated dispersions of nano- and microparticles determined by analytical centrifugation. In: *Powder Technology* 174 (2007), Nr. 1-2, S. 46–49

- [138] MAJUMDER, A. K.: Settling velocities of particulate systems - a critical review of some useful models. In: *Minerals & Metallurgical Processing* 24 (2007), Nr. 4, S. 237–242
- [139] SALAS, S.: *Sedimentationsverhalten von Submikrometerpartikeln in wässrigen Suspensionen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2007
- [140] PACIEJEWSKA, K. M.: *Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von binären kolloidalen Suspensionen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2010
- [141] FITCH, B.: Sedimentation of flocculent suspensions: State of the art. In: *AIChE Journal* 25 (1979), Nr. 6, S. 913–930
- [142] CHOU, K. S. ; LEE, L. J.: Effect of Dispersants On the Rheological Properties and Slip Casting of Concentrated Alumina Slurry. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989), Nr. 9, S. 1622–1627
- [143] RÖDEL, C. ; MUELLER, M. ; GLORIUS, M. ; POTTHOFF, A. ; MICHAELIS, A.: Effect of varied powder processing routes on the stabilizing performance and coordination type of polyacrylate in alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012), Nr. 2, S. 363–370
- [144] VERMOHLEN, K. ; LEWANDOWSKI, H. ; NARRES, H. D. ; KOGLIN, E.: Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and ab initio calculations. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 170 (2000), Nr. 2-3, S. 181–189
- [145] TAYLOR, J. J. ; SIGMUND, W. M.: Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010), Nr. 2, S. 298 – 302
- [146] KIRWAN, L. J. ; FAWELL, P. D. ; BRONSWIJK, W. van: In Situ FTIR-ATR Examination of Poly(acrylic acid) Adsorbed onto Hematite at Low pH. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 14, S. 5802–5807
- [147] LI, H. ; TRIPP, C. P.: Interaction of Sodium Polyacrylate Adsorbed on TiO₂ with Cationic and Anionic Surfactants. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 24, S. 10526–10533
- [148] MONTAVON, G. ; HENNIG, C. ; JANVIER, P. ; GRAMBOW, B.: Comparison of complexed species of Eu in alumina-bound and free polyacrylic acid: A spectroscopic study. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006), Nr. 2, S. 482 – 490

- [149] LEE, D. H. ; CONDRATE, R. A. ; REED, J. S.: Infrared spectral investigation of polyacrylate adsorption on alumina. In: *Journal of Materials Science* 31 (1996), Nr. 2, S. 471–478
- [150] LEE, D. ; CONDRATE, R. A.: Drift spectral study of polyacrylate (PAA) and polymethyl methacrylate (PMMA) on various ceramics and glasses. In: *Macromolecular Symposia* 141 (1999), Nr. 1, S. 155–165
- [151] JONES, F. ; FARROW, J. B. ; BRONSWIJK, W. van: An Infrared Study of a Polyacrylate Flocculant Adsorbed on Hematite. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 22, S. 6512–6517
- [152] LEAIST, D.G.: Coupled diffusion of weakly ionized polyelectrolytes. Polyacrylic acids in water. In: *Journal of Solution Chemistry* 18 (1989), S. 421–435
- [153] DAS, K. K. ; SOMASUNDARAN, P.: Ultra-low dosage flocculation of alumina using polyacrylic acid. In: *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 182 (2001), Nr. 1-3, S. 25–33
- [154] KURKURI, M. D. ; LEE, J.-R ; HAN, J. H. ; LEE, I.: Electroactive behavior of poly(acrylic acid) grafted poly(vinyl alcohol) samples, their synthesis using a Ce (IV) glucose redox system and their characterization. In: *Smart Materials and Structures* 15 (2006), Nr. 2, S. 417
- [155] STEVENS, R. ; BINNER, J. G. P.: Structure, properties and production of α -alumina. In: *Journal of Materials Science* 19 (1984), Nr. 3, S. 695–715
- [156] HAUSCHILD, U.: Über Nordstrandit, γ – $\text{Al}(\text{OH})_3$. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 324 (1963), Nr. 1-2, S. 15–30
- [157] WOLSKA, E. ; SZAJDA, W.: Use of infrared spectroscopy to identify crystalline aluminum hydroxides of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ system. In: *Journal of Applied Spectroscopy* 38 (1983), S. 137–140
- [158] RÖDEL, C. ; WEHNER, F. ; MEYER, A. ; MEISSNER, T. ; POTTHOFF, A. ; MICHAELIS, A.: Influence of Polyvinyl Alcohol/Zirconium Polycation Interactions on the Properties of Aqueous Alumina Suspensions. In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 3 (2012), S. 141–150
- [159] WISNIEWSKA, M. ; CHIBOWSKI, S. ; URBAN, T. ; STERNIK, D.: Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 103 (2011), Nr. 1, S. 329–337
- [160] TYTKO, K.-H.: Isopolyoxokationen - Metallkationen in wässriger Lösung. In: *Chemie in unserer Zeit* 13 (1979), Nr. 6, S. 184–194

- [161] TOMBACZ, E. ; DOBOS, A. ; SZEKERES, M. ; NARRES, H. D. ; KLUMPP, E. ; DEKANY, I.: Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. In: *Colloid and Polymer Science* 278 (2000), Nr. 4, S. 337–345
- [162] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, 2007
- [163] FRANKS, G. V. ; GAN, Y.: Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007), Nr. 11, S. 3373–3388
- [164] FEITKNECHT, W. ; SCHINDLER, P.: Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. In: *Pure and Applied Chemistry* 6 (1963), Nr. 2, S. 125–206
- [165] INTORRE, Benjamin I. ; MARTELL, Arthur E.: Zirconium Complexes in Aqueous Solution. I. Reaction with Multidentate Ligands. In: *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960), Nr. 2, S. 358–364
- [166] STÖCKER, H.: *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, 2010
- [167] FRIES, M. ; POTTHOFF, A. ; ECKHARD, S. ; SVOBODA, H. ; RÖDEL, C.: Untersuchungen zum Einfluss chemischer Hilfsstoffe auf die Verarbeitungseigenschaften von Sprühgranulat - *PolyGran* (Förder-Zeichen 16267 BR) / Fraunhofer IKTS, TU Dresden. 2012. – Forschungsbericht

Tabellenverzeichnis

3.1	Systematische Aufstellung zweiphasiger Dispersionen. ^[108]	10
4.1	Anwendungen von Aluminiumoxidkeramik. ^[114]	22
4.2	Ergebnisse der physiko-chemischen Eingangscharakterisierung aller verwendeten Rohstoffe.	24
4.3	Zusammenstellung aller verwendeten, organischen Additive inklusi- ve Molekülmasse, erwarteter Wirkung und Strukturformel.	25
5.1	Zusammenstellung der Quantile $D_{10:3}$, $D_{50:3}$ und $D_{90:3}$ für die Partikel- größenverteilungen in Abhängigkeit von den Homogenisierungsbe- dingungen (1-4).	42
6.1	Ergebnisse der physiko-chemischen Grundcharakterisierung.	50
7.1	Zusammenstellung der verwendeten Salze inkl. Hersteller, Reinheit und dem pH-Wert der entsprechenden 1M Lösung.	73
7.2	Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte und der entsprechen- den max. Kationenkonzentration für die Bildung der Hydroxidver- bindungen bei pH 9,5.	78
8.1	Zusammensetzungen der verwendeten wässrigen Suspensionen zur Untersuchung des Einflusses einer variierten Additivmischung.	94
8.2	Zusammenstellung der Gründichten, Rohdichten (* der theoretischen Dichte), Weibull-Module und charakteristischen Weibull-Festigkeiten inkl. Fehlergrenzen der Versätze A und B für die Pressdrücke 100, 200 und 400 MPa.	98

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung zur Entstehung und Abhängigkeit des Oberflächenpotentials. ^[108]	11
3.2	Schematischer Aufbau und Potentialverlauf in einer rein diffusen Schicht nach Gouy und Chapman. ^[109]	12
3.3	Schematischer Aufbau und Potentialverlauf in einer Doppelschicht nach Stern. ^[109]	13
3.4	Schematische Doppelschicht nach Stern mit Scherebene und dem entsprechend wirksamen Zetapotential. ^[109]	16
3.5	Stabilisierungsmechanismen feindisperser Systeme: a) elektrostatische Stabilisierung, b) sterische Stabilisierung, c) elektrosterische Stabilisierung, d) Verarmungsstabilisierung. ^[108]	17
3.6	Gesamtwechselwirkungskurve V_T als Funktion des Partikelabstands. ^[109]	19
4.1	REM-Aufnahmen von Nabalox NO 625-10 (oben), Baikalo CR1 (mitte) und Nabalox NO 713-10 MF (unten).	23
4.2	Schematische Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung im Spalt eines Zwei-Platten-Modells (links). ^[117]	27
4.3	Mögliche Verläufe von Fließkurven (links) und Viskositätsfunktionen (rechts) im Überblick. ^[117]	28
4.4	Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem ATR-FTIR-Einkristall (links) ^[131] und des evaneszenten Feldes an der Phasengrenzfläche (rechts) ^[132]	31
4.5	Schematische Darstellung des Messprinzips eines LUMiSizers; 1) NIR-Diodenzeile, 2) Probe, 3) CCD-Zeile, 4)+5) ort- und zeitaufgelöste Transmissionsprofile mit Farbcodierung (mit freundlicher Genehmigung der L.U.M. GmbH, Berlin).	33
4.6	Zeitlicher Verlauf der Transmissionsprofile für eine Schwarm sedimentation (Aufzeichnungsintervall 10 s).	34
4.7	Zeitlicher Verlauf der Transmissionsprofile für eine Zonensedimentation (Aufzeichnungsintervall 10 s).	35

5.1	Versuchsplan zur Erstellung von vier stabilisierten Suspensionen, die sich hinsichtlich Energieeintrag und pH-Wert unterscheiden.	39
5.2	Zetapotential als Funktion des Dispergatoranteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).	40
5.3	Dynamische Viskosität (bei 100 s^{-1}) als Funktion des Dispergatoranteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).	41
5.4	Sinkgeschwindigkeit (bei 109 g) als Funktion des Dispergatoranteils und in Abhängigkeit von vier unterschiedlichen Homogenisierungsbedingungen (1-4).	42
5.5	Abhängigkeit der relativen Sedimenthöhen von der verwendeten Herstellungsroutine (Suspensionen mit $0,2\text{ Ma\% NaPA}$).	43
5.6	ATR-FTIR-Spektren in Abhängigkeit von der verwendeten Herstellungsroutine (Suspensionen mit $0,2\text{ Ma\% NaPA}$).	44
5.7	ATR-FTIR-Spektren als Funktion des pH-Wertes (Herstellungsroutine 1 mit $0,2\text{ Ma\% NaPA}$).	45
5.8	Verhältnisse der Absorptionsintensitäten $1360/1405$ in Abhängigkeit vom pH-Wert.	46
5.9	Schematische Darstellung der Wechselwirkungsverhältnisse bei einer <i>outer sphere</i> (a) und einer <i>inner sphere</i> Adsorption (b) nach Yoon et al. ^[22] (Wasserstoffatome am Polyacrylatmolekül sind nicht eingezeichnet).	47
6.1	Verlauf der mittleren Partikelgröße über der Mahldauer (links) und Primärpartikelgrößenverteilungen der verwendeten unmodifizierten und modifizierten Pulver (rechts).	50
6.2	Abhängigkeit der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).	52
6.3	Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 109 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).	53
6.4	Abhängigkeit der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	54
6.5	Abhängigkeit der Viskosität (bei 100 s^{-1}) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	55

6.6	Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	56
6.7	Abhängigkeit der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).	57
6.8	Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Dispergators für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).	57
6.9	Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).	59
6.10	Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 109 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 625-10 (O).	59
6.11	Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	60
6.12	Abhängigkeiten der Viskosität (bei 100 s^{-1}) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	61
6.13	Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für die modifizierten Rohstoffe 625-10 (G) (links) und 625-10 (GD) (rechts).	61
6.14	Abhängigkeiten der dynamischen Mobilität (links) und der Viskosität (bei 100 s^{-1} , rechts) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).	62
6.15	Abhängigkeiten der Sedimentationsgeschwindigkeit (bei 839 g) vom relativen Anteil und Typ des Binders oder Gleitmittels für den unmodifizierten Rohstoff 713-10 (O).	63
6.16	Röntgenpulverdiffraktogramme aller verwendeten originalen, modifizierten und thermisch nachbehandelten Proben; # $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Nordstrandit), * ZrO_2 (tetragonal).	64
6.17	Vergleich der dynamischen Viskositäten (bei 100 s^{-1}) bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.	66

6.18	Vergleich der dynamischen Mobilitäten bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.	67
6.19	Vergleich der Sinkgeschwindigkeiten (bei 109 g) bei definierten Additivkonzentrationen (NaPA, PEG-400, Mowiol 4-98 (PVA)) und der entsprechenden Additivkombination für alle eingesetzten Rohstoffe.	68
6.20	IR-Spektren stabilisierter Suspensionen (0,3 Ma% NaPA) und einer wässrigen Lösung mit vergleichbarer NaPA-Konzentration.	69
6.21	IR-Spektren unstabilisierter Suspensionen mit 3 Ma% Mowiol 4-98 (links) und mit 3 Ma% PEG-400 (rechts) sowie der jeweiligen wässrigen Polymer-Lösungen mit vergleichbarer Konzentration.	70
7.1	Zetapotential, Viskosität und Sinkgeschwindigkeit einer Korund-Suspension (40 Ma%) als Funktion des Dispergatoranteils (NaPA).	74
7.2	Adsorptionsdichten von PVA auf Korund als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Suspensionen (3 Ma% PVA).	75
7.3	Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).	76
7.4	Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (ohne PVA).	79
7.5	Viskositäten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).	80
7.6	Sinkgeschwindigkeiten (bei 109 g) als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspensionen (3 Ma% PVA).	81
7.7	Oligomerisierungsreaktion (Olation) von Aqua-Hydroxo-Komplexen des Zirkoniums und schematische Darstellung eines vierkernigen Zirkonyl-Polykations. ^[162]	83
7.8	Intensitätsgewichtete Polymer-Größenverteilungen (7,4 mmol/l PVA in Wasser) mit 6,75 mmol/l K (+I), Mg (+II), Ca (+II) und Al (+III) (a) und steigenden Zr (+IV)-Konzentrationen (b).	84
7.9	Adsorptionsdichten von NaPA auf Korund als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Suspension (0,2 Ma% NaPA).	86
7.10	Zetapotentiale als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).	87
7.11	Viskositäten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).	88
7.12	Sinkgeschwindigkeiten als Funktion der Kationenkonzentrationen in wässrigen Korund-Suspension (0,2 Ma% NaPA).	89

7.13	Zetapotentiale als Funktion des relativen Dispergatoranteils (NaPA) in wässrigen Korund-Suspension (3 Ma% PVA) bei steigender Zr (+IV)-Konzentration.	90
7.14	Position der Phasengrenze als Funktion der Zeit für vier definierte Suspensionszusammensetzungen.	91
8.1	Verwendetes Temperatur-Zeit-Profil zum Entbindern und Sintern aller Proben.	95
8.2	Offene Porosität von gesinterten Korund-Platten als Funktion des isostatischen Pressdrucks.	96
8.3	Gefügaufnahmen (REM) einer gesinterten Probe A (100 MPa, oben) und einer gesinterten Probe B (100 MPa, unten).	97
8.4	Gefügaufnahme (REM, ESB-Detektor) einer gesinterten Probe A (100 MPa) zur qualitativen Analyse der Zirkonium-Verteilung.	98
8.5	Gefügaufnahmen (REM) und EDX-Analyse des bruchauslösenden Defektes einer Probe des Versatzes A (400 MPa) mit einer Biegebruchfestigkeit von 187 MPa.	99
8.6	Gefügaufnahmen (REM) der Bruch auslösenden Defekte zweier Proben des Versatzes B (400 MPa) mit Biegebruchfestigkeiten von 192 MPa (links) und 245 MPa (rechts).	100
8.7	Position der Phasengrenze als Funktion der Zeit für vier definierte Suspensionszusammensetzungen.	102

Der Einsatz von organischen Hilfsmitteln ist bei der keramischen Masseaufbereitung unerlässlich, um die Verarbeitungseigenschaften des Rohstoffs für die einzelnen Prozessschritte zu optimieren. Dabei sind die molekularen Wechselwirkungen für definierte Einzelsubstanzen bekannt und wissenschaftlich beschrieben. Beim simultanen Einsatz mehrerer Hilfsmittel (z.B. Dispergator, Binder und Gleitmittel) ist es jedoch schwierig, mögliche intermolekulare Wechselwirkungen oder Konkurrenzreaktionen an der Partikeloberfläche vorherzusagen, die die Verarbeitungseigenschaften beeinflussen und sich auf die Bauteilzuverlässigkeit auswirken können.

In diesem Zusammenhang leistet diese Arbeit einen Beitrag zur Ableitung von Richtlinien für die Art, Stärke und Veränderung von chemischen Wechselwirkungen von definierten organischen Hilfsmitteln bei der Homogenisierung und Weiterverarbeitung von keramischen Massen. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Korund-Rohstoffen wurden definierte Suspensionen hergestellt und der Einfluss des Energieeintrages bei der Homogenisierung, der Partikelgröße, der Hilfsmittelzusammensetzung sowie der Effekt von kationischen Verunreinigungen systematisch untersucht.

ISBN 978-3-8396-0839-5

