

Kolloidale Verarbeitung und Sintern von nanoskaligem TiN-Pulver

Dissertation

Zur Erlangung des Grades Doktor der Ingenieurwissenschaften der Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

Sener Albayrak

Saarbrücken, Mai 1997

1 Einleitung.....	5
2 Stand der Technik	8
2.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von TiN	8
2.2 Kolloidale Verarbeitung.....	13
3 Zielsetzung.....	19
4 Lösungsansatz	20

5 Experimenteller Teil	22
5.1 Pulvercharakterisierung.....	22
5.1.1 Phasenbestand	22
5.1.2 Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung.....	23
5.1.3 Spezifische Oberfläche	23
5.1.4 Bestimmung der Verunreinigungen.....	24
5.1.5 Entfernung des Chlors.....	24
5.2 Quantitative Oberflächenanalyse	25
5.3 Oberflächenchemische Charakterisierung	25
5.3.1 pH-Messung	25
5.3.2 Zetapotential	26
5.4 Oberflächenmodifizierung der n-TiN-Pulver	26
5.5 Suspensionsherstellung und -charakterisierung.....	27
5.6 Formgebung und Charakterisierung der Grünkörper und-schichten.....	28
5.7 Thermogravimetrie	30
5.8 Sintern und Charakterisierung der Sinterkörper	30
5.9 Mechanische Eigenschaften	31
5.9.1 Vickershärte.....	31
5.9.2 Elastizitätsmodul	31
6 Ergebnisse und Diskussion.....	32
6.1 Pulvercharakterisierung.....	32
6.1.1 Phasenanalyse	32
6.1.2 Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung.....	34
6.1.3 Chemische Zusammensetzung des Pulvers.....	38
6.1.4 Oberflächenchemie	39
6.2 Dispergierversuche von n-TiN-Pulver	49

6.3 Oberflächenmodifizierung der n-TiN-Pulver	57
6.4 Suspensionsherstellung aus dem modifizierten n-TiN-Pulver und Charakterisierung der Suspensionen.....	76
6.5 Herstellung und Charakterisierung der Grünkörper	82
6.6 Sinterverhalten und Gefügeausbildung	88
6.7 Mechanische Eigenschaften	118
6.8 Anwendungsgebiete für n-TiN-Suspensionen.....	123
6.8.1 Beschichtungen.....	123
6.8.2 Herstellung von Nanokompositen mit n-TiN-Suspensionen.....	130
7 Zusammenfassung.....	134
8 Literaturverzeichnis	138

1 Einleitung

Die keramischen Werkstoffe, insbesondere Hochleistungskeramiken, sind durch die Vielfalt ihrer Eigenschaften eine für die moderne Werkstoffentwicklung interessante Stoffklasse. Dabei stehen besonders die hervorragende Raum- und Hochtemperaturfestigkeit, die gute Verschleißfestigkeit und Wärme-dämmung/Wärmeleitfähigkeit sowie eine extreme Korrosionsbeständigkeit und gute Schneidfestigkeit hervor. Solche Eigenschaften sind jedoch nur dann von Vorteil, wenn nachteilige Eigenschaften unterdrückt werden. Der Nachteil der meisten keramischen Werkstoffe ist ihre intrinsische Sprödigkeit und große Streuung der Festigkeit. Der erfolgreiche Einsatz von keramischen Bauteilen bei technischen Anwendungen für konstruktive Zwecke setzt eine wesentliche Verbesserung dieser Eigenschaften voraus. Der Erfolg solcher Bemühungen kann an der Steigerung der Festigkeit bzw. Bruchzähigkeit der gesinterten Keramiken gemessen werden. Hohe Zuverlässigkeit ist die Voraussetzung für eine sichere Prognose der Einsatzdauer, die als Grundlage für jede Konstruktion dient. Die Herstellung keramischer Werkstoffe erfordert also in noch höherem Maße, als das bei anderen Werkstoffen der Fall ist, ein integriertes, auf jeder Stufe der Herstellung angepaßtes Vorgehen. Die Festigkeit der entstehenden keramischen Werkstoffe hängt wesentlich von Defekten ab wie z.B. ungleichmäßiger Verteilung der Additive, Dichtegradienten und großen Restporen, die ihren Ursprung meistens im Formgebungsprozeß haben. Da allein durch den Verdichtungsprozeß die im Formkörper vorhandenen Defekte nicht vollständig ausgeheilt werden können, kommt es in Bauteilen entsprechend der Defektverteilung zu einer Streuung der mechanischen Eigenschaften. Es gilt also, die Grundfestigkeit der keramischen Bauteile zu erhöhen und durch den Einsatz von fehlervermeidenden Formgebungsprozessen, wie z.B. kolloidale Formgebung, die Streubreite der Fehler im Grünkörper auf eine möglichst kleine Größe einzuengen sowie die Fehlertoleranz (Zähigkeit) zu erhöhen. Aufgrund der intrinsischen Sprödigkeit der keramischen Werkstoffe läßt sich die Fehlertoleranz (K_{IC}) nur über gefügetechnische Maßnahmen verbessern, die im allgemeinen zur Erhöhung der Bruchenergie führen [1].

Die Grundfestigkeit der keramischen Werkstoffe läßt sich in Kombination mit defektvermeidenden Formgebungsprozessen über die Verfeinerung des Gefüges erhöhen. Die Herstellung von keramischen Werkstoffen mit feinem Gefüge erfordert den Einsatz von möglichst feinen Ausgangspulvern. Daher ist das Interesse an nano-kristallinen Materialien in den letzten Jahren immer mehr gestiegen, was auch dadurch bedingt ist, daß diese sich in vielen physikalischen Eigenschaften grundlegend von mikrokristallinen Materialien unterscheiden. Dies konnte besonders an Metallen ausführlich gezeigt werden [2, 3, 4].

Aufgrund des hohen Anteils an Grenzflächenatomen in nanokristallinen Materialien im Vergleich zu konventionellen Materialien wurden für nanokristalline Metallpulver um bis zu mehreren Zehnerpotenzen höhere Diffusionskoeffizienten gefunden. Da die Verdichtungsprozesse während des Sinterns über diffusionskontrollierte Mechanismen ablaufen, bedeutet dies eine um diesen Betrag erhöhte Sinteraktivität dieser Pulver. Darüber hinaus unterscheiden sich die nanokristallinen Materialien auch in anderen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Dichte und spezifische Wärme, von den aus größeren Kristalliten aufgebauten Metallen [2-4].

Im Gegensatz zu nanokristallinen Metalle, ist über die Eigenschaften von nanokristallinen Keramiken bisher wenig bekannt. Erste Untersuchungen wurden an nanokristallinem TiO_2 mit Partikelgrößen von ca. 10 nm durchgeführt. Dabei wurde bei niedrigen Temperaturen (180 °C) ein duktileres Verhalten beobachtet [5]. Dieses Verhalten wird wie bei Metallen mit dem hohen Anteil an Korngrenzenatomen erklärt, der zu einer Verbesserung der Diffusion führt. Dadurch werden über Verformung die Spannungsspitzen an den Reißgründen abgebaut. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß durch die Reduzierung der Teilchengröße in den nm-Bereich erheblich niedrigere Sintertemperaturen erzielt werden können [6, 7, 8, 9].

Diese Ergebnisse weisen auf das interessante Potential von nanokristallinen keramischen Pulvern im Hinblick auf Materialentwicklungen hin. Für die Materialentwicklung aus nanoskaligen keramischen Pulvern kann daher von folgenden Erwartungen ausgegangen werden:

Aufgrund der hohen Diffusionskonstante und kürzerer Diffusionswege besitzen die nanoskaligen keramischen Pulver eine hohe Sinteraktivität, wodurch eine nahezu

vollständige Verdichtung bei wesentlich niedrigeren Sintertemperaturen möglich ist. Da durch die niedrigen Sintertemperaturen ein übermäßiges Kornwachstum vermieden wird, könnten auch Keramiken mit nanostrukturiertem Gefüge realisiert werden. Eine weitere Perspektive ergibt sich, wenn es gelingt, die Korngröße in den Sinterkörpern in der Größenordnung der Primärteilchengröße des Ausgangspulvers zu halten. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, durch eine thermische Nachbehandlung gezielt Kornwachstum herbeizuführen und korngrößenabhängige Eigenschaften einzustellen.

2 Stand der Technik

2.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von TiN

Titannitrid (TiN) gehört zu den nichtoxidischen keramischen Werkstoffen, deren gemeinsames Merkmal die Art der chemischen Bindung ist, welche überwiegend von kovalenter Natur ist und den Verbindungen im allgemeinen hohe Schmelzpunkte und hohe Härte verleiht [10]. Aufgrund der hohen Härte wurde für diese Gruppe auch der Name "Hartstoffe" geprägt. Da ein Teil dieser Verbindungen metallähnliche Eigenschaften besitzen, wird oft zwischen metallischen und nichtmetallischen Hartstoffen unterschieden. Zur Gruppe der metallischen Hartstoffe gehören die Boride, Carbide und Nitride der Elemente der Nebengruppen 4a, 5a und 6a (Tabelle 1) [11].

Tabelle 1 Elemente, die Boride, Carbide und Nitride bilden.

4a	5a	6a
Ti	V	Cr
Zr	Nb	Mo
Hf	Ta	W

Diamant, Siliziumcarbid (SiC), Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Bornitrid (BN) werden den nichtmetallischen Hartstoffen zugeordnet.

Als ein Vertreter der metallischen Hartstoffe hat das TiN als Beschichtungsmaterial bereits große Bedeutung erlangt und findet in den letzten Jahren als Monolith bzw. als Verstärkungskomponente in Kompositwerkstoffen im Bereich der Schneidkeramik zunehmendes Interesse [12, 13, 14]. TiN weist eine Einlagerungsstruktur auf und kristallisiert im Kochsalzgitter, wobei die Titanatome ein flächenzentriertes kubisches Gitter bilden und die kleinen Stickstoffatome in den Oktaederlücken der Basisstruktur eingelagert werden [15].

Tabelle 2 Werkstoffphysikalische Eigenschaften des TiN.

Eigenschaften	Werte
Struktur	kfz
Gitterkonstante [\AA]	4.241
Dichte [g/cm^3]	5.21
Härte nach Mohs	9-10
Mikrohärte MH [kg/mm^2]	2450
E.-Modul bei 20 °C [GPa]	260-400
Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	2950 \pm 50
Therm.Ausdehnungskoeffizient	9.4 \cdot 10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C [$\text{W/m}\cdot\text{K}$]	29.1
Spez.elekt.Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]	25.0 \cdot 10 ⁻⁶
Hall-Konstante	0.67
Magn.Suszeptibilität [Henry/m]	+0.8

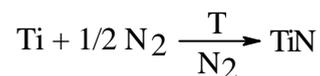
Da TiN ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet zeigt, hängen seine Eigenschaften sehr stark von der Zusammensetzung ab. Die Daten in Tabelle 2 beziehen sich auf stöchiometrisches TiN. Im Gegensatz zu nichtmetallischen Hartstoffen wie Diamant, B₄C oder SiC zeigt TiN ausgeprägtes metallisches Verhalten. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist positiv und das magnetische Verhalten ist durch einen schwachen, von der Temperatur abhängigen Paramagnetismus gekennzeichnet. Bei einer Temperatur von T = 4,86 K ist TiN supraleitend [11].

TiN wird von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, in Königswasser ist es dagegen leicht löslich [22]. Beim Erhitzen mit Natronkalk oder beim Kochen mit Alkalien entwickelt sich Ammoniak. Gegen oxidische Schlacken ist das TiN unbeständig. Dagegen erfolgt durch Kupfer-, Aluminium- und Eisen-schmelzen kein Angriff. Ebenso ist TiN gegenüber Chloridschmelzen bei der Schmelz-flußelektrolyse beständig [21,23].

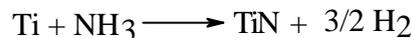
Das Verhalten von TiN in Anwesenheit technischer Gase wurde von Boosz untersucht. Die Verzunderung (die Oxidation) in sauerstoffhaltigen Atmosphären erfolgt nach einem linear-parabolischen Zeitgesetz, wobei TiO₂ (Rutil) das einzige Oxidationsprodukt ist [24]. Ähnliches Verhalten wurde auch von Bellossi beobachtet: nach der Oxidation von TiN im Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C wurde auf der Oberfläche TiO₂ (Rutil) festgestellt. Die Oxidation folgte ebenfalls einem linear-parabolischen Zeitgesetz [25].

Das Herstellungsverfahren von TiN-Pulver läßt sich im allgemeinen in drei Gruppen unterteilen [22]:

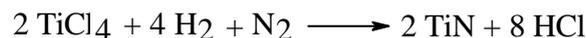
1) Direkte Nitridierung vom metallischem Titan bei $T > 1200\text{ °C}$



2) Umsetzung von metallischem Titan in NH₃-Atmosphäre bei $T > 1200\text{ °C}$



3) Umsetzung von Titan-tetrachlorid bei Temperaturen von 1000°C in Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre: Synthese aus der Gasphase



Darüber hinaus existieren noch eine große Anzahl von Herstellungsverfahren, die auf modifizierten Formen dieser Hauptverfahren beruhen [26, 27, 28, 29].

Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität und Hydrolyseempfindlichkeit von TiN stößt man bei der Herstellung von phasenreinem feinskaligem TiN auf verfahrenstechnische Schwierigkeiten. Daher ist die Herstellung reinsten TiN-Pulver nur aus sauerstofffreien Ausgangsstoffen in sauerstoff- und feuchtfreien Atmosphären möglich. Hierzu eignet sich vor allem die Abscheidung aus der Gasphase nach dem CVR (chemical vapor-reaction)-Prozeß. In diesem Prozeß läßt sich die Teilchengrößenverteilung des Pulvers durch die Beeinflussung der Keimbildung und der Kornwachstumsprozesse über geeignete Temperaturführung in weiten Grenzen einstellen.

Wie bereits erwähnt sind der hohe Schmelzpunkt, die hohe Härte und die gute Korrosionsbeständigkeit, verbunden mit guter thermischer und elektrischer Leitfähigkeit, die hervorstechenden Eigenschaften von TiN. Jedoch verhindert vor allem die Sprödigkeit von TiN dessen technische Anwendbarkeit als Bulkmaterial [21]. Diese Einschränkung für Bulkmaterialien tritt in TiN-Schichten und TiN-haltigen Kompositkeramiken nicht auf, so daß TiN für diese Anwendungen verstärkt eingesetzt wird [30,31].

Die TiN-Schichten werden heute über Gasphasen-Prozesse hergestellt. Hierzu zählen das CVD (chemical vapor deposition)- und das PVD (physical vapor deposition)-Verfahren [31, 32]. Entsprechende Anlagen sind kommerziell erhältlich und Bestandteil industrieller Fertigungsprozesse. Diese Schichten werden auf folgenden Gebieten eingesetzt [31, 33, 34]:

- ✍ zur Herstellung von verschleißschützenden Oberflächenschichten auf Feinmaschinenlagern und Wälzlagern,
- ✍ als Korrosionsschutzschichten in chemischen Reaktoren,
- ✍ zur Beschichtung von Uhrengehäusen und Schmuck,
- ✍ zur Beschichtung von Schneid-, Fräs- und Bohrwerkzeugen aus Hartmetall,
- ✍ als Diffusionsbarriere in der Halbleiter-Technologie.

Darüber hinaus kommt TiN als Verstärkungskomponente in keramischen Kompositwerkstoffen wie z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiN}$ und $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{TiN}$, zur Anwendung [13, 35, 36, 37]. Durch die Einlagerung von TiN in keramischen Matrices wird deren Zähigkeit und Verschleißfestigkeit erhöht, und durch die gute Wärmeleitfähigkeit von TiN wird die Temperaturwechselbeständigkeit verbessert [14]. Der TiN-Anteil in diesen Kompositen kann bis 20 Vol.-% betragen.

Reines TiN besitzt aufgrund seines hohen kovalenten Bindungscharakters nur eine geringe Sinteraktivität. Daher erfordert die Verdichtung der TiN-Formkörper den Einsatz

von Sinteradditiven und externem Druck. Verschiedene Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Sinterung von TiN unter Druck und / oder in Gegenwart von Sinteradditiven. So führt das Heißpressen von TiN-Pulvern mit einem d_{50} -Wert von $1\ \mu\text{m}$ bei Temperaturen bis zu $2100\ \text{°C}$ und einem Preßdruck von $14\ \text{MPa}$ nur zu einer Dichte von $93\ \%$ der Theorie [38].

In der Arbeit von Morijama et al. wird das Verdichtungsverhalten von TiN in Gegenwart von Sinteradditiven beim Heißpressen beschrieben. Proben mit insgesamt $10\ \text{Gew.}\%$ Al_2O_3 , Y_2O_3 und B_4C ergeben nach dem Heißpressen bei $1950\ \text{°C}$ und $14\ \text{MPa}$ Dichten um $97\ \%$ der Theorie [39].

Ferner wurde eine $96\ \%$ -ige Verdichtung durch Heißpressen bei $1900\ \text{°C}$ und $30\ \text{MPa}$ untersucht [40].

Darüber hinaus wird in [41] die Verdichtung der TiN-Pulver (d_{50} -Wert = $1,2\ \mu\text{m}$) durch heißisostatisches Pressen bei $1700\ \text{°C}$ und $180\ \text{MPa}$ mit einer relativen Dichte $97\ \%$ beschrieben.

Yamada beschreibt eine über $96\ \%$ -ige Verdichtung durch Heißpressen bei $1800\ \text{°C}$ und $5\ \text{GPa}$ [42].

Durch die eingesetzten Additive werden die Gebrauchseigenschaften von TiN durch die Ausbildung von Glasphasen an den Korngrenzen stark verändert. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu klären, ob durch den Einsatz von nanoskaligem TiN-Pulver (n-TiN) die Sinteraktivität soweit erhöht werden kann, daß eine Verdichtung ohne Sinteradditive möglich ist. Wenn dies gelingt, wäre die Möglichkeit gegeben, die intrinsischen werkstoffphysikalischen Eigenschaften von n-TiN zu ermitteln.

2.2 Kolloidale Verarbeitung

Die vollständige Verdichtung von TiN-Formkörpern aus konventionellen Submikronpulvern erfordert bei Temperaturen über $2000\ \text{°C}$ den Einsatz von Sinteradditiven und/oder von Druck, da reines TiN aufgrund seines kovalenten Bindungscharakters nur eine geringe Sinteraktivität besitzt. Im Gegensatz dazu bieten nanoskalige Pulver gute Voraussetzungen, um keramische Formteile mit hoher Dichte bei wesentlich niedrigeren Temperaturen herzustellen. Der Vorteil der nanoskaligen Pulver hinsichtlich der niedrigen Sintertemperaturen kann nur ausgenutzt werden, wenn

Techniken entwickelt werden, die einen homogenen Gefügeaufbau ermöglichen. Dazu muß eine Agglomeration der Teilchen vermieden werden.

Die Agglomeration wird auf die starke Zunahme der anziehenden Van der Waals-Wechselwirkungskräfte (Dipol-Dipol-Kräfte, Dispersionskräfte), im Teilchengrößenbereich unterhalb von 100 nm zurückgeführt [43].

Dieses Verhalten der nanoskaligen Pulver führt bei den konventionellen Formgebungsverfahren wie z.B. Trockenpressen wegen der unterschiedlichen Porenradienverteilung zwischen den Pulverteilchen und den Agglomeraten zu inhomogenen Grünkörpern, die beim Sintern inhomogene Sintergefüge ergeben [44]. Zudem ist die Schüttdichte der nanoskaligen Pulver so niedrig, daß eine Trockenpreßtechnik verfahrenstechnisch nicht möglich ist [45].

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte kommen für die Herstellung keramischer Formteile aus nanodispersen Pulvern nur nasse Verarbeitungstechniken in Frage, da hier die Zerstörung der Agglomerate über die Erzeugung abstoßender Kräfte erreicht werden kann, was einerseits zu einer vollständigen Deagglomeration des Pulvers führt und andererseits eine Reagglomeration verhindert.

Die Erzeugung der abstoßenden Kräfte zur Überwindung der Van der Waals-Kräfte (Dipol-Dipol-Kräfte, Dispersionskräfte) zwischen den Pulverteilchen beruht auf drei grundsätzlichen Prinzipien, die in Bild 2 schematisch dargestellt sind.

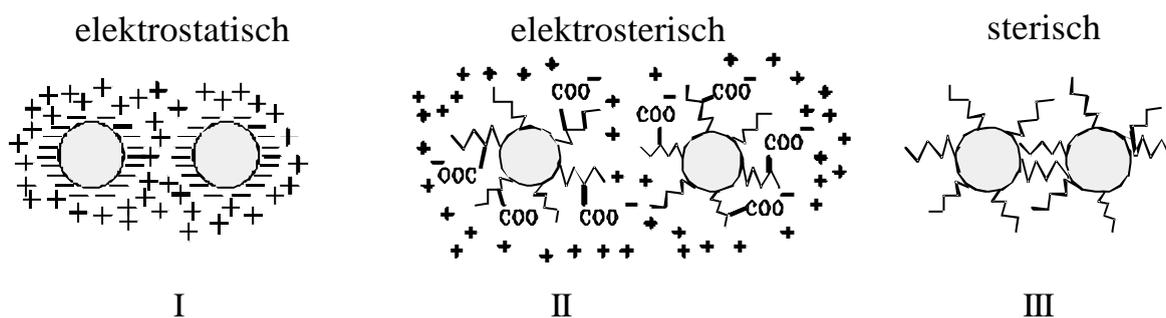


Bild 2 Stabilisierungsmechanismen in der Suspension.

Das Prinzip der elektrostatischen Stabilisierung beruht auf der Erzeugung von Oberflächenladungen auf der Pulveroberfläche und der dadurch erzielten Abstoßung

gleichsinnig geladener Teilchen [46,47]. Diese Oberflächenladungen können z.B. erzeugt werden durch:

- ✍ die selektive Adsorption bestimmter Ionen,
- ✍ die Dissoziation der auf der Pulveroberfläche vorhandenen reaktiven Gruppen,
- ✍ Säure-Base-Reaktionen der reaktiven Gruppen.

Diese Reaktionen führen zur Formation einer Ladungsträgerschicht an der Oberfläche eines Teilchens. Zur Ladungskompensation bildet sich eine zweite gegensinnig geladene Schicht aus (elektrochemische Doppelschicht). Details über die Ausbildung der Doppelschicht finden sich in [48,49].

Durch die Bewegung der Teilchen beim Anlegen eines elektrischen Feldes wird ein Teil der Doppelschicht ‘mitgezogen‘, d.h. deformiert und es entsteht an der Gleitebene eine Potentialdifferenz, die sich als Zetapotential experimentell bestimmen läßt. Damit ist das Zetapotential als elektrokinetisches Potential definiert, das an der Grenzfläche bzw. an der hypothetischen Gleitebene zwischen starrer (innerer) und diffuser (äußerer) Schicht herrscht.

Das Zetapotential wird vereinfacht auch als Maß für die Oberflächenladung eines Teilchens in Lösung angesehen und bedingt somit weitgehend dessen kolloid-chemisches Verhalten. Die Höhe des Zetapotentials ist für die Stabilität einer elektrostatisch stabilisierten Suspension ein entscheidendes Kriterium. Bei zu niedrigen Zetapotentialen kommt es zur Flockung, d.h. es tritt Agglomeration zwischen den Partikeln ein. Hohe Zetapotentiale hingegen wirken stabilisierend gegen Agglomeration. Die Höhe des Zetapotentials wird durch alle Faktoren beeinflusst, die in die Höhe der Oberflächenladung eingehen. Hierzu zählen u.a. der pH-Wert, die Ionenkonzentration der Lösung und gegebenenfalls oberflächenaktive organische Substanzen [50].

Der pH-Wert, an dem das Zetapotential Null ist, wird als isoelektrischer Punkt (pH_{iep}) genannt.

Bei allen keramischen Formgebungstechniken aus flüssiger Phase ist man bestrebt, möglichst hochkonzentrierte Suspensionen in gutem Dispergierzustand und mit einer dem jeweiligen Prozeß angepaßten Viskosität herzustellen, da durch die Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt die Prozeßzeiten während der Formgebung über z.B.

Schlickergießen, Schlickerdruckgießen und Elektrophorese verkürzt werden können. Bei Formgebungsprozessen für hochviskose Massen wie z.B. Extrusion und Spritzguß bedeutet der hohe Feststoffgehalt, daß die Menge an organischen Additiven reduziert werden kann, was enorme Vorteile für ihre anschließende Entbinderung mit sich bringt. Für die Realisierung eines möglichst hohen Feststoffgehaltes in kolloidalen Systemen muß die Dicke der für die Erzeugung abstoßender Kräfte notwendigen Schicht im Vergleich zur Teilchengröße möglichst klein sein (Minimierung des Gleichgewichtsabstandes) [51].

Die Dicke der elektrischen Doppelschicht bedingt dabei im wesentlichen den sogenannten Gleichgewichtsabstand und den hydrodynamischen Radius (hydrodynamischer Radius = Partikelradius + Doppelschichtdicke). Mit abnehmender Teilchengröße nimmt der erzielbare Feststoffgehalt bei konstanter Doppelschichtdicke ab, weil der relative Anteil des Teilchenradius gegenüber dem hydrodynamischen Radius abnimmt. Daher müssen für die nanoskaligen Pulver Methoden erarbeitet werden, die eine Erhöhung von $d_{\text{Teilchen}} / d_{\text{hydrodynamischer Radius}}$ und damit einen höheren Feststoffgehalt ermöglichen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die sterische Stabilisierung [52].

Für keramische Schlicker werden zur sterischen Stabilisierung auf der Oberfläche adsorbierte organische Makromoleküle verwendet (Bild 2 III). Die abschirmende Wirkung der Makromoleküle beruht auf der Tatsache, daß eine Annäherung der Partikel sowohl entropisch als auch energetisch ungünstig ist. Zum einen führt die Teilchenannäherung zu einer Überlappung der Polymerschichten, wodurch diese in ihrer Bewegung eingeschränkt werden, was zu einer Verringerung der Entropie des Systems führen würde. Zum anderen wird Solvationsenergie verbraucht, da eine Verminderung der Solvation der überlappenden Polymerschicht stattfindet [53,54].

Bei der sterischen Stabilisierung ist der Gleichgewichtsabstand von der Kettenlänge der adsorbierten Moleküle abhängig. Es ist möglich, über die Wahl der Kettenlänge der adsorbierten Moleküle den Gleichgewichtsabstand so zu variieren, daß man deutlich höhere Feststoffgehalte erzielen kann. Wie von Aksay beschrieben wird, sollte für die Verarbeitung nanoskaliger Pulver die sterische Stabilisierung bevorzugt werden, da im Vergleich zur elektrostatischen Stabilisierung der hydrodynamische Radius der Partikel

deutlich kleiner ist und damit auch Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten herstellbar sind [55].

Der Zusammenhang zwischen erzielbaren Feststoffgehalten in Abhängigkeit von der Teilchengröße der dispergierten Pulver und dem Gleichgewichtabstand zwischen den Pulverteilchen für verschiedene Stabilisierungsmechanismen wurde von Barnes an sphärischen Partikeln mit statistischer Kugelpackung untersucht. Er stellte fest, daß maximale Feststoffgehalte in Suspensionen durch sterische Stabilisierung erzielt werden [51].

Eine wichtige Voraussetzung für die Ausnutzung der Vorteile der sterischen Stabilisierung bezüglich der erreichbaren hohen Feststoffgehalte ist, daß die Stabilisatoren fest auf der Pulveroberfläche verankert sind, denn nur so können sie die während der kolloidalen Verarbeitung auftretenden hohen Scherkräfte überstehen und ihre Wirkung beibehalten. Nach Schmidt kann eine feste Verankerung der Stabilisatoren über Kondensationsreaktionen zwischen den funktionellen Gruppen auf Pulveroberfläche und entsprechenden funktionellen Gruppen der Stabilisatoren gelingen. Da hierdurch zwischen der Pulveroberfläche und den Stabilisatoren feste chemische Bindungen entstehen, und die oberflächen-chemischen Eigenschaften nur durch die Beschaffenheiten des Stabilisators bestimmt werden, hat sich der Begriff „Oberflächenmodifikation“ eingeführt [56].

Dabei werden insbesondere durch die Belegung mit kurzkettigen Molekülen höhere Feststoffgehalte in Suspensionen erreicht, wie dies von Schmitt an nanokristallinem Böhmitpulver ($d_{50}=15$ nm) realisiert wurde. Die Oberfläche der Böhmitteilchen wird dabei mit Propionsäure modifiziert. Durch diese Behandlung werden dünnflüssige Suspensionen ($\eta = 10$ mPa·s) mit Feststoffgehalten bis zu 15 Vol.-% hergestellt. Diese Suspensionen lassen sich zu Extrusionsmassen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 45 Vol.-% aufkonzentrieren [57].

Die Vorteile kurzkettiger organischer Moleküle für die Verarbeitung nanoskaliger Teilchen werden auch aus den Arbeiten von Spanhel deutlich [58]. Danach ist es möglich, nanokristallines ZnO ($d_{50} = 5-10$ nm) durch die Oberflächenmodifizierung mit Essigsäure in einer Suspension mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt agglomeratfrei zu stabilisieren.

Eine Kombination der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung stellt die elektrosterische Stabilisierung dar, und sie tritt bei Verwendung von organischen Polyelektrolyten auf (Bild 2, II). Hierbei entfalten die dissoziierbaren funktionellen Gruppen der Polyelektrolyte zusätzlich zur sterischen Abstoßung eine elektrostatische Abstoßung der Teilchen durch Ausbildung von Oberflächenladungen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Herstellbarkeit von Formkörpern mit hoher Packungsdichte und homogener Porengrößenverteilung eine notwendige Voraussetzung für die Evaluierung der Eigenschaften nanoskaliger Pulver in Bezug auf Verwendbarkeit für keramische Prozesse darstellt. Dies kann durch die Beherrschung der Agglomeration über kolloidale Verarbeitungstechniken erreicht werden. Denn nur in kolloidalen Systemen sind die Möglichkeiten gegeben, abstoßende Kräfte zwischen den Teilchen zu erzeugen, die größer sind als die zur Agglomeration führenden Van der Waals-Kräfte. Im weiteren zeigt sich, daß die Erzielung hoher Packungsdichten nur über optimal dispergierte Suspensionen gelingt, die im Hinblick auf verfahrens-technische Vorteile einen möglichst hohen Feststoffgehalt aufweisen sollen. Eine Deagglomeration und gleichzeitige Realisierung hoher Feststoffgehalte gelingt durch die Erzeugung abstoßender Kräfte kurzer Reichweite auf den Teilchenoberflächen über die Oberflächenmodifizierung der Ausgangspulver mit kurzkettigen bifunktionellen organischen Verbindungen.

3 Zielsetzung

Aus den Ausführungen in Kapitel 2.2 zur Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern ergibt sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielsetzung:

Für ein nanoskaliges TiN-Pulver soll eine Verarbeitungstechnik entwickelt werden, die eine Redispergierung des Pulvers bis auf Primärteilchengröße erlaubt und die Herstellung von Formkörpern mit hoher Gründichte und homogener Porenverteilung ermöglicht. Die Bereitstellung solcher Formkörper soll den Ausgangspunkt für Untersuchungen des Sinterverhaltens und der Gefügeentwicklung sowie der resultierenden werkstoffphysikalischen Eigenschaften darstellen.

4 Lösungsansatz

Zur Beherrschung der bei nanoskaligen Pulvern verstärkt auftretenden Agglomeration soll die Verarbeitung in kolloidalen Systemen durchgeführt werden. Zur Erzeugung der gegen die Agglomeration wirkenden Abstoßungskräfte, die für eine Redispersierung notwendig sind, soll das Konzept der Oberflächenmodifizierung mit kurz-kettigen bifunktionellen organischen Verbindungen angewandt werden, weil dadurch nach dem Stand der Technik eine gleichzeitige Erhöhung des Feststoffgehaltes möglich ist. Die Charakterisierung der Oberflächenchemie und die Bestimmung der funktionellen Gruppen des Ausgangspulvers soll dabei Ausgangspunkt für die Wahl der einzusetzenden Oberflächenmodifikatoren sein.

Aus den oberflächenmodifizierten Pulvern sollen Suspensionen hergestellt werden. Die Bewertung der Oberflächenmodifikatoren soll anhand der Teilchengrößenverteilung, des Fließverhaltens und des maximalen Feststoffgehaltes der resultierenden Suspensionen erfolgen. Aus diesen Untersuchungen sollen Oberflächenmodifikatoren selektiert werden, die eine Redispersierung bis auf Primärteilchengröße ermöglichen und Suspensionen mit möglichst hohem Feststoffgehalt sowie mit ideal Newton'schem Verhalten ergeben.

Durch ein geeignetes Formgebungsverfahren sollen Formkörper hergestellt werden. Zudem sollen die Beziehungen zwischen Suspensionseigenschaften und Grüngüteeigenschaften (wie z.B. Gründichte, Porengrößenverteilung) ausgearbeitet werden, um Formkörper mit möglichst hoher Gründichte und enger Porenradienverteilung zu erhalten. Die Herstellung solcher Grünkörper wird dann Ausgangspunkt für die Ermittlung des Sinterverhaltens, der Gefügeentwicklung und der werkstoffphysikalischen Eigenschaften sein.

Bild 3 zeigt schematisch den vorgesehenen Verlauf der Untersuchungen.

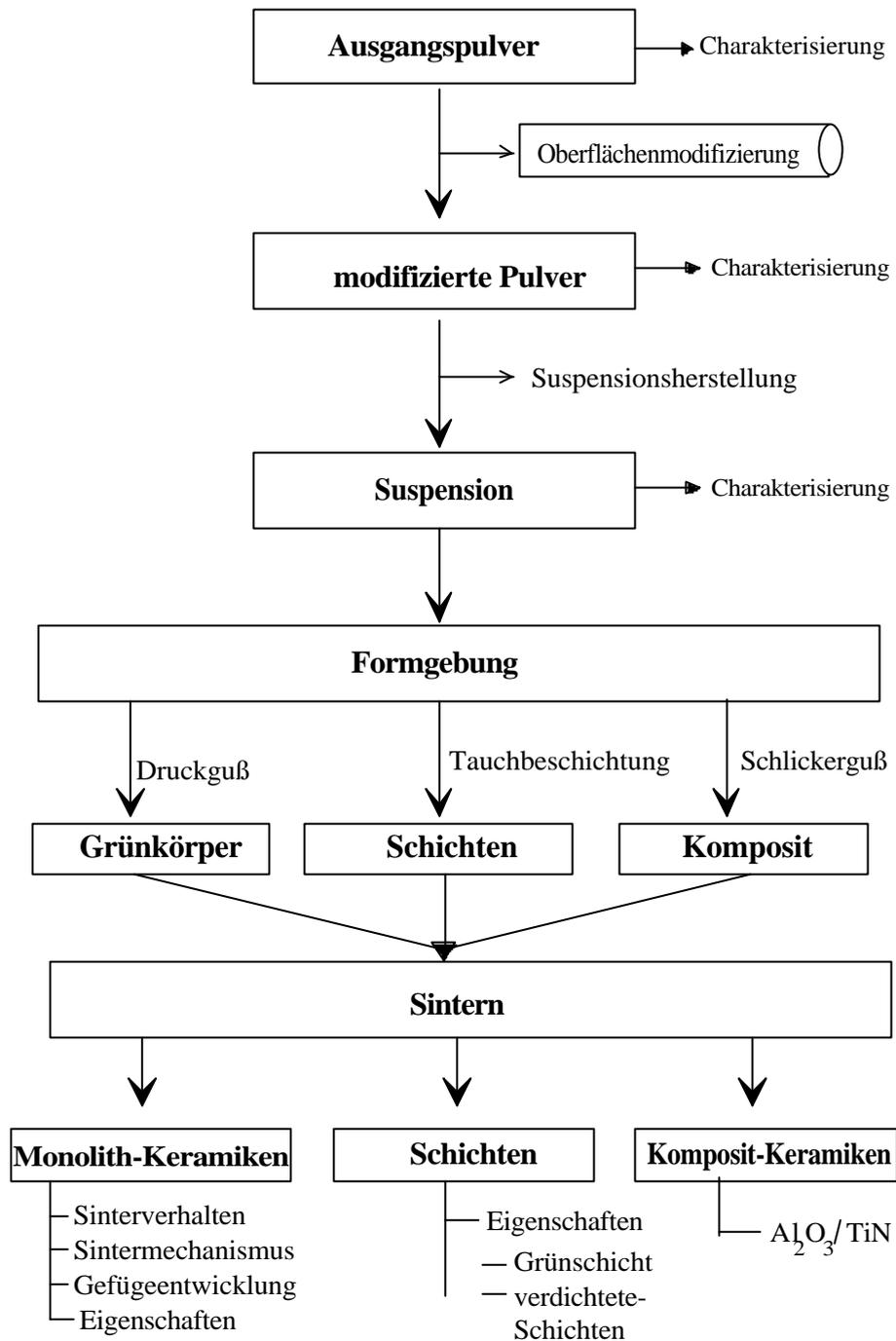


Bild 3 Fließschema des vorgesehenen Verlaufes der Untersuchungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Pulvercharakterisierung

Als Ausgangspulver wurde ein nanoskaliges TiN (n-TiN) Pulver eingesetzt, das über CVR (chemical vapour reaction)-Verfahren hergestellt und von der Fa. H.C.Starck zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Pulver wurde auf Phasenbestand sowie chemische und oberflächenchemische Eigenschaften untersucht, um gezielte Oberflächenmodifizierungen durchführen zu können.

5.1.1 Phasenbestand

Die röntgenographische Charakterisierung des Ausgangspulvers erfolgte am Röntgen-Pulverdiffraktometer (D-500, Fa. Siemens). Hierbei wurden die Proben mit Cu-K_α Strahlung (40 KV, 33 mA) bestrahlt. Die Beugungsdiagramme wurden jeweils im Winkelbereich (2θ) von 20 bis 85 Grad mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0.02°/s aufgenommen. Neben der quantitativen Phasenanalyse wurde die Kristallitgröße durch die Auswertung der Linienverbreiterungen der Reflexe bestimmt. Dazu wurde die Scherrer-Gleichung herangezogen:

$$D = \frac{K \lambda}{\Delta 2\theta \cos\theta} \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit D = mittlere Kristallitgröße; λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (0,154056 nm)
K = Scherrerkonstante (K = 0,95 für Kugelform); Δ2θ = Linienbreite; θ = Reflexlage.

5.1.2 Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung

Die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung wurde mittels dynamischer Laserstreuung gemessen (UPA, Fa. Grimm). Mit diesem Meßverfahren läßt sich die Partikelgrößenverteilung in einem Meßbereich von 3 nm bis 6 µm unter Laborbedingungen erfassen. Über die Auswertung des Intensitätsverlustes durch Streuung an den zu messenden Teilchen wird die Teilchengröße ermittelt. Dazu ist eine verdünnte Suspension erforderlich. Zur Messung wurden jeweils 5 ml verdünnte Suspension (ca. 0,005 Gew.-%) in einer 5 ml Meßküvette eingesetzt. Die Meßzeit betrug 60 s. Als Dispergiermedium wurden Wasser und Ethanol verwendet.

Zur Charakterisierung von n-TiN-Pulver hinsichtlich der Kornmorphologie und des Agglomerationszustandes wurde hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) (JSM-6400, Fa. JEOL-JAPAN) und Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) (200 DN, Fa. JEOL) eingesetzt. Für die HREM-Untersuchungen wurden die Proben zur Verhinderung der Aufladungseffekte im Vakuum mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Für die TEM-Untersuchungen wurden Suspensionen der Pulver in Ethanol und Wasser hergestellt. Mit ihnen wurde ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes Kupfernetz benetzt.

5.1.3 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte über Stickstoffadsorption nach der BET-Methode (Brunauer, Emmet, Teller) mit dem Gerät ASAP 2400 der Firma Micromeritics. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Adsorption einer monomolekularen Gasschicht auf der Pulveroberfläche. Aus dem hierfür benötigten Gasvolumen und dem Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls läßt sich die spezifische Oberfläche der Pulverproben berechnen.

5.1.4 Bestimmung der Verunreinigungen

Zur Wasser- und Kohlenstoffanalyse diente der Kohlenstoff/Wasser-Analysator der Firma LECO (RC 412). Die Proben wurden in einem Quarzschiffchen eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0) bei 1000 °C verbrannt. Über die Detektierung von H₂O bzw. CO/CO₂ mittels Infrarotzellen wurde die Wasser- bzw. Kohlenstoffkonzentration über der Temperatur ermittelt.

Die Sauerstoffanalyse erfolgte mit Hilfe des Sauerstoff/Stickstoff-Analysators TC 436 der Firma LECO. Die zu analysierenden Proben wurden in Zinnkapseln eingewogen und in Graphittiegeln plaziert. Ihre Verbrennung erfolgte im Heliumstrom bei 2500 °C. Über die dabei freigesetzte CO/CO₂ Menge wurde der Sauerstoffgehalt ermittelt.

Die Messung der Chloridkonzentration erfolgte mittels einer chloridsensitiven Elektrode (ORION-Ionenmeter Modell 296A + Chloridselektive Einstabmeßkette Modell 96-17B).

Zur Bestimmung der anderen Fremdelemente mittels ICP-AES wurden ca. 100 mg n-TiN-Pulver in ein Druckaufschlußgefäß überführt, mit 3 ml 65 %-iger HNO₃ und 5 ml 50 %-iger HF versetzt und 3h bei 140 °C belassen. Nach dem Abkühlen wurde die Aufschlußlösung vollständig in einen 250 ml PE-Kolben mit deionisiertem Wasser überführt. Um Matrixeffekte zu vermeiden, wurden die Standards in Blindaufschlußlösungen eingesetzt.

5.1.5 Entfernung des Chlors

Aufgrund des Herstellungsprozesses ist n-TiN Pulver stark mit HCl verunreinigt. Um vergleichbare Ausgangsbedingungen für weitere Verarbeitungsschritte und für die Oberflächenmodifizierungen zu erhalten, wurden die Chlor-Verunreinigung aus dem n-TiN Pulver entfernt. Dazu wurden 50 g n-TiN-Pulver in 300 ml Ethanol suspendiert. Die Dispersion wurde mit einem Ultraschall-Desintegrator für 30 min behandelt und mit einem Magnetrührer gerührt, um HCl in die flüssige Phase zu überführen. Nach dem Abfiltrieren der Suspension erfolgte am verbleibenden Pulver die Chlorid-bestimmung. Dieser Waschvorgang wurde mehrfach wiederholt.

5.2 Quantitative Oberflächenanalyse

Die Oberflächenzusammensetzung des n-TiN-Pulvers wurde mittels ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) mit einem M-Probe-Spektrometer der Fa. Surface Science Instruments durchgeführt. Hierbei werden die Proben mit weicher Röntgenstrahlung bestrahlt und die inneren Elektronen der Elemente in der Probe angeregt. Die maximale Eindringtiefe beträgt ca. 5 nm, so daß lediglich die Oberfläche der Probe analysiert wird. Anhand der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen kann deren Bindungsenergie errechnet und damit die Elemente aber auch ihr chemischer Zustand, z.B. Oxydationstufe oder ihre chemische Umgebung, identifiziert werden.

Zur Anregung des Photoemissionsprozesses wurde charakteristische Röntgenstrahlung der Al-K_α Linie benutzt, die durch Bragg-Reflexion an einem Quarzkristall weiter monochromatisiert wurde.

Die Detektion der ausgelösten Photoelektronen erfolgte mit einer nachgeschalteten Channel-Platte (128 Kanäle). Die maximale Eindringtiefe der Photoelektronen liegt dabei etwa bei 50 Å.

Zur Identifizierung der an der Pulveroberfläche lokalisierten funktionellen Gruppen wurde oberflächenselektive DRIFT-Spektroskopie (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopie) eingesetzt. Dazu wurde ein Infrarot-Gerät der Firma Brucker (IFS25) verwendet. Das Probenmaterial wurde vor der Messung mit KBr verdünnt. Der Anteil des Probenmaterials im Gemisch betrug 0,62 Gew.-%.

5.3 Oberflächenchemische Charakterisierung

5.3.1 pH-Messung

Die pH-Messungen des unmodifizierten und des modifizierten n-TiN-Pulvers wurden in Anlehnung an DIN 53200 ISO 787/X durchgeführt. Zur Bestimmung des pH-Wertes wird 1 g Pulver in 20 ml doppeldestilliertem CO₂-freiem Wasser dispegiert und zur

Homogenisierung einer einminütigen Ultraschallbehandlung unterzogen. Anschließend wird die Glaselektrode eines pH-Meßgeräts in die Suspension getaucht und nach einer Minute der pH-Wert abgelesen.

5.3.2 Zetapotential

Eine andere wichtige Methode zur Bestimmung von Oberflächeneigenschaften von Pulvern und zur Beurteilung der Stabilität einer Suspension ist die Messung der Oberflächenladung (Zetapotential). Die Bestimmung des Zetapotentials (Oberflächenladung) im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert erfolgte mittels eines Zeta-Potentiometers (ESA 8000, Fa. Matec, USA) nach der akustophoretischen Methode. Dazu wurde eine wäßrige Suspension mit 5 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt, deren pH-Wert mit wäßriger Ammoniaklösung auf 10,5 eingestellt wurde. Die Suspension wurde während der Messung mit 0,1 M HCl bis auf pH 2 titriert.

5.4 Oberflächenmodifizierung der n-TiN Pulver

Zur Modifizierung der n-TiN-Pulver werden 200 ml der in Tabelle 3 aufgelisteten Lösungsmittel in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr vor-gelegt. Dazu wurde 1 g des in Tabelle 3 aufgeführten Modifikators gegeben.

Tabelle 3 Eingesetzte Oberflächenmodifikatoren zusammen mit Lösungsmitteln und der Reaktionstemperatur.

Modifikator	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur (°C)
Betain	Ethanol	80
Aminopropionsäure (APS)	H ₂ O-Ethanol (1:1)	95
Guanidinessigsäure (GES)	H ₂ O-Ethanol (1:1)	95
Guanidinpropionsäure (GPS)	H ₂ O-Ethanol (1:1)	95
Guanidinbuttersäure (GBS)	H ₂ O-Ethanol (1:1)	95

Nachdem der Modifikator unter Erhitzen und Rühren aufgelöst wurde, wurden 10 g n-TiN-Pulver unter Rühren hinzugegeben und 6 Stunden lang bei der Reaktionstemperatur entsprechend Tabelle 3 unter Rückfluß im Ölbad gekocht. Anschließend wurden die Pulverkuchen zur Entfernung der physisorbierten Modifikatormoleküle jeweils fünfmal mit dem zur Modifizierung eingesetzten Lösungsmittel gewaschen. Die gewaschenen Pulverproben wurden bei 95 °C für 10 h in einem Vakuum-trockenschrank getrocknet. Von diesem Pulver werden zur Beurteilung der Oberflächenmodifizierung u.a. Suspensionen hergestellt, an denen die Teilchengröße und das Zetapotential gemessen werden. Bild 4 zeigt eine schematische Darstellung der Modifizierung der n-TiN Pulver.

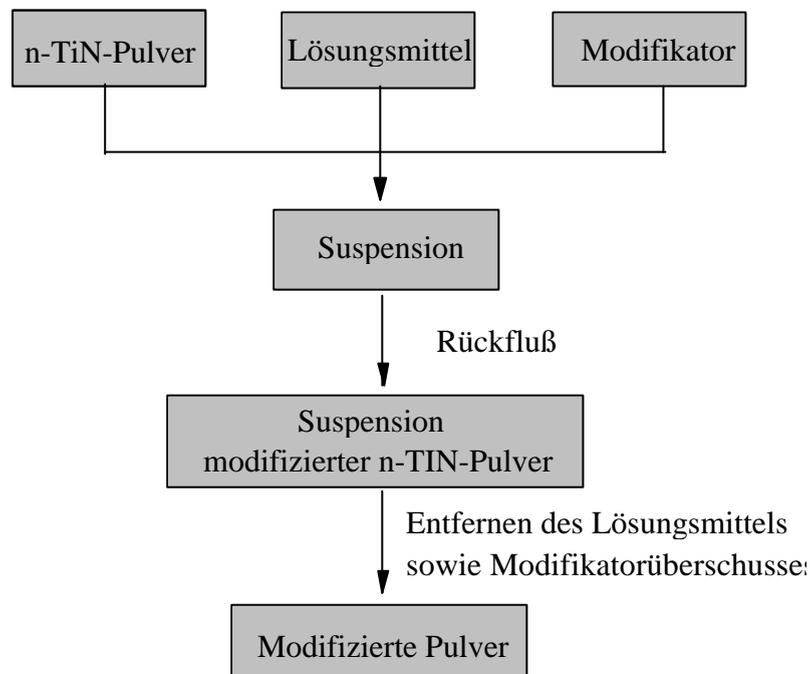


Bild 4 Fließschema zur Oberflächenmodifizierung nanoskaliger TiN-Pulver.

5.5 Suspensionsherstellung und -charakterisierung

Die Herstellung der Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten erfolgte einheitlich nach folgender Vorgehensweise.

Es wurde eine entsprechende Menge von doppeltdestilliertem Wasser als Lösungsmittel in einem Becherglas vorgelegt. Darin wurden die modifizierten Pulver in kleineren Mengen unter ständigem Rühren mittels eines Magnetrührers dispergiert. Der pH-Wert wurde mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH, 25 % in Wasser) auf 10 eingestellt. Die Suspensionen wurden dann 5 min mit einem Magnetrührer gerührt und anschließend zur Homogenisierung mit einem Ultraschall-Desintegrator mit einer Leistung 30, für 2 min behandelt. Diese Herstellungsschritte wurden so lange wiederholt, bis die Suspensionen den gewünschten Feststoffgehalt aufwiesen (siehe Kapitel 6.4). Abschließend wurden die noch in den Suspensionen befindlichen Luftblasen durch Anlegen eines Unterdruckes von 30 mbar entfernt.

Das Fließverhalten der hergestellten Suspensionen wurde durch die Aufnahme der Fließkurven (Scherspannung τ über Scherrate D) in einem **Rotationsviskosimeter** der Firma Physica (Typ: Rheolab MC20) mit einer Couette-Geometrie untersucht. Dieses Doppelspalt-Meßsystem Z1 (DIN 54453) kann Schergeschwindigkeiten D bis zu 4000 s^{-1} und Schubspannungen τ bis 67 Pa realisieren. Die minimal zu messende Viskosität lag bei $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

5.6 Formgebung und Charakterisierung der Grünkörper und -schichten

Die Herstellung von Grünkörpern aus $n\text{-TiN}$ -Suspensionen erfolgte über das Druckgießen. Hierzu wurde eine Laborgießanlage verwendet, die aus einem druckbeaufschlagbaren Stahlrohr (Durchmesser 50 mm, Höhe 20 cm) und einem Filterboden besteht, mit dem über Gasdruck Gießdrücke zwischen 0 und 20 bar realisiert werden können. Der Filterboden besteht aus einer Al_2O_3 -Scheibe mit der Gesamtporosität von 30 Vol.-%. Bild 5 zeigt diese Anlage schematisch.

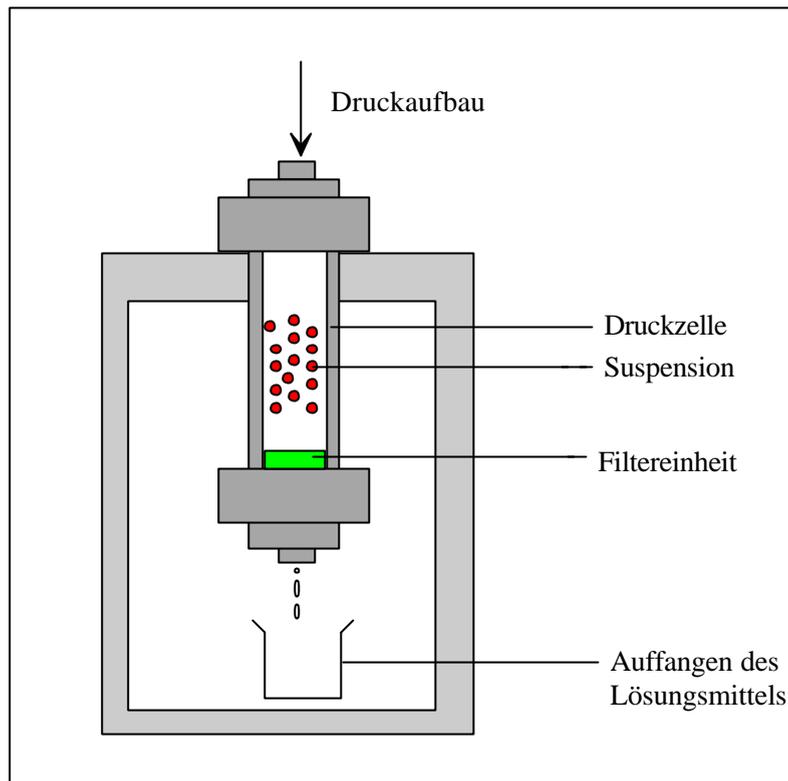


Bild 5 Schematische Darstellung der Druckgießanlage.

Die n-TiN-Suspensionen (50 ml) wurden von oben in die Zelle gefüllt. Vor der Druckbelastung der Anlage wurde ca. 30 min gewartet, bis sich auf dem Filter ein dünner Scherben (Feststoffschicht) gebildet hatte. Anschließend wurde der Druck schrittweise (0,5 bar / min) auf den Endwert von 6 bar erhöht und auf diesem Niveau für 4 h belassen. Auf diese Weise wurden n-TiN-Grünkörper mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von \approx 4 mm hergestellt. Nachfolgend wurden sie in einem Exsikkator bei Raumtemperatur und unter gesättigter Wasseratmosphäre getrocknet.

Die Charakterisierung des Grüngefüges erfolgte am HREM. Die Gründichte wurde geometrisch bestimmt. Die Porenradienverteilung in den Grünkörpern wurde nach der Gasadsorptionsmethode (BET) gemessen.

Die Beschichtung von Al_2O_3 -Substraten mit TiN-Suspensionen erfolgte durch Tauchbeschichtung. Dazu wurden die Substratmaterialien in die n-TiN-Suspensionen getaucht und mit Geschwindigkeit 1-2,5 mm/s herausgezogen. Die auf diese Art hergestellten

n-TiN-Schichten wurden mit HREM hinsichtlich der Grüngefüge untersucht. Die Schichtdicke wurde mittels HREM und dem Profilometer bestimmt.

5.7 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Versuche wurden mit einer kombinierten TG/DTA der Firma Bähr (Typ STA 501) durchgeführt. Dabei wurde eine Heizrate von 10 K / min ausgewählt.

5.8 Sintern und Charakterisierung der Sinterkörper

Das Schrumpfungsverhalten der Grünkörper wurde durch die Messung der linearen Schrumpfung zwischen Raumtemperatur und 1600°C in einem **Hochtemperatur-Dilatometer** unter Argon- und Stickstoffatmosphäre untersucht (Fa. Linseis).

Das Sintern der Grünkörper erfolgte in **Hochtemperatur-Sinteröfen** (1000-4560-FP-20, Fa. Thermal Technology) unter Argon- und Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 1000 und 1600 °C für verschiedene isotherme Haltezeiten. Die Aufheizrate bzw. Abkühlrate betrug 10 K/min. Vor dem Sintern wurden die Proben in einem Pulverbett aus grobkörnigen TiN-Pulvern plaziert um eine bessere Temperatur-Verteilung zu gewährleisten.

Die Verdichtung der TiN-Schichten erfolgte analog zur Verdichtung der Bulkkörper. Die Charakterisierung des Sintergefüges erfolgte an Bruchflächen mittels HREM. Aufgrund des interkristallinen Bruchmodus konnte die mittlere Korngröße der gesinterten Proben über Linearanalyse an den HREM-Aufnahmen bestimmt werden. Dazu wurde nach Underwood die mittlere Sehnenlänge L_2 bestimmt und daraus die mittlere Korngröße G über Gleichung 2 ermittelt [59].

$$\bar{G} = \frac{4}{3} L_2 \quad (\text{Gleichung 2})$$

Um eine gute Statistik zu erreichen, wurden 400 Körner erfaßt.

5.9 Mechanische Eigenschaften

5.9.1 Vickershärte

Die Bestimmung der Härte erfolgte mit einem Kleinlastprüfgerät der Firma LECO (V-100-C1). Auf dem Probenkörper wurden 10 Eindrücke (Prüfzeit 10 s) erzeugt, die statistisch ausgewertet wurden.

Die Bestimmung der Härte erfolgte an geschliffenen und polierten Anschliffen nach der Vickers-Methode. Diese Versuche wurden mit einer Prüflast von 0,5 kp durchgeführt ($HV_{0,5}$).

5.9.2 Elastizitätsmodul

Das Elastizitätsmodul wurde indirekt durch die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit der sich in den Proben ausbreitenden longitudinalen und transversalen Wellen bestimmt. Hierzu wurde an planparallel geschliffenen und polierten Scheiben der Dicke 3 mm die Laufzeit nach der Puls-Echo-Methode ermittelt und ausgewertet.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Pulvercharakterisierung

Im folgenden werden die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung vorgestellt und diskutiert.

6.1.1 Phasenanalyse

Bild 6 zeigt eine Röntgen-Diffraktometeraufnahme vom Ausgangspulver im Winkelbereich zwischen 20 und 85 Grad (in 2θ).

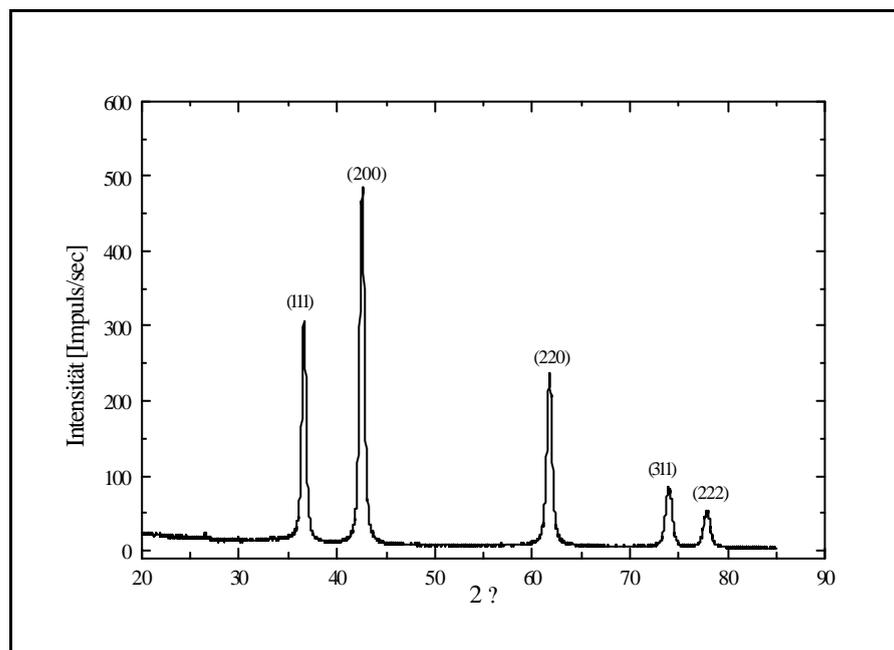


Bild 6 Diffraktometeraufnahme des eingesetzten n-TiN-Pulvers in einem Winkelbereich (2θ) zwischen 20 und 85 Grad.

Alle auftretenden Peaks können der TiN-Phase Osbornit zugeordnet werden. Die Auswertung der Linienbreiten der Reflexe nach der Scherrer-Gleichung (siehe Kap. 5.1.1) ergab eine mittlere Kristallitgröße zwischen 15 und 20 nm.

Aus den Reflexlagen wurde für n-TiN-Pulver unter Zugrundelegung der kubischen Struktur von Osbornit eine Gitterkonstante a von $4,2420 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ermittelt, die mit dem in der Literatur für stöchiometrisch zusammengesetztes TiN angegebenen Wert von $4,2417 \pm 0,001 \text{ \AA}$ sehr gut übereinstimmt [16, 17, 60]. Man kann daraus schließen, daß in dem verwendeten n-TiN-Pulver entsprechend dem stöchiometrisch zusammengesetzten TiN ein Ti : N-Verhältnis von 1 vorliegt. Die Feststellung der Stöchiometrie ist von großer Bedeutung, da das TiN ein großes Homogenitätsgebiet zwischen $\text{TiN}_{0,42}$ - $\text{TiN}_{1,16}$ aufweist und viele Werkstoffeigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, direkt von der Stöchiometrie abhängen [30].

Im weiteren wurde für das verwendete n-TiN mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HTEM) ein Netzebenenabstand für (111)-Ebenen von $0,2450 \pm 0,02 \text{ nm}$ und für (200)-Ebenen von $0,2130 \pm 0,03 \text{ nm}$ erhalten, der mit dem Wert der JCPDS-ICDD-Kartei für kubisches, stöchiometrisches TiN übereinstimmt. Eine repräsentative HTEM-Aufnahme des Pulvers mit einer Netzebenenabbildung zeigt Bild 7.

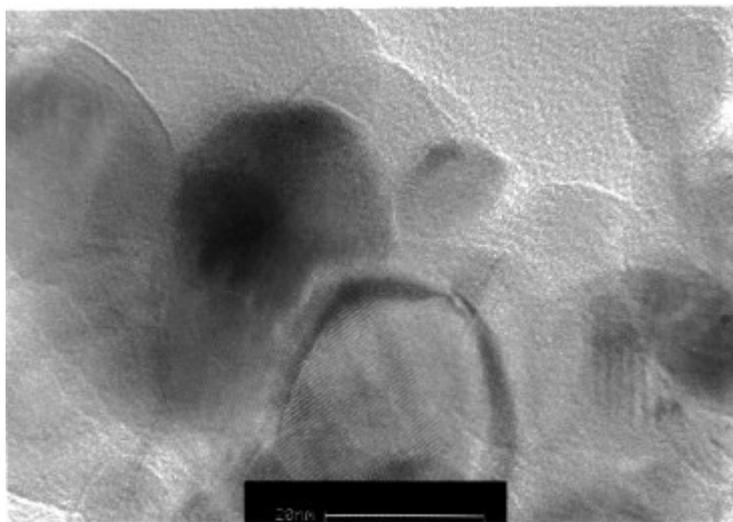


Bild 7 HTEM-Aufnahme des eingesetzten n-TiN-Pulvers.

Tabelle 4 faßt die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung der n-TiN-Pulver zusammen.

Tabelle 4 Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse des n-TiN.

Phasenzusammensetzung	Ergebnis
Hauptbestandteil	TiN-Phase (Osbornit)
Kristallitgröße	15-20 nm
Gitterkonstante	4,2420?0,001 Å

6.1.2 Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung

Die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung des Ausgangspulvers spielt eine große Rolle bei der kolloidalen Verarbeitung. Insbesondere sind dabei die Fragen nach der Pulveragglomeration, der Kornmorphologie und der primären Teilchengröße von Bedeutung. Um Aufschluß über den Agglomerationszustand des Pulvers zu bekommen, wurde die Teilchengrößenverteilung des Pulvers in wäßriger Suspension durch dynamische Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) gemessen. Das Ergebnis einer repräsentativen Messung zeigt Bild 8.

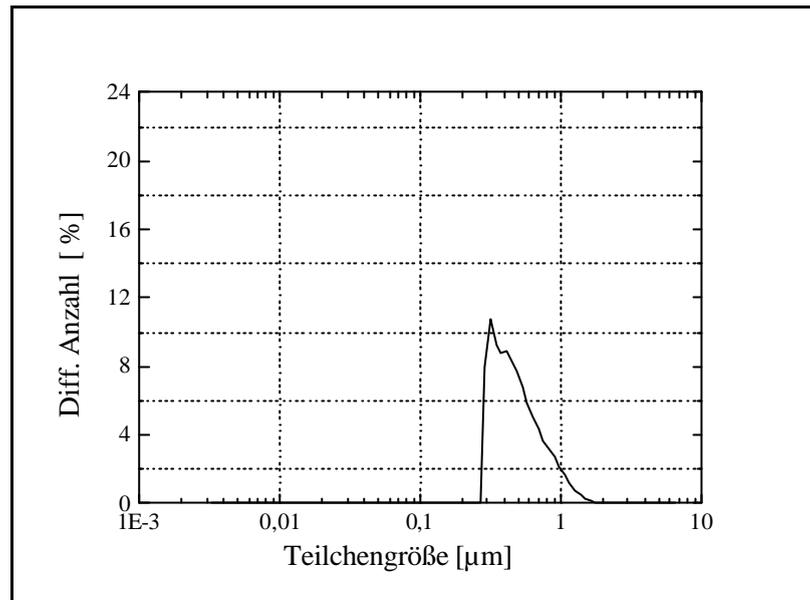


Bild 8 Teilchengrößenverteilung des bei pH 5,8 in Wasser dispergierten n-TiN Ausgangspulvers. Die Messung wurde mit Hilfe dynamischer Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) durchgeführt.

Nach der Teilchengrößenverteilung in Bild 8 weist das n-TiN-Pulver im Lieferzustand eine breite Verteilung zwischen 160 nm und 1000 nm auf. Ein Vergleich dieser Teilchengrößenverteilung mit der Kristallitgröße des Pulvers, welche anhand der Phasenanalyse ermittelt wurde (15-20 nm), weist auf einen starken Agglomerationszustand des Pulvers im Lieferzustand hin.

Dies zeigen auch TEM (Transmissions Elektronen Mikroskopie)-Untersuchungen des Pulvers, wobei zu TEM-Untersuchungen die zuvor für die Teilchengrößenmessungen hergestellten n-TiN-Suspensionen verwendet wurden. Eine repräsentative TEM-Aufnahme zeigt Bild 9.

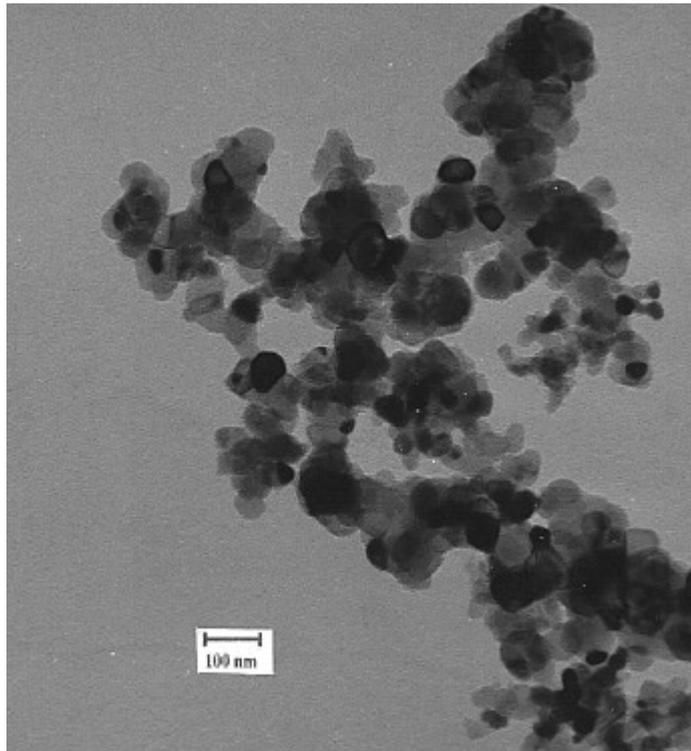


Bild 9 TEM-Aufnahme des eingesetzten n-TiN-Pulvers im Lieferzustand.

In Bild 9 ist zu erkennen, daß die Primärteilchen (30-40 nm) an Ecken und Kanten miteinander verbunden sind und dabei Agglomerate bilden, deren Größe zwischen 100 und 1000 nm variiert.

Man erkennt auch anhand der HREM-Untersuchungen den agglomerierten Zustand des Pulvers. Bild 10 zeigt eine repräsentative HREM-Aufnahme von n-TiN-Pulver.

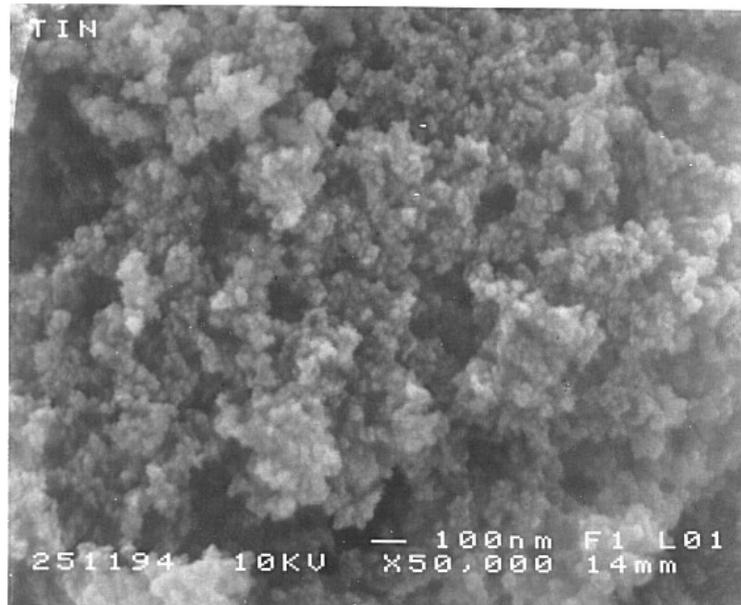


Bild 10 HREM-Aufnahme des n-TiN im Lieferzustand, das mit einer Au-Sputterschicht versehen wurde, deren nominelle Dicke bei 2 nm lag. Die Anregungsenergie der Sekundärelektronen lag bei 10 keV, der Vergrößerungsfaktor bei 50.000.

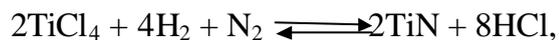
Aus Bild 10 ist ersichtlich, daß das n-TiN-Pulver aus feinen Primärteilchen in der Größenordnung von 30-40 nm besteht, die zu regellosen Agglomeraten unterschiedlicher Morphologie zusammengelagert sind. Dabei erreichen die Agglomerate Größen bis zu 1 μm .

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen gefolgert werden, daß das n-TiN-Pulver im Lieferzustand stark agglomeriert vorliegt, und daß seine primäre Teilchengröße etwa 30-40 nm beträgt, wie aus dem TEM-Aufnahmen ermittelt wurde. Aus den Erkenntnissen der HREM- und TEM-Untersuchungen können jedoch keine Rückschlüsse auf die Aggregation des Pulvers gezogen werden.

6.1.3 Chemische Zusammensetzung des Pulvers

In Kapitel 6.1.1 wurde aus der röntgenographischen Messung über die Gitterkonstante und die Bestimmung des Netzebenenabstands mittels HTEM-Untersuchungen geschlossen, daß das Pulver ein Titan / Stickstoff-Verhältnis von 1 aufweist. Dieses mit den Herstellerangaben übereinstimmende Ergebnis konnte auch durch chemische Analyse bestätigt werden. Daraus ergibt sich, daß bei der Betrachtung der Eigenschaften des Ausgangsmaterials auf die Literaturwerte für stöchiometrisches TiN zurückgegriffen werden kann.

Desweiteren interessierte die Frage, ob das Pulver mit Reaktionsrückständen aus der Synthese bzw. von der Lagerung/Handhabung kontaminiert wurde. Die Synthesemethode, Abscheidung aus der Gasphase nach



ließ zunächst vermuten, daß neben der Bildung von TiN auch HCl freigesetzt wird, das in geringeren Mengen während der Kristallisation im Bulk eingeschlossen und / oder auf den entstandenen TiN-Partikeln physisorbiert wird. Durch die Belegung der Pulveroberfläche mit HCl können die funktionellen Gruppen des Pulvers blockiert werden, die als reaktive Zentren für die funktionellen Gruppen der einzusetzenden Oberflächenmodifikatoren dienen sollen, so daß sowohl die Dispergierfähigkeit verschlechtert als auch eine gezielte Oberflächenmodifizierung des Pulvers stark erschwert wird. Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, die Chloridkonzentration zu bestimmen.

Die nichtoxidischen keramischen Pulver werden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durch eine Oxidschicht passiviert [61]. Da das n-TiN-Pulver in Plastikbehältern geliefert und in Luft gehandhabt wurde, war mit einer gewissen Oxidation des Pulvers zu rechnen. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Pulvers erfolgte mittels Trägergas-Heißextraktion. Dabei ergibt sich für das TiN-Pulver ein Sauerstoffgehalt von $2,01 \pm 0,1$ Gew.-%.

Die Bestimmung der Chloridkonzentration des Pulvers erfolgte mittels einer Chloridsensitiven Elektrode und ergibt im Pulver einen HCl-Gehalt von $1 \pm 0,05$ Gew.-%. Die

Chloridkonzentration des Ausgangspulvers konnte durch mehrmaliges Waschen in Ethanol bis auf 0,05 Gew.-% reduziert werden (siehe Kap. 5.1.5). Nach der Behandlung zur Chloridentfernung zeigte das Pulver keine Änderung der spezifischen Oberfläche ($54 \text{ m}^2/\text{g}$), und nur eine geringfügige Zunahme des Sauerstoffgehaltes von 2,01 auf $2,10 \pm 0,1$ Gew.-%.

Im weiteren enthält das Ausgangspulver nach ICP-Analysen folgende Elemente in geringfügigen Konzentrationen; Fe (14 ppm), Al (5 ppm), Si (20 ppm), Ca (30 ppm), Mg (5 ppm) und Cu (2 ppm). Da diese Gehalte im ppm-Bereich liegen, dürften sie keine Auswirkungen auf die späteren Verarbeitungsschritte haben.

6.1.4 Oberflächenchemie

Die Oberfläche ist der Teil des Pulvers, der mit der Umgebung in Kontakt kommt und damit in Wechselwirkung mit den organischen Additiven und dem Lösungsmittel die Verarbeitungseigenschaften bestimmt. Deshalb spielen die oberflächenchemischen Eigenschaften des Pulvers für die richtige Auswahl der geeigneten Dispergierhilfen bzw. Oberflächenmodifikatoren eine große Rolle. Von besonderem Interesse ist dabei der Oberflächenzustand und die Art der an der Teilchenoberfläche lokalisierten funktionellen Gruppen, die als reaktive Zentren für die Oberflächenmodifikatoren dienen. Zur Beurteilung des Oberflächenzustandes des n-TiN-Pulvers wurde als oberflächen-sensitive Methode die ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalyses)-Messung herangezogen, da man mit ESCA Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche erhält [62].

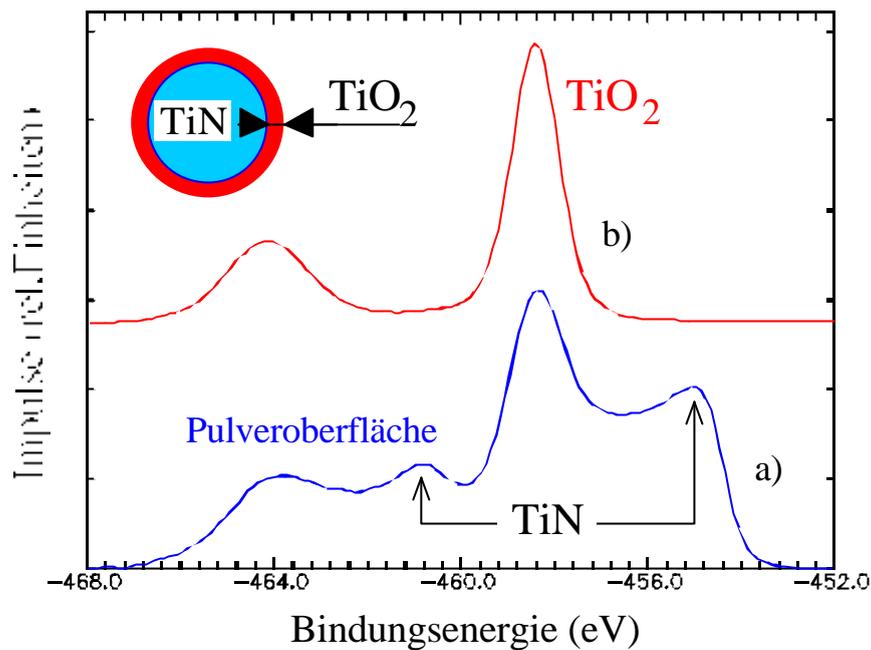


Bild 11 ESCA-Messung von n-TiN Pulver im Lieferzustand (a) und von reinem TiO₂ (b).

Das ESCA-Spektrum von TiN (Bild 11 a) zeigt vier Linien, die auf zwei chemisch unterschiedliche Zusammensetzungen zurückzuführen sind. Die Linien um 463 eV und um 455 eV können dem TiN zugeordnet werden, während die Linien um 458 eV und 464 eV für TiO₂ charakteristisch sind. Sie werden auch aus ESCA-Spektren an reinen TiO₂-Oberflächen erhalten (Bild 11b) [63]. Damit zeigt sich, daß das nanoskalige TiN-Pulver mit einer TiO₂-Schicht umgeben ist. Aus dem gemessenen Spektrum wurde nach quantitativer Analyse der Intensitätsverhältnisse von TiN/TiO₂ unter Annahme einer Kern-Hülle-Konfiguration mittels eines Programmes die mittlere Schichtdicke ermittelt [64].

Mit Hilfe dieser Methode ergibt sich eine mittlere TiO₂-Schichtdicke von 0,8 ± 0,1 nm. Es ist daher zu erwarten, daß die oberflächenchemischen Eigenschaften von n-TiN-Pulver durch die oberflächlich vorhandene TiO₂-Schicht bestimmt werden. Bei der röntgenographischen Phasenanalyse des Pulvers wurde aber kein TiO₂ detektiert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Dicke der Schicht für eine röntgenographische Bestimmung nicht ausreicht.

Aufgrund der ESCA-Messungen sollten auf der TiN-Oberfläche ähnliche oberflächenchemische Verhältnisse vorliegen wie bei TiO₂. In der Literatur findet man eine große Anzahl von Untersuchungen über Titandioxid-Oberflächen [65, 66, 67, 68, 69]. Aus diesen Untersuchungen erkennt man, daß die TiO₂-Oberfläche, wie die der meisten Metalloxide, wegen der Reaktion mit Wasser mit Hydroxylgruppen bedeckt ist. Bei TiO₂ können diese sowohl sauer, als auch basisch reagieren. Die hydroxylierte Oberfläche des TiO₂ reagiert also, wie viele andere Oxidoberflächen, amphoter.

Überträgt man die Literaturergebnisse auf die n-TiN-Oberfläche, so sollten aufgrund der TiO₂-Schicht auf der n-TiN-Pulveroberfläche funktionelle Ti-OH-Gruppen lokalisiert sein. Die Anwesenheit der TiOH-Gruppen kann auch indirekt durch eine differentielle Wasseranalyse nach Trägergas-Heißextraktions-Verfahren gezeigt werden. Bei diesem Verfahren wird das Pulver unter Stickstoff-Atmosphäre bis auf 1200 °C erhitzt und dabei kontinuierlich die freigesetzte Wassermenge detektiert. (Bild 12).

Eine differentielle Wasseranalyse über der Temperatur ermöglicht auch eine quantitative Abschätzung des auf der Pulveroberfläche vorhandenen Wassers, das physisorbiert und chemisorbiert vorliegt. Nach Böhme wird das physisorbierte Wasser bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 150 °C aus dem System entfernt [70]. Das chemisorbiert vorliegende Wasser wird den OH-Gruppen zugeordnet. Durch Aufheizen im Temperaturbereich zwischen 300-600 °C wird es durch die Kondensation von OH-Gruppen freigesetzt. Ein repräsentatives Ergebnis der differentiellen Wasseranalyse am Ausgangspulver zeigt Bild 12.

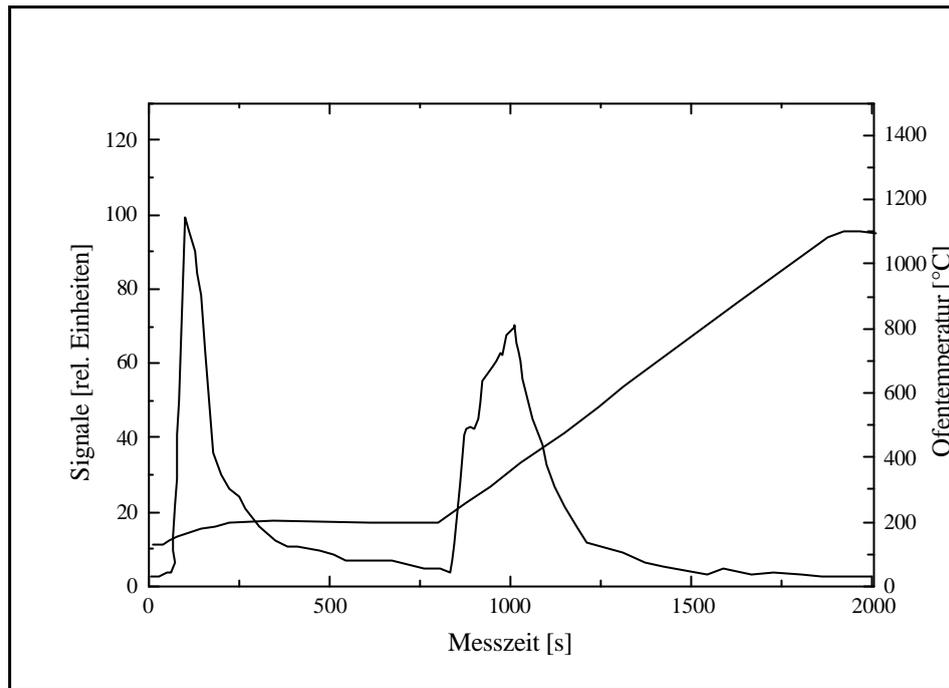


Bild 12 Differentielle Wasseranalyse des n-TiN-Pulvers im Lieferzustand. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach dem Trägergas-Heißextraktions-Verfahren eines Kohlenstoff/Wasser Analysators RC412 von LECO. Wasserkonzentration betrug 0,59 Gew.-% bei RT-150 °C bzw. 0,364 Gew.-% bei 300-600 °C.

Nach Auswertung der Messung ergibt sich im Temperaturbereich zwischen RT und 200 °C eine Wasserkonzentration von 0,59 Gew.-%, im Temperaturbereich zwischen 300-600 °C 0,364 Gew.-%. Dies zeigt, daß das Ausgangspulver erwartungsgemäß neben dem physikalisch gebundenen Wasser auch chemisch gebundenes Wasser aufweist, was auf das Vorhandensein von Ti-OH-Gruppen hinweist. Dies wurde auch durch massenspektroskopische Messungen im Temperaturbereich zwischen RT und 1000 °C bestätigt. Dazu wurde das Pulver in einer Stickstoffatmosphäre mit 10 K/min bis 1000 °C geblüht und der dabei frei werdende Wasserdampf simultan detektiert. Bild 13 zeigt eine massenspektroskopische Analyse des Ausgangspulvers, in dem die Signale der Massenzahl 18 (H₂O) gegen die Temperatur aufgetragen sind.

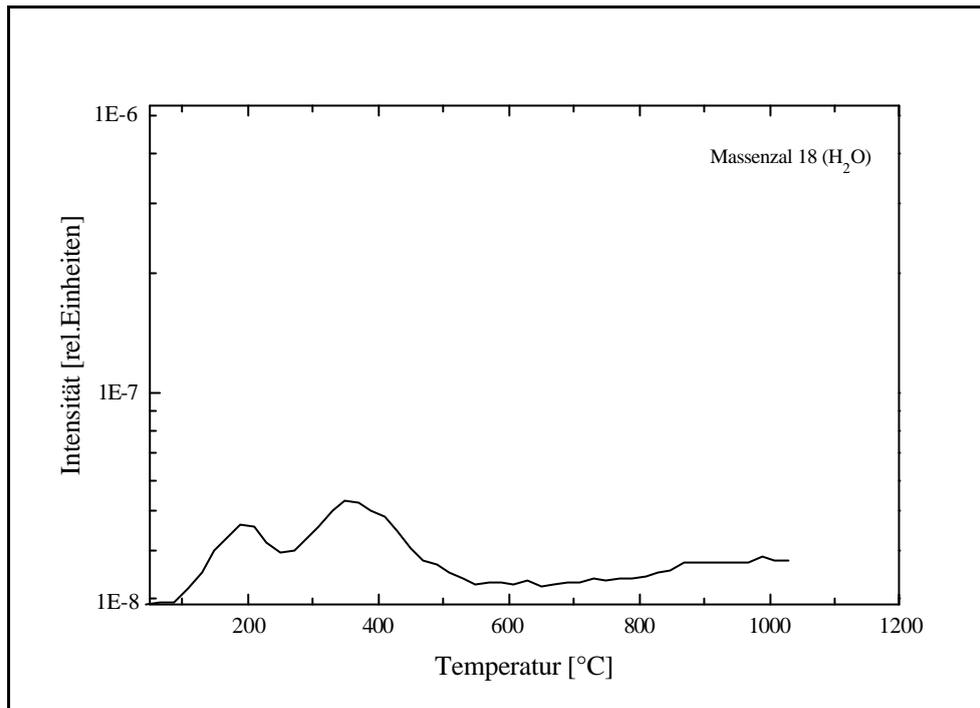


Bild 13 Massenspektroskopie des n -TiN-Pulvers im Lieferzustand. Hierbei sind die Signale der Massenzahl 18 (H_2O) über der Temperatur aufgetragen.

Aus Bild 13 erkennt man deutlich zwei diskrete Peaks, die im Temperaturbereich zwischen RT-300 bzw. 300-500 °C liegen.

Zum qualitativen Nachweis der auf der n -TiN-Oberfläche lokalisierten funktionellen OH-Gruppen wurden Untersuchungen mit DRIFT-Spektroskopie durchgeführt. Dabei konnten für OH-Gruppen typische Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 3715 und 3675 cm^{-1} nicht eindeutig identifiziert werden.

Über die Wasserkonzentration im Temperaturbereich zwischen 300-600 °C läßt sich indirekt die OH-Gruppendichte bestimmen, die für eine gezielte Oberflächenmodifizierung sehr wichtig ist. Im weiteren ist daher die quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppendichte des Pulvers notwendig.

In [70] werden zur Bestimmung der OH-Gruppendichte der TiO_2 -Oberfläche u.a. die Umsetzung mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) und die differentielle Wasseranalyse auf das Pulver angewendet.

Nonninger stellte fest, daß die Umsetzung mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) und die differentielle Wasseranalyse über Trägergas-Heißextraktions-Verfahren vergleichbare Werte bezüglich der OH-Gruppendichte liefern [71].

Vor diesem Hintergrund wurde die OH-Gruppendichte des n-TiN-Pulvers aufgrund der einfacheren Durchführbarkeit nach dem Trägergas-Heizextraktions-Verfahren bestimmt. Die Wasseranalyse des Pulvers nach dieser Methode mittels Kohlenstoff / Wasser Analysators RC412 von LECO (Bild 12) ergibt zwischen 300 und 600 °C eine Wassermenge von 0,364 Gew.-%, die den Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden kann. Aus diesem chemisch gebundenen Wasser wurde die Hydroxylgruppendichte von TiN zu $3,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($2,3 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$ - Oberfläche) bestimmt. Die theoretische Hydroxylgruppendichte läßt sich für n-TiN-Pulver mit der spezifischen Oberfläche $54 \text{ m}^2/\text{g}$ unter Zugrundelegung eines Platzbedarfs von 18 \AA^2 pro OH-Gruppe zu $9,2 \mu\text{mol}$ ($5,5 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$) berechnen [70]. Im Vergleich zu den Literaturwerten für die reine TiO_2 -Oberfläche liegt die für n-TiN ermittelte OH-Gruppendichte, die dem statistischen Mittel aus fünf Einzelmessungen entspricht, niedriger.

Böhm und seine Mitarbeiter bestimmten an feinteiligem Anatas mit einer spezifischen Oberfläche von $56 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fa. Degussa) die Hydroxylgruppendichte zu $8,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($4,9 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$ Oberfläche) [70]. Sie bestimmten im weiteren die theoretische Hydroxylierung der einzelnen Kristallflächen und fanden eine mittlere Hydroxylgruppendichte von $19,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($12 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$ Oberfläche) und $11,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($7 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$ Oberfläche) in der obersten Schicht. Auch hier liegt die experimentell gefundene Hydroxylbelegung beträchtlich niedriger als der theoretisch zu erwartende Wert. Dieser Unterschied wurde darauf zurückgeführt, daß an einigen Kristallflächen die hydroxylierte Form nicht stabil ist. Offenbar ist die Hydroxylierung durch dissoziative Adsorption von Wasser nur auf einem Teil der vorkommenden Kristallflächen energetisch begünstigt. Nach ihren Messungen reicht die Menge der OH-Gruppen nur zur Bedeckung von etwa 40 % der Anatas-Oberfläche aus.

Hermann untersuchte die Adsorption von verschiedenen Säuren an einem feinteiligen Anatas (Fa. Degussa) und stellte fest, daß nur ein Teil der Oberfläche mit OH-Gruppen belegt ist. Die maximale Belegungsdichte betrug etwa $7,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ -Oberfläche ($4,3 \text{ OH-Gruppen}/\text{nm}^2$ Oberfläche) [66].

Diese Untersuchungen zeigen, daß die experimentell gefundenen Hydroxylgruppendichten weit unterhalb des theoretisch zu erwartenden Wertes liegen. Unter diesem Aspekt sollte die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen für TiN ermittelte

Hydroxylgruppendichte von $3,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (2,3 OH-Gruppen/ nm^2 Oberfläche) mit einem Oberflächenbelegungsgrad von 41 % realistisch sein.

Im weiteren richtet sich die Auswahl der geeigneten Dispergierhilfen und der Oberflächenmodifikatoren in erster Linie nach dem Säure-Base-Charakter der auf der Pulveroberfläche lokalisierten funktionellen Gruppen. Daher ist die Bestimmung des Säure-Base-Charakters des Ausgangspulvers von großer Bedeutung. Als Bezugsgrößen werden der pH-Wert, der sich beim Dispergieren in Wasser (DIN 53200 ISO 787/IX) einstellt, und die pH-Wert-Abhängigkeit des Zetapotentials betrachtet und für das n-TiN-Pulver bestimmt. Um den Einfluß der HCl-Verunreinigung auf den Verlauf des Zetapotential zu minimieren, wurde zunächst eine Reduzierung des HCl-Gehaltes durch Waschen mit Ethanol durchgeführt (siehe Kap. 5.1.5). Dabei wurde die Chloridkonzentration und der pH-Wert des Pulvers in Abhängigkeit vom Waschzyklus gemessen. Eine Auftragung der so erhaltenen Werte gegen die Anzahl der Waschzyklen zeigt Bild 14.

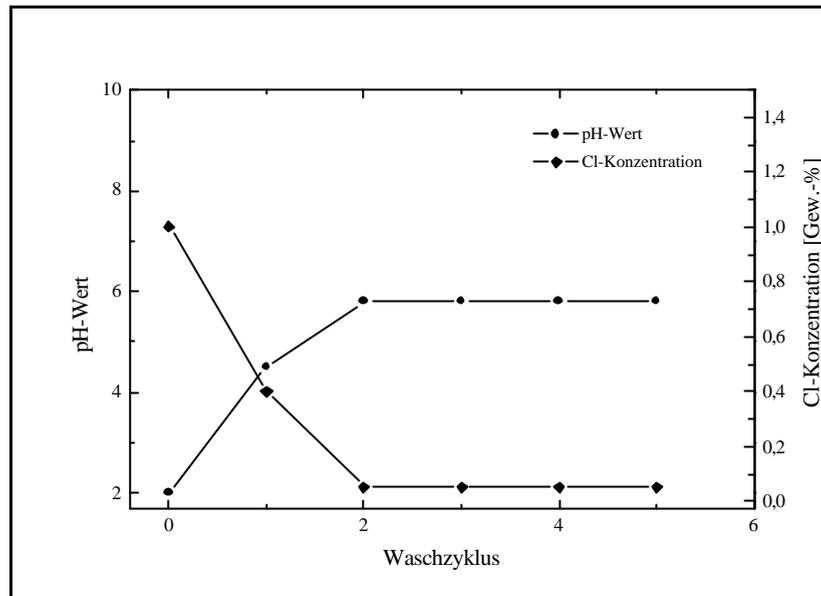


Bild 14 Der pH-Wert des n-TiN-Pulvers in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschzyklen. Die Messung des Standard-pH-Wertes in H₂O erfolgte nach DIN 53200 ISO 787/IX.

Wie aus Bild 14 ersichtlich ist, weist das Ausgangspulver im Lieferzustand aufgrund der HCl-Verunreinigung einen pH-Wert von 2,0 auf, der sich nach einmaligem Waschen auf einen Wert von 4,5 erhöht. Nach zweimaligen Waschen des Pulvers stellt sich ein pH-Wert von 5,8 ein. Bei weiterem Waschen bleibt der pH-Wert konstant, der Chloridgehalt von 0,05 Gew.-% ändert sich nicht mehr. Unter der Annahme, daß dieser restliche HCl-Gehalt den pH-Wert nur geringfügig beeinflussen kann, dürfte der gemessene pH-Wert bei 5,8 auf die Dissoziation der Oberflächenhydroxylgruppen (Ti-OH) des n-TiN-Pulvers zurückzuführen sein. Daß die Ti-OH-Gruppen mit sauren Eigenschaften überwiegen, geht aus dem Verlauf des pH-Wert-abhängigen Zeta-Potentials nach den Waschzyklen (Bild 15) hervor. Die Messungen wurden an 5 Gew.-% igen wäßrigen Suspensionen durchgeführt. Der Anfangs-pH-Wert wurde mit verdünnter Ammoniaklösung auf 10,5 eingestellt. Die Suspensionen wurden 15 min mit Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde mit 0,1 M HCl bis pH = 2 titriert und simultan das Zeta-Potential gemessen, wobei die Zeta-Potentialwerte als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen derselben Probe gebildet wurden.

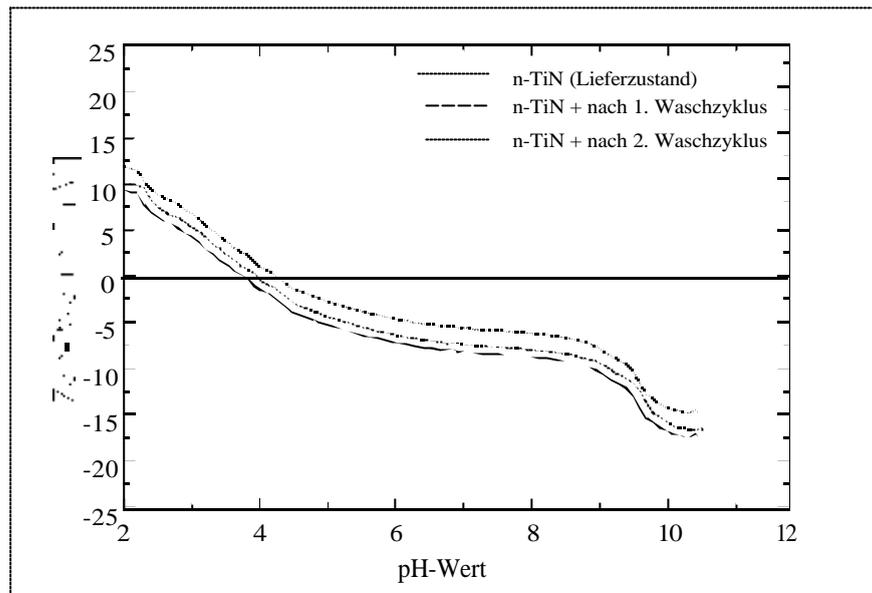
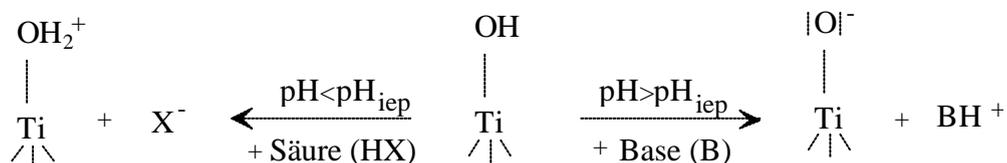


Bild 15 Zeta-Potentialkurve einer 5 Gew.-% igen n-TiN-Suspension in Wasser. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Ammoniaklösung auf 10,5 eingestellt, bevor mit 0,1 molarer Salzsäure auf pH = 2 titriert wurde.

Wie dem Bild 15 für n-TiN zu entnehmen ist, ändert sich der isoelektrische Punkt (pH_{iep}) durch die Chloridentfernung mittels Waschen. Er liegt bei pH-Werten um 4,4. Bei diesem pH-Wert ist das nach außen wirkende Zeta-Potential des n-TiN-Pulvers betragsmäßig Null. Der in Bild 15 dargestellte Verlauf dieser Zetapotentialkurve in Abhängigkeit vom pH-Wert ist auf den schwach sauren Charakter der Ti-OH-Gruppen auf der TiN-Oberfläche zurückzuführen, deren potentialbestimmende Reaktionen schematisch in Gleichung 3 dargestellt sind.



(Gleichung 3)

Bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ liegen aufgrund der Dissoziation der Ti-OH-Gruppen negative Oberflächenladungen vor, deren Konzentration bei Erhöhung des pH-Wertes ansteigt. Entsprechend nimmt das Zeta-Potential zu. Das für $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ gemessene, positive Zeta-Potential resultiert aus der Protonierung der Ti-OH-Gruppen.

Die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung haben ergeben, daß n-TiN-Pulver sich oberflächlich wie TiO_2 verhält und daß die darauf lokalisierte Ti-OH-Gruppen einen schwach sauren Charakter ($\text{pH} = 5.8$) zeigen. Außerdem wurde aus dem Zetapotentialverlauf des Pulvers festgestellt, daß das Pulver im basischen Bereich ($\text{pH} > 7$) ein hohes Zetapotential besitzt und somit hohe Abstoßungskräfte zwischen den Pulverteilchen erwarten läßt. Für die Entwicklung einer stabilen, agglomerationsfreien Suspension kann aufgrund dieser Ergebnisse geschlossen werden, daß eine Dispergierung des Pulvers bei pH-Werten über 7 möglich sein sollte.

Aus den Ergebnissen der Versuche zur Charakterisierung der Oberflächenchemie des n-TiN-Pulvers im Lieferzustand kann man zusammenfassend folgern:

Die n-TiN-Oberfläche ist mit einer TiO_2 -Schicht der Dicke $0,8 \pm 0,1$ nm bedeckt. Die kolloidchemischen Eigenschaften des n-TiN-Pulvers werden daher von den Ti-OH-Gruppen bestimmt, die einen schwach sauren Charakter aufweisen und deren Konzentration $3,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($2,3$ OH-Gruppen/ nm^2 Oberfläche) beträgt. Die oberflächenchemischen Eigenschaften des TiN, die als Ausgangsbasis für die Oberflächenmodifizierung der Pulver dienen, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5 Oberflächenchemische Eigenschaften von TiN.

Meßergebnisse	
TiO ₂ -Schicht	Schichtdicke ($0,8 \pm 0,1$ nm)
Sauerstoffgehalt	$2.01 \pm 0,1$ Gew.-%
Funktionelle Gruppen	Ti-OH
Hydroxylgruppendichte	$3,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$
pH-Wert	5,8
Isoelektrischer Punkt	4.4

6.2 Dispergierversuche von n-TiN-Pulver

Die in Kapitel 6.1.2 durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung des Ausgangszustandes des verwendeten Pulvers hatten ergeben, daß das Pulver in einer stark agglomerierten Form vorliegt, wobei die Größe der Agglomerate zwischen 100 und 1000 nm lag. Nach TEM- und HREM-Aufnahmen liegt die Primärteilchengröße des Pulvers bei etwa 40 nm, und das Pulver sollte bis auf diese Primärteilchengröße dispergierbar sein.

Im weiteren gilt es, durch gezielte Dispergierversuche festzustellen, ob das Pulver bis auf diese primäre Teilchengröße dispergiert werden kann und ob daraus für weitere Verarbeitungsschritte notwendige stabile agglomerationsfreie Suspensionen mit ausreichendem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität herstellbar sind.

Bei der Deagglomeration der keramischen Pulver werden oft Zerkleinerungsprozesse wie z.B. Mahlen und/oder Ultraschallen unter Verwendung von organischen Additiven durchgeführt. Dabei werden die Agglomerate durch die Druckwellen (Ultraschall) oder durch das direkte Aufbringen der kinetischen Energie (Mahlen) aufgebrochen. Die aufgebrochenen Teilchen bzw. Agglomerate bleiben stabil, wenn dabei gleich-zeitig auf der Teilchenoberfläche abstoßende Kräfte entwickelt werden, die elektro-statischer und/oder sterischer Natur sein können. Entstehen die abstoßenden Kräfte nicht oder sind sie zu klein, können die Teilchen wieder reagglomerieren. Um das erneute Agglomerieren der Teilchen zu verhindern, werden Dispergierhilfen eingesetzt.

Anhand des Zeta-Potentialverlaufes des Pulvers (Bild 14) wurde festgestellt, daß das Pulver bei $\text{pH} > 7$ ein hohes Zetapotential besitzt und somit im Bereich über $\text{pH} 7$ eine Dispergierung des Pulvers möglich sein sollte. Um dies zu überprüfen, wurden reine Basen wie NH_3 , NaOH und KOH eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden 2 g n-TiN-Pulver in 40 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest}}$ unter Zugabe der jeweiligen Basen durch Ultraschallbehandlung dispergiert und anschließend die Teilchengrößenverteilung über dynamische Laserstreuung bestimmt (Die Zugabe der eingesetzten Basen erfolgte so lange, bis ein pH -Wert von 11 erreicht wurde). Bild 16 zeigt eine repräsentative Teilchengrößen-

verteilung des mit NH_3 dispergierten n-TiN-Pulvers, wonach die mittlere Teilchen-größe von 280 nm (Lieferzustand) auf 200 nm reduziert wird.

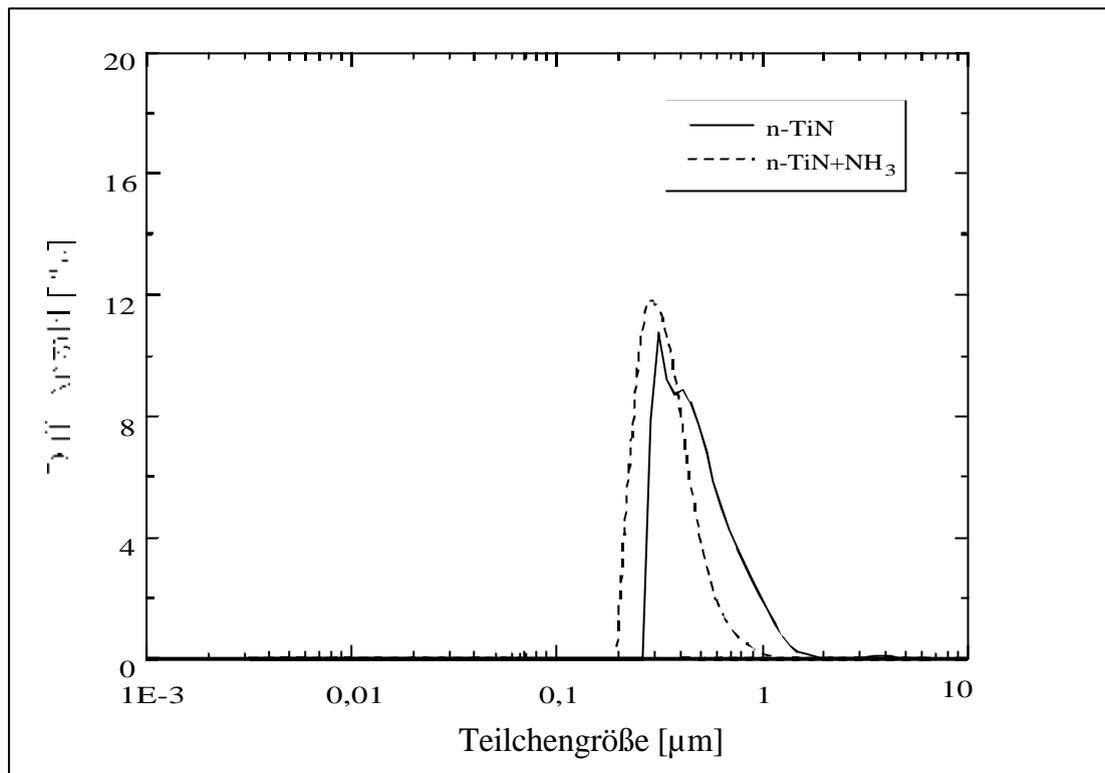


Bild 16 Teilchengrößenverteilung von TiN-Pulver in wässriger Suspension ($\text{pH} = 11$, Dispergierhilfe: verd. NH_3).

Bild 16 ist zu entnehmen, daß sich durch die Dispergierung in verdünnter Ammoniaklösung nur ein geringfügiger Deagglomerationseffekt erzielen läßt. Die Dispergierung des Ausgangspulvers mit KOH und NaOH führte zu gleichen Ergebnissen wie mit NH_3 . Das n-TiN-Pulver ist also durch die Einbringung von Abstoßungskräften mit einfachen Basen wie NH_3 , NaOH und KOH nicht auf die primäre Teilchengröße zu dispergieren. Vermutlich ist die Höhe der durch die Abstoßungskräfte zwischen den Pulverteilchen erzeugten Energiebarriere nicht ausreichend, so daß nur eine schwache Deagglomeration des Pulvers zustandekommt. Man kann dies folgendermaßen modellhaft am Beispiel mit NaOH interpretieren (Bild 17) :

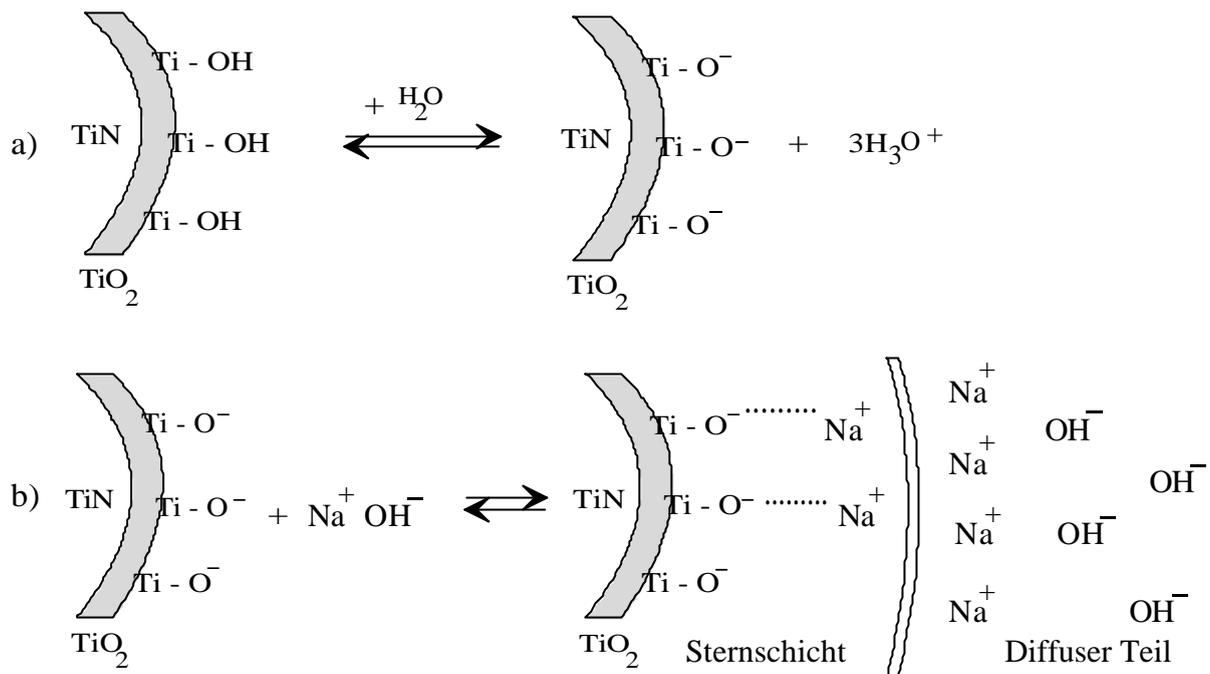


Bild 17 Modellhafte Darstellung der Wechselwirkung zwischen der n-TiN-Oberfläche und NaOH.

Die schwach sauren Ti-OH-Gruppen auf der n-TiN-Oberfläche dissoziieren während der Dispergierung in Wasser, und es entstehen negative Oberflächenladungen (Bild 17a). Aufgrund dessen entsteht direkt an der Pulveroberfläche bzw. in der inneren Helmholtzschicht (der starren Sternschicht) eine hohe negative Ladungsdichte. Diese hohe negative Ladungsdichte muß abgebaut bzw. mit Gegenionen kompensiert werden, um die Neutralität zu bewahren. Das geschieht im Falle der NaOH über die Anlagerung der Natriumionen. Dabei lagert sich ein Teil der Natriumionen elektro-statisch an die negativ geladene Pulveroberfläche in der inneren Helmholtzschicht an und schirmt die Oberfläche ab (Bild 17b). Es wird demzufolge ein Teil der negativen Ladungszentren in der inneren Helmholtzschicht mit Natriumionen kompensiert. Die restlichen, nicht abgeschirmten negativen Ladungen bilden die Oberflächenladung des Pulvers und bewirken dabei die (schwache) elektrostatische Abstoßung. Der Rest der negativen Ladungen in der starren Sternschicht wird durch die Na^+ -Ionen in der äußeren diffusen Schicht kompensiert.

Wie dieser modellhaften Darstellung zu entnehmen ist, werden zwischen Pulver-teilchen durch die Dispergierung mit einfachen Basen wie NaOH nur elektrostatische

Abstoßungskräfte eingeführt, die für eine vollständige Deagglomeration nicht ausreichen.

Für die Entwicklung agglomerationsfreier Suspensionen bedeutet dies, daß zusätzlich zu den elektrostatischen Abstoßungskräften noch eine sterische Komponente eingebracht werden sollte. Dabei sollte der Abstand zwischen den Pulverteilchen durch die sterische Abschirmung so erhöht werden, daß er durch die sonst zur Agglomeration führenden Kräfte nicht überwunden wird. Diese Überlegung wurde in Bild 18 am Beispiel von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) modellhaft dargestellt.

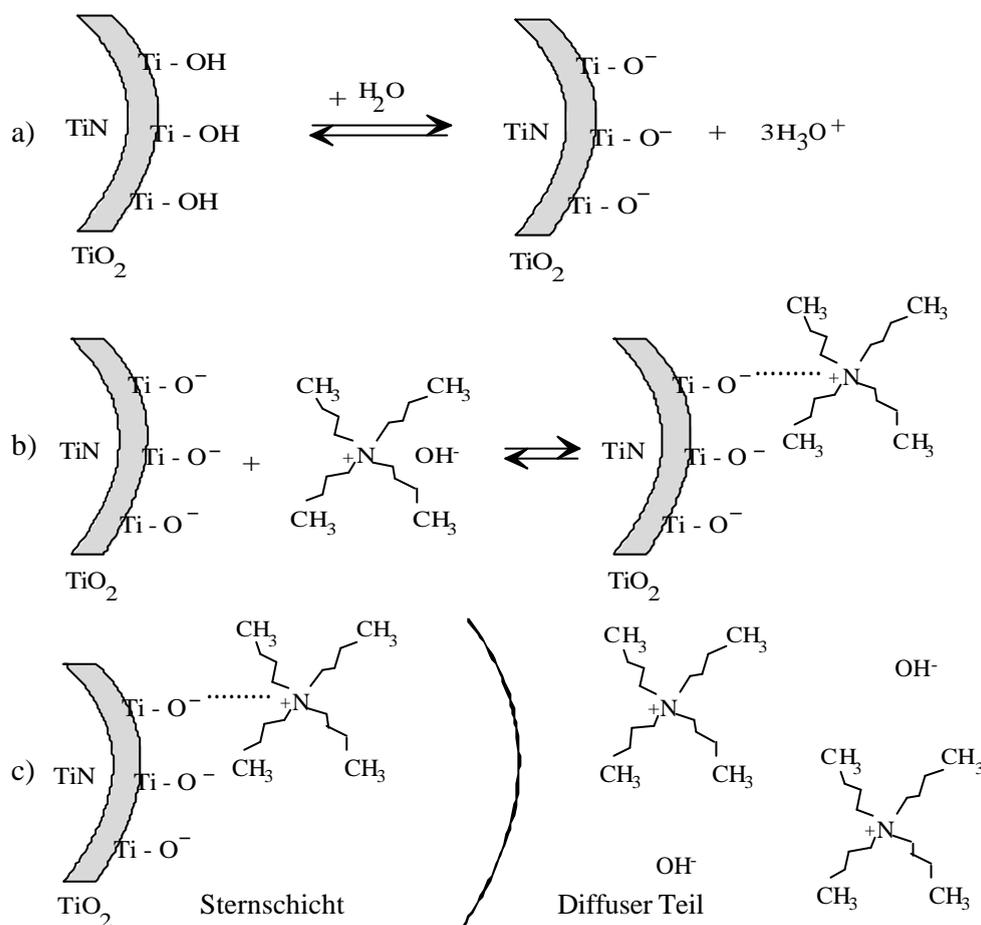


Bild 18 Modellhafte Darstellung der Wechselwirkung zwischen der n-TiN-Oberfläche und Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH).

Nach dem Modell in Bild 18 sollte sich das Kation N^+ der TBAH an die negativ geladene Pulveroberfläche in der inneren Helmholtzschicht (starreren Sternschicht) elektrostatisch anlagern. Die restlichen Ti-O⁻-Gruppen sollten dann nach außen hin die

Oberflächenladung des Pulvers bestimmen und eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Pulverteilchen bewirken. Die vorhandenen aliphatischen Ketten des TBAH sollten eine sterische Hinderung gegen die Teilchenannäherung hervorrufen, die eine bessere Dispergierung des Pulvers erwarten läßt.

Zur Überprüfung dieser Vorstellungen wurde das Pulver mit TBAH und weiteren organischen Basen unterschiedlicher Stärke und Struktur (zusätzliche aliphatische Ketten) in H₂O dispergiert.

Die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten organischen Basen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Die als Dispergierhilfsmittel eingesetzten organischen Basen.

Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH)	$(C_4H_9)_4N^+ OH^-$
Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)	$(CH_3)_4N^+ OH^-$
Butylamin	$CH_3(CH_2)_3NH_2$
Polyethylenimin (600)	$(-CH_2-CH_2-NH-)_n$

Für die Versuche wurde n-TiN-Pulver im Lieferzustand in bidest. Wasser unter Zugabe der in Tabelle 6 aufgeführten organischen Basen mittels Ultraschall dispergiert. Die Zugabe an organischen Basen erfolgte so lange, bis sich ein pH-Wert von 11 einstellte. Die Teilchengrößenverteilungen in den resultierenden Suspensionen wurde über dynamische Laserstreuung bestimmt. Anhand der gemessenen Teilchengrößen (d_{90} -Wert) wurde der Dispergierzustand charakterisiert.

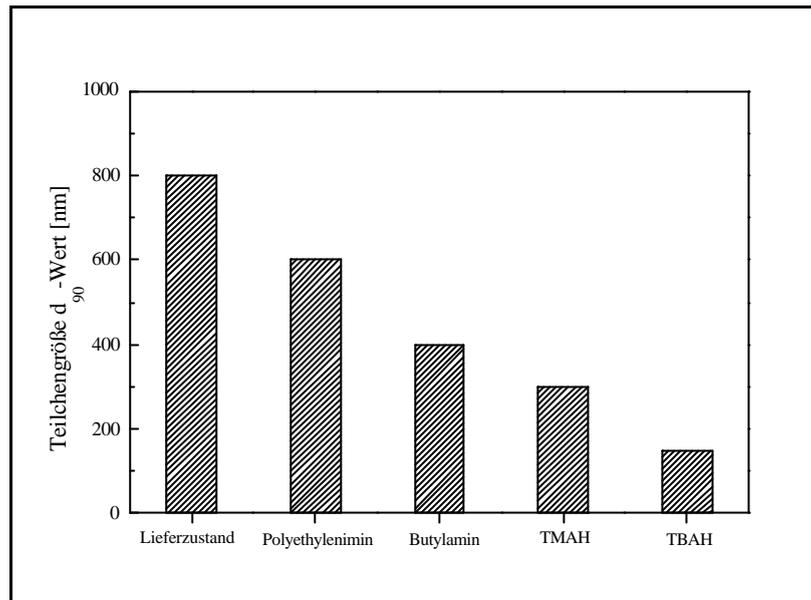


Bild 19 Teilchengröße (d_{90} -Werte) von n-TiN-Pulver im Lieferzustand vor und nach der Dispergierung mit organischen Basen unterschiedlicher Stärke und Struktur in H_2O (pH 11). Die Messung wurde mit Hilfe dynamischer Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) durchgeführt.

In Bild 19 ist die Teilchengröße (d_{90} -Wert) des n-TiN-Pulvers vor und nach der Dispergierung mit den organischen Basen dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Behandlung mit allen hierzu eingesetzten organischen Basen eine Reduzierung der Teilchengröße (d_{90} -Wert) gegenüber dem unbehandelten TiN-Pulver bewirkt. Tetra-butylammoniumhydroxid (TBAH) zeigt dabei den stärksten Deagglomerierungseffekt von 800 nm auf 150 nm. Die primäre Teilchengröße von 40 nm wurde allerdings nicht erreicht, d.h. das n-TiN-Pulver liegt noch nicht vollständig dispergiert vor. Es existieren immer noch Agglomerate, die aufgebrochen werden müssen.

Auch TMAH führt zu einer starken Deagglomerierung des Pulvers bis zur Teilchengröße (d_{90} -Wert) von 380 nm. Der Effekt ist allerdings nicht so stark wie mit TBAH. Die unterschiedlichen Dispergierereffekte der beiden organischen Basen, die sich nur durch die Länge ihrer aliphatischen Ketten unterscheiden, kann auf die zusätzlichen sterischen Effekte von TBAH zurückgeführt werden (Bild 20). Die Butylketten in TBAH sind um 1,25 nm länger als die Methylgruppen in TMAH.



Bild 20 Strukturformel von TBAH und TMAH.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- ✍ Für die Dispergierung von n -TiN-Pulver sind TMAH und TBAH besser geeignet als einfache Basen wie NH_3 , NaOH , KOH .
- ✍ Zusätzliche sterische Komponenten der eingesetzten Dispergierhilfen begünstigen die Deagglomeration des Pulvers.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen aber auch, daß agglomeriert vorliegende n -TiN-Pulver durch Behandlung mit organischen Basen unterschiedlicher Stärke nur zur partiellen, aber nicht zur vollständigen Deagglomeration geführt werden können. Dies weist wiederum darauf hin, daß die Bindungen in diesen Agglomeraten offensichtlich so stark sind, daß sie durch die Einwirkung von organischen Basen nicht völlig aufgespalten werden. Sie bleiben in Suspensionen bestehen und werden als Agglomerate dispergiert. In weiteren Verarbeitungsschritten müssen daher diese zur Agglomeration führenden interpartikulären Kräfte zwischen den Pulverteilchen durch die Erzeugung von zusätzlichen abstoßenden Kräften überwunden werden.

Zum Erreichen dieses Zieles müssen Oberflächenmodifikatoren gefunden werden, die eine bestimmte aliphatische Kettenstruktur aufweisen und zusätzlich weitere dissoziierbare funktionelle Gruppen enthalten. Hierbei können bifunktionelle organische Verbindungen als Oberflächenmodifikatoren herangezogen werden, da sie durch ihre aliphatischen Ketten sterische Abstoßungskräfte erzeugen und zusätzlich durch die Dissoziation der weiteren funktionellen Gruppe eine elektrostatische Abstoßung liefern

können. Dazu sind organische Moleküle mit Betainstruktur besonders gut geeignet, da sie sowohl eine aliphatische Kettenstruktur besitzen als auch weitere dissoziierbare funktionelle Gruppen tragen (Bild 21).

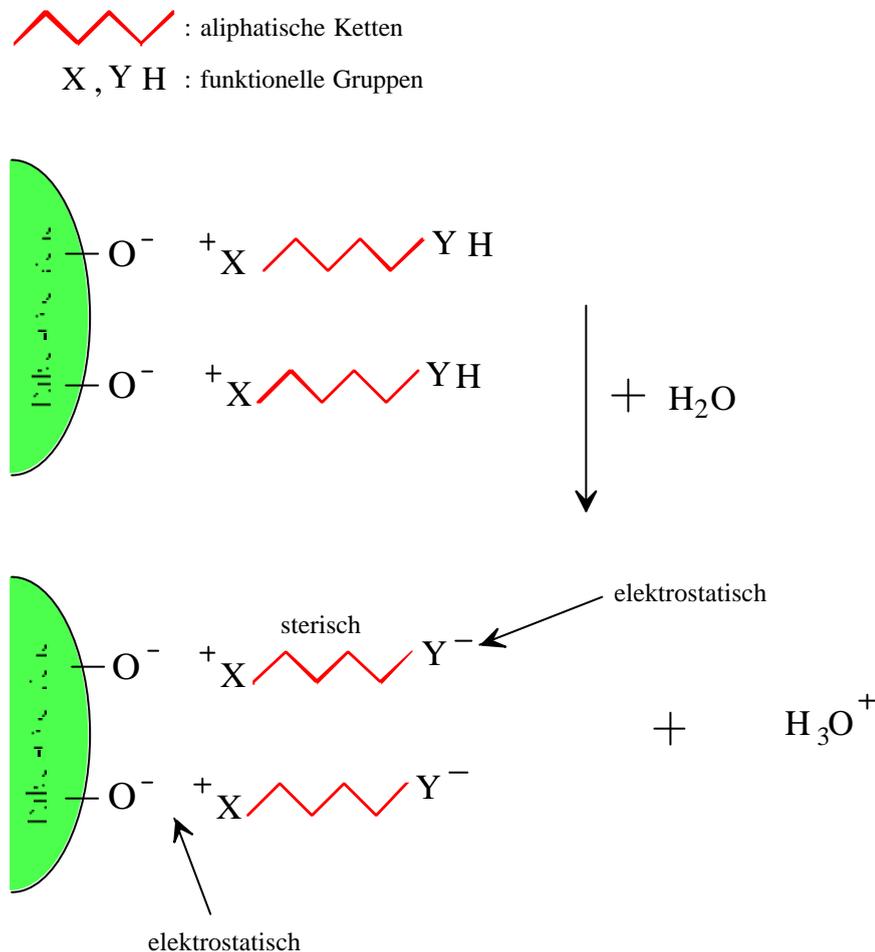


Bild 21 Modell zur Wechselwirkung zwischen bifunktionellen organischen Verbindungen und der Pulveroberfläche.

Die in Bild 21 dargestellten Verbindungen sollen zum Erreichen einer Suspension mit hohem Feststoffgehalt bevorzugt kurzkettig sein. Der “interpartikuläre“ Abstand zwischen den Pulverteilchen sollte etwa 1 bis 5 nm betragen [51]. Darüberhinaus hatten die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, daß organische Basen zur Dispergierung des Pulvers gut geeignet sind. Daher sollten basische Verbindungen mit Betainstruktur als Oberflächenmodifikatoren ausgewählt werden.

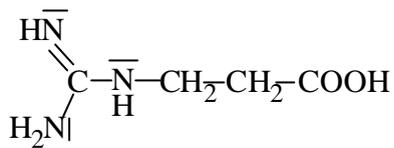
6.3 Oberflächenmodifizierung der n-TiN-Pulver

Kontrollierte Dispergierungsversuche an n-TiN-Pulver (Lieferzustand) haben gezeigt, daß es notwendig ist, die zwischen den Pulverteilchen herrschenden hohen Bindungskräfte zu reduzieren, wenn die vorhandenen Agglomerate vollständig deagglomert werden sollen. Zur Reduzierung der Bindungskräfte durch Oberflächenbelegung des Pulvers sollten solche organische Verbindungen herangezogen werden, die einerseits gut auf der Oberfläche verankert werden können, andererseits aber auch ausreichend dissoziieren können, um eine Abhängigkeit vom pH-Wert zu erreichen. Wie schon erwähnt, sollten sich hierfür organische Moleküle mit Betainstruktur besonders gut eignen. Vor diesem Hintergrund wurden in Frage kommende Verbindungen gesichtet und geeignet erscheinende Oberflächenmodifikatoren ausgewählt, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Bild 22 zeigt die Strukturformeln dieser Verbindungen. Das Kriterium für die Auswahl dieser Verbindungen war zum einen ihre kleine Kettenlänge und zum anderen das Vorhandensein mehrerer endständiger, mindesten aber einer basischen funktionellen Gruppe.

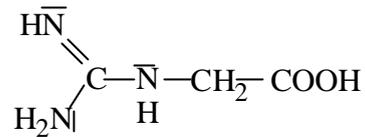
Tabelle 7 Eingesetzte bifunktionelle Oberflächenmodifikatoren; die eingesetzten Lösungsmittel sind mit X gekennzeichnet.

Modifikator (bifunktionell)	Wasser/Ethanol (1:1)	Ethanol
Betain		X
Aminopropionsäure	X	
Guanidinessigsäure	X	
Guanidinpropionsäure	X	
Guanidinbuttersäure	X	

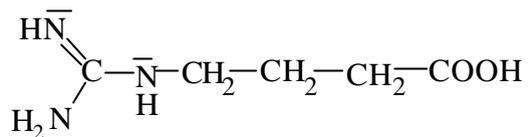
Guanidinpropionsäure (GPA)



Guanidinessigsäure (GES)



Guanidinbuttersäure (GBS)



Aminopropionsäure (APS)

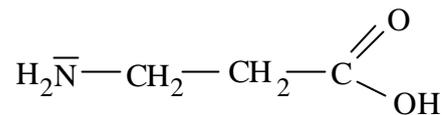


Bild 22 Strukturformel der zur Oberflächenmodifizierung eingesetzten organischen Verbindungen.

Mit den in Tabelle 7 ausgewählten bifunktionellen organischen Verbindungen wurden Oberflächenmodifizierungen an n-TiN-Pulver durchgeführt.

Nach der Modifizierung mit den Oberflächenmodifikatoren wird von den modifizierten Pulvern eine Reihe von Eigenschaften erwartet. Es wird erwartet, daß die Ankopplung der Oberflächenmodifikatoren Auswirkungen auf den Dispergiergrad und das kolloidchemische Verhalten des TiN hat. Ein Vergleich der Teilchengrößenverteilungen von unbehandelten und modifizierten n-TiN-Pulvern sollte die Eignung der Oberflächenmodifikatoren zeigen. Die Messung des pH-abhängigen Zetapotentials vor und nach der Modifizierung sollte eine Beurteilung der Oberflächenmodifizierung im Hinblick auf den Verlauf des Zetapotentials als Funktion des pH-Wertes und die Lage des isoelektrischen Punktes (pH_{iep}) erlauben. Im weiteren Verlauf der Arbeit dient daher die Messung der Teilchengrößenverteilung als Eignungsnachweis für die Oberflächenmodifikatoren und des pH-abhängigen Zetapotentials als geeigneter Nachweis für eine gelungene Oberflächenmodifikation.

Zur Selektierung geeigneter Oberflächenmodifikatoren wurden in Vorversuchen n-TiN-Pulver mit den in Tabelle 7 aufgeführten organischen Verbindungen modifiziert. Es wurde nach dem folgenden einheitlichen Schema vorgegangen:

Zur Oberflächenmodifizierung wurden die einzelnen Modifikatoren in einer Konzentration von 10 Gew.-% (bezogen auf n-TiN) zu einer 5 Gew.-% igen n-TiN-Suspension in 200 ml des jeweiligen Lösungsmittels entsprechend Tabelle 7 gegeben und 6 Stunden unter Rückfluß bei entsprechender Siedetemperatur (siehe Tabelle 3) gekocht. Nach dem Kochen und Abfiltrieren des behandelten Pulvers wurden die Filterkuchen zur Entfernung der physisorbierten Modifikatormoleküle jeweils fünf mal mit dem zur Modifizierung eingesetzten Lösungsmittel gewaschen. Die gewaschenen Pulverproben wurden bei 95 °C für 10 h in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Als erstes Bewertungskriterium der Modifikation wurde die Teilchengröße (d_{90} -Wert) der modifizierten und redispersierten Pulver genommen. Hierbei wurde die Teilchengröße (d_{90} -Wert) in wäßrigen Suspensionen mit 0,005 Gew.-% n-TiN-Gehalt durch dynamische Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) im pH-Wert-bereich zwischen 2 und 10 gemessen. Der pH-Wert wurde mit 0,1 M HCl und mit verdünntem NH_3 eingestellt. Bild 23 zeigt die Ergebnisse der Teilchengrößenmessung (d_{90} -Wert).

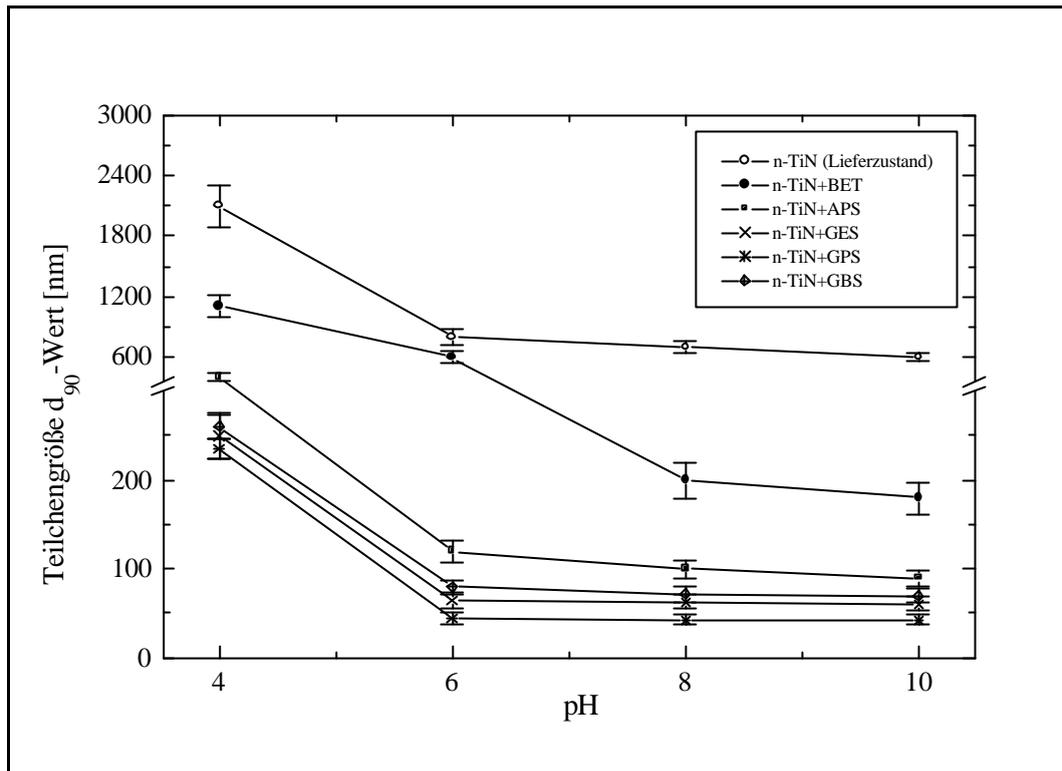


Bild 23 Teilchengröße (d_{90} -Wert) von unbehandeltem und mit den bifunktionellen organischen Verbindungen modifiziertem n-TiN-Pulver. Die Messung wurde in H_2O mit Hilfe dynamischer Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) durchgeführt. (BET: Betain, APS: Aminopropionsäure, GES: Guanidinessigsäure, GPS: Guanidinpropionsäure, GBS: Guanidinbuttersäure)

Es ist ersichtlich, daß für alle Modifikatoren eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Teilchengröße (d_{90} -Wert) und dem pH-Wert vorhanden ist. Man beobachtet mit zunehmendem pH-Wert eine signifikante Verringerung der Teilchengröße (d_{90} -Wert), wobei für die Modifikatoren GES, GPS und GBS bei pH-Werten oberhalb 6 die Änderung der Teilchengröße nur geringfügig ist, während an mit Betain modifizierten Pulverproben die Reduzierung der Teilchengröße (d_{90} -Wert) erst bei $pH > 8$ abklingt. Es läßt sich feststellen, daß alle eingesetzten Modifikatoren eine Verbesserung des Redispersierungsverhaltens des n-TiN-Pulvers (Lieferzustand) bewirken. Am effektivsten wirkt jedoch Guanidinpropionsäure (GPS). Durch die Oberflächenmodifizierung mit GPS läßt sich die Teilchengröße (d_{90} -Wert) von TiN bei $pH=6$ von 800 nm ? 80 nm

(Lieferzustand) bis auf $45 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ reduzieren, was etwa der Primärteilchengröße entspricht.

Es fällt auf, daß APS trotz ihrer großen Strukturähnlichkeit zu GPS bezüglich der Redispersierung weniger effektiv ist als GPS ($d_{90(\text{APS})} = 110 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$ bei $\text{pH} = 6$, $d_{90(\text{GPS})} = 45 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ bei $\text{pH} = 6$).

Die Gründe für die partielle Deagglomeration des Pulvers nach der Modifikation mit Aminopropionsäure und die Dispersierung des Pulvers bis nahezu auf die primäre Teilchengröße mit Guanidinpropionsäure können darin liegen, daß diese beiden Verbindungen unterschiedlich stark an die Pulveroberfläche in der Helmholtzschicht gebunden werden. Daher wird im folgenden auf die zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen Aminopropionsäure, Guanidinpropionsäure und n-TiN-Pulver näher eingegangen.

Ti(IV) bildet im allgemeinen aufgrund seiner ungesättigten d-Orbitale mit Elektronendonoren stabile Komplexe [72]. Darüberhinaus ist in der Literatur bekannt, daß Titanalkoxide ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) mit mehrzähligen Liganden, wie z.B. β -Diketonen, Chelatkomplexe ausbilden [73, 74]. Bradley beschreibt eine ringstrukturartige Anbindung von mehrzähligen Aminoliganden an Titanalkoxide [75]. Daneben berichtet Klein, daß verschiedene Übergangsmetalle mit Aminosäuren in verschiedener Weise Komplexe bilden können. So kann Aminosäure z.B. sowohl protoniert vorliegen oder mit Metallen einzählige Metall-Amin-Komplexe ausbilden, als auch eine Chelatkomplexbildung der Aminosäuren am Metall möglich ist [76].

Die zur Oberflächenmodifizierung eingesetzten APS stellen im allgemeinen Zwittermoleküle dar, deren Bildung dadurch zustande kommt, daß das Proton der Carboxylgruppe an das freie Elektronenpaar des N-Atoms der Aminogruppe wandert, weshalb sie auch im kristallinen Zustand als Zwitterionen vorliegen. Daher liegen die APS am isoelektrischen Punkt dissoziiert vor, d.h. sowohl protonierte Aminogruppen als auch dissoziierte Carboxylgruppen sind vorhanden. (Der isoelektrische Punkt der APS liegt bei ca. $\text{pH} = 6$ ($\text{pH}_{\text{isp}} = 6$)) [77]. Danach überwiegen unterhalb des isoelektrischen Punktes die protonierten Aminogruppen (NH_3^+), während bei pH-Werten oberhalb des

isolektrischen Punktes überwiegend dissoziierte Carboxylgruppen (-COO^-) vorliegen. Während der Oberflächenmodifizierung kann somit die APS mit der Pulveroberfläche sowohl über protonierte Aminogruppen (NH_3^+) als auch über die dissoziierten Carboxylgruppen (-COO^-) in Wechselwirkung treten. Die mögliche Anlagerung der Carboxylationen am Titan unter Salzbildung kann hier aber behindert sein, da auf der Pulveroberfläche dissoziiert vorliegende Ti-O-Gruppen negativ geladen sind und sich dadurch mit den Carboxylationen abstoßen. Darüber hinaus ist es auch möglich, daß die negativ geladenen Carboxylationen wieder protoniert werden und so die protonierte Aminosäureform überwiegt. Unter dieser Betrachtungsweise kann die Wechselwirkung der TiN-Pulveroberfläche mit der Aminopropionsäure vorwiegend über die protonierte Aminogruppen erfolgen. In Bild 24 ist diese mögliche Wechselwirkung zwischen Aminopropionsäure und der n-TiN-Oberfläche modellhaft dargestellt.

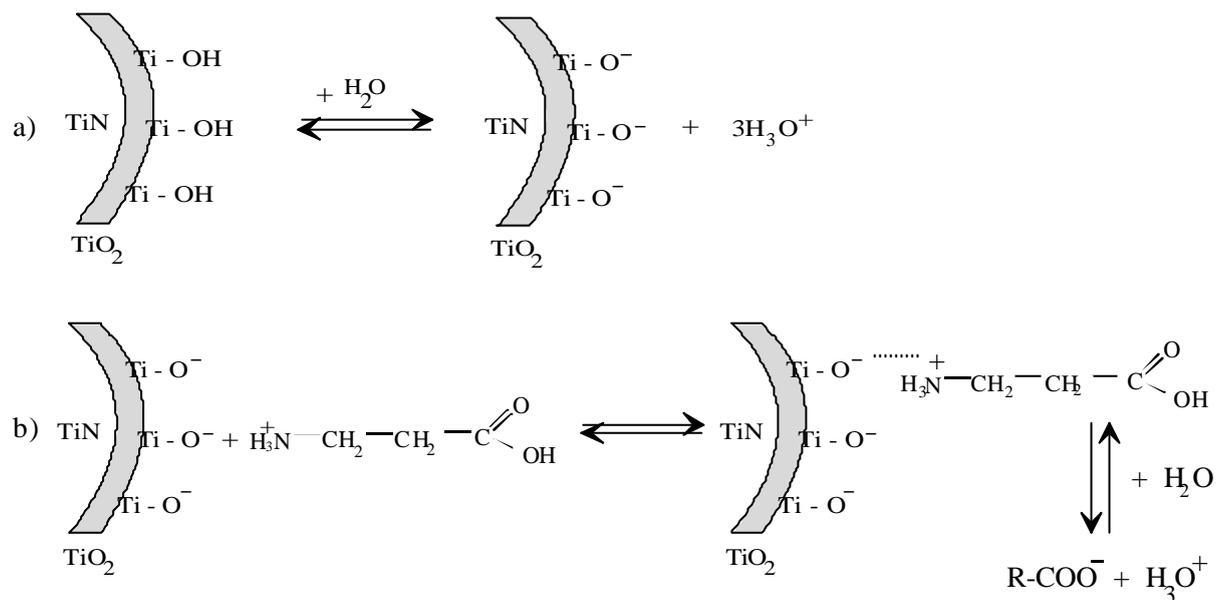


Bild 24 Modell zur elektrostatischen Anlagerung von Aminopropionsäure als Oberflächenmodifikator.

Wie modellhaft in Bild 24 dargestellt, dissoziieren die auf der Pulveroberfläche befindlichen schwach sauren funktionellen Ti-OH-Gruppen während der Oberflächenmodifizierung zu Ti-O-Gruppen, wonach die Pulveroberfläche in der inneren Helmholtzschicht (starren Sternschicht) negativ geladen wird. Dabei lagern sich die

protonierten Aminogruppen an die Ti-O⁻-Gruppen der Pulveroberfläche elektrostatisch an. Die Pulveroberfläche wird zusätzlich durch die Dissoziation der freien Carboxylgruppen in wässriger Lösung negativ geladen, wodurch die Pulverteilchen sich gegenseitig abstoßen. Über die elektrostatische Anlagerung von protonierten Amino-gruppen der Polyacrylamide an die TiO₂-Oberfläche wird auch von Chibowski berichtet [80].

Im Gegensatz dazu läßt der erzielte hohe Dispergiergrad mit Guanidinpropionsäure (GPS) auf eine stabilere Anbindung von GPS auf der n-TiN-Pulveroberfläche schließen. Guanidinpropionsäure enthält im Vergleich zu einfachen Aminopropion-säuren (APS) zwei weitere Aminogruppen mit freiem Elektronenpaar, die die stärkere Basizität der GPS hervorrufen (Bild 22). Daher kann verstärkt eine Wechselwirkung der Aminogruppen mit der Pulveroberfläche stattfinden. Dabei können diese Amino-gruppen in verschiedener Weise mit der Pulveroberfläche wechselwirken, welche in Bild 25 a und 25 b modellhaft dargestellt sind.

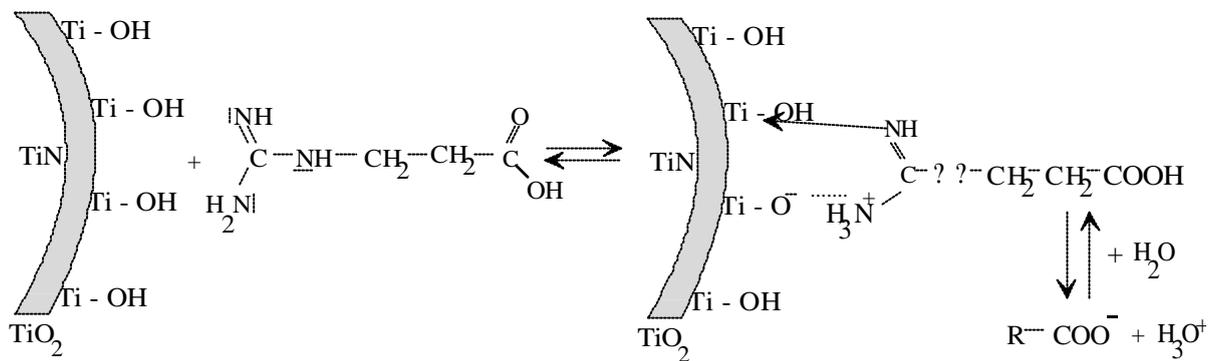
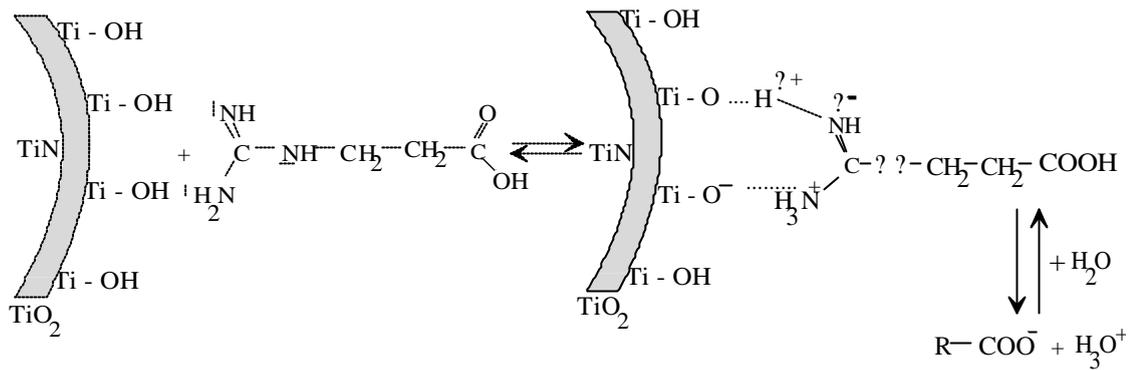


Bild 25 Modelle zur Wechselwirkung von n-TiN Pulver mit Guanidinpropion-säure (GPS) in wäßriger Suspension.

Nach dem ersten Modell (Bild 25a) reagieren die auf der Pulveroberfläche befindlichen funktionellen Ti-OH-Gruppen mit GPS über eine Säure-Base-Reaktion nach Brönstedt, wonach die Pulveroberfläche negativ geladen wird. Dabei lagern sich die positiv geladenen Aminogruppen in der inneren Helmholtzschicht (starrten Sternschicht) an die TiO-Gruppen der Pulveroberfläche elektrostatisch an. Gleichzeitig kann das Stickstoffatom der am Kohlenstoff gebundenen Iminogruppe mit dem Wasserstoff der Ti-OH-Gruppe eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Somit wird die Guanidinpropionsäure ringstrukturartig auf der TiN-Oberfläche gebunden, welches eine wesentlich stabilere Bindung als eine einfache elektrostatische Anlagerung darstellt. Im weiteren wird die Pulveroberfläche durch die Dissoziation der freien Carboxylgruppen in wäßriger Lösung negativ geladen. Damit werden zwischen den Pulverteilchen zusätzliche Abstoßungskräfte erzeugt.

Eine weitere Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen Guanidinpropionsäure und der Pulveroberfläche zeigt Bild 25b. In Analogie zum ersten Modell lagert sich die Aminogruppe elektrostatisch an die Ti-O⁻-Gruppen der Pulveroberfläche an. Gleichzeitig können die am Imin vorhandenen freien Elektronenpaare als Lewis-Base mit den unbesetzten Orbitalen der Titanatome, die als Lewis-Säure fungieren, unter einer schwachen koordinativen Bindung wechselwirken. Analog zum Modell in Bild 25a können auch hier GPS ringstrukturartig auf der n-TiN-Pulveroberfläche gebunden werden und die dissoziierten Carboxylgruppen einen zusätzlichen Beitrag zur elektro-statischen Abstoßung liefern.

Diese Ergebnisse zeigen, daß für eine erfolgreiche Dispergierung der Einsatz von organischen bifunktionellen Verbindungen eine notwendige Voraussetzung ist. Diese Verbindungen müssen aber weitere Anforderungen erfüllen. Zum einen müssen sie über mehr als eine basische funktionelle Gruppe (z.B. Aminogruppen) verfügen, die z.B. über koordinative Bindung an den funktionellen Gruppen auf der Pulveroberfläche verankert werden. Zum anderen muß die Kette mehr als 3 Kohlenstoffatome aufweisen, damit zusätzlich zu der durch Dissoziation der anderen endständigen funktionellen Gruppen (Carboxyl-Gruppen) erzielten elektrostatischen Abstoßung eine ausreichende sterische Hinderung entsteht.

Nachdem die prinzipielle Eignung von Guanidinpropionsäure (GPS) zur effektiven Deagglomeration von n-TiN-Pulver gezeigt wurde, werden im folgenden die Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen GPS-Konzentration durchgeführt, da die ersten Modifizierungsversuche mit GPS-Überschuß durchgeführt wurden. Eine quantitative Bestimmung der an der n-TiN-Oberfläche gebundenen GPS kann indirekt über die Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes des Pulvers nach der Modifizierung erfolgen. Aus dem Kohlenstoffgehalt kann dann unter Berücksichtigung der Strukturformel von GPS auf die auf der Partikeloberfläche adsorbierte GPS-Menge zurückgerechnet werden. Durch schrittweise Erhöhung der GPS-Konzentration sollte sich die Menge an adsorbierter GPS auf der TiN-Oberfläche erhöhen, bis ein Sättigungswert erreicht wird, der einer Monolage GPS auf der TiN-Oberfläche entspricht [78].

Für diese Untersuchungen wurden jeweils 10 g n-TiN-Pulver in 200 ml H₂O/EtOH-Gemisch (1 : 1) mit GPS unter Rückfluß bei T= 95 °C für 6h gekocht, wobei die GPS-Menge zwischen 1 und 20 Gew.-% (bezogen auf TiN) variiert wurde. Zur Entfernung der physisorbierten Modifikatormoleküle wurden die Pulverkuchen jeweils fünf mal mit dem zur Modifizierung eingesetzten Lösungsmittel gewaschen. Die gewaschenen Pulverproben wurden bei 95 °C für 10 h in einem Vakuum-trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde daran der Kohlenstoffgehalt bestimmt, wobei die Kohlenstoffgehalte als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen derselben Probe errechnet wurden. Aus der so ermittelten Kohlenstoffmenge wurde auf die auf der Partikeloberfläche adsorbierte GPS-Menge zurückgerechnet. Als Referenz diente der Kohlenstoffgehalt im unmodifizierten TiN-Pulver. Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte über Trägergas-Heißgasextraktions-Verfahren (LECO R4-412-Kohlenstoffanalysator). In Bild 26 wurde die GPS-Menge (µmol / g TiN) in Abhängigkeit von der GPS-Gleichgewichtskonzentration (mmol GPS / 1 H₂O-EtOH) aufgetragen.

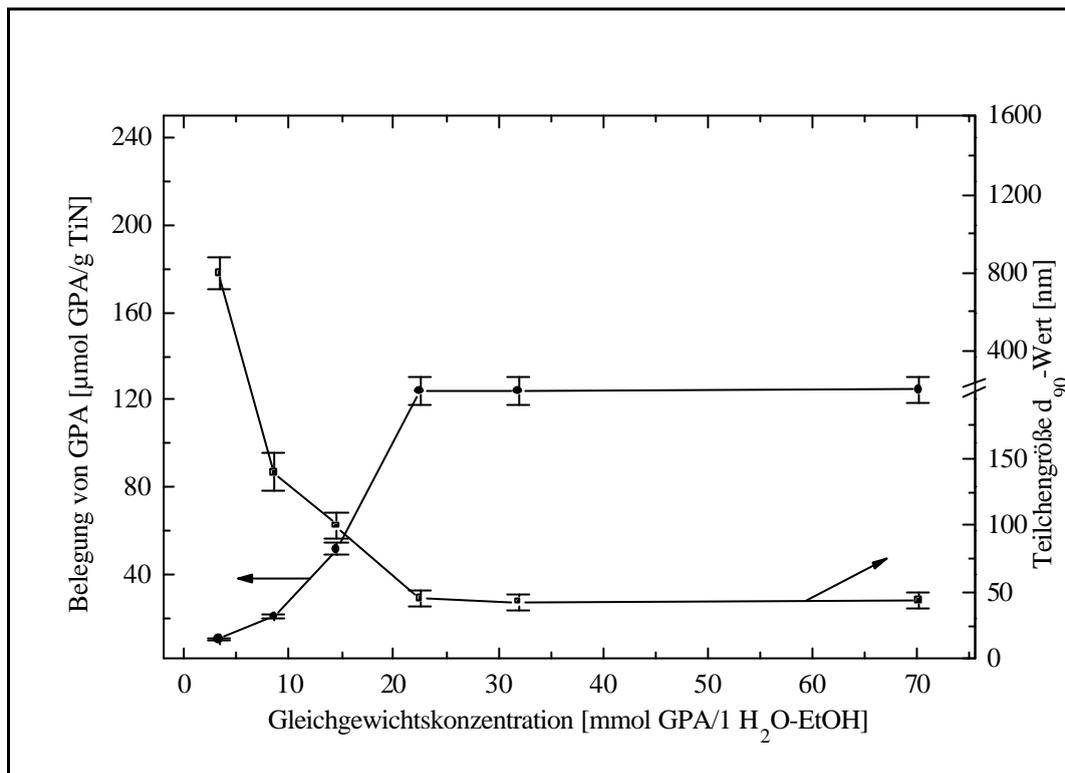


Bild 26 Adsorptionsisotherme für die Belegung einer TiN-Oberfläche mit GPS Für die Modifizierungsreaktion wurden 10 g nTiN-Pulver in 200 ml H₂O-Ethanol (1:1) vorgelegt und unter Rückfluß bei T = 95 °C für 6 h gekocht und jeweils fünf mal mit 300 ml H₂O-Ethanol (1:1) gewaschen.

Bild 26 zeigt, daß bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 22,5 mmol GPS/l H₂O-EtOH die auf der Pulveroberfläche gebundene Menge von GPS bis auf 124 μmol / g TiN erhöht werden kann, was einer Belegungsdichte von $2,29 \pm 0,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ -Pulveroberfläche (1,38 GPS-Molekül/nm²-Pulveroberfläche) entspricht. Diese gebundene GPS-Menge bleibt bei weiterer Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration bzw. Ausgangskonzentration von GPS unverändert, so daß man diesen Wert als maximal möglichen Sättigungswert betrachten kann. D.h., zum Erreichen einer monolagigen Belegung von GPS auf der TiN-Oberfläche genügt eine GPS-Ausgangskonzentration von 7,5 Gew.-% (bezogen auf Feststoff).

Zur Interpretation dieses Adsorptionsverhalten kann die von Brunauer et. al. auf-gestellte Klassifikation [BDDT-Klassifikation] herangezogen werden [78]. Nach dieser Klassifikation entspricht der vorliegende Kurvenverlauf einer BDDT Typ V-Adsorption. In

Systemen dieses Typs findet bei geringer Gleichgewichtskonzentration der zu absorbierenden Substanz eine nur geringe Adsorption statt. Der Adsorptions-grad steigt bei zunehmender Konzentration steil an und erreicht schließlich einen Sättigungswert.

Bild 26 zeigt zusätzlich die Teilchengröße (d_{90} -Wert) der Pulverproben nach der durch Modifizierung mit GPS vorhandenen Gleichgewichtskonzentration und verdeutlicht, daß die best mögliche Redispergierung erst beim Erreichen der GPS-Sättigungskonzentration erzielt werden kann. Das bedeutet, daß zur vollständigen Dispergierung des Pulvers eine Guanidinpropionsäuremenge von 7,5 Gew.-% (bezogen auf TiN) ausreicht.

Nach der in Kap. 6.1.4 ermittelten Hydroxylgruppendichte sollte die theoretische GPS-Menge für die Belegung der auf der TiN-Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen 29 mg/g n-TiN betragen. Das entspricht einer GPS-Moleküldichte von $3,9 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ -Pulveroberfläche ($2,3 \text{ GPS-Molekül} / \text{nm}^2$ -Pulveroberfläche). Experimentell wurde jedoch an modifiziertem Pulver eine GPS-Belegung von $16,1 \pm 0,8 \text{ mg} / \text{g-TiN}$ entsprechend einer Belegungsdichte von $2,29 \pm 0,2 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ -Pulveroberfläche ($1,38 \pm 0,07 \text{ GPS-Molekül} / \text{nm}^2$ Pulveroberfläche) ermittelt. Unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen bedeutet dies, daß ein GPS-Molekül an zwei Hydroxylgruppen gebunden werden soll.

Für die Aufstellung der Adsorptionsisothermen wurden die modifizierten Pulverproben nach der Modifizierung fünf mal nach der auf Seite 62 beschriebenen vorgehensweise gewaschen, um den physisorbierten Anteil von GPS zu entfernen. Zur Optimierung des Prozesses wurde im weiteren untersucht, ob Waschvorgänge dieser Anzahl wirklich notwendig waren. Dazu wurden Proben mit einer GPS-Konzentration von 7,5 Gew.-% (bezogen auf TiN) modifiziert und einer zunehmenden Anzahl von Waschzyklen unterzogen. Die Menge der auf der Pulveroberfläche verbliebenen GPS wurde indirekt über Kohlenstoffanalyse der gewaschenen Pulverproben bestimmt. Bild 27 zeigt die GPS-Belegung auf der Pulveroberfläche in Abhängigkeit von Waschzyklen und verdeutlicht, daß nach einem dreimaligen Waschvorgang die gesamte Menge an physisorbierter GPS entfernt werden kann. Daraus folgernd wurden die Proben in

weiteren Modifizierungsversuchen unter Beibehaltung der gleichen Randbedingung nur dreimal gewaschen.

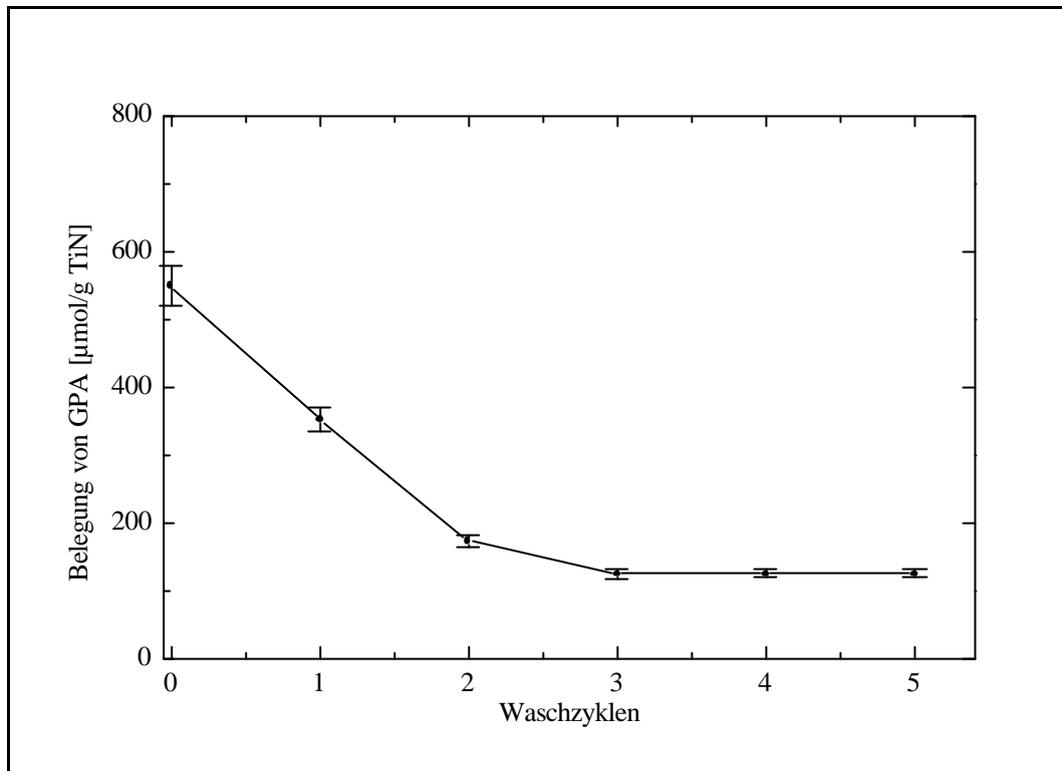


Bild 27 Abhängigkeit der GPS-Belegung von der Anzahl der Waschzyklen. Dazu wurden Proben mit einer GPS-Konzentration 7,5 Gew.-% (bezogen auf TiN) modifiziert und einer zunehmenden Anzahl von Waschzyklen unterzogen. Die Menge der auf der Pulveroberfläche verbliebenen GPS wurde indirekt über Kohlenstoffanalyse der gewaschenen Pulverproben bestimmt.

Im weiteren wurde die GPS-Belegung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit untersucht. Bild 28 zeigt, daß die Belegung der TiN-Oberfläche mit GPS bereits nach vier Stunden ihren maximalen Wert von $124 \mu\text{mol/g n-TiN}$ bzw. $2,29 \pm 0,12 \mu\text{mol GPS/m}^2 \text{ TiN-Oberfläche}$ ($1,38 \pm 0,07 \text{ GPS-Molekül / nm}^2\text{-Oberfläche}$) erreicht. Die Menge an GPS auf der TiN-Oberfläche ändert sich durch weitere Reaktionszeit nicht mehr. Für die weiteren Modifizierungsversuche ist daher eine Reaktionszeit von 4h ausreichend.

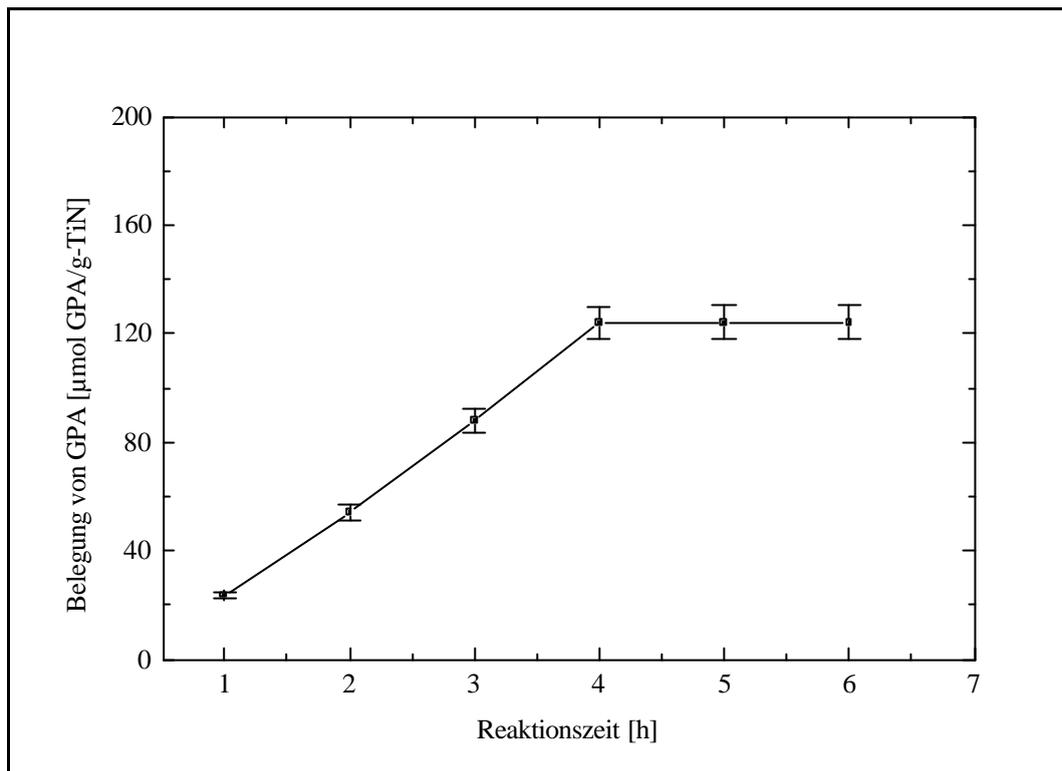


Bild 28 Abhängigkeit der GPS-Belegung von der Reaktionszeit. Dazu wurden Proben mit einer GPS-Konzentration von 7,5 Gew.- % (bezogen auf TiN) für unterschiedliche Reaktionszeiten modifiziert. Die Menge der auf der Pulveroberfläche verbliebenen GPS wurde indirekt über Kohlenstoffanalyse bestimmt.

Faßt man die Ergebnisse der Untersuchungen für die Belegung der TiN-Oberfläche mit GPS zusammen, ergibt sich folgendes:

Die maximale Belegung mit GPS von $124 \mu\text{mol} / \text{g n-TiN}$ bzw. $2,29 \cdot 10^{-12} \mu\text{mol} / \text{m}^2 \text{TiN}$ -Oberfläche ($1,38 \cdot 10^{-7}$ GPS-Molekül / nm^2 -Oberfläche) wird nach einer Reaktionszeit von 4 h bei einer GPS-Gleichgewichtskonzentration von $22,5 \text{ mmol GPS} / 1 \text{ H}_2\text{O-EtOH}$ erreicht. Dazu wird eine GPS-Ausgangskonzentration von 7,5 Gew.- % bezogen auf n-TiN-Pulver benötigt. Zur Entfernung der physisorbierten GPS-Menge reicht dreimaliges Waschen des Pulvers mit Lösungsmittel ($\text{H}_2\text{O-EtOH}$) aus.

Eine repräsentative Teilchengrößenverteilung eines unter diesen optimierten Bedingungen oberflächenmodifizierten und redispersierten TiN-Pulvers im Vergleich zu n-TiN-Pulver (Lieferzustand) zeigt Bild 29. Die Messungen wurden bei einem pH-Wert von 6 durchgeführt. Die Teilchengrößenverteilung wurde durch dynamische Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) ermittelt.

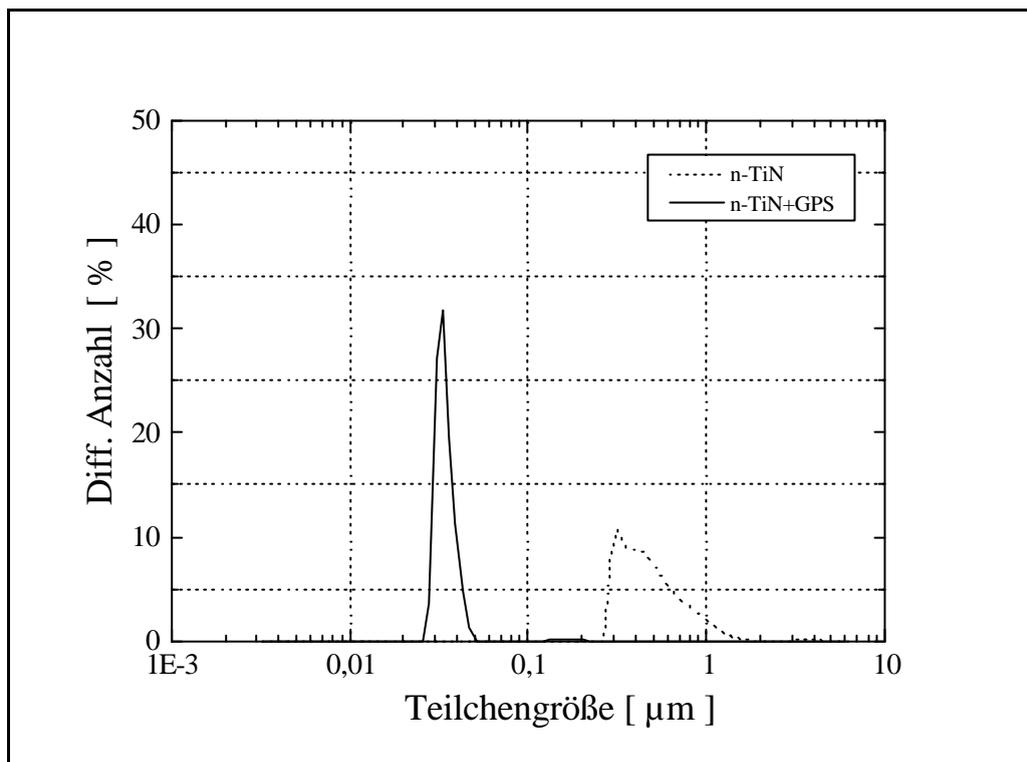
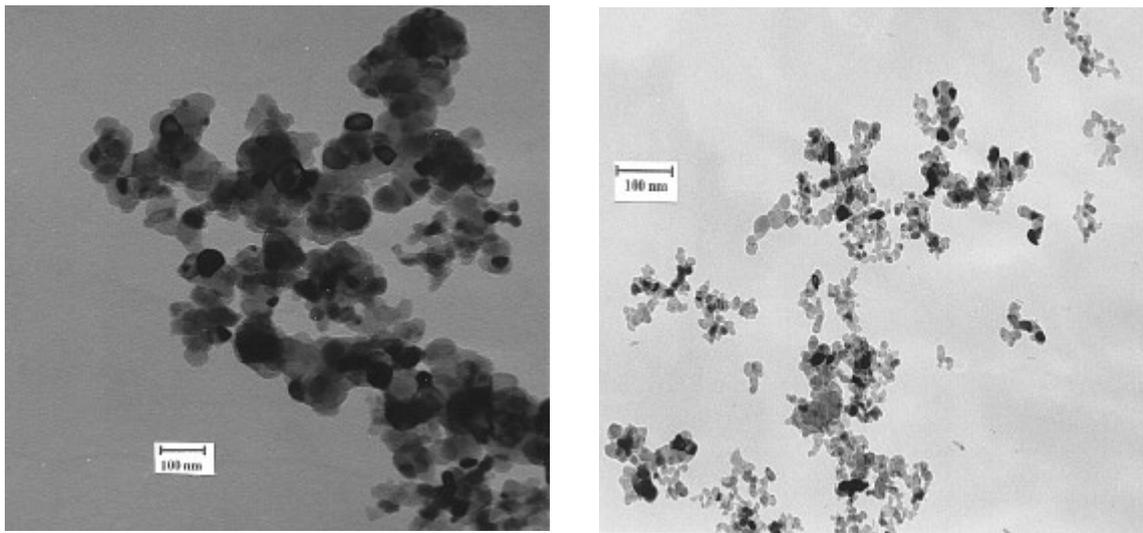


Bild 29 Teilchengrößenverteilung von unbehandeltem und mit Guanidinpropionsäure modifiziertem n-TiN-Pulver. Die Messungen wurden mit Hilfe dynamischer Laserstreuung mittels Ultrafine Particle Analyser (UPA) bei einem pH-Wert von 6 durchgeführt.

Wie im Bild 29 zu sehen ist, reduziert sich die mittlere Teilchengröße der im Lieferzustand agglomeriert vorliegenden nanoskaligen TiN-Pulver durch die Oberflächenmodifizierung mit Guanidinpropionsäure bis auf seine Primärteilchengröße von 40 nm, wobei sich eine Teilchengrößenverteilung zwischen 30 und 50 nm ergibt. Diese starke Deagglomeration des Pulvers stimmt mit dem Ergebnis der TEM-Untersuchungen am modifizierten n-TiN-Pulver überein. Eine solche Aufnahme zeigt Bild 30. Daneben wurde zum Vergleich die TEM-Aufnahme von n-TiN-Pulver im Lieferzustand dargestellt.



(a)

(b)

Bild 30 TEM-Aufnahmen der unmodifizierten (a) und der mit Guanidinpropionsäure modifizierten n-TiN-Pulver (b)

Wie aus Bild 30 ersichtlich ist, wird durch die Oberflächenmodifizierung mit Guanidinpropionsäure eine starke Deagglomeration der agglomeriert vorliegenden n-TiN-Pulver erreicht.

Übereinstimmend mit den Aufnahmen in Bild 30 liefert die HREM-Aufnahme eines modifizierten n-TiN-Pulvers in Bild 31 den Nachweis, daß die Oberflächenmodifizierung mit Guanidinpropionsäure zur starken Deagglomeration des n-TiN-Pulvers führt.

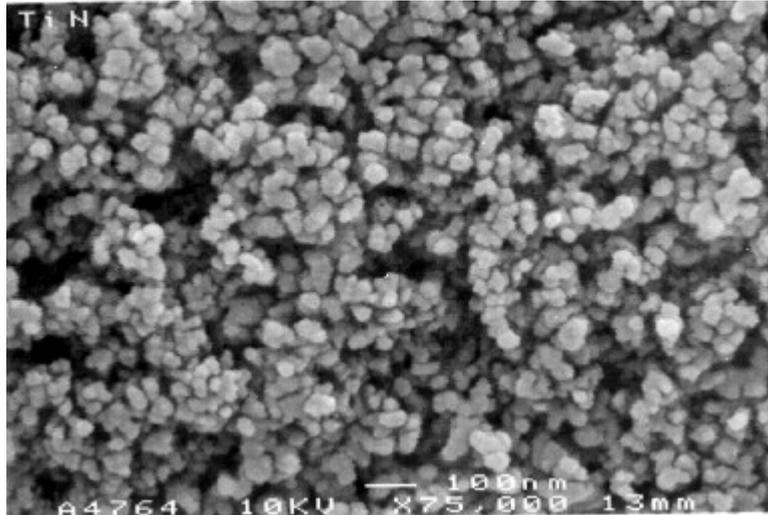


Bild 31 HREM- Aufnahme des mit Guanidinpropionsäure modifizierten n-TiN-Pulvers bei einer Vergrößerung von 75.000.

Die Oberflächenmodifizierung der Pulveroberfläche mit Guanidinpropionsäure (GPS) sollte auch am Verlauf des pH-abhängigen Zeta-Potentials nach der Modifizierung zu sehen sein. Im Falle einer Ankopplung von GPS an das n-TiN-Pulver gemäß der modellhaften Darstellung in Bild 25 sollte der Zetapotentialverlauf des Pulvers durch das Dissoziationsverhalten der sauren Carboxylgruppen (-COOH) bestimmt werden. Die Dissoziation der Carboxylgruppen ist dadurch gekennzeichnet, daß der iso-elektrische Punkt im sauren pH-Bereich liegt und bei pH-Werten über 6 keine Änderung der negativen Oberflächenladung eintritt, da in diesem pH-Bereich alle Oberflächengruppen dissoziiert sind [80,81]. Um dies zu überprüfen, wurde das Zeta-Potential des mit GPS modifizierten Pulvers in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen und mit demjenigen des unbehandelten n-TiN-Pulvers verglichen. Das Ergebnis zeigt Bild 32.

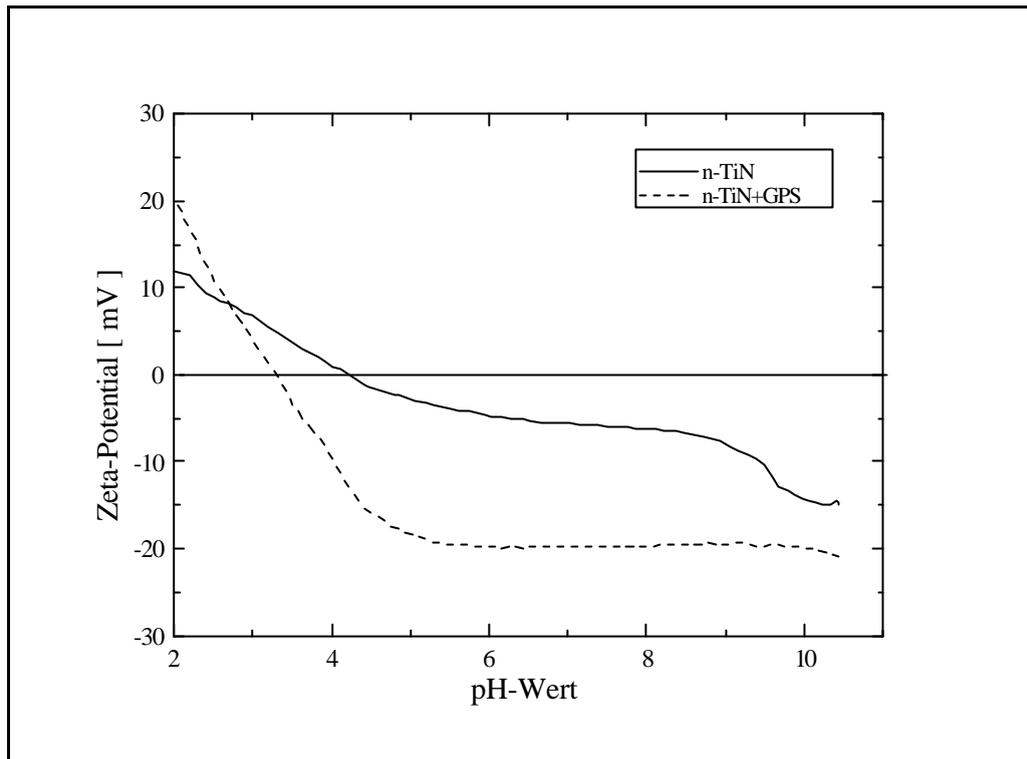
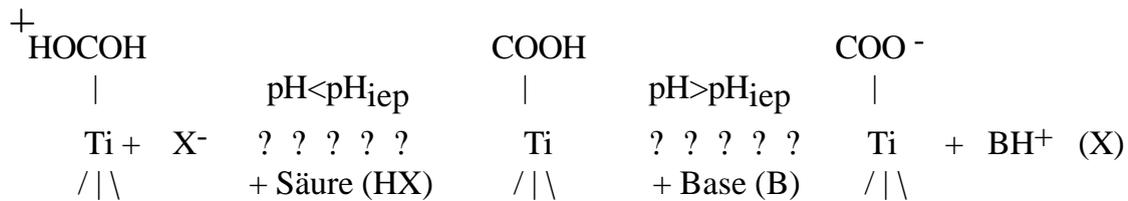


Bild 32 Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes für reines und mit Guanidinpropionsäure (GPS) modifiziertes TiN. Das Zeta-Potential wurde in wässriger Suspension mit 5 Gew.-% Feststoffgehalt mittels Akustophorese bestimmt.

Wie Bild 32 zeigt, führt die Modifizierung der n-TiN-Oberfläche mit Guanidinpropionsäure zu einer deutlichen Änderung im Verlauf der Zeta-Potentialkurve. Dabei verschiebt sich der isoelektrische Punkt des n-TiN-Pulvers von 4,5 auf 3,2, also um etwa 1,3 pH-Einheiten. Dies weist auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen auf der Pulveroberfläche nach der Oberflächenmodifizierung hin [79]. Diese Carboxylgruppen sind für die potentialbestimmenden Reaktionen auf der Oberfläche des TiN (Gleichung 4) verantwortlich.



(Gleichung 4)

Die Deprotonierung der Carboxylgruppe gibt sich im pH-Bereich zwischen 3 und 6 durch einen kontinuierlichen Abfall der Zeta-Potentialkurve zu erkennen. Oberhalb pH 6 liegen die Carboxylgruppen vollständig dissoziiert vor, und das Zeta-Potential bleibt auch bei einer pH-Wert-Erhöhung konstant. Dieser Verlauf ist ein eindeutiges Anzeichen für das Vorliegen dissoziierter saurer Gruppen [79, 80, 81].

Dieses Ergebnis wurde auch durch die pH-Messung der modifizierten Pulver nach DIN 53200 ISO 787 / IX in Wasser überprüft. Dabei ergibt sich ein pH-Wert von 5,5. Das bedeutet, daß die sauren Eigenschaften des n-TiN durch die Oberflächenmodifizierung verstärkt werden. Der gemessene pH-Wert von 5,5, der auf eine Reaktion der durch Oberflächenmodifizierung neu auf der n-TiN-Oberfläche etablierten funktionellen Gruppen mit Wasser zurückzuführen ist, zeigt, daß Carboxylgruppen auf der Pulveroberfläche vorliegen und gemäß Bild 25 dissoziieren.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß durch die Oberflächenmodifizierung des n-TiN-Pulvers mit Guanidinpropionsäure bis auf die Primärteilchengröße redispergierbares n-TiN-Pulver erhalten werden kann. Im weiteren muß jedoch gezeigt werden, ob diese Nanodispersität auch in konzentrierten Suspensionen und in daraus hergestellten Formkörpern erhalten bleibt.

6.4 Suspensionsherstellung aus dem modifizierten n-TiN-Pulver und Charakterisierung der Suspensionen

Wie bereits im Kapitel "Oberflächenmodifizierung" gezeigt wurde, läßt sich das n-TiN-Pulver durch Oberflächenmodifizierung mit Guanidinpropionsäure bis auf seine Primärteilchengröße redispergieren. Dies stellt die Basis für die Herstellung von stabilen, agglomerationsfreien Suspensionen mit möglichst hohem Feststoffgehalt dar. Die Bereitstellung der Suspensionen mit den genannten Merkmalen ist für die nachfolgenden Verarbeitungsschritte von großer Bedeutung. Zum einen können diese Suspensionen zur Herstellung von homogenen Grünkörpern mit hoher Packungsdichte verwendet werden, an denen das Potential von nanoskaligen Pulvern bezüglich des Sinterns und resultierender werkstoffphysikalischer Eigenschaften aufgezeigt werden kann. Zum anderen können die Suspensionen für Beschichtungszwecke und/oder für die Herstellung von Kompositwerkstoffen verwendet werden.

Zur Herstellung der n-TiN-Suspensionen wurde die entsprechende Menge von destilliertem Wasser als Dispergiermedium in einem Becherglas vorgelegt. Darin wurde das mit der Guanidinpropionsäure modifizierte n-TiN-Pulver in kleineren Mengen dispergiert und entsprechend der in Kap. 5.5 beschriebenen Vorgehensweise Ultraschall behandelt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von TBAH (25 %) auf 10 eingestellt, um die vollständige Dissoziation der Carboxylgruppen zu ermöglichen [82]. Diese Herstellungsschritte wurden so lange wiederholt, bis die Suspensionen den gewünschten Feststoffgehalt aufwiesen. Als Vergleich wurden parallel Suspensionen aus unmodifizierten n-TiN-Pulvern hergestellt.

Im allgemeinen strebt man bei den nassen keramischen Formgebungsverfahren möglichst hochkonzentrierte Suspensionen in gutem Dispergierzustand und mit einer dem jeweiligen Prozeß angepaßten Viskosität an. Bei Verwendung von stabilen Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt verkürzen sich die Prozeßzeiten während der anschließenden Formgebung (Schlickergießen, Elektrophorese), und es entstehen homogene Formkörper

mit hoher Gründichte. Da das rheologische Verhalten u.a. auch vom Feststoffgehalt abhängt, wurden n-TiN-Suspensionen aus modifiziertem n-TiN-Pulver mit verschiedenen Feststoffgehalten hergestellt, um die Abhängigkeit der Suspensionsgüte vom jeweiligen Feststoffgehalt untersuchen zu können.

Zur Charakterisierung des Dispergierzustandes wurde das Fließverhalten der Suspensionen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt untersucht. Das Fließverhalten kolloidaler Suspensionen zeigt sich abhängig von der Feststoffkonzentration, der Teilchengrößenverteilung des Pulvers und der Teilchenform. Darüber hinaus wird das Fließverhalten durch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Pulverteilchen bestimmt. Somit ermöglicht die Kenntnis der Fließeigenschaften von Suspensionen einen Einblick in ihre Struktur und die daraus resultierenden Verarbeitungs- und Konsolidierungseigenschaften [83].

Zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten wurden in einem Doppelspalt-Rotationsviskosimeter Fließkurven (Schubspannung über Scherrate) aufgenommen, die in Bild 33 dargestellt sind.

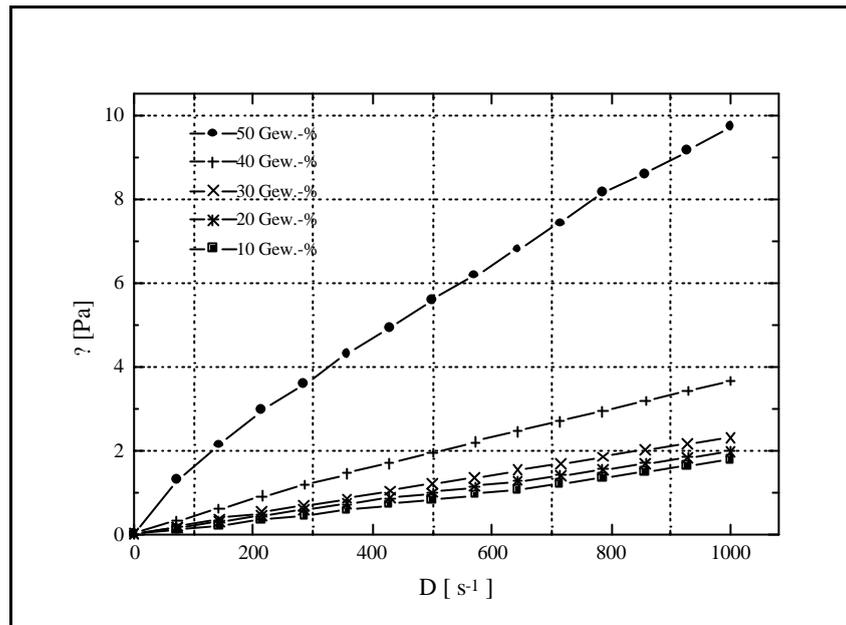


Bild 33 Fließkurven von Suspensionen, hergestellt aus dem mit GPS modifizierten n-TiN-Pulver. Die realisierten Feststoffgehalte liegen zwischen 10 und 50 Gew.-% TiN.

Bild 33 zeigt, daß die Suspensionen bis zu Feststoffgehalten von 40 Gew.-% einen linearen Zusammenhang zwischen Schubspannung (τ) und der Scherrate (D) aufweisen. Eine Abweichung von der Linearität wird ab einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% beobachtet. Ein linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate deutet auf ideal dispergierte Suspensionen hin. Suspensionen mit diesem Fließverhalten werden Newton'sche Suspensionen genannt [84,85]. In diesen Suspensionen ist die dynamische Viskosität nach Gleichung 5

$$\eta = \tau / D \quad (\text{Gleichung 5})$$

unabhängig von der Scherrate. Hierin bedeutet η = dynamische Viskosität, τ = Schubspannung und D = Scherrate.

Die Abweichung von der Linearität ist als Hinweis auf eine Strukturbildung in Suspensionen zu werten. Sie wird an nicht optimal dispergierten Suspensionen beobachtet. Dies tritt in TiN-Suspensionen ab einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% auf. Bild 34 zeigt die aus den Fließkurven in Bild 33 nach Gleichung 5 errechneten dynamischen Viskositäten in Abhängigkeit von der Scherrate.

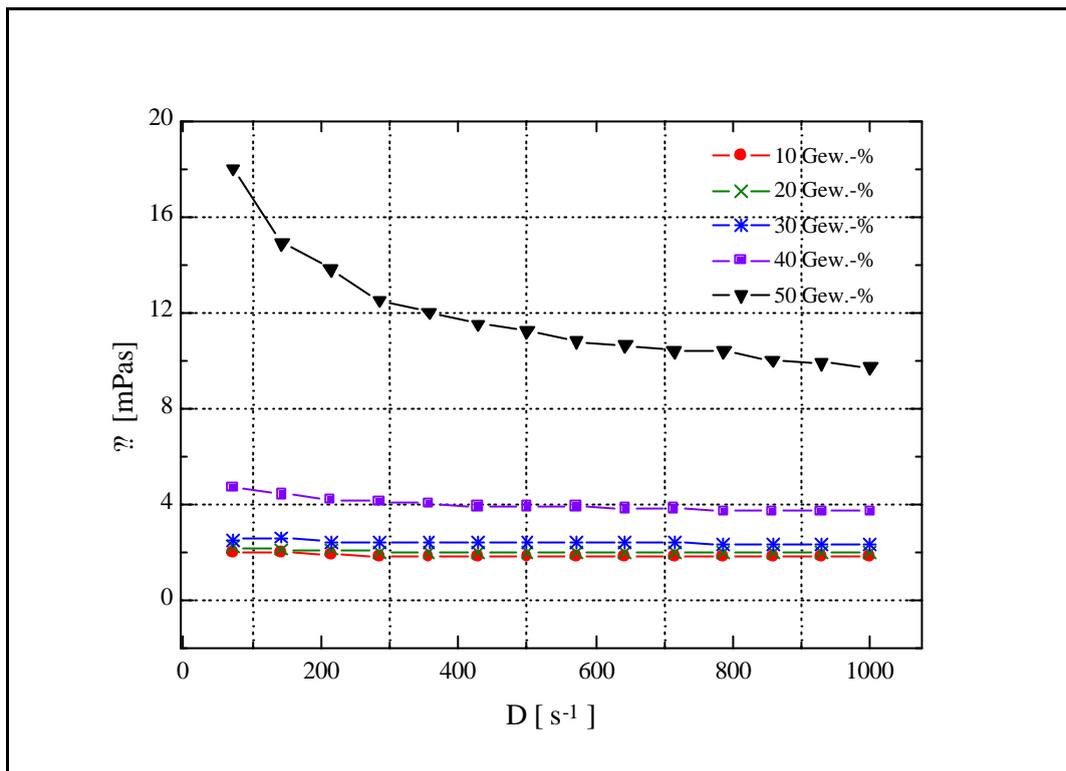


Bild 34 Viskositätskurven von Suspensionen, hergestellt aus dem mit Guanidinpropionsäure modifizierten n-TiN-Pulver. Die realisierten Feststoffgehalte liegen zwischen 10 und 50 Gew.-% TiN. Die Messung erfolgte in einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von $D=1000 \text{ s}^{-1}$.

Daraus ergibt sich, daß die dynamische Viskosität der 10-, 20-, 30-, und 40 Gew.-% igen Suspensionen nahezu unabhängig von der Scherrate D ist. Die entsprechenden Viskositätswerte betragen 1,8, 2, 2,5 und 4,5 mPa·s. Das Newton'sche Verhalten zeigt sich nur, wenn die Pulverteilchen in den Suspensionen vollständig dispergiert und frei beweglich vorliegen. Im Gegensatz dazu zeigen die teilweise ausgeflockten Suspensionen eine starke Abweichung von diesem Fließverhalten, wobei durch zunehmende Scherrate die Agglomerate zerstört werden und dadurch die zur Scherung notwendige Schubkraft abnimmt. Dies bedeutet eine scheinbare Erniedrigung der Viskosität mit zunehmender Scherrate, wie es an strukturviskosen Suspensionen der Fall ist [86].

Dieser Zustand ist in Bild 34 an den 50 Gew.-% igen Suspensionen zu erkennen. Die Auswertung der Fließkurven ergibt, daß in Suspensionen bis zu Feststoffgehalten von 40 Gew.-% ein stabiler Dispergierzustand vorliegt. Bei höheren Feststoffgehalten tritt eine Strukturviskosität auf.

Zum Vergleich des Fließverhaltens von Suspensionen aus modifiziertem und unmodifiziertem TiN-Pulver wurden aus dem n-TiN-Pulver im Lieferzustand eine 20 Gew.-% ige Suspensionen hergestellt, die mit TBAH (25 %) stabilisiert wurden. Die Fließkurve bzw. die daraus errechnete dynamische Viskosität dieser Suspensionen im Scherratenbereich zwischen 0 und 1000 s^{-1} zeigt Bild 35.

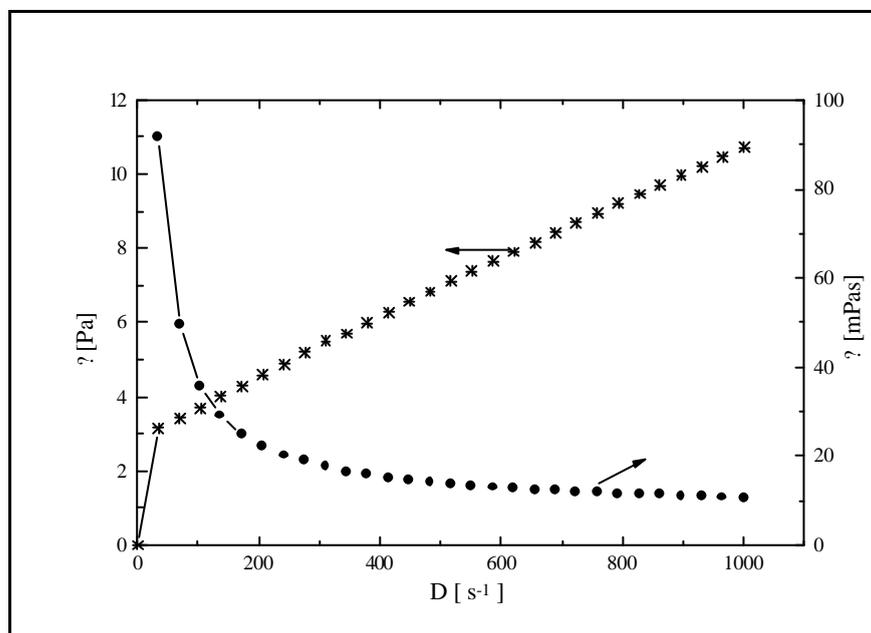


Bild 35 Fließ- und Viskositätskurve einer 20 Gew.-% igen Suspension aus unmodifiziertem n-TiN-Pulver. Die Messung erfolgte in einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate bis $D=1000 \text{ s}^{-1}$.

Aus Bild 35 ist ersichtlich, daß diese Suspensionen im Gegensatz zu Suspensionen aus GPS-modifiziertem Pulver stark strukturviskos sind. Die dynamische Viskosität beträgt z. B. bei einer Scherrate von 200 s^{-1} $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Im Vergleich dazu beträgt die dynamische Viskosität der Suspensionen aus den modifizierten Pulvern bei gleichem Feststoffgehalt $2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und die Viskosität bleibt über den gesamten Scherratenbereich konstant (siehe Bild 34). Es zeigt sich damit, daß es nicht möglich ist, aus

unmodifiziertem n-TiN-Pulver eine Suspension herzustellen, in der die Pulverteilchen vollständig dispergiert und frei beweglich vorliegen.

Zusammenfassend läßt sich folgern:

- ✍ Es ist möglich, mit Guanidinpropionsäure oberflächenmodifizierten nanoskaligen TiN-Pulvern stabile agglomerationsfreie Suspensionen mit ausreichend hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität herzustellen, die weiter verarbeitet werden können.

6.5 Herstellung und Charakterisierung der Grünkörper

Mit der Bereitstellung von ideal dispergierten Suspensionen mit ausreichendem Feststoffgehalt ist die Möglichkeit zur Herstellung von Grünkörpern über ein geeignetes Formgebungsverfahren gegeben. In dieser Hinsicht kommt der Herstellung der Grünkörper besondere Bedeutung zu. Sie sollten eine hohe Gründichte und eine enge Porenradienverteilung aufweisen (geometrische Homogenität). Zur Herstellung der Grünkörper mit dem genannten Eigenschaftsprofil aus nanoskaligen Suspensionen kommen Formgebungsverfahren in Frage, die auf feine Partikelgrößen der Suspensionen abgestimmt sind. Diesbezüglich existieren in der Literatur wenige Arbeiten. Zwar besteht mit der kolloidalen Filtration und der elektrophoretischen Abscheidung die Möglichkeit einer Formgebung von Nanosuspensionen [87, 88]. Aber es existieren keine systematischen Daten über die Eigenschaften solcher Materialien und über die bei der Kompaktierung ablaufenden Prozesse (Wechselwirkung der Partikel, Verdichtung). Die elektrophoretische Abscheidung, bei der die Scherbenbildungsrate unabhängig von der Partikelgröße des Ausgangsmaterials ist, konnte für die hergestellten n-TiN-Suspensionen nicht angewendet werden, da die wäßrigen n-TiN-Suspensionen über die elektrolytische Zersetzung des Wassers zu einer Gasentwicklung an den Elektroden und dadurch zu porösen Grünkörpern führen.

In [89] wird die Extrusion als ein geeignetes Formgebungsverfahren für nanoskalige Ausgangsmaterialien dargestellt. Es konnte gezeigt werden, daß hochkonzentrierte Pasten mit etwa 50 Vol.-% Feststoffgehalt aus nanoskaligem Böhmit-Pulver (15 nm) durch die Extrusion zu Formkörpern hoher Packungsdichte verarbeitet werden können. Eine Formgebung über Extrusion setzt die Verfügbarkeit größerer Mengen an Ausgangspulver voraus. Aus diesem Grund wurde dieses Verfahrens für n-TiN-Pulver nicht angewandt.

Das Schlickergußverfahren, das in der klassischen Keramik seit langem etabliert ist, findet zunehmend auch im Bereich von Hochleistungskeramiken Anwendung [90].

Das Charakteristische beim Schlickergußverfahren ist die Konsolidierung durch einen Filtrationsprozeß. Dabei wird aus einer hochkonzentrierten Suspension durch teilweisen Entzug der Flüssigkeit ein fester Filterkuchen, der sogenannte Scherben gebildet. Die Scherbendicke nimmt nach einem der Wurzel der Zeit proportionalen Gesetz zu. Nach Ausbildung der erforderlichen Wandstärke im Hohlguß, bzw. nach dem Zusammenwachsen der gegenüberliegenden Scherbenwände beim Vollguß, wird der feste, aber mit Flüssigkeit gesättigte Scherben ausgeformt. Das Schlickergießen scheidet als Formgebung für nanoskalige Suspensionen aus, da das Gießen von Schlickern aus sehr feinen Pulvern bei gleichzeitig hoher Scherbendichte (Packungsdichte) zu extrem niedrigen Permeabilitäten im gebildeten Scherben führt, was sehr lange Prozeßzeiten erforderlich macht. Beide Faktoren, hohe Pulverfeinheit und hohe Scherbendichte, verursachen beim Schlickergießen extrem lange Scherbenbildungs- und Saugzeiten von mehreren Stunden bis sogar zu Tagen. Neben der schlechten Produktivität sind solche Saugzeiten wegen der möglichen zeitlichen Veränderung der Schlickerstruktur durch Sedimentation und Thixotropie selbst bei sehr gut verflüssigten Schlickern nicht durchführbar.

Eine Variation des Schlickergußverfahrens stellt das Druckgußverfahren dar, das ebenfalls zur Formgebung von Hochleistungskeramiken eingesetzt wird [91,92].

Im Gegensatz zum Schlickergießen geschieht der Entzug der Flüssigkeit beim Druckgießen nicht nur durch die Kapillarkräfte der porösen Form, sondern auch durch die Druckbeaufschlagung. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die beim Schlickergießen für die Scherbenbildung erforderliche lange Prozeßzeit herunterzusetzen. Weitere Vorteile ergeben sich durch einen homogenen Flüssigkeitsentzug und eine niedrigere Trockenschwindigkeit [93].

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen wurden die hergestellten stabilen n-TiN-Suspensionen mit einem 40 Gew.-% igen Feststoffgehalt über das Druckgießen zu Formkörpern verarbeitet. In einer Laborschlickerdruckgußanlage wurden n-TiN-Suspensionen mit einem 40 Gew.-% igen Feststoffgehalt und einer Viskosität von 5 mPas druckgegossen. Dabei konnten in 4 Stunden unter 6 bar n-TiN-Grünkörper hergestellt

werden (vgl. Kap. 5.6). Die Grünkörper hatten einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von ≈ 4 mm. Als Filtermaterial dienten poröse Al_2O_3 -Scheiben (30 Vol.-% Gesamtporosität). Nach dem Entformen wurden die Grünkörper in einem Exsikkator bei Raumtemperatur unter gesättigter Wasseratmosphäre getrocknet, denn eine Trocknung bei niedrigeren Temperaturen unter erhöhter Luftfeuchtigkeit ermöglicht die Darstellung rißfreier Grünkörper [94]. Die Gründichte der Proben wurden geometrisch bestimmt und liegen zwischen $50 \pm 0,5$ und $52 \pm 0,5$ % der Theorie.

Da die Grüngfügeeigenschaften das Sinterverhalten und damit auch das Gefüge des gesinterten Werkstoffs stark beeinflussen, wurden die getrockneten n-TiN-Grünkörper weitgehend charakterisiert [95,96]. (siehe dazu Kap. 6.6). Dazu gehört vor allem die Bestimmung der Porengrößenverteilung und Beurteilung des Grünggefüges.

Die Porenradienverteilungen der n-TiN-Grünkörper wurden mittels der Gasadsorptionsmethode (BET) bestimmt. Tabelle 8 zeigt die ermittelten mittleren Porendurchmesser der n-TiN-Grünkörper.

Tabelle 8 Mittlerer Porendurchmesser von n-TiN-Grünkörper, die über Druckgießen (6 bar, 4 h) hergestellt wurden.

Gründichte [% d.Th.]	mittlere Porendurchmesser[nm]
$50 \pm 0,5$	10
$52 \pm 0,5$	7

Wie aus Tabelle 8 zu entnehmen ist, weisen die n-TiN-Grünkörper mittlere Porenradien zwischen 7 und 10 nm auf, die als eine gute Teilchenpackung zueinander zu bewerten sind. Bild 36 zeigt eine repräsentative Porenradienverteilung für einen druckschlickergegossenen n-TiN-Grünkörper mit einer Gründichte von 52 % der Theorie.

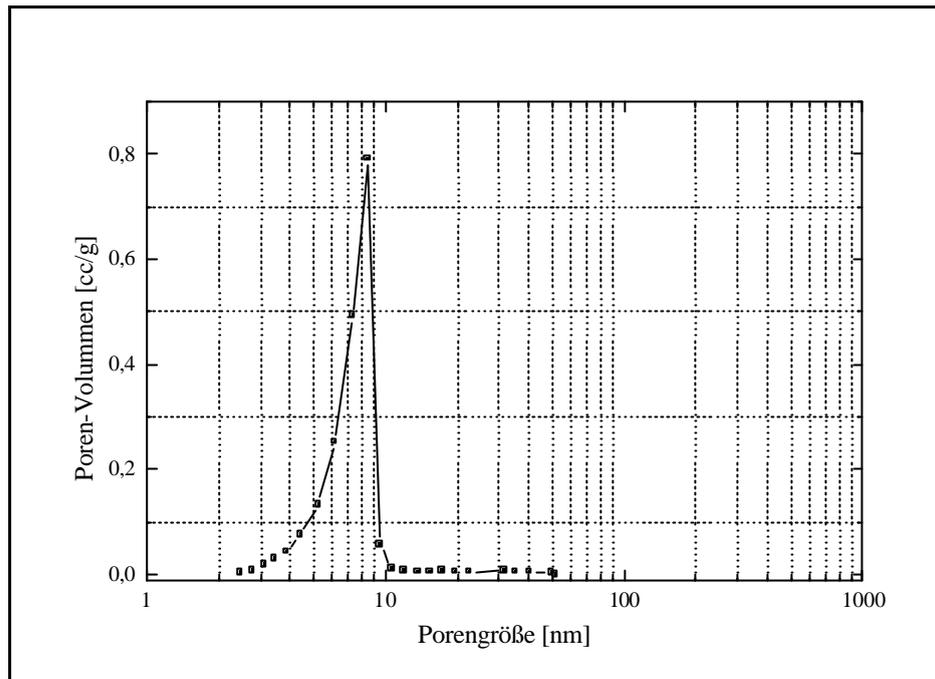


Bild 36 Porenradienverteilung (ermittelt nach der BET-Methode mit N_2) im n-TiN-Grünkörper, der über Druckgießen mit einer relativen Gründichte von 52 % hergestellt wurde.

Die mittlere Porengröße beträgt 7 nm, wobei die Größe der vorhandenen Poren zwischen 3 und 10 nm variiert. Die kleine Porengröße und die relativ enge Porengrößenverteilung deuten auf einen sehr homogenen Gefügebau des Grünkörpers hin und lassen die Aussage zu, daß die Suspension während des Entwässerungsprozesses stabil blieb, und es zu keiner Reagglomeration gekommen ist.

Zu einer quantitativen Beurteilung des Grüngefüges wurden die Bruchflächen der Grünkörper mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) untersucht. Eine repräsentative HREM-Aufnahme der Bruchfläche eines solchen Grünkörpers ist in Bild 37 gegeben.

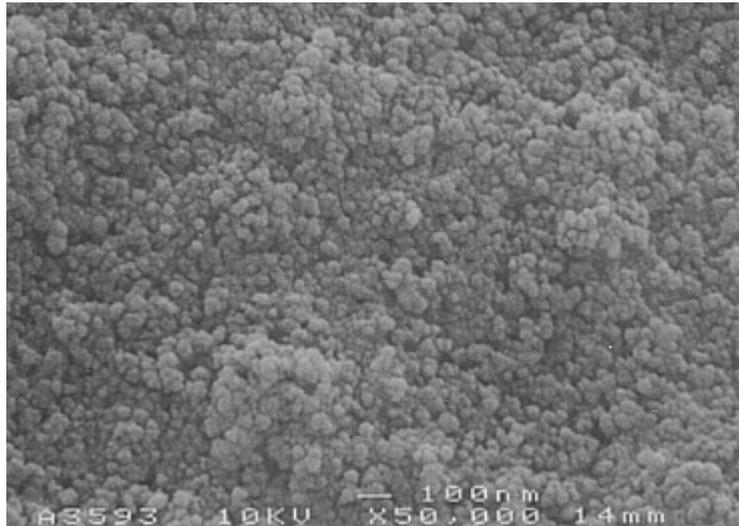


Bild 37 HREM-Aufnahme der Bruchfläche eines über Druckgießen hergestellten n-TiN-Grünkörpers mit einer relativen Gründichte von 52 %. (Vergößerung 50.000).

Bild 37 zeigt, daß das Grünggefüge keine Inhomogenitäten (Agglomerate) aufweist. Hier lassen sich vielmehr einzelne, sehr feine Pulverteilchen erkennen, deren Teilchengröße ca. 40 nm beträgt. Dies stimmt mit der mittleren Teilchengröße in den Suspensionen überein, aus der die n-TiN-Grünkörper hergestellt wurden. Damit wird die optimale Teilchengrößenverteilung in der nanoskaligen TiN-Suspensionen während des gesamten Formgebungsprozesses beibehalten. Durch die stabile nanoskalige TiN-Suspension und die damit verbundene hohe Beweglichkeit konnten sich die einzelnen Pulverteilchen zu sehr dichten und homogenen Gefügen zusammenlagern (Bild 37). Die Poren, die dabei entstehen, sind einheitlich und fast monomodal verteilt. Dies korreliert gut mit der in Bild 36 dargestellten Porenradienverteilung der n-TiN-Grünkörper. Diese qualitative und quantitative Analyse der n-TiN-Grünkörper liefert nachdrücklich den Beweis, daß die zuvor hergestellten nanoskaligen TiN-Suspensionen sehr stabil und agglomerationsfrei waren.

Nach diesen Ergebnissen läßt sich zusammenfassend folgern, daß die über Druckgießen aus stabilen agglomerationsfreien n-TiN-Suspensionen hergestellten n-TiN-Grünkörper eine homogene Packungsdichte und fast monomodale Porenradienverteilung aufweisen.

Im weiteren zeigt sich damit auch, daß die nanoskaligen Suspensionen über das Druckgießen zu Formkörpern verarbeitet werden können, wenn stabile agglomerationsfreie Suspensionen zur Verfügung stehen, die ihre Stabilität während der gesamten Gießzeit beibehalten.

Die Eigenschaften der n-TiN-Grünkörper, die in weiteren Versuchen zur Charakterisierung des Sinterverhaltens und der Gefügeentwicklung eingesetzt werden, sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9 Grüngfügeeigenschaften der über Druckgießen hergestellten n-TiN-Grünkörper.

Angelegte Druck [bar]	Gießzeit [h]	Scherbenhöhe [mm]	Gründichte [%] d.Th.	mittlere Porengröße [nm]
6	4	3,9 ? 0,2 mm	50 ? 0,5	10
6	5	3,8 ? 0,19 mm	52 ? 0,5	7

6.6 Sinterverhalten und Gefügeausbildung

Das Sintern ist der entscheidende Schritt vom porösen Grünkörper zu einem kompakten, porenfreien Werkstoff. Da für nanoskalige Keramiken bezüglich der Sinterbedingungen und den resultierenden Gefüge- und Werkstoffeigenschaften noch keine systematischen Untersuchungen vorliegen, müssen diese erarbeitet werden. Wie schon erwähnt, erreicht man mit nanoskalierten Pulvern im allgemeinen eine erhöhte Sinterrate, die dazu führt, daß Formkörper bei niedrigeren Temperaturen dicht gesintert werden können [97].

Die Ausnutzung dieser intrinsischen Sinteraktivität erfordert jedoch die Bereitstellung von Formkörpern mit ausreichender Grundichte und möglichst kleinen Poren mit engen Verteilungsbreiten. Hierbei kommt der Grundichte eine große Bedeutung zu, da sie die Anzahl der Kontaktstellen pro Teilchen im Grünkörper bestimmt (Koordinationszahl), an denen die Porenfüllung beim Sinterprozeß abläuft. Eine höhere Grundichte d. h. eine größere Koordinationszahl im Grünkörper, begünstigt durch die additiven Beiträge der Materialtransportprozesse an den einzelnen Kontaktstellen die Gesamtverdichtung. Bleibt die Koordinationszahl (Grundichte) unter einem bestimmten Wert, so ist durch eine asymmetrische Verteilung der Kontaktstellen pro Teilchen keine homogene Verdichtung möglich. Diese kritische Koordinationszahl ist 6. Sie entspricht der Koordinationszahl einer kubisch primitiven Packung mit der Raumfüllung von 52 % [98].

Bei Grundichtewerten wesentlich unter 52 % d.Th. liegt eine asymmetrische Verteilung der Kontaktstellen vor. In Grünkörpern mit diesen niedrigen Grundichtewerten erfolgt für die einzelnen Teilchen eine ungleichmäßige Verdichtung, die auf Streckungseffekten beruht. Die Folge einer lokalen asymmetrischen Verdichtung ist, daß die Teilchen in Richtung der höheren Koordinationszahl gezogen werden und in Bereichen geringerer Koordinationszahl Hohlräume (Rieseporen) entstehen, die nicht ausheilen. Daher können solche Grünkörper trotz der intrinsisch vorhandenen hohen Sinteraktivität nicht voll verdichtet werden. Im weiteren verursacht dieser Vorgang einen unbeherrschbaren Verzug der gesinterten Teile.

Der Einfluß der Porengrößenverteilung auf die Verdichtung ist als Gegenstand mehrerer Untersuchungen in der Literatur ausführlich beschrieben [44,95,99].

Bei gleicher Gründichte bewirkt eine Erhöhung der Porenanzahl, d.h., eine Verringerung der Porengröße, eine Erhöhung der Verdichtungsrate. Eine Einengung der Porengrößenverteilung erhöht das Verhältnis „Verdichtungsrate / Kornwachstums-rate“ und ermöglicht für eine gegebene Dichte einen feinkörnigeren Gefügebau. Experimentelle Untersuchungen zeigen außerdem, daß Poren mit einer Größe über $0,5 \mu\text{m}$ Teilchengröße nicht ausgeheilt werden können, d.h., diese Poren bleiben in gesinterten Körpern als Restporen bestehen [100].

Im vorigen Kapitel dieser Arbeit wurde gezeigt, daß durch die verwendete kolloidale Verarbeitungstechnik $n\text{-TiN}$ -Grünkörper mit Gründichten über 50 % der Theorie mit einer engen Porenradialverteilung ($d_{\text{max,Pore}} < 0,5 \mu\text{m}$ Teilchengröße) hergestellt werden können. An diesen Grünkörpern sollte die intrinsische Sinteraktivität der nanoskaligen keramischen Pulver am Beispiel von TiN mit seiner mittleren Teilchengröße von 40 nm ohne Beeinträchtigung der geometrischen Faktoren (Gründichte, Porengröße) gezeigt werden.

Zur Ermittlung eines optimalen Temperaturprogramms für das Sintern wurden zunächst an getrockneten Grünkörpern thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Diese gaben mittels temperaturabhängiger Massenänderung der Proben einen Überblick über die Zersetzungsintervalle der Oberflächenmodifikatoren und dienten als Grundlage zur Optimierung des Temperaturprogramms. Im Temperaturbereich des starken Massenverlustes durch das Freisetzen der flüchtigen Fragmente der eingesetzten Oberflächenmodifikatoren wird in der Regel mit einer geringen Aufheizrate aufgeheizt, um das Grüngefüge vor Schädigung durch eine schroffe Gasentwicklung zu schützen. Für die Messungen wurden Bruchstücke der $n\text{-TiN}$ -Grünkörper in einer Thermowaage in fließender Stickstoffatmosphäre mit 10 K/min bis auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die sich ergebende Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Bild 38.

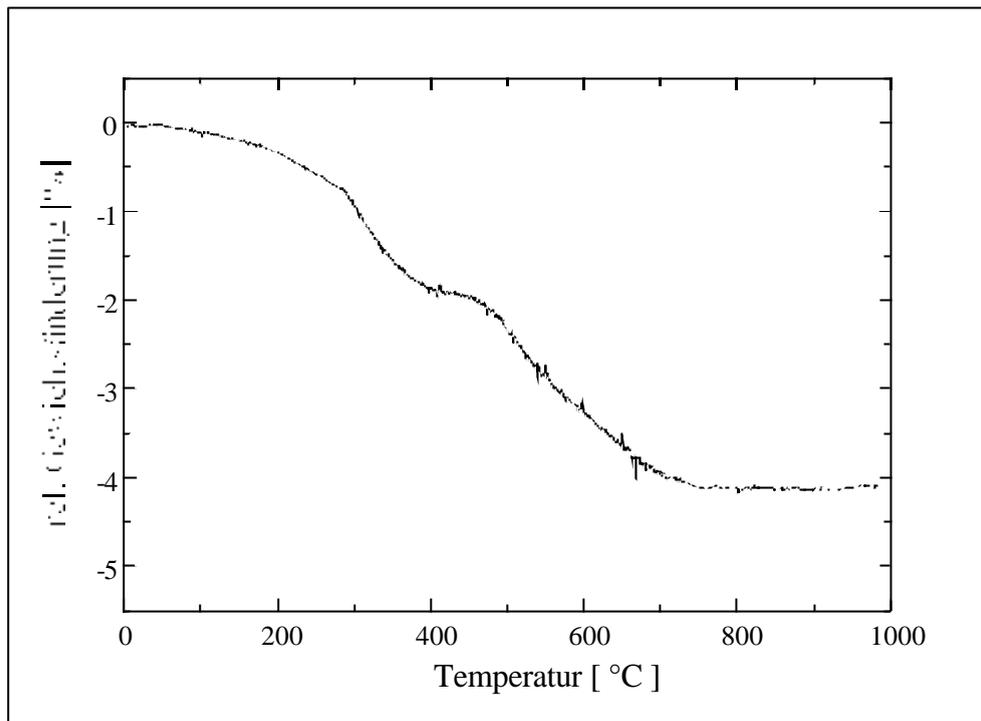


Bild 38 Thermogravimetrische Messung an einem n-TiN-Grünkörper. Die Messung wurde unter Stickstoff durchgeführt, die Aufheizgeschwindigkeit lag bei 10 K/min.

Aus Bild 38 ist zu entnehmen, daß der größte Teil der Oberflächenmodifikatoren in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 650 °C entfernt wird. Um eine Schädigung des Grünkörpers zu vermeiden, ist es daher erforderlich, die Grünkörper in diesem Temperaturbereich langsam aufzuheizen. Bei 650 °C ist der Einbau einer Haltezeit vorteilhaft, um zu gewährleisten, daß alle flüchtigen Fragmente die Grünkörper verlassen.

Das Schrumpfungsverhalten der n-TiN-Grünkörper wurde in einem Dilatometer untersucht. Durch diese Messung erhält man einen Überblick über das Sinterverhalten bzw. über die Sinteraktivität der Grünkörper. Darüber hinaus ist es auch möglich, eine Abschätzung über die zum Dichtsintern notwendige Temperatur zu treffen. Für die Messung wurden die Grünkörper ($\varnothing = 3,5$ mm; $h = 4$ mm) mit unterschiedlichen Ausgangsdichten unter Stickstoffatmosphäre mit 5 K/min auf 650 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 60 min geglüht. Anschließend wurde die Temperatur mit 10 K/min auf

1600 °C erhöht. Nach einer isothermen Haltezeit von 30 min wurde mit 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Parallel zu den Messungen an Proben aus nanoskaligem TiN wurden Vergleichsmessungen an Grünkörpern aus grobem TiN-Pulver ($d_{50} = 0,9 \mu\text{m}$) durchgeführt, die über kaltisostatisches Pressen mit 800 MPa vorgeformt worden waren ($\varnothing = 5 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$). Die lineare Schrumpfung der Grünkörper des nanoskaligen TiN mit verschiedenen Ausgangsdichten sowie der Grünkörper der groben TiN-Pulver über die Temperatur ist in Bild 39 dargestellt.

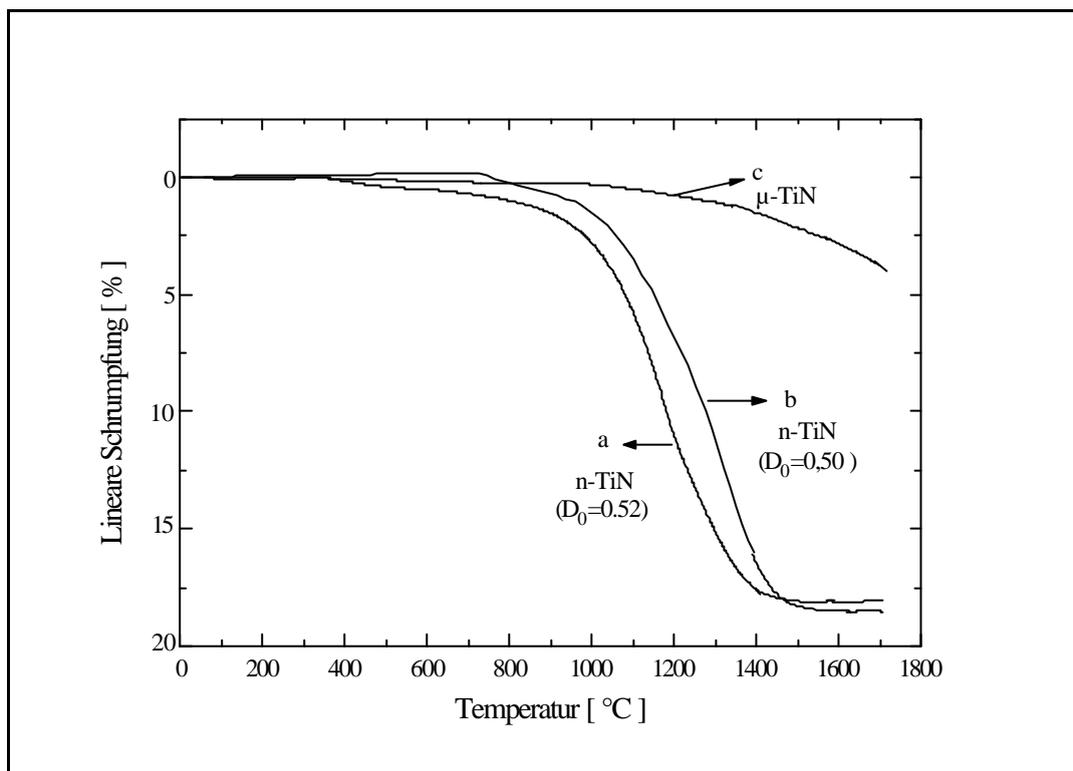


Bild 39 Schrumpfungsverhalten von TiN-Grünkörpern aus nanoskaligem TiN mit $D_0 = 0,52$ (a) und $D_0 = 0,50$ (b) sowie grobem (μ -TiN) Pulver mit $D_0 = 0,54$ (c). Die Grünkörper wurden unter Stickstoff mit 10 K/min auf eine Temperatur von 1600 °C aufgeheizt und dort 60 min gehalten.

Wie Bild 39 zeigt, setzt die Schrumpfung bei den nanoskaligen TiN-Grünkörpern bei ca. 1000 °C ein und endet nach einer rapiden Schrumpfung beim Grünkörper mit der Gründichte von 52 % der Theorie bei 1400 °C (Bild 39a) bzw. bei 1500 °C beim Grünkörper mit der Gründichte von 50 % d.Th. (Bild 39b). Die lineare Gesamt-

schrumpfung beträgt 17 % bzw. 17,5 %. Die nachträgliche Bestimmung der Dichte dieser Proben nach der Auftriebsmethode ergab eine Dichte von 99 % d. Th. ($5,16 \text{ g/cm}^3$). Im Vergleich dazu beträgt im gleichen Temperaturintervall die lineare Schrumpfung der Grünkörper aus dem groben TiN-Pulver nur 2,5 % (Bild 39c).

Die im Vergleich zu nanoskaligem Pulver geringere Schrumpfung der Proben aus grobem TiN-Pulver deckt sich mit Literaturangaben, die zur Verdichtung solcher Pulver druckunterstützte Sinterverfahren (z.B. Heißpressen) als unerlässlich erachten [42].

Der Vergleich der Schrumpfungskurven der Proben aus nanoskaligem TiN-Pulver und grobem TiN-Pulver verdeutlicht die höhere Sinteraktivität der nanoskaligen Pulver. Das wird besonders deutlich, wenn man aus den Schrumpfungskurven (Bild 39) durch die zeitliche Ableitung die resultierenden Sinterraten bestimmt und gegen die Temperatur aufträgt (Bild 40).

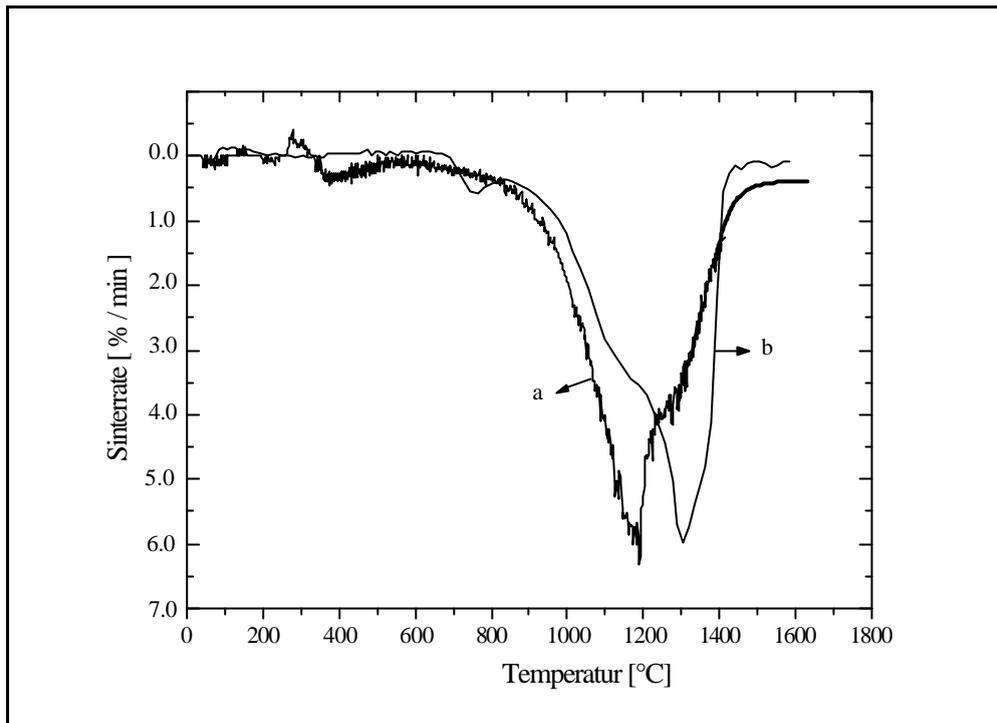


Bild 40 Sinterraten von n-TiN-Grünkörpern mit Gründichte $D_0 = 52$ % d.Th. (a) und $D_0 = 50$ % d.Th. (b) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die maximale Sinterrate für Proben aus nanoskaligem TiN beträgt für beide untersuchten Ausgangsdichten etwa 6% / min. Für die Probe mit $D_0 = 52$ % der Theorie wird die maximale Sinterrate bei ca. 1200 °C erreicht, während die Probe mit geringerer Gründichte ($D_0 = 50$ % d.Th.) ihr Maximum bei 1300 °C hat. Wenn man zur Interpretation dieser Ergebnisse die Literaturdaten über das Sinterverhalten von kommerziellen Keramiksyste men aus Submikron-Pulver in Betracht zieht, wird die hohe gemessene Sinterrate der n-TiN-Grünkörper deutlicher. In der Arbeit von Böcker werden die maximalen Sinterraten von flüssigphasengesinterten SiC-, Si₃N₄- und AlN-Körper angegeben [101]. Sie liegen zwischen 2 und 2,5 % / min. Im Vergleich zu der an n-TiN beobachteten Sinterrate sind diese Werte wesentlich niedriger, obwohl die Verdichtungsgeschwindigkeit beim Flüssigphasensintern durch die aktivierende Wirkung der flüssigen Phase auf die zur Verdichtung führenden Stofftransportprozesse (Teilchenumordnung, Lösung-Wiederausscheidung) im Vergleich zum Festphasensintern höher ist.

Daraus wird ersichtlich, daß die nanoskalierten TiN-Pulver eine hohe Sinteraktivität aufweisen, die von der Feinheit der Pulver und der daraus resultierenden Erhöhung der Transportprozesse während des Sinterns herrühren.

Zum besseren Verständnis dieses Sachverhalts sind in Bild 41 Mechanismen der beim Sintern von TiN möglichen Stofftransportprozesse schematisch dargestellt.

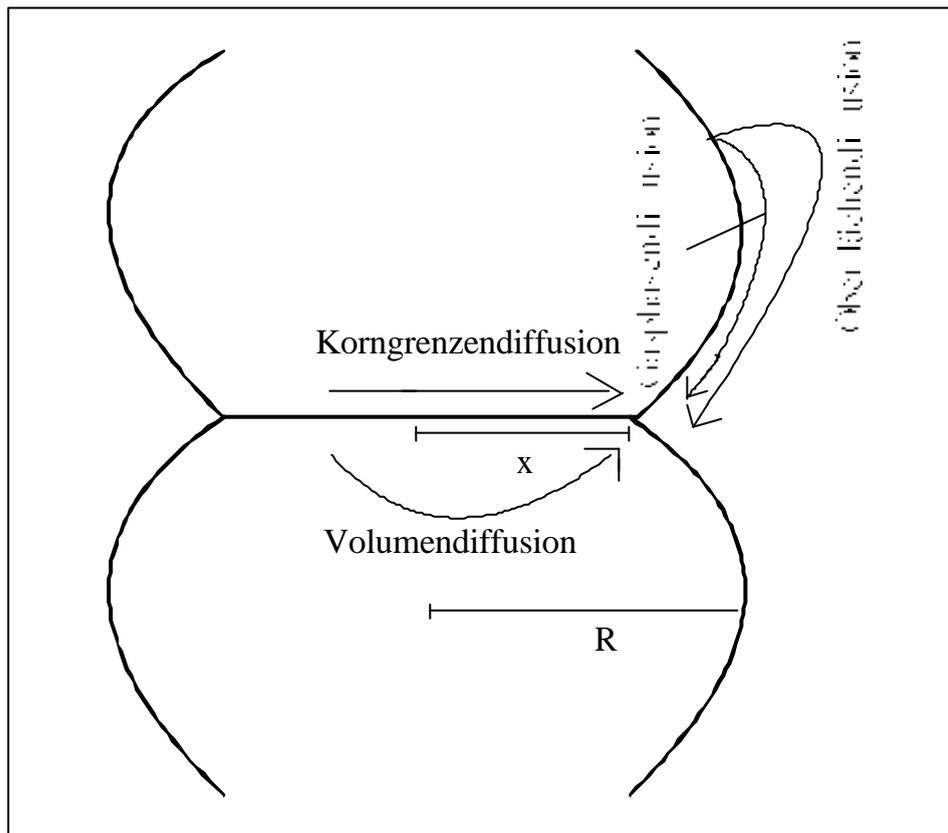


Bild 41 Transportmechanismen beim Sintern von monolithischen Keramiken.

Für monolithische Keramiken kommen folgende Mechanismen in Frage:

- Oberflächendiffusion
- Korngrenzendiffusion
- Volumendiffusion
- Gasphasendiffusion (aufgrund des geringeren Dampfdruckes der keramischen Verbindungen bei den üblichen Sintertemperaturen kann der Beitrag dieses Mechanismus vernachlässigt werden).

Phänomenologisch besteht das Sintern aus dem Transport der Atome aus dem Kontaktbereich und der Teilchenoberfläche in die Kontakthäse über die oben genannten Mechanismen. Triebkraft dieser Transportprozesse, und damit der Verdichtung, ist das Bestreben, die Gesamtenergie des Systems durch die Verringerung der Oberfläche zu minimieren [102,103].

Diese Triebkraft resultiert aus den Spannungsunterschieden zwischen den unterschiedlich gekrümmten Oberflächen, die zu unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen in den betreffenden Bereichen führen. Für die im Bild 41 dargestellte Modellgeometrie beträgt der Spannungsunterschied zwischen der Teilchenoberfläche und der Halsregion

$$\sigma = \frac{2\gamma}{d} - \frac{\gamma}{r} \quad (\text{Gleichung 6})$$

wobei γ die Oberflächenenergie, d den Teilchenradius und r den Krümmungsradius am Kontakthals darstellen.

Es ist bekannt, daß die Leerstellenkonzentration in Festkörpern von ihrem Spannungszustand abhängt, wie es in der Gibbs-Thomson Gleichung zum Ausdruck gebracht wird.

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\sigma V_f}{kT}\right) \quad (\text{Gleichung 7})$$

Hierbei bedeutet C_0 die Leerstellenkonzentration im spannungsfreien Zustand, C die Leerstellenkonzentration im Spannungszustand, σ die Spannung, V_f das Leerstellenvolumen, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

Kombiniert man Gleichung 6 mit Gleichung 7, so erhält man zwischen den Teilchenoberflächen und der Halsregion (Bild 41) eine Differenz der Leerstellenkonzentrationen ΔC nach:

$$\Delta C = C_0 \left[\exp\left(\frac{\sigma V_f}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Gleichung 8})$$

wobei an den Teilchenoberflächen aufgrund der Druckspannungen ein Leerstellenunterschub und an der Halsregion aufgrund der Zugspannungen ein Leerstellenüberschub gegenüber dem spannungsfreien Gleichgewichtszustand vorliegt. Nun versucht das System, diesen Unterschied der Leerstellenkonzentration abzubauen, was mit einer Leerstellen-Diffusion vom Halsbereich in die Teilchenoberfläche und in den Kontaktbereich sowie in umgekehrter Richtung mit Atom-Diffusion verbunden ist. Das bedeutet aber, daß die Diffusion so lange erfolgt, bis die Krümmungsunterschiede ausgeglichen sind, was mit der Auffüllung der Halsregion verbunden ist. Betrachtet man die Diffusionspfade in Bild 41, so sieht man, daß nur diejenigen Mechanismen zu einer Verdichtung beitragen können, die mit einem Stofftransport aus der Kontaktregion in den Halsbereich verbunden sind.

Es wurde gezeigt, daß die Triebkraft der Diffusion auf dem Unterschied der Leerstellenkonzentration zwischen Halsbereich und Teilchenoberfläche bzw. Kontaktbereich beruht. Der Unterschied der Leerstellenkonzentration zwischen den genannten Bereichen entsteht durch die unterschiedlichen Spannungen, die durch die Geometrie bedingt sind (Gleichung 6).

Vergleicht man die γ -Werte (Druckdifferenz) in Abhängigkeit vom relativen Halsradius x/R (Bild 41) von Teilchen unterschiedlicher Größe, erkennt man, daß der Wert von γ mit abnehmender Teilchengröße stark zunimmt. Bild 42 zeigt eine entsprechende Auftragung von γ über dem relativen Halsradius x/R für Teilchen mit $R = 250$ nm bzw. $R = 25$ nm (Für die Oberflächenenergie γ wurde ein Wert von 1 J/m angenommen).

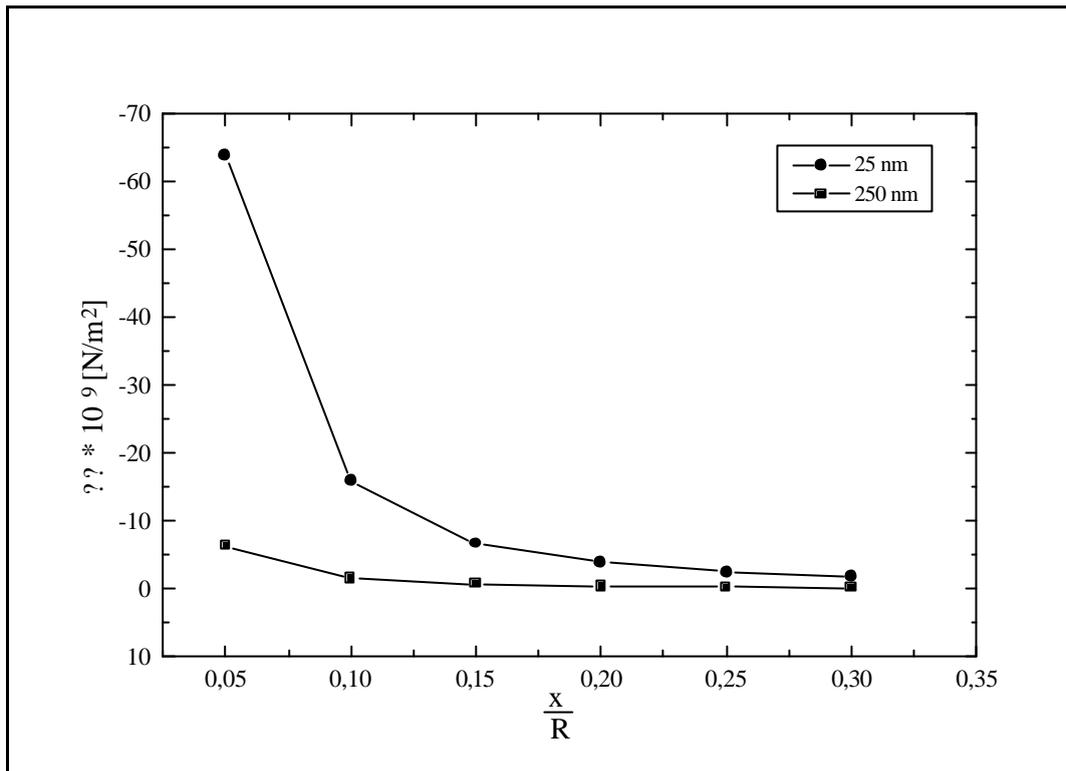


Bild 42 Bestimmung der Δp -Werte für Teilchen mit $R = 250$ nm bzw. $R = 25$ nm in Abhängigkeit vom relativen Halsradius x/R .

Aus Bild 42 ist ersichtlich, daß der Δp -Wert (Druckdifferenz) bei kleinem relativen Halsradius zu Beginn des Sinterns (Kontakthalsbildung) für 25 nm-Teilchen um etwa eine Größenordnung höher ist als bei 250 nm-Teilchen. Dieser Sachverhalt verdeutlicht die beobachtete hohe Sinteraktivität der nanoskaligen Teilchen. Im weiteren Verlauf der Verdichtung eines Pulverhaufens existieren ab x/R -Werten über 0,3 keine offenen Porenkanäle mehr. In diesem Stadium des Sinterns wird die Verdichtungsrate unabhängig von der Teilchengröße.

Betrachtet man das Sinterendstadium mit isoliert an den Zwickelpunkten der Körner liegenden Poren, resultiert die Triebkraft für die Diffusion aus dem Spannungsunterschied zwischen den Korngrenzen (Ebene, Gleichgewichtsleerstellenkonzentration) und den Poren. Das bedeutet, daß kleinere Poren größere Triebkräfte für die Diffusion erzeugen (siehe Gleichung 6). Hier kommt wieder der bereits am Anfang dieses Kapitels beschriebene Sachverhalt zum Tragen, nach dem für eine bessere

Verdichtung die Porengröße im Grünkörper möglichst klein gehalten werden muß, weil sie direkt die Größe der im Endstadium isoliert vorliegenden Poren beeinflusst.

Für die Verdichtungsgeschwindigkeit in Endstadium des Sinterns werden in der Literatur [104,105] folgende Gleichungen angegeben:

Verdichtung über Korngrenzendiffusion

$$\dot{D}_{KG} = \frac{B \cdot D_{KG}}{G^3 \cdot k \cdot T} \quad (\text{Gleichung 9})$$

Verdichtung über Volumendiffusion

$$\dot{D}_v = \frac{A \cdot D_v}{G^2 \cdot k \cdot T} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Hierin sind T die Temperatur, G die mittlere Korngröße, Δp die Druckdifferenz, Ω das Leerstellenvolumen, D_v und D_{KG} die Volumen- bzw. Korngrenzendiffusionskoeffizienten, δ die Korngrenzendicke, k die Boltzmann-Konstante und A und B geometrische Konstanten.

Diese Gleichungen lassen erkennen, daß die Korngröße G einen sehr starken Einfluß auf die Verdichtungsrate hat. Grund hierfür ist, daß die Distanz, über die Atome diffundieren, durch die Korngröße gegeben ist. Die Korngröße wird aber durch die Ausgangsteilchengröße bestimmt. Vor diesem Hintergrund wird die hohe Sinteraktivität der Nanoteilchen deutlicher.

Zusätzlich zu den geometrischen Faktoren erhöht der Diffusionskoeffizient die Sinteraktivität der Nanoteilchen. Nach Literaturdaten wird an nanokristallinen Materialien, verglichen mit grobkörnigem Material, eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten bis zu mehreren Zehnerpotenzen beobachtet [4]. Nach Gleichung 9 und 10

bewirkt die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten eine lineare Zunahme der Verdichtungsrate.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Erhöhung der Sinteraktivität in nanoskaligen Materialien auf drei Gründe zurückgeführt werden kann:

- 1) Durch die Geometrie bedingte Erhöhung der Triebkraft (Gleichung 6)
- 2) Verkürzung der Diffusionswege
- 3) Höhere Diffusionskoeffizienten.

Die Sinteratmosphäre stellt beim Sintern einen wichtigen Parameter dar, da sie über die Änderung der zur Verdichtung führenden Diffusionsprozesse einen großen Einfluß auf die Verdichtung ausüben kann. Im Endstadium des Sinterns mit isoliert vorliegenden Poren vermindert der Gasdruck in den Poren das Sinterpotential. Wenn aber die in der Sinteratmosphäre vorhandenen Gasarten eine gewisse Löslichkeit in dem zu sinternden Festkörper aufweisen, kann der Porendruck abgebaut werden, und die Poren können vollständig eliminiert werden [106].

Vor diesem Hintergrund wurde der Einfluß der Sinteratmosphäre auf die Verdichtung von TiN anhand der Dilatometermessung untersucht. Bild 43 zeigt entsprechende Dilatometerkurven von TiN-Grünkörpern in fließendem Argon und in Stickstoffatmosphäre.

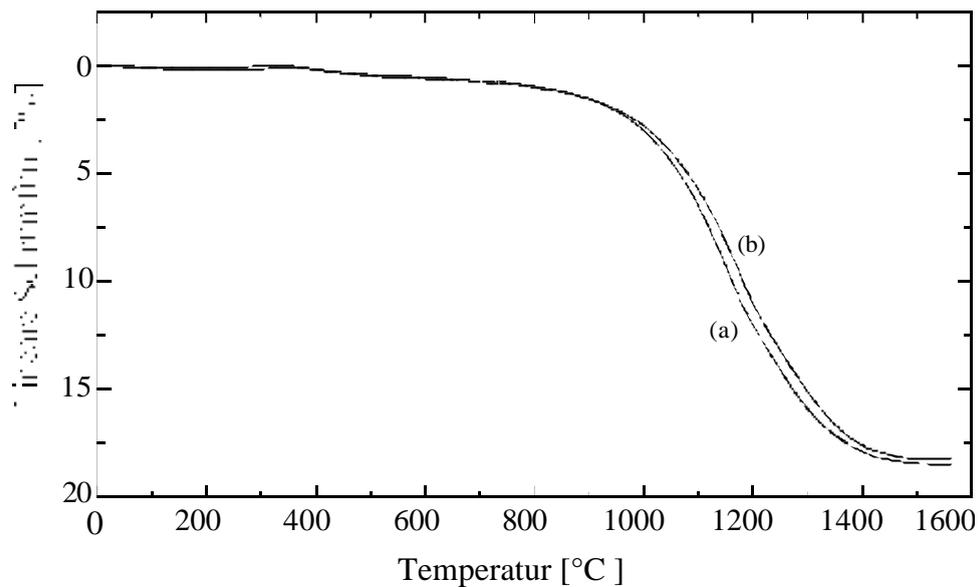


Bild 43 Schrumpfungsverhalten von n-TiN-Grünkörpern mit einer Gründichte von 52-% d.Th. in unterschiedlichen Sinteratmosphären (a Stickstoff, b Argon). Die Grünkörper wurden mit 10 °K/min auf 1400 °C aufgeheizt und dort 60 min gehalten.

Es zeigt sich, daß die lineare Schrumpfung der Proben unter Stickstoff-Atmosphäre tendenziell höher ist. Da jedoch die Ergebnisse der Dilatometermessungen nicht eindeutig sind, wurden TiN-Proben bei verschiedenen Temperaturen in Argon und Stickstoff für 60 min in einem Hochtemperatur-Sinterofen gesintert. Die Dichten der n-TiN-Proben, bestimmt über die Auftriebsmethode, sind in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Bild 44 dargestellt.

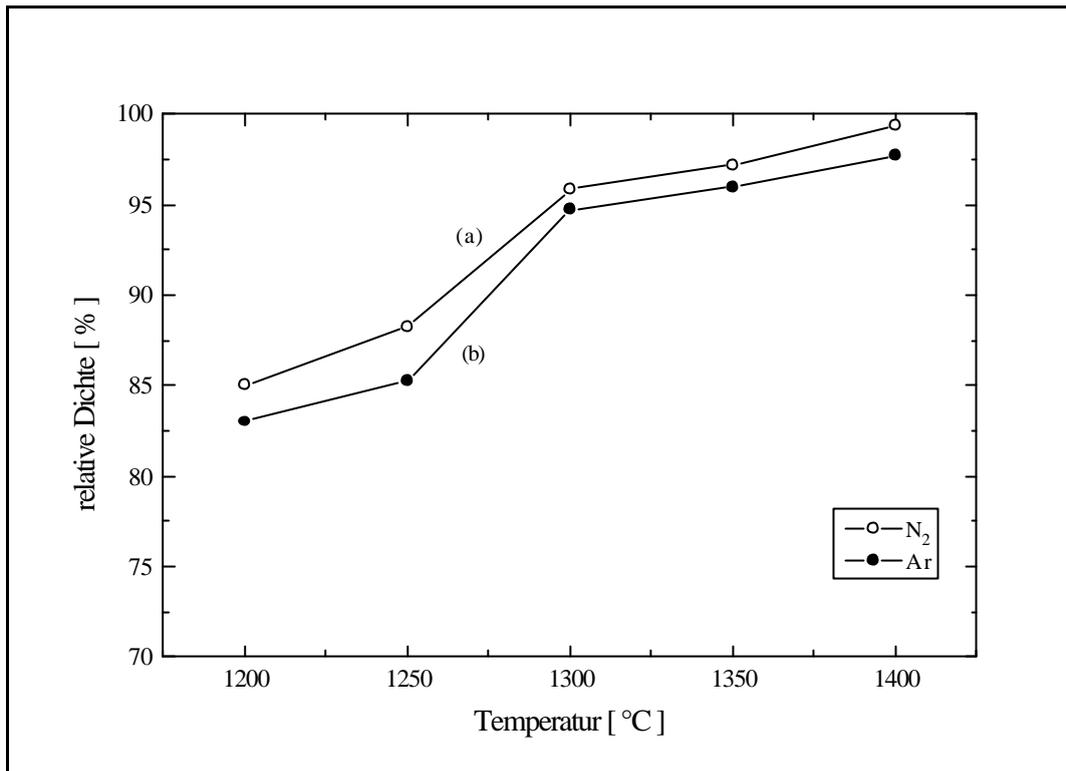


Bild 44 Einfluß der Sinteratmosphäre (a: Stickstoff, b: Argon) auf die Dichte der n-TiN-Grünkörper über einen Temperaturbereich von 1200-1400 °C. Die Dichte der Grünkörper betrug 52 % der Theorie.

Aus Bild 44 ist ersichtlich, daß die in Stickstoff gesinterten Proben höhere Dichtewerte aufweisen als die in Argonatmosphäre gesinterten. Dies kann auf unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden: Zum einen kann dieser Effekt, wie schon erwähnt, durch die fehlende Abdiffusion der in isoliert vorliegenden Poren eingeschlossen Atmosphärengase und damit auf das Ausbleiben des Druckabbaus in den Poren zurückgeführt werden, was eine weitere Verdichtung beeinträchtigt. Eine höhere Löslichkeit der Atmosphärengase in den zu sinternden Festkörpern erleichtert das Ausdiffundieren der Gase und führt zum Abbau des Poren-Innendrucks. Dadurch können die Poren vollständig eliminiert und aufgrund dessen eine höhere Verdichtung der Proben erzielt werden. Die n-TiN-Grünkörper konnten in Stickstoff-Atmosphäre besser verdichtet werden als in Argonatmosphäre, da der Stickstoff in TiN aufgrund der großen Affinität von Stickstoff zum Titan eine höhere Löslichkeit als Argon aufweist. In [107]

werden ähnliche Ergebnisse zum Einfluß der Gasatmosphäre auf das Sintern in anderen Stoffsystemen gegeben.

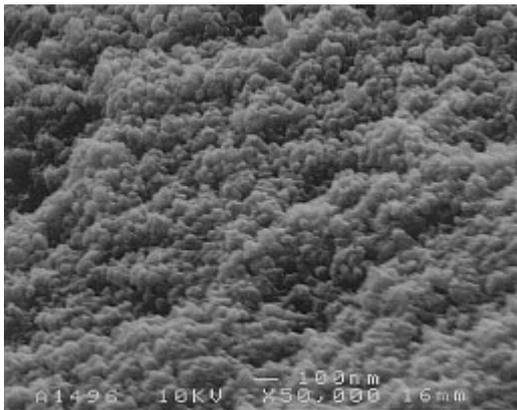
Zum zweiten kann die bessere Verdichtung von n-TiN in Stickstoffatmosphäre durch das Ausbleiben der nicht zur Verdichtung führenden Gasphasendiffusion zurückgeführt werden. Das eingesetzte n-TiN-Pulver dürfte aufgrund der kleinen Teilchengröße einen überhöhten Dampfdruck aufweisen und dadurch mehr zu einer Zersetzung neigen, die durch die Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks in Sinteratmosphäre kompensiert werden kann.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, daß Stickstoff als Sinteratmosphäre im Hinblick auf die Verdichtung der n-TiN-Grünkörper besser geeignet ist. Daher wurden in weiteren Experimenten die n-TiN-Grünkörper in Stickstoff gesintert.

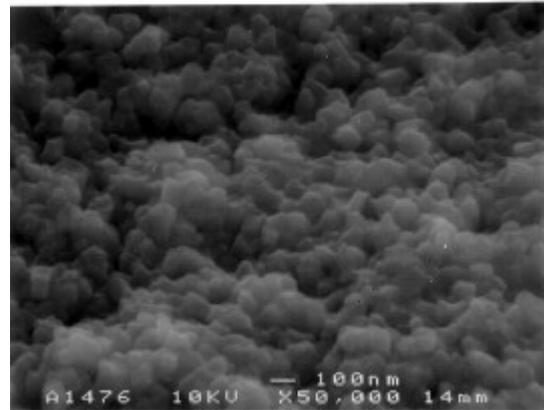
Darüberhinaus ist aus Bild 44 ersichtlich, daß die Sinterdichte der TiN-Proben mit zunehmender Sintertemperatur ansteigt. So beträgt die erzielte relative Sinterdichte bei 1300 °C 96 % ($5,0 \text{ g/cm}^3$). Durch eine Temperaturerhöhung auf 1400 °C läßt sich die relative Sinterdichte bis auf 99,4 % ($5,18 \text{ g/cm}^3$) erhöhen. Somit können die nanoskaligen TiN-Grünkörper bei Temperaturen um 1400 °C mit nahezu theoretischer Dichte ($5,21 \text{ g/cm}^3$) drucklos gesintert werden. Für die Erzielung ähnlicher Dichtewerte an Proben aus konventionellem Sub-Mikron TiN-Pulvern sind nach Literaturdaten druckunterstützte Sinterverfahren (z. B. Heißpressen) und Temperaturen über 2000 °C notwendig [42].

Durch Verwendung nanoskaliger TiN-Pulver in Kombination mit in dieser Arbeit beschriebener kolloidaler Formgebung wird somit eine Reduzierung der Sinter-temperatur um etwa 1000 K erzielt.

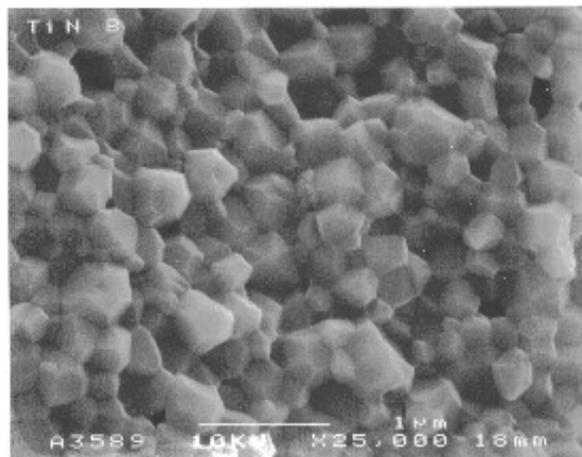
Eine Erniedrigung der Sintertemperatur sollte neue Möglichkeiten zur Herstellung feinkörniger Proben eröffnen, von denen bessere werkstoffphysikalische Eigenschaften erwartet werden. Inwieweit sich die niedrige Sintertemperatur auf das Gefüge auswirkt, wurde durch die Analyse der Bruchflächen der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten TiN-Proben unter dem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) untersucht (Bild 45).



(a)



(b)



(c)

Bild 45 HREM-Aufnahmen der Bruchfläche von TiN-Proben, die für 60 min in Stickstoff bei folgenden Temperaturen gesintert wurden; a = 1300 °C; b = 1350 °C und c = 1400 °C. Die Gründichte der Proben betrug 52 % d. Th. Die relativen Sinterdichten der Proben sind bei a = 95 % bei b = 98 % und bei c = 99,3 %.

Bild 45a zeigt die Bruchfläche einer TiN-Probe, die bei 1300 °C für 60 min in Stickstoff gesintert wurde. Die Probe hat eine relative Dichte von 95 %. Die Morphologie der Bruchfläche zeigt, daß ein interkristalliner Bruchmodus vorliegt. Dadurch bedingt treten die Korngrenzen und Kornoberflächen deutlich in Erscheinung. So konnte die

mittlere Korngröße durch Linearanalyse bestimmt werden. Sie ergab für diese Probe eine mittlere Korngröße G von 70 nm. Es liegt eine gleichmäßige Kornmorphologie vor, wobei teilweise die kubische Symmetrie von TiN an einzelnen Körnern zu erkennen ist. Bild 45b zeigt die Bruchfläche einer TiN-Probe, die bei 1350 °C für 60 min gesintert wurde. Die Probe weist eine relative Dichte von 98 % auf. Bei ähnlicher Kornmorphologie beträgt die mittlere Korngröße 150 nm. Bild 45c zeigt die Bruchfläche einer TiN-Probe mit einer relativen Dichte von 99,3 %. Diese Probe wurde bei 1400 °C für 60 min gesintert. Die mittlere Korngröße beträgt in diesem Fall 400 nm. Vergleicht man die Bilder a, b und c, so fällt auf, daß die mittlere Korngröße bis zur relativen Dichte von 95 % nur geringfügig zunimmt. Bei höheren Dichtewerten wird eine stärkere Kornvergrößerung beobachtet, wobei die homogene Kornmorphologie erhalten bleibt, d. h., es wird kein anomales Kornwachstum beobachtet.

Das geringfügige Kornwachstum bis zu einer relativen Dichte von 95 % ($4,95 \text{ g/cm}^3$) kann darauf zurückgeführt werden, daß an den Korngrenzen vorhandene Mikroporen sich hemmend auf das Kornwachstum auswirken. Hierzu wurde von Hübner berichtet, daß die Korngrenzenmobilität u.a. auch durch die Poren vermindert wird [108].

Die hier experimentell gefundenen Zusammenhänge stimmen auch mit den Literaturdaten von Mayo überein, der bei nanoskaligem TiO_2 ein Zusammenhang zwischen der Porosität und dem Kornwachstum berichtet [109]. Dabei wird beschrieben, daß die Porosität kornwachstumshemmend wirkt. Sobald eine Separation Pore/Korngrenze erfolgt, nimmt das Kornwachstum stark zu. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in anderen Systemen beobachtet [110, 111, 112, 113].

Im weiteren wurden die dem Kornwachstum von n-TiN zugrunde liegenden Mechanismen untersucht. Zur Untersuchung sollten die dichteren TiN-Sinterproben eingesetzt werden, um den Einfluß der Restporen auf das Kornwachstum zu eliminieren. Die vorangegangenen Untersuchungen über die Sinterdichte der Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur haben gezeigt, daß TiN-Proben bei 1400 °C die höchste Sinterdichte aufweisen. Aufgrund dessen wurden die TiN-Proben bei einer isothermen Temperatur von 1400 °C auf das Kornwachstumsverhalten hin untersucht. Zu diesem

Zweck wurden TiN-Proben bei 1400 °C für 2-, 30-, 60- und 120 min unter Stickstoffatmosphäre gegläht. Die resultierenden Sinterdichten sind in Abhängigkeit von der Sinterzeit in Bild 46 dargestellt.

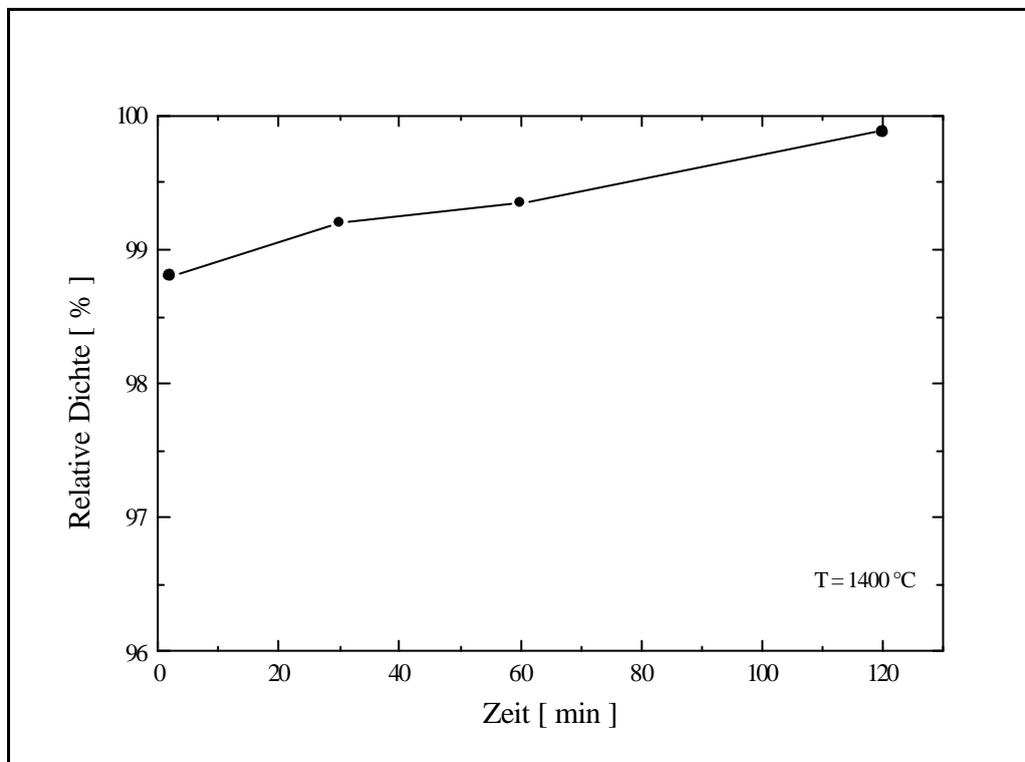
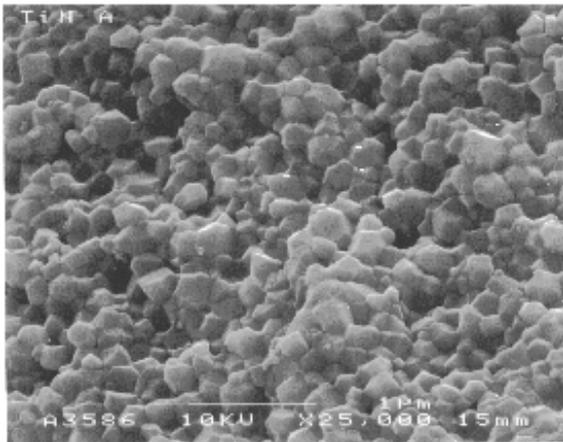
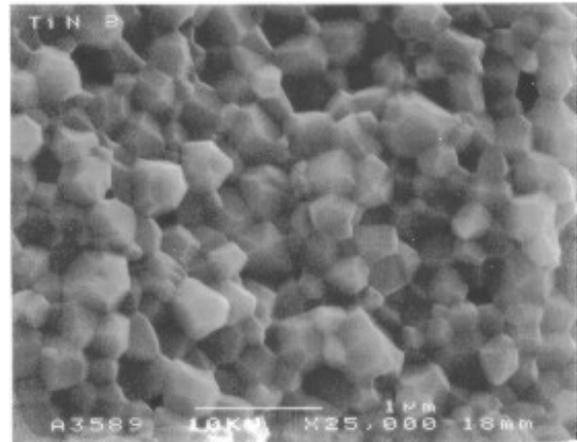


Bild 46 Abhängigkeit der relativen Sinterdichte der n-TiN-Proben von der Sinterzeit (Gründichte der n-TiN-Proben betrug 52 % d. Th.). Dazu wurden n-TiN-Grünkörpern mit 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre bis auf $T=1400^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und dort 2-, 30-, 60- und 120 min gehalten.

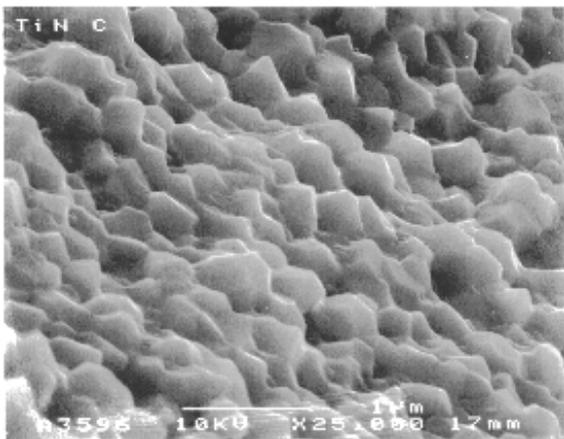
Wie Bild 46 zeigt, läßt sich die relative Sinterdichte der Proben mit zunehmender Sinterzeit bei konstanter Temperatur kontinuierlich erhöhen. Die 2 min gesinterten Proben erreichen eine relative Dichte von über 98 % ($5,10 \text{ g/cm}^3$), die 1 h gesinterten erreichen über 99 % ($5,16 \text{ g/cm}^3$). Nach 2 h schließlich wird fast die theoretische Dichte ($5,21 \text{ g/cm}^3$) erreicht. Inwieweit sich diese isothermen Sinterzeiten auf das Gefüge der Proben auswirken, zeigt die Analyse der Bruchflächen der TiN-Proben mit hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HREM) (Bild 47).



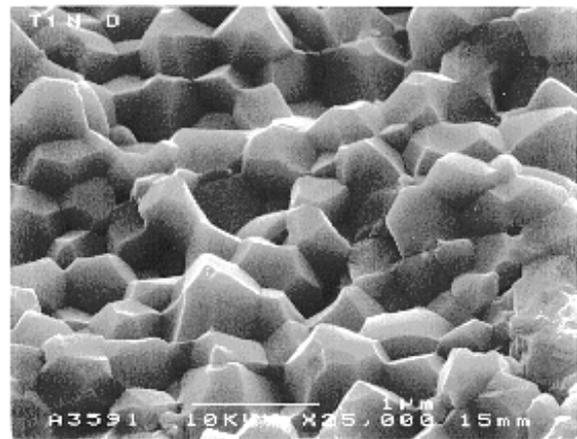
a) 2 min, D=98,8 % d.Th.



b) 30 min, D=99,2 % d.Th.



c) 60 min, D=99,35 % d.Th.



d) 120 min, D=99,45% d.Th.

Bild 47 HREM-Aufnahmen der Bruchfläche von n-TiN-Proben, die bei $T=1400^{\circ}\text{C}$ mit verschiedenen Sinterzeiten gesintert wurden. (a=2 min, D=98,8%), (b=30 min, D=99,2 %), (c=60 min, D=99,35%), (d=120 min, D=99,45 %) (Aufheizrate 10 K/min, Stickstoffatmosphäre).

Die in Bild 47 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der n-TiN-Sinterproben lassen erkennen, daß die für unterschiedliche Zeiten gesinterten Proben ein dichtes, homogenes Gefüge zeigen. Es liegt eine gleichmäßige Kornmorphologie vor. Auffallend ist dabei eine Kornvergrößerung der Proben mit zunehmender Sinterzeit. Es

ist zu erkennen, daß das Kornwachstum gleichmäßig ist, wodurch die homogene Kornmorphologie erhalten bleibt, d.h., es wird kein diskontinuierliches bzw. anomales Kornwachstum beobachtet. Das Ausbleiben des diskontinuierlichen bzw. anomalen Kornwachstums weist darüberhinaus indirekt auf den geometrisch homogenen Zustand der n-TiN-Grünkörper hin, da bekannt ist, daß bei Vorhandensein von Agglomeraten in den Grünkörpern aufgrund der unterschiedlichen Porenradienverteilung ein diskontinuierliches Kornwachstum stattfindet [44].

In Tabelle 10 ist die durch die Linearanalyse bestimmte mittlere Korngröße der gesinterten TiN-Sinterproben in Abhängigkeit von der Sinterzeit wiedergegeben.

Tabelle 10 Mittlere Korngröße der TiN-Proben nach dem Sintern bei 1400 °C mit verschiedenen Sinterzeiten.

Sinterzeit [min]	2	30	60	120
Korngröße [nm]	263	356	414	600

Die mittlere Korngröße der Proben erhöht sich mit zunehmender Sinterzeit. Die gemessene mittlere Korngröße beträgt für 2 min gesinterte Proben 263 nm, für 30 min gesinterte 356 nm, für 60 min gesinterte Proben 414 nm und für 120 min gesinterte Proben 600 nm.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurde im weiteren das Kornwachstumsverhalten am feineren Ausgangsgefüge untersucht, um festzustellen, ob das gleiche Kornwachstumsverhalten wie bei den oben dargestellten TiN-Proben mit größerem Gefüge vorliegt. Zur Einstellung eines feineren Ausgangsgefüges mit einer relativen Dichte über 97 %, bei dem der Einfluß der Porosität auf das Kornwachstum vernachlässigbar ist, wurden durch Heißpressen bei $T = 1150\text{ °C}$ und $P = 70\text{ MPa}$ hergestellt. Die relative Dichte der heißgepreßten Proben betrug 98 %. Die hochauflösende raster-elektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchfläche dieser Proben ergab eine mittlere Korngröße von 56 nm (Bild 48).

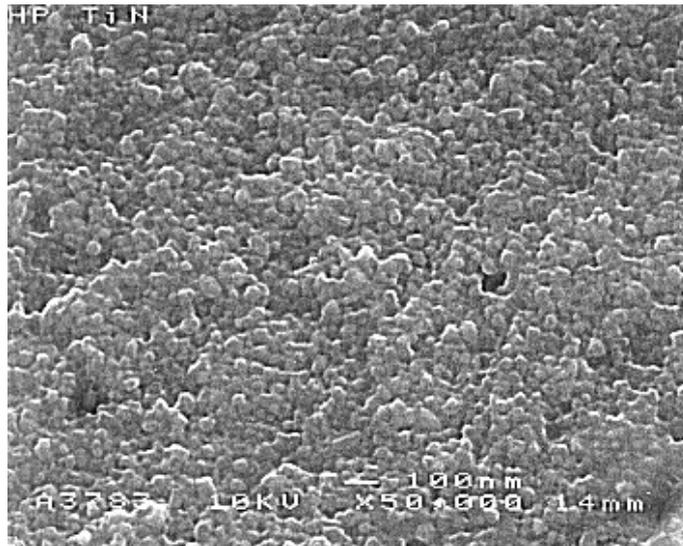
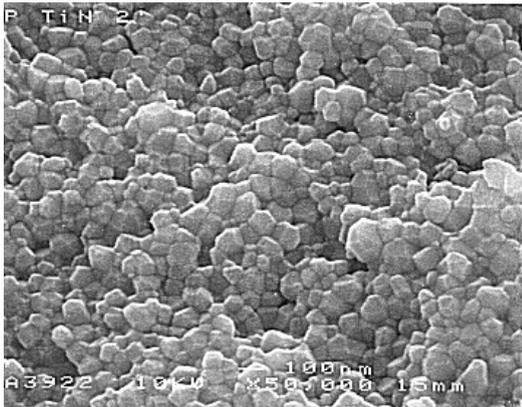
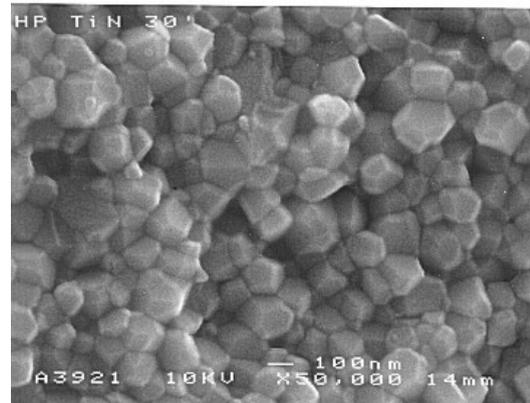


Bild 48 HREM-Aufnahme der Bruchfläche einer n-TiN-Probe, die bei $T=1150^{\circ}\text{C}$ und $P=70\text{ MPa}$ für 30 min heißgepreßt wurde (relative Dichte 98 %).

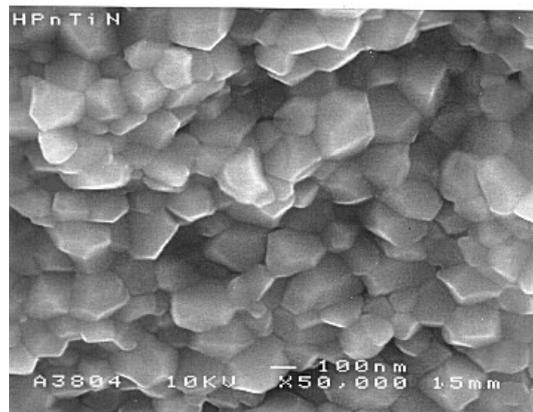
Proben mit ähnlichem Gefüge wie in Bild 48 wurden dann zur Untersuchung des Kornwachstumsverhaltens bei 1300°C für 2, 30 und 60 min unter Stickstoff-atmosphäre geglüht. Die Bruchflächen wurden mit HREM untersucht (Bild 49).



(a)



(b)



(c)

Bild 49 HREM-Aufnahmen der Bruchfläche der bei $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$ für 30 min heißgepreßten und dann bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für a) 2 min, b) 30 min und c) 60 min geblühten n-TiN-Proben.

Aus Bild 49 ist zu erkennen, daß sich das Gefüge von heißgepreßten n-TiN-Proben (vgl. Bild 48) während der verschiedenen Glühzeiten vergrößert. Die homogene Kornmorphologie bleibt erhalten. Die mittlere Korngröße der Proben wurde durch Linearanalyse bestimmt und in Abhängigkeit von der Glühzeit in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11 Mittlere Korngröße der heißgepreßten TiN-Proben nach Glühen bei 1300 °C für verschiedene Zeiten.

Glühzeit [min]	2	30	60
Korngröße [nm]	80	135	175

Die erzielte mittlere Korngröße für 2 min geglühte Proben beträgt 80 nm, die für 30 min 135 nm und für 60 min 175 nm.

Welcher Gesetzmäßigkeit dieses an nanoskaligem TiN beobachtete Kornwachstum gehorcht, wurde im folgenden untersucht. Im allgemeinen wird das Kornwachstum durch die folgende Gleichung beschrieben [114]:

$$G^n - G_0^n = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t \quad (\text{Gleichung 11})$$

G = Mittlere Korngröße
 G_0 = Anfangskorngröße
 k = Konstante
 t = Haltezeit bei $T = \text{const.}$
 Q = Aktivierungsenergie
 R = Allgemeine Gaskonstante

Für das Kornwachstum unter isothermen Bedingungen lautet diese Gleichung:

$$G^n - G_0^n = k t \quad (\text{Gleichung 12})$$

Der Exponent n ist hierbei durch den das Kornwachstum bestimmenden Mechanismus gegeben. Nach Brook nimmt dieser Exponent n je nach dem Kornwachstum zugrunde liegenden Mechanismus Werte zwischen 1 und 5 an [115]. Dabei wird jedem Wert von n ein anderer Mechanismus zugeordnet:

- n = 1, für Systeme mit Sekundärphasen an den Korngrenzen
- n = 2, für einphasige Keramiken
- n = 3, Porentransport durch Verdampfung/Kondensation
- n = 4, Porentransport durch Oberflächendiffusion
- n = 5, Porentransport durch Volumendiffusion

Eine Auftragung der resultierenden Korngrößen G der bei 1400 °C gesinterten TiN-Proben gegen die Sinterzeit t ergibt eine Gerade. Die Auftragung der mittleren Korngrößen der bei 1300 °C geblühten TiN-Proben gegen die Glühzeit ergibt ebenfalls eine Gerade (Bild 50).

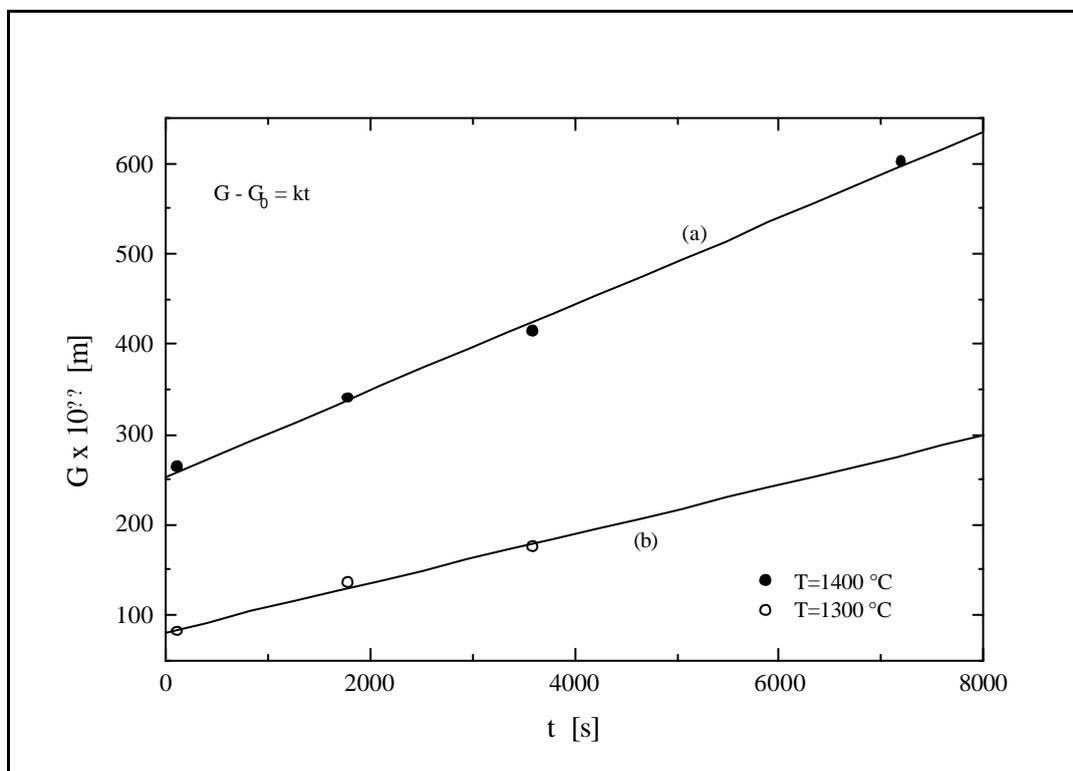


Bild 50 Kornwachstumskinetik der bei 1400 °C drucklos gesinterten (a) und der bei 1300 °C nach Heißpressen geblühten (b) TiN-Proben.

Der dem Kornwachstum zugrundeliegende Mechanismus ist somit unabhängig von der Ausgangskorngröße. Der lineare Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Glühzeit bedeutet, daß ein Kornwachstumsexponent n von 1 vorliegt. Dieser Wert deutet

auf eine aktivierte Korngrenzenmobilität hin, die in der Literatur über eine durch Mischkristallbildung bedingte Erhöhung der Korngrenzenbewegung erklärt wird.

Ein übermäßiges Kornwachstum bleibt während der Verdichtung der TiN-Grünkörper aus. Dies ist auf den geometrisch homogenen Zustand der n-TiN-Grünkörper zurückzuführen. Neben diesem Faktor wird in der Literatur das Ausbleiben von übermäßigem Kornwachstum auf eine Mischkristallbildung zurückgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, daß bei einem einphasigen Werkstoff immer übermäßiges Kornwachstum auftritt und dieses entweder durch Verunreinigungen oder Zusätze sowie durch Mischkristallbildung verhindert werden kann [108].

Da das n-TiN-Pulver mit Sauerstoff verunreinigt ist, wie es durch die Sauerstoffanalyse und über ESCA-Messungen festgestellt wurde, ist eine Mischkristallbildung zwischen TiO_2 und TiN denkbar. Zur Klärung dieser Frage wurden röntgenographische Untersuchungen herangezogen. Zu diesem Zweck wurden n-TiN-Grünkörper bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min gesintert und anschließend röntgenographisch untersucht. Die resultierenden Röntgendiagramme sind in Bild 51 dargestellt. Die dazugehörigen Phasenzusammensetzungen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

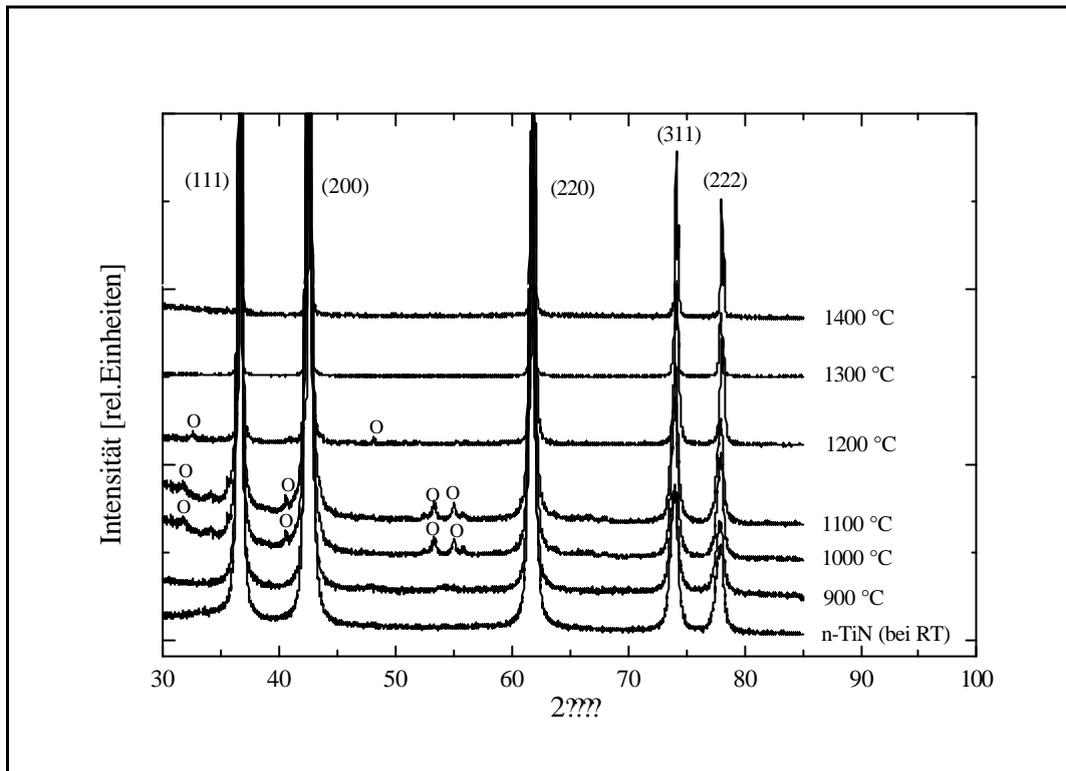


Bild 51 Röntgendiagramme von TiN-Grünkörpern nach dem Sintern bei unterschiedlichen Sintertemperaturen (Aufheizrate 10 K / min, Sinterzeit 30 min). Die Kreise markieren Peaks von vorhandenen intermediären Titanoxid-Phasen.

Tabelle 12 Phasenzusammensetzung der TiN-Grünkörper nach dem Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen. Sintertemperaturen (Aufheizrate 10 K / min, Sinterzeit 30 min).

Probe	Phasenzusammensetzung
n-TiN (bei RT)	TiN-Phase (Osbornit)
n-TiN (900 ° C)	TiN-Phase (Osbornit)
n-TiN (1000 ° C)	TiN-Phase (Osbornit) + intermediäres Titanoxid (Ti_nO_{2n-1})
n-TiN (1100 ° C)	TiN-Phase (Osbornit) + intermediäres Titanoxid (Ti_nO_{2n-1})
n-TiN (1200 ° C)	TiN-Phase (Osbornit) + intermediäres Titanoxid (Ti_nO_{2n-1})
n-TiN (1300 ° C)	TiN-Phase (Osbornit)
n-TiN (1400 ° C)	TiN-Phase (Osbornit)

Aus Tabelle 12 und Bild 51 ist ersichtlich, daß die n-TiN-Proben bis 900 °C nur eine einzige TiN-Phase (Osbornit) aufweisen, obwohl das n-TiN-Pulver Sauerstoff enthält. Dies ist, wie im Kapitel 6.1.4 erwähnt, auf die geringe Schichtdicke von TiO₂ auf der Pulveroberfläche, die zu einer Abbildung des Netzebenenabstandes nicht ausreicht, zurückzuführen. Daher konnte die TiO₂-Phase an Proben, die bei Temperaturen unter 1000 °C gegläht wurden, nicht detektiert werden. Erst bei höherer Sauerstoff-Anreicherung an den Korngrenzen, die durch die geometrischen Faktoren der Pulverteilchen während des Sinterns bei höheren Temperaturen erzielt werden, konnten die TiO₂-Phasen detektiert werden. Betrachtet man die Dilatometerkurve von TiN in Bild 39, so stellt man fest, daß die Verdichtung zwischen 900 und 1000 °C ansetzt, was mit einer Verkleinerung der Gesamtoberfläche verbunden ist. Dies führt dazu, daß anfänglich vorhandener Sauerstoff auf einer kleineren TiN-Oberfläche lokalisiert ist und dadurch zu einer Zunahme der TiO₂-Schichtdicke und Zunahme der Netzebenenanzahl führt, die über Röntgendiffraktometer festgestellt werden können. Die TiN-Grünkörper zeigen nach dem Sintern bei 1000, 1100 und 1200 °C neben der TiN-Phase (Osbornit) auch die Titanoxid-Phasen, die den intermediären Ti_nO_{2n-1}-Phasen z.B. Ti₂O₃, Ti₃O₅ (1 < n < 10) zugeordnet werden können (Bild 51). Hier tritt also eine Reduktion der TiO₂-Phase (Rutil) ein. Dieser Zustand wird auch in [116] beschrieben. TiO₂ (Rutil) wird in CO-Atmosphäre über die intermediären Ti_nO_{2n-1}-Phasen (1 < n < 10) bis zum stabilen Titanoxid (TiO) reduziert.

Darüber hinaus wird von Gilles berichtet, daß Gemische aus TiN mit steigenden Mengen TiO₂ ab 1000 °C Oxid-Nitrid-Phasen bilden. Die Formation der Phasen soll über die Suboxide Ti₂O₃, Ti₃O₅ und Ti₅O₇ erfolgen [117].

Im Gegensatz dazu zeigen die bei 1300 und 1400 °C gesinterten TiN-Proben weder diese intermediären Oxid-Phasen, noch neue Phasen. Das deutet auf die Mischkristallbildung zwischen dem TiN und dem hier als Endphase der Reduktion anzunehmenden Titanoxid (TiO) hin. Für eine Mischkristallbildung müssen die Verbindungen im allgemeinen gleichen Formeltypus, gleiche Struktur bzw. Raumgruppe aufweisen, und die Gitterkonstanten dürfen sich nicht mehr als um 15 % unterscheiden. Da das TiN und das TiO die gleiche Struktur (kubisch) aufweisen und die Gitterkonstanten (für TiO

$a = 4,18 \text{ \AA}$ und TiN $a = 4,241 \text{ \AA}$) nicht sehr verschieden sind, sind im System TiN-TiO die Voraussetzungen für eine Mischkristallbildung grundsätzlich gegeben.

Steinberger und Hohenstein haben dieses System untersucht. Sie haben beschrieben, daß die Gitterkonstante des TiO mit steigendem Anteil TiN linear zunimmt, bereits bei 60 Mol % TiN den Wert des TiN erreicht, und dann konstant bleibt. Dabei wurde keine neue Phase röntgenographisch nachgewiesen, da im gesinterten Produkt ein TiN-TiO-Mischkristall mit 60 Mol % TiN heterogen neben TiN vorlag. Dadurch war eine röntgenographische Trennung nicht möglich [118, 119]. Dies unterstützt das Ergebnis der oben aufgeführten röntgenographischen Phasenanalyse der n-TiN-Proben. Das Fehlen der intermediären Oxid-Phasen (und jeglicher weitere röntgenographischer Hinweise) die für bei 1300 und 1400 °C gesinterten TiN-Proben läßt sich durch die Bildung eines TiN-TiO Mischkristalls erklären.

Entsprechend [118, 119] muß TiN heterogen neben dem Mischkristall vorliegen, wonach eine röntgenographische Trennung nicht möglich ist. Ansonsten müßte Titanoxid als eigenständige Phase detektiert werden. Darüberhinaus zeigen die in Bild 51 dargestellten Röntgendiagramme der bei 1300 und 1400 °C gesinterten TiN-Proben bei höheren Reflexlagen eine Aufspaltung der Einzelreflexe (311) und (222), was auch auf eine Mischkristallbildung von Titanoxid und TiN hinweist, da mit der Aufspaltung der Reflexe von kristallinen Proben immer die Zwillings- und Mischkristallbildung einhergeht.

Im weiteren deutet die Aufspaltung der Einzelreflexe auch auf das einsetzende Kornwachstum hin (Dublet-Aufspaltung), was im Einklang mit den Ergebnissen der Kornwachstumskinetik von TiN-Sinterproben steht.

Durch die Bestimmung des dem Kornwachstum zugrunde liegenden Diffusionsmechanismus können Aussagen über den Mechanismus während des Sinterns getroffen werden, da in der Regel die Transportmechanismen der beiden Vorgänge identisch sind. Betrachtet man Gleichung 12, so wird ersichtlich, daß bei bekannten Kornwachstumsexponenten n und Korngrößen G , die nach einer konstanten Glühzeit bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, durch eine Auftragung von $\ln G$ gegen $1/T$ aus der Steigung die Aktivierungsenergie des Kornwachstums $-?Q$ bestimmt werden

kann. Durch den Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergie mit in der Literatur für TiN angegebenen Werten der Aktivierungsenergie für Volumen- und Korngrenzendiffusion sollte es dann möglich sein, den Diffusionsmechanismus des Kornwachstums abzuschätzen.

Zur experimentellen Untersuchung wurden n-TiN-Grünkörper bei 1300, 1400, 1500, und 1600 °C gesintert. An den gesinterten Proben wurde die mittlere Korngröße bestimmt. Da der Kornwachstumsexponent entsprechend der Auswertung der Korngrößen der Proben, die bei konstanter Temperatur für unterschiedliche Zeit gesintert wurden, 1 ist, konnte der natürliche Logarithmus der mittleren Korngröße unter der jeweiligen reziproken Temperatur in Form von $\ln G - 1/T$ aufgetragen werden (Arrhenius-Kurve) (Bild 52).

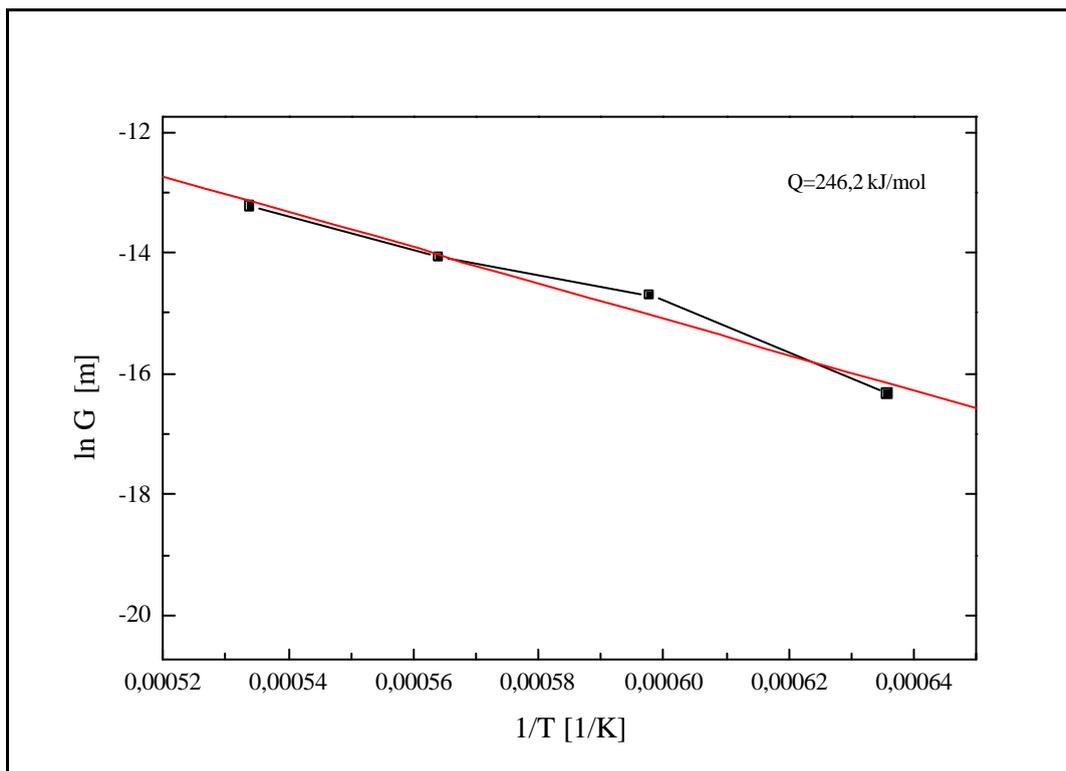


Bild 52 Arrhenius-Plot: Abhängigkeit der Korngröße von der reziproken Temperatur.

Aus der Steigung der Arrhenius-Kurve wurde eine Aktivierungsenergie von 246,2 kJ/mol errechnet. Im Vergleich dazu werden in der Literatur für die Diffusion von TiN eine Aktivierungsenergie zwischen 384-551 kJ/mol angegeben [120, 121], wobei keine Differenzierung zwischen Volumen- und Korngrenzendiffusion gemacht wird. Da diese Werte aus TiN-Körpern mit Korngrößen über 5 μm stammen, kann man davon ausgehen, daß die angegebenen Aktivierungsenergien für die Volumendiffusion gelten. Der an nanoskaligen TiN-Proben ermittelte Wert der Aktivierungsenergie liegt deutlich unterhalb der in der Literatur angegebenen Werte. Unter der Voraussetzung, daß die in der Literatur angegebenen Werte für die Volumendiffusion gültig sind, kann gefolgert werden, daß Kornwachstum in nanoskaligen TiN-Körpern über Korngrenzendiffusion kontrolliert wird. Das bedeutet indirekt, daß die Verdichtung während des Sinterns dominanterweise über Korngrenzendiffusion abläuft, was mit der beobachteten hohen Verdichtungsgeschwindigkeit (Bild 40) bei relativ niedrigen Temperaturen im Einklang steht.

Aus den oben ausführlich dargelegten experimentellen Befunden können zusammenfassend die folgenden Aussagen über das Sinterverhalten von n-TiN-Grünkörpern getroffen werden:

- ✍ Die über Druckgießen hergestellten n-TiN-Grünkörper können drucklos in Stickstoffatmosphäre bei 1400 °C bis zu relativen Dichten über 99 % gesintert werden. Dadurch erzielt man für die nanoskalierten TiN-Pulver gegenüber konventionellen Pulvern eine Reduzierung der Sintertemperatur um etwa 1000 K.
- ✍ Das feine Gefüge der gesinterten n-TiN-Proben bleibt bis zur relativen Dichte von 95 % erhalten, die bei Temperaturen von 1300 °C erreicht wird. Bei relativen Dichtewerten über 95 % setzt ein starkes Kornwachstum ein. Der Kornwachstumsexponent beträgt 1. Die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum beträgt 246,2 kJ/mol.

6.7 Mechanische Eigenschaften

An drucklos gesinterten TiN-Sinterproben wurden Härte und Elastizitätsmodul bestimmt. Da diese Kennwerte sehr stark von der Restporosität der Meßproben abhängen [122], wurden zunächst die Proben ausgewertet, deren Restporosität kleiner als 1,2 % war. Die gemessenen Werte von Vickershärte und E-Modul sind in Tabelle 13 in Abhängigkeit von der Restporosität aufgeführt und mit Literaturwerten verglichen [39, 40, 41, 123].

Tabelle 13 Die mechanischen Eigenschaften von n-TiN-Proben (drucklos gesintert).

					Literaturwerte
Gesamtporosität [%]	1.2	0.8	0.7	0.55	
Offene Porosität [%]	0	0	0	0	
G [nm]	263	356	414	600	
E-Modul [GPa]	430	435	448	452	260-400
HV_{0,5} [GPa]	16.0	16.2	16.5	16.5	12-15
*HV_{0,5} [GPa]	17.5	17.2	17.4	17.2	

* theoretisch errechnete Härte für vollständig dichtes TiN

Wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist, ergibt sich für Proben mit relativen Dichten von 98,8 bis 99,45 % ein E-Modul von 430 bis 452 GPa. Mit abnehmender Porosität wird eine signifikante Zunahme des E-Moduls beobachtet. Im Vergleich dazu werden in der Literatur für TiN E-Modul Werte zwischen 260-400 GPa angegeben.

Die gemessenen Vickers-Härten betragen für Proben mit relativen Dichten von 98,8 bis 99,45 % 16,0 bis 16,5 GPa, wobei mit abnehmender Porosität eine leichte Zunahme feststellbar ist. Die Vickershärte beträgt nach Literaturdaten 12-15 GPa. Es muß hierbei jedoch erwähnt werden, daß die Meßproben in der Literatur eine meist nicht genau spezifizierte Restporosität aufweisen. Daher ist ein direkter Vergleich schwierig. Da jedoch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Meßwerte weit über den in der Literatur angegebenen Spitzenwerten liegen, kann festgestellt werden, daß über kolloidale

Verarbeitung aus nanoskaligen Pulvern hergestellte TiN-Körper relativ hohe Härtewerte aufweisen.

Aus Tabelle 13 geht auch hervor, daß zwischen der Vickershärte und der mittleren Korngröße keine signifikante Abhängigkeit besteht. So wird z.B. an der Probe mit der mittleren Korngröße von 263 nm eine Vickershärte von 16 GPa gemessen. An der Probe mit der mittleren Korngröße von 600 nm beträgt die Vickershärte 16.5 GPa. Die Abhängigkeit zwischen E-Modul und der relativen Dichte ist ausgeprägter. Es ist bekannt, daß der E-Modul als eine materialspezifische Größe unabhängig von der Korngröße ist und neben dem Spannungszustand nur von der Restporosität des Materials abhängt [122]. Im Gegensatz dazu wird für keramische Werkstoffe, ähnlich wie bei metallischen Werkstoffen, eine signifikante Abhängigkeit zwischen der Härte und der Korngröße angegeben, wobei mit abnehmender mittlerer Korngröße eine Zunahme der Härte beobachtet wird. [124]

Vor diesem Hintergrund erscheinen zunächst die in Tabelle 13 wiedergegebenen Härtewerte für TiN-Proben unterschiedlicher Korngröße widersprüchlich. Der Grund hierfür dürfte die höhere Restporosität der feinkörnigen Proben sein. Für zuverlässige Aussagen muß daher der Einfluß der Restporosität eliminiert werden.

Für keramische Werkstoffe wird in der Literatur zwischen Härte und Porosität eine empirische Beziehung in der Form

$$H = H_0 \exp^{(-bP)} \quad \text{Gleichung 13}$$

angegeben [125]. Hierbei ist H_0 die Härte des porenfreien Materials, P der Porenanteil und b eine Konstante.

Der Wert der Konstante b beträgt z.B. für $ZrO_2 = 8$, für $Al_2O_3 = 7$ [125]. Für TiN existieren noch keine Daten. Aus den gemessenen Härtewerten der TiN-Proben mit unterschiedlicher Porosität wurden daher die Härtewerte der theoretisch dichten Proben mit einem mittleren b -Wert von 7,5 errechnet (Tabelle 13, $^*HV_{0.5}$). Betrachtet man diese Werte, so stellt man fest, daß beim TiN eine tendenzielle Zunahme der Härte mit

abnehmender Korngröße im betrachteten Korngrenzenbereich zwischen 263 und 600 nm TiN vorliegt.

Im Gegensatz dazu beobachtet man an TiN-Proben mit mittleren Korngrößen zwischen 56 und 170 nm, die durch Heißpressen (1150 °C und 70 MPa) und anschließende Glühbehandlung bei 1300 °C für unterschiedliche Zeiten hergestellt wurden, eine sehr starke Abhängigkeit der Härte von der mittleren Korngröße der Meßproben (Tabelle 14). So wird an heißgepreßten Proben mit einer mittleren Korngröße von 56 nm eine Vickershärte von 36,6 GPa gemessen, bei Proben mit einer mittleren Korngröße von 170 nm ergibt sich eine Vickershärte von 17,8 GPa. Ähnliche Verhältnisse beschreibt Averbach, daß die Vickershärte bei nanoskaligen TiO₂-Proben mit abnehmender Korngröße zunimmt [110].

Tabelle 14 Vickershärte in Abhängigkeit von der Korngröße.

Korngröße [nm]	HV _{0,5} [GPa]	Relative Dichte [%]
56	36,5	98,0
81	29,9	98,4
140	19	98,7
170	17,8	99,0

Im Vergleich zu einigen Literaturdaten über die Korngrößenabhängigkeit der Härte von nanoskaligen Materialien erscheint dieses Ergebnis zunächst überraschend. Karch hat TiO₂-Proben mit mittleren Korngrößen zwischen 8 und 14 nm untersucht und festgestellt, daß die Härte der Proben mit abnehmender Korngröße kleiner wird [126]. Als Ursache hierfür wird eine schon bei Raumtemperatur ablaufende superplastische Verformung angegeben. Versuche anderer Arbeitsgruppen an ähnlich hergestellten TiO₂-Probekörpern haben jedoch gezeigt, daß die in Proben vorhandene hohe Restporosität (ca. 25 %) eine superplastische Verformung vortäuschte [127].

Aus den vorliegenden Daten von TiN kann gefolgert werden, daß eine superplastische Verformung bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Indirekt bedeutet das auch, daß eine

große Diffusionskonstante (für Korngrenzen- und Volumendiffusion) bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden kann, da eine superplastische Verformung bei Raumtemperatur einen starken Materialtransport durch eine hohe Diffusionskonstante in Kombination mit kleinen Diffusionswegen voraussetzt.

In der Literatur wird der Zusammenhang zwischen Härte und Korngröße mit der Gleichung

$$H = k \cdot G^{-0,5} \quad \text{Gleichung 14}$$

beschrieben (Hall-Petch-Beziehung) [128]. Hierbei bedeutet H die Härte, G die Korngröße und k stellt eine materialspezifische Konstante dar.

Ob diese Beziehung auch für das n-TiN-System zutrifft, wurde durch Auftragen der gemessenen Vickershärte-Werte gegen $G^{-0,5}$ untersucht (Bild 53).

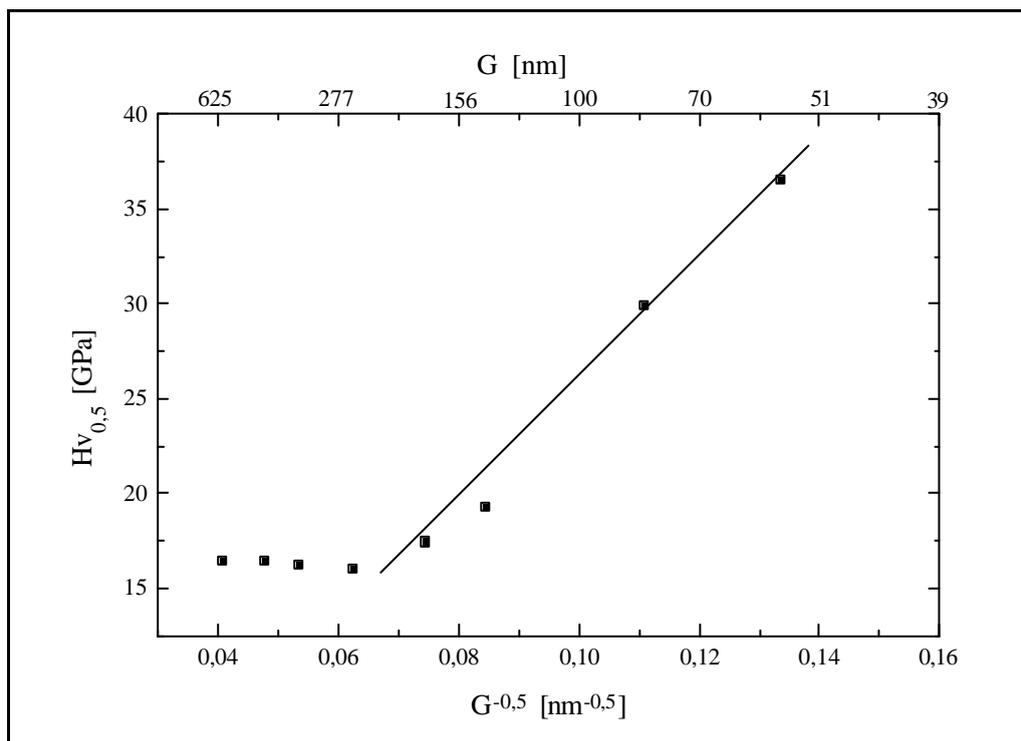


Bild 53 Die Vickers-Härte ($H_{V,0,1}$) der TiN-Proben in Abhängigkeit von der Korngröße ($G^{-0,5}$).

Am Kurvenverlauf (Bild 53) ist ein deutlicher Knickpunkt zu erkennen, was auf zwei Bereiche mit unterschiedlichem Korngrößeneinfluß auf die Härte hindeutet, und zwar

einen von der Korngröße abhängigen und einen von der Korngröße unabhängigen. Im Korngrößenbereich zwischen 56 und 170 nm ergibt sich ein linearer Zusammenhang, was für die Gültigkeit der beschriebenen Hall-Petch-Beziehung spricht. Im Gefügebereich mit mittleren Korngrößen über 250 nm, weicht die Darstellung von der Linearität ab. Der genaue Hintergrund des Verhaltens konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden.

Zusammenfassend kann daraus gefolgert werden, daß die Härte bei feinkörnigen TiN-Proben mit abnehmender Korngröße zunimmt und bei grobkörnigeren TiN-Proben konstant bleibt.

6.8 Anwendungsgebiete für n-TiN-Suspensionen

6.8.1 Beschichtungen

Die Verwendung verschleißmindernder dünner keramischer Schichten unter tribo-mechanischer Beanspruchung ist sehr verbreitet. So werden heute Schnellarbeitsstähle und vor allem Hartmetalle, die zur spanenden Oberflächenbearbeitung von metallischen Legierungen eingesetzt werden, mit einer 2-5 μm dünnen TiN-Schicht versehen. Die TiN-Schichten verbessern hierbei durch Verminderung der Verkolkungsneigung die Standzeit erheblich. Die hohe intrinsische Härte von TiN dient zusätzlich zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit der beschichteten Werkstücke. Aufgrund der hohen Sauerstofflöslichkeit in TiN werden die TiN-Schichten auch als Diffusionsbarriere für Sauerstoff eingesetzt [34].

Konventionell werden die TiN-Schichten durch CVD (Chemical Vapour Deposition)- und PVD (Physical Vapour Deposition)-Verfahren, sowie durch Plasma-Spritzen aufgebracht [31].

Die über CVD und PVD hergestellten TiN-Schichten weisen säulenartige Texturen und eine unzureichende Haftung auf den Substratmaterialien auf, so daß die Schichten unter Beanspruchungsbedingungen häufig abplatzen und beschichtete Werkzeuge unbrauchbar werden. Darüber hinaus ist die Herstellung der TiN-Schichten mit einem erheblichen verfahrenstechnischen und apparativen Aufwand verbunden.

Eine Alternative zu bestehenden Beschichtungstechniken wäre die Tauchbeschichtung der Werkzeuge in stabilen, nanodispersen TiN-Suspensionen, die durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung in dichte, texturfreie TiN-Schichten überführt werden können. Hierbei können die Eigenschaften der Grünsichten durch eine Reihe von verfahrenstechnischen Parametern, wie z.B. Feststoffgehalt in Suspensionen, Ziehgeschwindigkeit und Neigung in weiten Grenzen eingestellt werden [129]. Der Mechanismus der Tauchbeschichtung wird in Bild 54 modellhaft dargestellt.

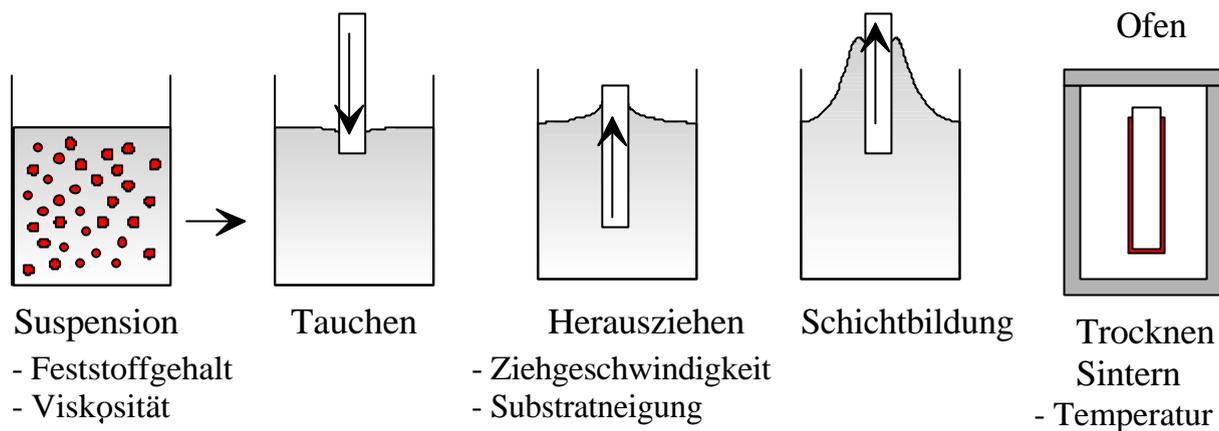


Bild 54 Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung.

Wichtige Voraussetzungen für die Anwendung dieser Beschichtungsmethode sind zum einen die Bereitstellung von stabilen nanodispersen TiN-Suspensionen und zum anderen die Möglichkeit, die Grünsichten bei niedrigen Temperaturen zu verdichten.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, daß nanoskalige TiN-Pulver durch gezielte Oberflächenmodifizierung zu stabilen nanodispersen Suspensionen verarbeitet und daß daraus hergestellte Grünkörper bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1400 °C verdichtet werden können. Nachdem die Grundvoraussetzungen für eine Tauchbeschichtung vorliegen, wird im folgenden die Eignung der n-TiN-Suspensionen für eine Tauchbeschichtung untersucht. Als Substratmaterial wurden dicht gesinterte Al₂O₃-Plättchen verwendet, die mit einer n-TiN-Suspension (30 Gew.-% Feststoffgehalt) über Tauchziehen oder Aufstreichen beschichtet wurden. Das Grüngefüge der auf diese Weise hergestellten n-TiN-Schichten wurde mit HREM untersucht. Bild 55 zeigt eine repräsentative HREM-Aufnahme dieser Schichten.

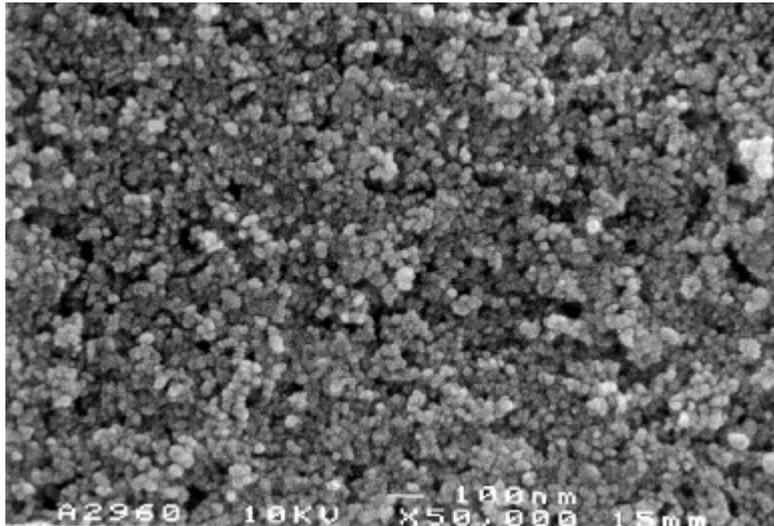
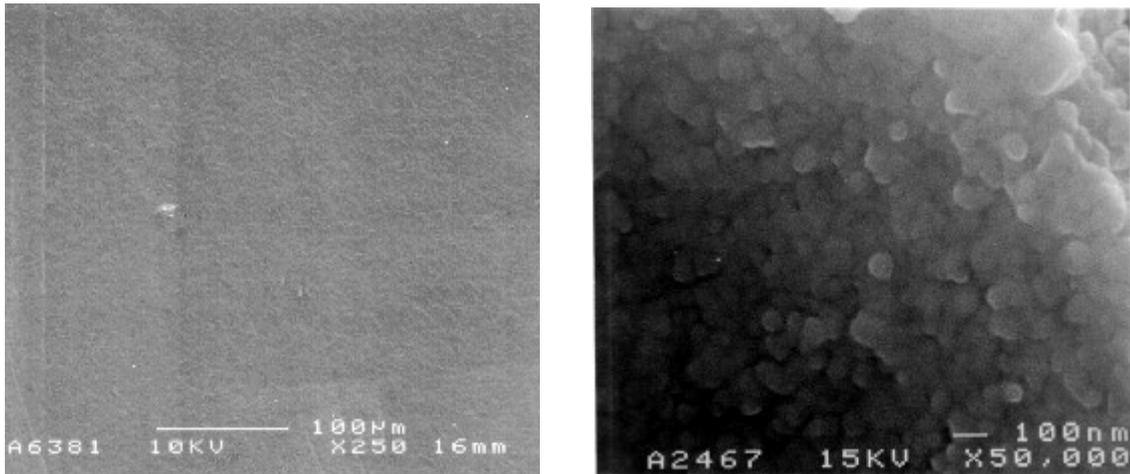


Bild 55 Grüngefüge der n-TiN-Schicht aus 30 Gew.-% iger n-TiN-Suspension bei einer Vergrößerung von 50.000.

Das Grüngefüge der TiN-Schichten weist keine größeren Inhomogenitäten (Agglomerate) auf. Es lassen sich feine Pulverteilchen erkennen, deren Teilchengröße ca. 40 nm beträgt, was mit der gemessenen mittleren Teilchengröße in der verwendeten Suspension übereinstimmt. Damit wird die optimale Teilchengrößenverteilung in der nanoskaligen TiN-Suspension während des gesamten Beschichtungsprozesses beibehalten. Durch Verwenden einer optimal dispergierten Suspension wird eine dichte, homogene Packung der Pulverteilchen in den resultierenden Grünsichten erzielt.

Die auf diese Weise beschichteten Al_2O_3 -Substrate wurden bei 1300 °C unter Stickstoffatmosphäre in einem Hochtemperatur-Sinterofen gesintert. Die Aufheizrate und die Abkühlrate betragen 10 K/min. Die erhaltenen TiN-Schichten wurden im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich ihres Gefüges untersucht. Repräsentative Gefügaufnahmen dieser Schichten zeigt Bild 56.



(a)

(b)

Bild 56 HREM-Gefügebild vom TiN-Schichten (a: Übersichtsaufnahme, b: Bruchgefüge)

In Bild 56 ist sowohl eine Übersichtsaufnahme (a) als auch ein Bruchgefüge (b) von TiN-Schichten dargestellt. Die Übersichtsaufnahme in Bild 56a zeigt, daß die Schichten eine homogene, porenfreie Struktur aufweisen. Die Bruchfläche (Bild 56 b) verdeutlicht, daß das Gefüge aus nanoskaligen Körnern mit einer mittleren Größe von 80-90 nm besteht. Eine zur Kontrolle durchgeführte EDX-Analyse ergab Peaks von Ti und N, was ein Hinweis für das Vorliegen einer reinen TiN-Phase ist (Bild 57). Dies zeigt, daß eine Diffusion von Substratmaterial unter gegebenen Bedingungen auszuschließen ist.

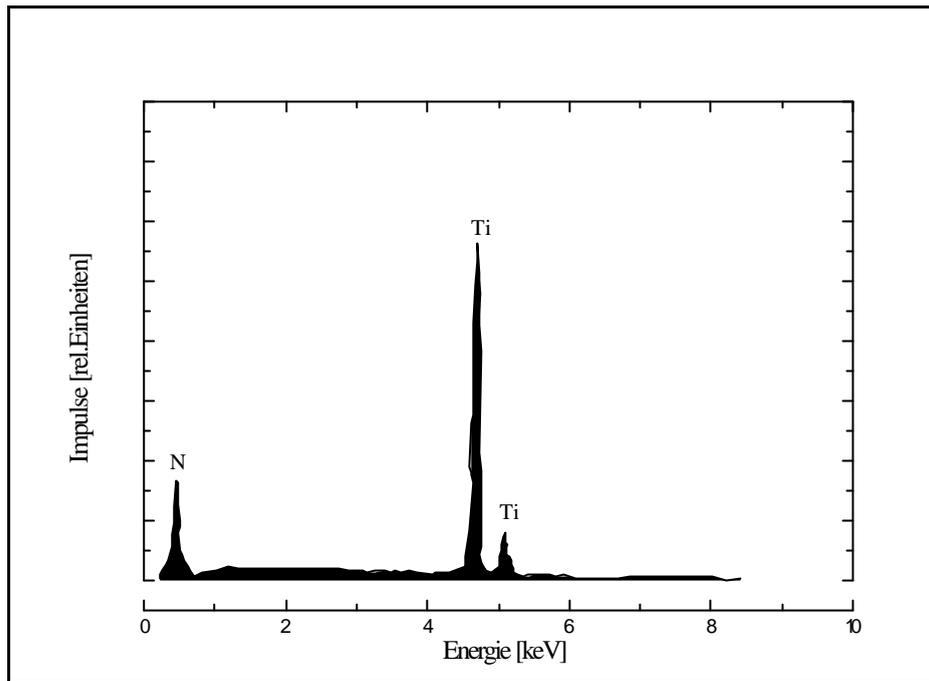


Bild 57 EDX-Analyse der TiN-Schichten auf dem Al_2O_3 -Substrat

Die Messung der Schichtdicke mittels Laser-Profilometer sowie durch die Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergab Werte von etwa $1\ \mu\text{m}$ (Bild 58).

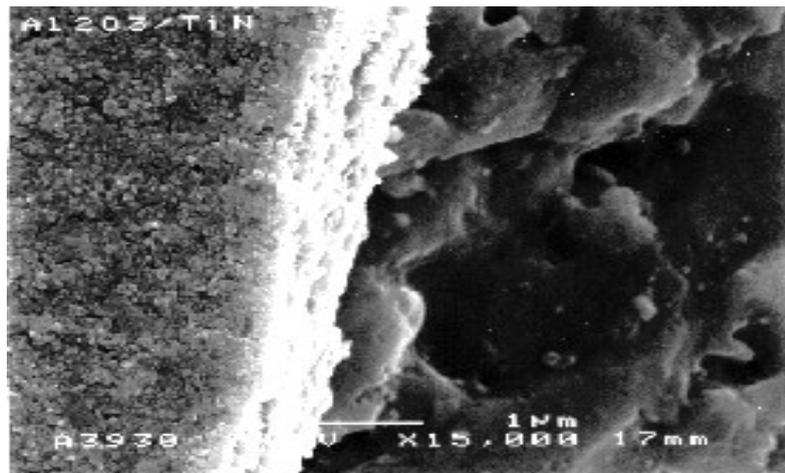


Bild 58 HREM-Aufnahme eines beschichteten Al_2O_3 -Substrats, die zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet wurde, bei einer Vergrößerung von 15.000.

Bild 58 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines beschichteten Al_2O_3 -Substrates nach dem Sintern, die zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet wurde. Aus Bild 58 ist deutlich zu erkennen, daß auf dem Al_2O_3 -Substrat (grobkristalliner Bereich) eine feine, dichte TiN -Schicht (heller Bereich) mit einer Dicke von etwa $1 \mu\text{m}$ gebildet wird.

Die Härte und Haftfestigkeit der Schichten sind zwei wichtige Parameter, die neben der Morphologie und Gefügeausbildung ihre Gebrauchseigenschaften bestimmen. Im weiteren wurde daher die Härte der über Tauchbeschichtung und Sintern hergestellten TiN -Schichten bestimmt. Bei der Härtemessung der Schichten ist zu beachten, daß die Eindringtiefe der Intender (Vickers Pyramide oder Knoop Intender) maximal $1/10$ der Schichtdicke betragen darf. Nur so kann die intrinsische Härte der Schichten ermittelt werden. Die Eindringtiefe läßt sich durch gezielte, auf die zu erwartende Härte abgestimmte Wahl der Last kontrollieren. Die Bestimmung der Härte der TiN -Schichten erfolgte entsprechend der Meßmethode der Universalhärte. Bei dieser Meßmethode wird die Schichtoberfläche mit einem Vickersdiamanten mit definierter Belastungsgeschwindigkeit bis zu einer Maximallast F belastet und anschließend

entlastet. Während des Be- und Entlastungsvorgangs werden Last und Eindringtiefe des Diamanten in die Probenoberfläche zeitlich erfaßt. Die plastische Härte H_{plast} , berechnet sich aus der Maximallast F und der verbleibenden Eindringtiefe des Härteeindrucks nach der Entlastung. Die Härte H_{plast} der n-TiN-Schichten beträgt 20,5 GPa (Last 100 mN, Schichtdicke 1 μm , Eindringtiefe 100 nm).

In der Literatur werden für CVD und PVD-TiN Schichten Härtewerte angegeben, die je nach Meßverfahren und Eigenschaftsprofil der TiN-Schichten (z.B. Restporosität, Phasenzustand, kristallographische Richtung) zwischen 3,4 bis 30 GPa liegen [33]. Aufgrund der großen Streubreite der Härteangaben dieser TiN-Schichten wurden zum besseren Vergleich Härtemessungen (Universalhärte) an kommerziell erhältlichen TiN-beschichteten Hartmetall-Wendeschneidplättchen durchgeführt. Die Härte H_{plast} betrug 16 GPa und war somit um etwa 4 GPa niedriger als die der eigenen Proben. Die hohe Härte der über Tauchbeschichtung / Sintern hergestellten TiN-Schichten in Kombination mit nanoskaligem, texturfreiem Gefüge läßt bessere tribologische Eigenschaften für diese Schichten erwarten.

Es ist also möglich, mit Suspensionen aus nanoskaligem Pulver Substrate zu beschichten, und diese bei relativ niedrigen Temperaturen in dichte und homogene Schichten zu überführen.

Für eine Kommerzialisierung des dargestellten Verfahrens müssen jedoch auf der Grundlage dieser Vorversuche detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden. Sicher ist schon jetzt, daß die Tauchbeschichtung durch Verwendung nanodisperser keramischer Pulver neue Perspektiven für die Schichttechnologie eröffnet, wenn in diesem Zusammenhang Sinterverfahren entwickelt werden, die ein lokales Aufheizen der Schichten erlauben (z.B. Laser-Sintern, Hochfrequenz-Induktionswärmen).

6.8.2 Herstellung von Nanokompositen mit n-TiN-Suspensionen

Bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z.B. Festigkeit, Bruch-zähigkeit) keramischer Werkstoffe wurden in den letzten Jahren beachtenswerte Erfolge erzielt. So konnten z.B. durch die Einlagerung von SiC-Whiskern (bis zu 40 Vol.-%) in eine Al₂O₃-Matrix deutliche Festigkeitssteigerungen auf 1000 MPa erreicht werden, wobei gleichzeitig die Bruchzähigkeit auf Werte von 5-5,5 MPa erhöht wurde. Die höchsten Bruchzähigkeiten wurden jedoch an umwandlungs-verstärkten Keramiken gemessen ($K_{IC}=10-11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Darüber hinaus wurden von Niihara [130] und Stearns [131] deutliche Eigenschaftsverbesserungen in Komposit-keramiken berichtet. Durch Einlagerung von bis zu 5 Vol.-% nanodisperser SiC-Partikel in eine feinkörnige Al₂O₃-Matrix sollen Festigkeitssteigerungen auf 1500 MPa erzielt worden sein. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das als Verstärkungsphase verwendete SiC-Pulver kein nanoskaliges Pulver im engeren Sinne ($d < 100 \text{ nm}$), sondern ein extrem feines sub- μm -Pulver mit Teilchengrößen von 100 bis 300 nm war. Durch den Einsatz echter Nanopulver sollten daher weitere Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen sein.

Die Grundvoraussetzung für die Herstellung der Nanokompositkeramiken ist die Bereitstellung von stabilen, agglomerationsfreien nanodispersen Suspensionen. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die aus nanoskaligem TiN-Pulver durch eine gezielte Oberflächenmodifizierung hergestellten stabilen nano-dispersen Suspensionen zur Herstellung von Grünkörpern und für Beschichtungs-zwecke geeignet sind. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieser Suspensionen wäre die Herstellung von Nanokomposit-Keramiken. Zur Ausnutzung des Potentials von keramischen Nanokompositen soll das nanodisperse Pulver zusammen mit Matrix-pulver zu Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt und hoher Homogenität verarbeitet werden, um daraus Grünkörper mit gleichmäßigen Stoffverteilungen und hoher Dichte herstellen zu können.

Im allgemeinen gibt es zwei Konzepte für eine gemeinsame Verarbeitung von Matrix- und nanodispersen Pulver zu einer homogenen Mehrkomponentensuspension. Im ersten

Konzept werden durch die Einstellung gleichnamiger Oberflächenladungen von matrix- und nanodispersen Pulvern hinreichend große Abstoßungskräfte erzeugt, welche die homogene Verteilung der beiden Komponenten in der Suspension gewährleisten. Das zweite Konzept zur Homogenitätseinstellung ist die gezielte Heterokoagulation von entgegengesetzt geladenen Matrixteilchen und Teilchen der nanodispersen Verstärkungsphase und anschließende Redispersierung mit sterisch wirkenden Dispergierhilfsmitteln. Die beiden Konzepte sind in Bild 59 schematisch dargestellt.

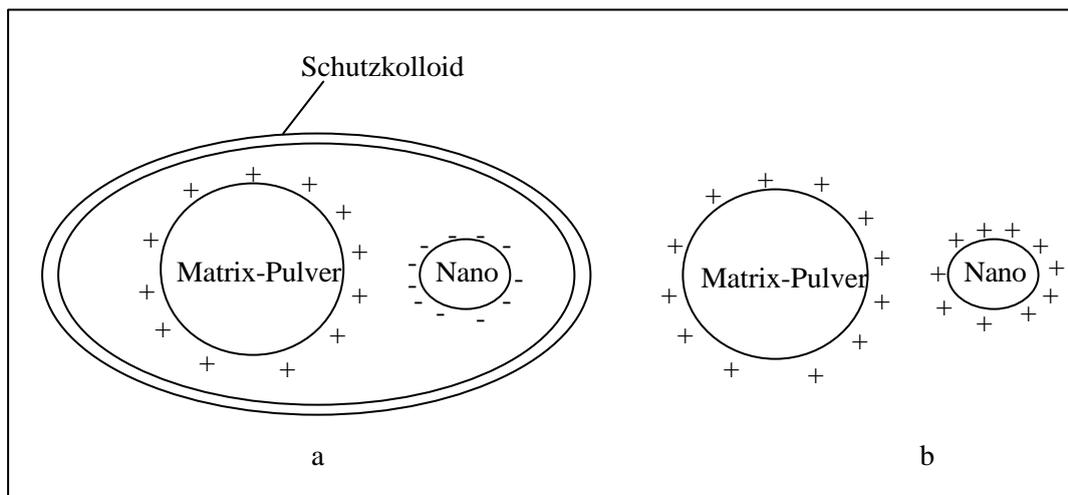


Bild 59 Modellhafte Darstellung der Suspensionsherstellung über Heterokoagulation und sterische Stabilisierung (a) und über elektrostatische Stabilisierung (b).

Ziel der Arbeit war, die oberflächenmodifizierten und redispersierbaren n-TiN-Pulver bezüglich ihrer Eignung zur Herstellung von homogenen mehrkomponentigen Suspensionen für Kompositwerkstoffe zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurde als Matrix-Pulver Al_2O_3 (CS400M, $d_{50} = 320$ nm, Fa. Martinswerk) eingesetzt. Die homogene TiN-Verteilung in den Suspensionen wurde über elektrostatische Beschichtung bzw. Heterokoagulation erzielt. Die Grundlagen dafür liefert der Verlauf der Zeta-Potentiale der Ausgangspulver in Abhängigkeit vom pH-Wert. Bild 60 zeigt die entsprechenden Kurven von Al_2O_3 und mit Guanidinpropionsäure modifiziertem n-TiN-Pulver.

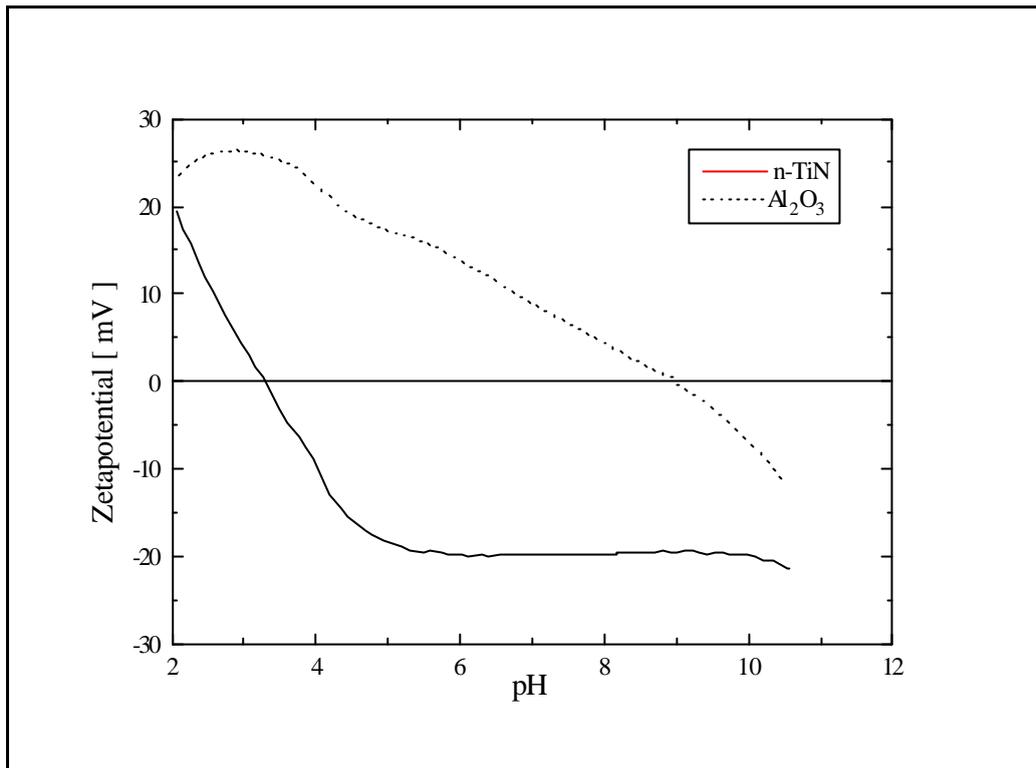


Bild 60 Verlauf der Zetapotentialkurven von Al₂O₃ (CS400M, $d_{50} = 320$ nm) und oberflächenmodifiziertem n-TiN in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Aus dem Zeta-Potentialkurvenverlauf für γ -Al₂O₃ in Bild 60 ist ersichtlich, daß der isoelektrische Punkt (pH_{iep}) im basischen Bereich bei $\text{pH} = 9$ liegt, und die Oberfläche bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ positiv bzw. bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ negativ geladen ist. Für oberflächenmodifiziertes n-TiN ergibt sich ein isoelektrischer Punkt (pH_{iep}) im sauren Bereich bei $\text{pH} = 3,2$. Im Gegensatz zu γ -Al₂O₃ wird die Oberfläche bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ positiv und bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ negativ geladen. Damit wird deutlich, daß eine homogene Verteilung der γ -Al₂O₃- und der modifizierten n-TiN-Pulver über die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Teilchen im pH-Bereich zwischen 4 und 5 durch Heterokoagulation möglich ist. Daher wurde das in Bild 59a modellhaft dargestellte Konzept (Heterokoagulation und sterische Stabilisierung) zur Herstellung der stabilen mehrkomponentigen Suspensionen angewandt. Dabei konnten gießfähige Al₂O₃-Suspension (30 Vol.-%) mit 1 Vol.-% n-TiN hergestellt werden (Al₂O₃-Pulver: CS400M, $d_{50} = 320$ nm). Zur Stabilisierung dieser Suspension wurde ein nicht-ionisches Polymer (Tween 80) als Schutzkolloid (2 Gew.-%, bezogen auf Al₂O₃) eingesetzt. Die auf diese Weise hergestellten Suspensionen zeigen geringe Viskosität (12,5 mPa·s bei einer

Scherrate von 200 s^{-1}) und weisen ein nahezu ideales Newton'sches Fließverhalten auf. Diese Suspensionen wurden durch Schlickergießen zu Grünkörpern mit einer theoretischen Dichte von 58-60 % verarbeitet. Zur Charakterisierung der Grüngefüge hinsichtlich der Homogenität der n-TiN-Verteilung wurde die Bruchfläche der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ -Grünkörper mittels HREM untersucht (Bild 61).

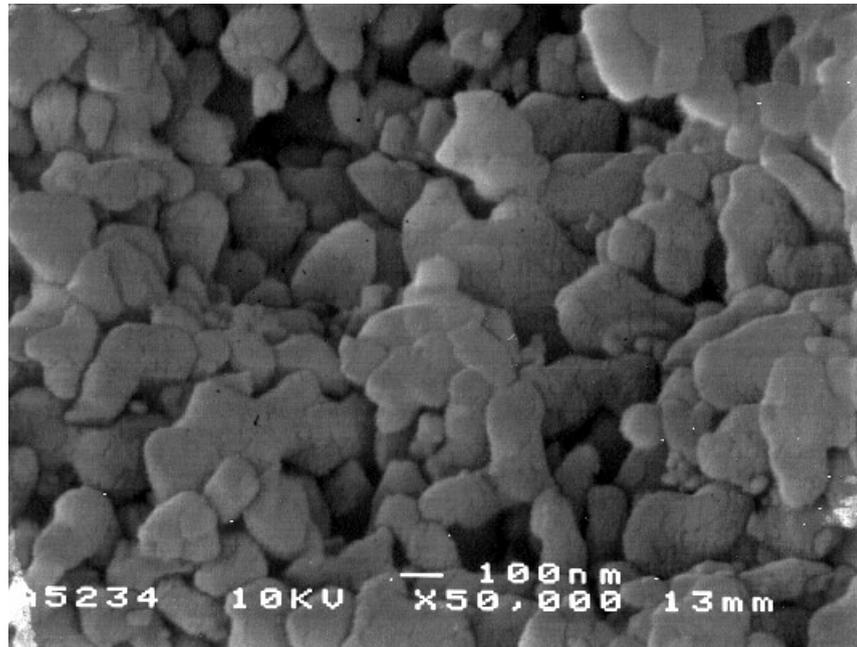


Bild 61 Grüngefüge eines schlickergegossenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ -Grünkörpers aus einer heterokoagulierten und sterisch stabilisierten Suspensionen (30 Vol.-% Al_2O_3 mit 1 Vol.-% n-TiN)

Aus Bild 61 ist zu erkennen, daß die nanoskalierten TiN-Pulver in der Al_2O_3 -Matrix homogen verteilt sind. Der vorliegende Grüngefügebau verdeutlicht, daß die modifizierten n-TiN-Pulver über die Heterokoagulation und sterische Stabilisierung zu Mehrkomponenten-Schlickern verarbeitet werden können. Somit eröffnen sich für modifizierte n-TiN-Suspensionen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Kompositsystemen (z.B. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$, $\text{SiC}/\text{n-TiN}$, $\text{WC}/\text{n-TiN}$).

7 Zusammenfassung

Aufgrund ihrer Feinheit sind nanoskalige Pulver sehr sinteraktiv und können dementsprechend bei relativ niedrigen Temperaturen dicht gesintert werden. Niedrige Sintertemperaturen führen zu Keramiken mit feinem Gefüge, die aufgrund des hohen Anteils an Korngrenzen neuartige werkstoffphysikalische Eigenschaften aufweisen können. Grundvoraussetzung für die Ausnutzung dieses Potentials ist die Entwicklung geeigneter Formgebungsprozesse, die die Herstellung von Formkörpern mit möglichst hoher Gründichte und enger Porenradienverteilung ermöglichen. Dazu muß die bei nanoskaligem Pulver verstärkt auftretende Agglomeration der Pulverteilchen beherrscht werden. Hierfür kommen nasse Verarbeitungstechniken in Frage, da hier die Zerstörung der Agglomerate über die Erzeugung abstoßender Kräfte elektro-statischer oder elektrosterischer Natur durch die Oberflächenmodifizierung der Ausgangspulver mit kurzkettigen bifunktionellen organischen Verbindungen gelingt. Vor dem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für ein nanoskaliges TiN-Pulver eine entsprechende kolloidale Verarbeitungsmethode entwickelt.

Ausgangspunkt der Arbeit stellte die Charakterisierung des Ausgangspulvers dar. Das verwendete n-TiN-Pulver ist kristallin und besteht aus Osbornit. Die röntgeno-graphisch bestimmte Kristallitgröße beträgt 20 nm. Die spezifische BET-Oberfläche des Pulvers ist $54 \text{ m}^2/\text{g}$. Die HREM- und TEM-Untersuchungen sowie Teilchen-größenmessungen des Pulvers ergaben, daß das Ausgangspulver im Lieferzustand stark agglomeriert vorliegt. Die Abmessungen der Agglomerate betragen zwischen 100 nm und 1 μm . Die HREM- und TEM-Aufnahmen lassen für das n-TiN-Pulver auf eine Primärteilchengröße von etwa 40 nm schließen. Da die kolloidale Verarbeitung entscheidend von den oberflächenchemischen Eigenschaften eines Pulvers abhängt, wurden diese Eigenschaften des Pulvers untersucht. ESCA-Messungen ergaben, daß die n-TiN-Oberfläche aus einer dünnen (0,8 ? 0,1 nm) TiO_2 -Schicht besteht, auf der TiOH-Gruppen lokalisiert sind. Die Messung des Standard-pH-Wertes und des pH-abhängigen Zetapotentials ergab, daß diese vorhandenen TiOH-Gruppen überwiegend einen schwach

sauren Charakter zeigen. Aufgrund dieser Erkenntnisse war zu erwarten, daß basische Oberflächenmodifikatoren über Säure/Base-Reaktion besonders starke Wechselwirkungen mit der Teilchenoberfläche eingehen und eine Deagglomeration des Pulvers fördern. So konnte das stark agglomerierte n-TiN-Pulver nach der Chemisorption von Guanidinpropionsäure auf den Pulverteilchen auf die Primärteilchengröße von 40 nm redispergiert werden. Durch die Oberflächenmodifizierung mit kurzkettiger Guanidinpropionsäure und die dadurch eingeführten zwischenpartikulären elektrosterischen Abstoßungskräfte kürzerer Reichweite ist es möglich, n-TiN-Suspensionen mit bis zu 40 Gew.-% Feststoffgehalt herzustellen, die sich ideal Newton'sch verhalten und bei einer Scherrate von 200 s^{-1} Viskositäten um $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweisen. Aus diesen Suspensionen wurden in einer Labordruckgußanlage Formkörper hergestellt, die Gründichten von über 50 % der Theorie und eine enge Porenradienverteilung aufwiesen. Erst mit der Bereitstellung solcher Formkörper war es möglich, die intrinsische Sinteraktivität der nanoskaligen keramischen Pulver am Beispiel von TiN ohne Beeinträchtigung der geometrischen Faktoren (Gründichte, Porengröße) zu zeigen. Zu diesem Zweck wurden systematisch Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen den Sinterbedingungen und den resultierenden Gefüge- und Werkstoffeigenschaften erarbeitet. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen kann folgendes gefolgert werden:

- ✍ Durch Druckgießen hergestellte n-TiN-Grünkörper können drucklos in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen um $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu relativen Dichten von über 99 % verdichtet werden. Das bedeutet im Vergleich zur Verdichtung von Formkörpern aus Submikron-TiN-Pulver eine Erniedrigung der Sinter-temperatur um etwa 1000 K.
- ✍ Die Verdichtung bei niedrigen Temperaturen führt zur Ausbildung eines feinen Gefüges. Das feine Gefüge bleibt bis zu einer relativen Dichte von 95 % erhalten. Weitere Verdichtung ist mit einem starken Kornwachstum verbunden. Das Kornwachstum läßt sich mit einem linearen Zeitgesetz beschreiben.
- ✍ Die Verdichtung der n-TiN-Grünkörper erfolgt möglicherweise über Korngrenzendiffusion, für deren Aktivierungsenergie ein Wert von $246,2 \text{ kJ/mol}$ ermittelt wurde.

Die Vickershärte ($HV_{0,5}$) bzw. der Elastizitätsmodul beträgt an TiN-Sinterkörpern mit relativen Dichtewerten zwischen 98,8 und 99,5 % d.Th. und mittleren Korngrößen zwischen 200 und 400 nm 16-16,5 GPa bzw. 430-452 GPa. Im Vergleich dazu werden in der Literatur für TiN E-Modul-Werte zwischen 260-400 GPa und Vickerhärte-Werte zwischen 12-15 GPa angegeben, die deutlich unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit an nanoskaligem TiN gemessenen Werte liegen. Das weist auf die besseren mechanischen Kennwerte der nanoskaligen Keramiken hin. Bei TiN-Sinterkörpern mit Korngrößen unterhalb von 100 nm wurde eine deutliche Zunahme der Härte bis auf 30 GPa festgestellt. Im Korngrößenbereich zwischen 60 und 150 nm wurde eine Zunahme der Vickershärte mit abnehmender Korngröße entsprechend der Hall-Petch-Beziehung beobachtet. Durch das Vorliegen einer Hall-Petch-Beziehung in diesem Korngrößenbereich konnte eine mögliche superplastische Verformung der TiN-Keramiken bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden.

Im weiteren wurden die hergestellten nanoskaligen Suspensionen auf ihre Eignung für Beschichtungen untersucht. Es zeigte sich, daß über nasse Beschichtungstechniken wie z.B. Tauchen gleichmäßige n-TiN-Schichten mit Dicken zwischen 1 und 5 μm auf Al_2O_3 -Substraten aufgebracht werden können. Diese Schichten wurden aufgrund der hohen Sinteraktivität der nanoskaligen Pulverteilchen und der guten Packungsdichte im Grünzustand ohne Sinteradditive bei 1300 °C verdichtet. Die auf diese Weise erzeugten n-TiN-Schichten weisen ein feines Gefüge und Härten bis zu 20,5 GPa auf. Damit konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, über Suspensionen aus nanoskaligen Pulvern Substrate mit Grünsichten zu belegen, die bei relativ niedrigen Temperaturen in dicht und homogen gesinterte Schichten überführt werden können.

Eine weitere Anwendung von nanoskaligem Pulver ist der Einsatz als Verstärkungsphase in keramischen und metallischen Kompositwerkstoffen. Die positive Wirkung der Nanopartikel in diesen Kompositsystemen hängt außer von deren Größe entscheidend von der Gleichmäßigkeit der Interpartikelabstände der Verstärkungsphase ab. Ein gleichmäßiger Interpartikelabstand läßt sich durch den Einsatz von nano-dispersen Suspensionen in kolloidalen Systemen realisieren. Daher wurden im Rahmen dieser

Arbeit die oberflächenmodifizierten und redispergierbaren n-TiN-Pulver auf die Eignung zur Herstellung von homogenen mehrkomponentigen Suspensionen untersucht. Es gelang, aus Al_2O_3 und n-TiN enthaltenden Suspensionen durch Hetero-koagulation und anschließende sterische Stabilisierung Mehrkomponentenschlicker mit sehr homogener TiN-Verteilung herzustellen, die ihre Homogenität auch im Grünkörper beibehielten.

Die Gesamtheit der Ergebnisse zeigt, daß nanoskalige keramische Pulver in Kombination mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten kolloidalen Verarbeitungstechniken neue Perspektiven in der Werkstoffentwicklung eröffnen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] **A. G. Evans**, "Perspective and the Development of High-Toughness Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73 [2] (1990), S. 187-206
- [2] **H. Gleiter**, Prog. Mat. Sci. 33 (1990), S.223-315
- [3] **H. Gleiter**, Phase Transition 24-26, S. 15-26 (1990)
- [4] **H. Gleiter**, DSV-Berichte, 129, S.86-92 (1990)
- [5] **J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter**, Nature 330, S.566 (1987)
- [6] **S. D. Ramamurthi, Z. Xu und D. A. Payne**, J. Am. Ceram. Soc. 73, S.2760-2763 (1990)
- [7] **F. Chaput, J. P. Boilot**, Euroceramics 1, "Processing in Ceramics", Hrsg.: G. de With, R.A.Terpstra and R.Metselaar, Elsevier Applied Science, London/New York, 1989, 1.62-1.66
- [8] **H. Hahn**, "Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides", Nanostructured Materials Vol.2, S.251-265, 1993
- [9] **G. W. Kriechbaum und P. Kleinschmit**, Advanced Materials 10, S.330-337, (1989)
- [10] **D. G. Böcker, R. Hamminger, J. Heinrich, J. Huber and A. Roosen**, "Covalent High-Performance Ceramics", Adv. Mater. 4 (1992), No.3 S.169-178
- [11] **Ä. L. Toth**, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press (1971)
- [12] **H. Kolskya und K. Dreger**, "Schneidkeramik" in Technische Keramische Werkstoffe, Hrsg.: Kriegsmann, 1991
- [13] **P. Johannsen und R. Zimmermann**, "Einsatz von Nitridkeramiken in der Serienfertigung" VDI-Z, 130 (1989), Nr.9, S.112-118
- [14] **K. Dreger, J.Koloska und H. Grewe**, "Schneidkeramik: Leistungsstärker durch Whisker", VDI-Z, Bd.129 (1987)
- [15] **A. Münster**, "Eigenschaften und Anwendung von TiN und TiC", Angew.Chem. 69 (1957)/Nr. 7, S.281-287
- [16] **P. Elich**, Z. Anorg. Allg. Chem., 259 (1949), S. 1-26

-
- [17] **P. Wolf**, "Herstellung und Charakterisierung von TiN, ZrN und HfN", Dissertation 1982, Karlsruhe
- [18] **T. B. Massalski**, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, 1987
- [19] **R. Kiefer und P. Etmayer**, "Entwicklungen auf dem Gebiet der Nitridchemie und Nitridhaltige Hartmetalle", Radexrundschau, 1982, Heft 4, S.998-1010
- [20] Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 17 (1991), S.352-353
- [21] **R. Freer**, "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Series E. Applied Science, Academic Publishers, 1990, S.329-357
- [22] **L. Michalowsky**, "Neue keramische Werkstoffe", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. Stuttgart, 1994
- [23] Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie, Band 12, (1960), S.745-751
- [24] **H. J. Boosz**, "Beständigkeit von Hartstoffen gegen Gase", Metall 10 (1956), Heft 3/4, S.130-136
- [25] **A. Bellosi**, A.Tampieri and Yu z.Liu, "Oxydation behaviour of Electron-conductive Si₃N₄ - TiN Composites", Mat. Sci. Eng., A 127 (1990), S.115-152
- [26] **R. P. Singh and R. D. Doherty**, "Synthesis of Titaniumnitride Powders under Glow Discharge Plasma", Mat. Let., Vol. 9 (1990), Nr.2-3, S.87-89
- [27] **S. Yoshimara, M. Nishioka and S. Somya**, "Synthesis of TiN and TiC powders by a reduction nitridation method using area image heating", J. Mat. Sci. Lett 6 (1987), S.1463-65
- [28] **W. R. Chorley and W. L. Peter**, "Synthetic Routes to High Surface Area Non-oxide Materials", Adv. Mater. 3 (1991), S.475-485
- [29] **S. Devi and Z. A. Munir**, "The Mechanism of Synthesis of Titanium nitride by self sustaining reactions", Mater. Res., Vol. 5, No. 10 (1990), S.2177-2182
- [30] **R. Kieffer und P. Etmayer**, "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Hartstoffe und Hartmetalle", Chemie-Ing.-Techn., 46. Jahrg. (1974) No. 20, S. 843-852
- [31] **W. Schedler**, Herausgeber Plansee Tizit, "Hartmetall für den Praktiker", Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe, VDI-Verlag (1988)
- [32] **R. A. Häfer**, "Oberflächen- und Dünschichttechnologie", Springer Verlag, Berlin, 1987

-
- [33] **J. E. Sundurgen**, "Structure and Properties of TiN-Coatings", Thin Solid Film 128 (1985), S.21-44
- [34] **H. J. Matke**, "Diffusion in Ceramic Nitrides", Advances in Ceramics, Vol.23: Nonstoichiometric Compounds (1987), S.617-643
- [35] **A. Bellosi, S. Guicciardi and A. Tampieri**, "Development and Characterization of Elektroconductive Si₃N₄-TiN Composites", Journal of the European Ceramic Society 9 (1992) 83-93
- [36] **Yu. G. Gogotsi, G. Gratwohl**, "Creep of Silicon nitride-Titanium nitride composites", J. Mat. Sci., 28 (1993) 4279-4287
- [37] **Y. G. Gogotsi and F. Porz**, "Mechanical Properties and Oxidation of Al₂O₃-AlN-TiN Composites", J. Am. Ceram. Soc., 75[8] 2251-59 (1992)
- [38] **M. Moriyama, K. Kamata and Y. Kobayashi**, " Mechanical and Electrical Properties of Hot-Pressed TiN Ceramics without Additives", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol[99] (1991), S.286-291
- [39] **M. Moriyama, H. Aoki, Y. Kobayashi and K. Kamata**, "The Mechanical Properties of Hot-Pressed TiN Ceramics with Various Additives", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol[101] (1992), S.271-276
- [40] **A. Tampieri, E. Landi and A. Bellosi**, "The Oxydation Behaviour of Monolithic TiN Ceramic", British ceramic proceedings 90 (1991), S.194.196
- [41] **L. Themelin, D. Brut and M. Boncou, F. Valin**, "Microstructure, mechanical properties and behaviour of hot-isostatic-pressed titanium nitride", L'Industrie Céramique, N° 826, 6 (1988), S. 426-436
- [42] **T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi**, "Fabrication and Characterization of Titanium Nitride by High Pressure Hot Pressing", J. Am. Cer. Bull., Vol. 59, No. 6 (1980), S. 611-616
- [43] **E. F. Adams**, „Slip-Cast Ceramics“, in „High Temperature Oxides“, Reihe Refractory Materials, Vol. IV, S.145-185
- [44] **F. M. A. Carpay**, „The effect of pore drag on ceramic Microstructures“ in Ceramic Microstructures, Hrsg. M.R.Fulrath and J. A. Pask, 1977, S.261-275
- [45] **W. Schulle**, „Die Preßformgebung in der Keramik“, Keramische Zeitschrift, 44 (1992) Nr.11, S. 754-759

-
- [46] **P. C. Hiemenz**, „Principles of Colloid and Surface Chemistry“, Marcel Dekker Inc., New York 1977
- [47] **J. T. G. Overbeck**, „Strong and Weak Points in the Interpretation of Colloid Stability“, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 17 (1982), S. 197-211
- [48] **H. W. Hennicke, J. Hennicke**, Formgebung der Keramik II, Handbuch der Keramik Gruppe ID1 S.13ff
- [49] **D. V. Everert**, „Grundzüge der Kolloidwissenschaft“, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1992, 248
- [50] **P. Ney**, „Zetapotentiale und Flotierbarkeit von Mineralien“, Springer-Verlag, Wien, 1973
- [51] **H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters**, „Rheology of Suspensions“, in „Introduction Rheology“, Elsevier (1989)
- [52] **B. J. Tarasevich, J. Liu, M. Sarikaya and I. A. Aksay**, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 121, 225 (1988)
- [53] **R. Moreno**, „The Role Slip Additives in Tape-Casting Technology“, Part I- Solvents and Dispersants, *J. Am. Ceram. Bull.*, Volume 71, No.10 (1992), S.1521-1531
- [54] **T. Tato, R. Rauch**, „Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption“, Marcel Dekker, New York (1980)
- [55] **J. Cesarano and I. A. Aksay**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12], 1062 (1988)
- [56] **H. Schmidt**, „Die Rolle spezieller organischer Komponenten bei der Sol-Gel-Synthese und der Verarbeitung feiner und ultrafeiner keramischer Pulver“, *cfi/Ber. DKG Werkstoffe Verfahren Anwendung*, Band 8 (1993) Heft 4 ISSN 0177-6983, S. 79-82
- [57] **K. P. Schmitt**, „Herstellung von nanokristallinen, extrusionsfähigen Böhmitpasten“, Diplomarbeit, INM, Saarbrücken 1994
- [58] **L. Spanhel**, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), 2826
- [59] **E. Underwood**, „Quantitative Stereology“, Addison Wesley, Mass., USA (1970)
- [60] **G. P. Alvear**, „Untersuchungen über Mechanismus und Kristallwachstum von Titanitrid im Temperaturbereich von 1090°C und 500°C nach dem CVD-Verfahren“, Dissertation 1975

-
- [61] **T. N. Taylor**, J. Mater. Res., 4(1), 1989 189
- [62] **R. Glocker**, "Materialprüfung mit Röntgenstrahlen", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985)
- [63] **Y. Baba and T. A. Sasaki**, "Surface chemical changes of TiC, TiN and TiO₂ by Light-Ion Bombardments", Journal of Nuclear Materials, 145-147 (1987), S.396-400
- [64] **B. Kutsch**, persönliche Mitteilung, INM, Saarbrücken
- [65] **H. P. Böhm**, "Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen", Angew. Chem., 78 (1966), Nr. 12, S. 617-652
- [66] **R. F. Baumann, M. Hermann und H. P. Böhm**, "Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche", Z. anorg. allg. Chemie, Band 372 (1970), S.296-308
- [67] **M. Hermann und H. P. Böhm**, "Saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche", Z. anorg. allg. Chemie, Band 369 (1969), S. 73-86
- [68] **H. William, Jr. Morrison**, "Stabilization of Aqueous Oxide Pigment Dispersions", Journal of coatings technology, 57 (1985), S.55-65
- [69] Schriftenreihe "Pigmente", Nr. 56
- [70] **H. P. Böhm, M. Hermann**, "Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, Thermische Entwässerung und Rehydroxylierung", Z. anorg. allg. Chemie, Band 352 (1967), S. 156-167
- [71] **R. Noninger**, "Entwicklung eines stabilen Gießschlickers für das Schlickergießen von SiC", Dissertation, INM Saarbrücken 1995
- [72] **Huheey J., Keiter. E. and Keiter R**, "Anorganische Chemie", Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.New York 1995
- [73] **LaCourse W.C (1988)** In : Klein.L. (ed) Sol gel technology for thin films, fibers, pref. electronics and speciality shapes. Noyes Puplications, Park Ridge, New Jersey, p.184
- [74] **Livage J., Henry M. and Sanchez. C**, "Sol-gel chemistry of transition Metal Oxides", Prog. Solid. State Chem. 1989, S. 1-83
- [75] **Bains M. S. and Bradley D. C.**, "Coordination Complexes of Metal Alkoxides", Canadian Journal of Chemistry, Vol. 40 (1962), S. 2218-2228

-
- [76] **Jang D.S., Garwood G.A., Rourke E.J. and Condrate Sr. R. A.**, in V.D. Frechette, W.C. LaCourse and V.L. Burdick (ed), *Materials Science Research Vol. 7, Surfaces and Interfaces of Glass and Ceramics*, 1973, S. 23-38
- [77] **Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Vol. A5 (1995), S. 57-97
- [78] **Brauner S., Demming L.S., Demming W.E. and Teller E.**; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940)
- [79] **Y. Hirata, J. Kamikakimoto**, A.Nishimoto and Y.Ishihara, "Interaction Between γ -Alumina Surface and Polyacrylic Acid", *Journal of the Ceramic Society of Japan* (1991), S. 108-112
- [80] **S. Chibowski**, "Effect of Functional Groups of Polyacrylamide and Polyacrylic Acid on their Adsorption onto TiO_2 Surface", *Journal of Colloidal and Interface Science*, Vol. 140. No.2 (1990), S.444-449
- [81] **K. Grunde und H. J. Jacobasch**, *Farbe und Lack*, 98 (12), 934 (1992)
- [82] **J. Cesarano III, I. A. Aksay**, "Stability of Aqueous γ - Al_2O_3 Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [4] (1988), S. 250-255
- [83] **K. Kunz**, "Theorie der Verflüssigung", *Keram. Z.*, 28 (1976)/7, S. 341-345
- [84] **J. Wasel-Nielsen**, "Verflüssigung keramischer Massen", *cfi/Ber. Dt. Keram. Ges.*, (1981), S. 325-332
- [85] **W. B. Brussel**, "Review of the Role of colloidal Forces in the Rheology of Suspensions", *Journal of Rheology*, 24 (3) (1980), S.287-317
- [86] **W.-M. Kulicke**, "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen", Hüthing & Wepf Verlag Basel, Heidelberg 1986
- [87] **I. A. Aksay, F. F. Lange und B. I. Davis**, *American Ceramic Society* 66 (1983), 190
- [88] **R. Clasen**, *Habilitationsschrift*, Aachen 1989
- [89] **R. Naß, K. Färber, K.-P. Schmitt und H. Schmidt**, *Vortrag DKG-Jahrestagung 1992*, Bayreuth
- [90] **H. Mostetzky**, *Formgebung in der Keramik in Handbuch der Keramik*, Verlag Schmidt GmbH, Freiburg, 1978, Gruppe 1 D 1

-
- [91] **F. F. Lange**, Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1) (1989), S. 3-15
- [92] **F. F. Lange and K. Miller**, Pressure Filtration: Consolidation Kinetics and Mechanics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (10) (1987), S. 1498
- [93] **G. Nürümberger**, Druckgießen von Suspensionen, *Techkeram. Proceedings: Internationaler Kongreß für Technische Keramik 1989*, S. 537
- [94] **R. Carlsson, L. Hermansson**, "An Empirical method of measuring the drying sensitivity of ceramic bodies", *Trans. J. Brit. Ceram.Soc.*, 1979, S. 98-102
- [95] **A. Roosen, H. Hausner**, "Bedeutung der Porenradienverteilung für das Sinterverhalten keramischer Formkörper", Sonderdruck aus *Keramische Zeitschrift* 39. Jahrgang (1987) No. 2, S. 1-6
- [96] **M. Welker und H. Hausner**, "Agglomeratcharakteristik und Sinterverhalten von Aluminiumoxidpulvern", *cfi/Ber. DKG* 69 (1992) No. 9, S. 318-325
- [97] **T.-S. Yeh and M.-D. Sacks**, "Low-Temperature Sintering of Aluminium Oxide" *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [10] (1988), S.841-844
- [98] **R. L. Coble**, "Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces", *Journal of Applied Physics*, 41 (12), 1970, S 4798-4807
- [99] **J. Zhao and M. P. Harmer**, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [2] (1988), S.113-120
- [100] "Effects of Particle Packing Characteristics on solid-state Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [5] (1989), S.810-817
- [101] **W. Böcker, R. Hamminger**, "Advancements in Sintering of Covalent High Performance Ceramics", *Interceram* 40 (1991), No. 7, S.520-525
- [102] **H. E. Exner**, "Grundlagen von Sintervorgängen", *Metallkundlich-Technische Reihe 4*; Herausgeber: G.Petzow, Stuttgart 1978
- [103] **W. Schatt**, "Sintervorgänge", *Grundlagen*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1992
- [104] **R. J. Coble**, *Appl. Phys.* 34 (1963) 1679
- [105] **F. R. Nabarro**, In: *Rept. Confer. Strength of solids (The Physical Soc.)*, London 1948, 75

-
- [106] **F. Thümler**, "Fehler- und Optimierungsmöglichkeiten beim Sintern", in Qualität in PM und Keramik, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 5 1989, S. 261-295
- [107] **D. N. Yoon**, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores During the Liquid-Phase Sintering of MgO-CaMgSiO₄", J. Am. Ceram. Soc., 70 [10] 734-37 (1987)
- [108] **G. Hübner**, "Gefügeentwicklung bei m Fest- und Flüssigphasensintern in den Systemen Al₂O₃-Y₂O₃ und TiO₂-BaO", Diss. 1982, Berlin
- [109] **M. J. Mayo**, D.C.Haugue and D.-J.Chen, "Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity", Materials Science and Engineering, A116 (1993), S. 145-159
- [110] **R. S. Averbach, H. J. Höfler, H. Hahn and J. C. Logos**, "Sintering and grain growth in nanocrystalline Ceramics", Nanostructured Materials Vol. 1 (1992), S. 173-178
- [111] **H. Hahn J. Logas, H. J. Höfler, Th. Bier and R.S. Averbach**, "Microstructure of nanocrystalline ceramics, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.132 (1989), S. 35-39
- [112] **G. Crai, P. Cameron and R. Rai**, "Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally prepared Alumina-Powder Compacts", J. Am. Ceram. Soc., 71 [12] (1988), S. 1031-1035
- [113] **H. Hahn, J. Logas and R. S. Avarback**, "Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂", J.Mater.Res., Vol. 5 (1990) No. 3
- [114] **T. Senda, R. C. Bradt**, "Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zincoxide-Antimonyoxide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 76 [6], 1296-1302 (1991)
- [115] **R. J. Brook**, "Controlled Grain Growth", British Mater. Sci. Technol., 9 (1976), S.331-365
- [116] **G. V. White, K. J. D. Macenzie, J. H. Johnston**, "Formation of TiN from TiO₂"
- [117] **J.-G. Gilles**, "Formation d'oxynitrides a partir des oxydes réfractaires", Rev. Hautes Tempér. et Réfractaires., 2 (1966), S. 237-262

-
- [118] **O. S. Dumont, K. Steinberger**, "Über den isomorphen Ersatz durch Stickstoff im System TiO-TiN", Naturwissenschaften 1954, Heft 5, S. 117
- [119] **W. Hohenstein**, "Beitrag zur Feststoffchemie des Titans", Dissertation, Bonn 1960
- [120] **K. Uematsu, N. Mizutani, O. Sakurai and M. Kato**, "Effect of Non-stoichiometry on the Sintering of TiN_x", Ceramic Society of Japan, 90 [10] (1982), S. 597-603
- [121] **M. A. Kuzenkova and P. S. Kisliyi**, "Vacuum Sintering of Titanium Nitride", Soviet powder metallurgy and metal ceramics, 98 (1971), S.125-128
- [122] **A. Petzold**, "Anorganische-nichtmetallische Werkstoffe", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig . Stuttgart 1992
- [123] **Salmang, Scholze**, Keramik Teil I, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork, 1982
- [124] **R. W. Rice, C. C. Wu and F. Borchelt**, "Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 77 [10] (1994), S. 2539-2553
- [125] **J. J. McColm**, "Ceramic Hardness", Plenum Press 1990
- [126] **J.Karch, R. Biringer and H. Gleiter**, "Ceramics ductile at low temperature", Nature, Vol. 330 (1987), S. 556-558
- [127] **A.C.Kumpmann**, "Untersuchungen an nanophasigen und ultrafeinkörnigen Oxidkeramiken und fcc Metallen", Göttingen, Dissertation 1993
- [128] **J. R. Weertman**, "Hall-strengthening in nanocrystalline metals, Materials Science and Engineering, A166 (1993), S. 161-167
- [129] **Brinker J. C., Scherer G.W. (Hrsg)**, "Sol-Gel Science"(1990), Academic Press, London, S. 788 ff
- [130] **Niihara, Nakahira, Sekino**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 286 (1993), S. 405-412
- [131] **L. C. Stearns, J. Zhao and M. Harmer**, J. Eur. Cer. Soc., 10 (1992), S. 473-477