

R. Habermann

# NOBILTA™ – Feststoffmischen mit hohem Energieeintrag, Teil 2



**Ralf Habermann**, geb. 1966 in Hannover, hat bis 1995 Chemieingenieurwesen an der Technischen Universität Clausthal studiert. 2005 hat er an der Universität Paderborn am Lehrstuhl für Mechanische

Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik über die Verknüpfung von Verweilzeit-Verteilung und Mischgüte in einem kontinuierlichen Pflugscharmischer promoviert. Von März 2003 bis Juni 2006 war er als Technikumsleiter bei Netzsch Condux Mahltechnik in Hanau angestellt. Seit Juli 2006 ist er Entwicklungsingenieur und Produktmanager für das New Material Business bei Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft in Augsburg. Seine Interessenschwerpunkte liegen in den Bereichen Partikelverfahrenstechnik (insbesondere Feststoffmischen, Mechanische Trennverfahren und Agglomerationstechnik), Mechanochemie und Chemischen Reaktionstechnik.

## ABSTRACT NOBILTA™ – Solids mixing with high energy intensity

The application of nanoscaled oxide ceramics like cerium oxide (abrasives),  $\gamma$ -aluminium oxide (abrasives) and titanium oxide (fillers) has been well known and in common practice for a long time. Nanostructured ceramics have experienced a big boom in recent years and are now the subject of numerous R&D activities. This is due mainly to advances in process engineering (top-down and bottom-up methods), which have yielded processes for the economic generation of oxide nanoparticles in sufficient quantity and quality. The technical, functional, and high performance ceramics based on these nanoparticles have given rise to entirely novel fields of application because of their excellent physical-chemical properties.

However, there is still a lack at the moment of suitable process solutions to release the complete potential of nanostructured ceramics. The NOBILTA™ system by Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft based in Augsburg, Germany, which is presented in this article, might prove to provide a possible approach to the solution of this problem. Targeted utilization of the load mechanisms implemented in this system, in conjunction with the material properties depending on the particle size, enables the realiza-

tion of processes such as mechanically activated, induced reactions, particle fusion by sintering, and particle surface modification.

**STICHWÖRTER** Hochintensivmischer, Sintern, Mechanochemie, Partikelfunktionalisierung, Partikelformgebung.

**Keram. Z. 60 (2008) [1]**

Fortsetzung aus *Keram. Z.* 59 (2007) [4]

## 1.5 Sintern

Unter Sintern versteht man die Verdichtung einer porösen Pulverschüttung in Kombination mit einer Wärmebehandlung. Die spezifische Oberflächenenergie des porösen, verdichteten Materials trägt maßgeblich zur freien Enthalpie des Sinterkörpers bei. Thermodynamische Triebkraft des Sinterprozesses ist die Verdichtung der Pulverschüttung, wodurch sich die Oberfläche und damit auch die freie Enthalpie des Körpers verringert. Diese Triebkraft wird allerdings dadurch gemindert, dass simultan zur Oberflächenreduzierung die Fläche der Korngrenzen, d.h. die Kontaktflächen der Körner, anwächst. Somit geht der Sinterprozess stets mit einem Kornwachstum einher [6].

Die Reaktion des Sinterkörpers auf die Triebkraft besteht in der Änderung der Mikrostruktur durch atomare Diffusion entlang der Oberfläche, Grenzfläche oder durch das Partikelvolumen, viskoses Fließen oder Gleiten von Versetzungen. Generell laufen Sintervorgänge bei Raumtemperatur zu langsam ab, sodass das Material erhitzt werden muss. Für die erforderliche Sintertemperatur  $T_{\text{Sinter}}$  gilt die Faustregel:

$$T_{\text{Sinter}} \approx 2/3 T_{\text{Schmelz}}$$

Während des Sinterprozesses werden verschiedene Stadien durchlaufen, die durch unterschiedliche Korn- und Porenformen charakterisiert sind. In Abhängigkeit vom Fortschritt der Verdichtung werden Anfangs-, Zwischen- und Endstadium des Sintervorganges unterschieden.

Im Anfangsstadium des Sinterns wächst die Zahl der Kontaktstellen zwischen den Partikeln. Es bilden sich Sinterhalse aus und das Porenvolumen nimmt ab. Daran schließt sich das Zwischenstadium an, in dem 70 bis 90 % der theoretischen Dichte vorliegen. Der Sinterkörper weist eine kontinuierliche, offene Porenstruktur auf. Das Endstadium ist durch verstärktes Kornwachstum gekennzeichnet. Dann existieren auch nur noch voneinander getrennte, geschlossene, kugelförmige Poren.

### 1.5.1 Schmelztemperaturabhängigkeit von der Partikelgröße

Ein für Sinterprozesse interessanter Effekt ist die Absenkung der Schmelztemperatur mit abnehmender Partikelgröße. Aus dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann unter Berücksichtigung der Oberflächenenergie  $\sigma$   $dA/dm$  die Schmelztemperaturabsenkung  $\Delta T$  als Funktion der Partikelgröße  $x$  dargestellt werden [7].

$$\Delta T = \frac{4 \sigma \cdot T_s}{\rho \cdot q_{\text{Latent}} \cdot x}$$

Darin ist  $\sigma$  die spezifische Oberflächenenergie,  $T_s$  die Schmelztemperatur,  $\rho$  die Feststoffdichte der Partikel und  $q_{\text{Latent}}$  die spezifische latente Wärme.

In Bild 6 ist die Schmelztemperaturabsenkung  $\Delta T$  als Funktion der Partikelgröße  $x$  für  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  und Nickel Ni aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig vom Material unterhalb einer Partikelgröße  $x < 100$  nm ein großer Einfluss der Partikelgröße auf die Schmelztemperaturabsenkung existiert. Die Abhängigkeit ist gemäß der angegebenen Beziehung für die Schmelztemperaturabsenkung physikalisch nicht limitiert. (Bild 6)

Der Effekt weckt das Interesse an nanoskalierten Keramiken zur Herstellung von funktionalisierten Kompositen. Die reduzierte Schmelztemperatur ist mit einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit verknüpft, wodurch sich die Sintertemperatur verringert [8]. So können durch starke Kompaktierung von Mischungen mit mindestens einer nano-

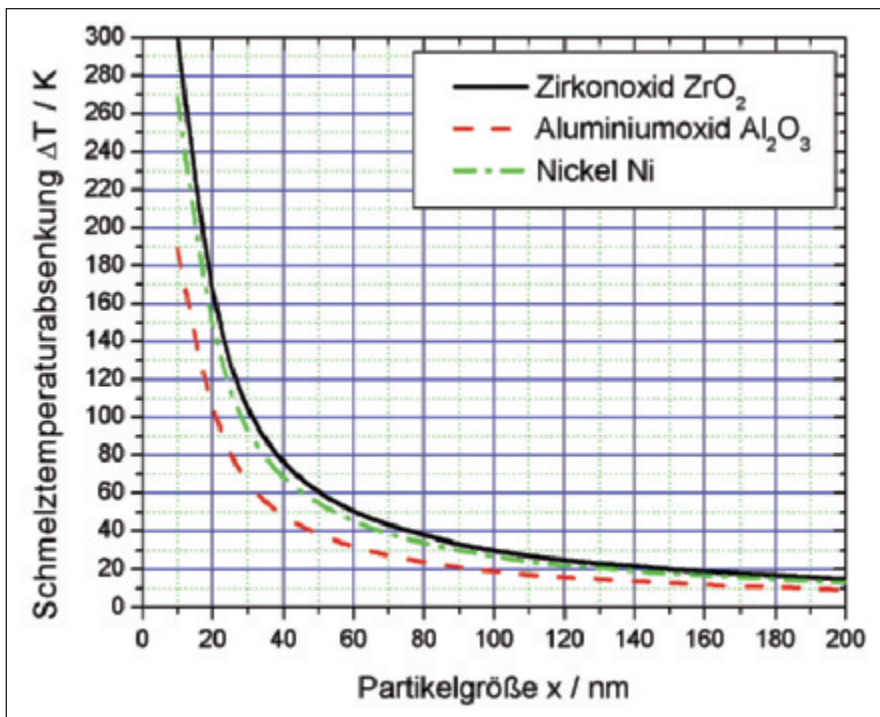


Bild 6 • Schmelztemperaturabsenkung  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Partikelgröße  $x$

skaligen Komponente und durch lokale, auf kleine Volumina begrenzte „Hot Spots“ infolge innerer sowie äußerer Reibung in dem System NOBILTA Zustände erzeugt werden, die sinterähnliche Prozesse initiieren können. Dadurch lassen sich diese Nanopartikel als Gastpartikeln auf der Oberfläche der größeren Hostpartikeln applizieren, die eine Funktionalisierung letzterer bewirken können. Des Weiteren wird damit zugleich die Segregationsneigung beider Mischkomponenten unterbunden.

### 1.6 Mechano- bzw. Tribochemie

Das Phänomen, dass durch mechanische Energieeinleitung Feststoffreaktionen aktiviert und/oder beschleunigt werden können, ist seit langem bekannt und wird auch Tribo- oder Mechanochemie genannt. Durch mechanische Beanspruchungen werden neue, frische Oberflächen erzeugt, die spezifische Oberfläche wächst, die beanspruchte Partikel deformiert sich plastisch, die Partikelgröße wird reduziert, es werden Phasenumwandlungen initiiert, das Material amorphisiert und es kann zur Einlagerung von Verunreinigungen, z. B. durch Verschleiß, kommen. Die Summierung mehrerer der beschriebenen Effekte kann dazu führen, dass sich Defekte innerhalb der Partikeln akkumulieren und dadurch die Nah- und Fernordnung beeinflusst wird. Die mechanische Aktivierung kann folgende physikalische Prozesse auslösen [9]:

- Emission von Photonen, Elektronen und Gitterkomponenten
- Anregung von Gitterschwingungen
- Elektrostatische Aufladung

- Elektrostatische Entladung
- Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit
- Generation/Migration von Gitterdefekten und elektronischen Defekten
- Lokal begrenzte Erwärmung.

Nach der mechanischen Aktivierung wird die im Festkörper gespeicherte Energie dissipiert. Der Dissipationsprozess verläuft in drei Stufen [9]. Zunächst bildet sich ein Triboplasma. Dabei handelt es sich um einen stochastischen Prozess, der weniger als  $10^{-7}$  s andauert. Es schließt sich das Postplasma an. Diese ist gekennzeichnet durch gekoppelte irreversible, thermodynamische Prozesse in der Größenordnung  $>10^{-6}$  s. Hierbei laufen Relaxationsprozesse der Plasmazustände und Rekombinationen der Plasmaproducte ab. Zudem bilden sich „Hot Spots“ auf Temperaturniveaus von  $T \approx 1300$  K. Im dritten Schritt erfolgen mechanisch aktivierte Reaktionen infolge der in den Feststoffdefekten gespeicherten Energie solange, bis das thermodynamische Gleichgewicht annähernd eingenommen ist. Konsequenz hieraus ist, dass chemische Reaktionen infolge des veränderten kinetischen und thermodynami-

06123/698-222  
www.krautzberger.com

**Krautzberger**  
...alles Andere ist  
Spielzeug!

- Spritzapparate
- Lackieranlagen
- Materialbehälter
- Hubgeräte
- Pumpen
- Regler / Armaturen
- Lüftungstechnik
- Zubehör

100  
100 JAHRE  
KRAUTZBERGER

**Krautzberger**

**Tabelle 2 • Keramische Verbindungen, ihre Edukte sowie die erforderlichen Synthesetemperaturen mit und ohne mechano-chemische Aktivierung nach [9]**

Verbindung	Edukte	Synthesetemperatur mit mechano-chemischer Aktivierung $T_{\text{Synth., mech.}} / ^\circ\text{C}$	Synthesetemperatur ohne mechano-chemische Aktivierung $T_{\text{Synth., konv.}} / ^\circ\text{C}$
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spinell	Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	800	1500
CaO·SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	850	1200
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1000	1400
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	850	1300
BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1100	1300
BaTiO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	k.A.	1200

schen Verhaltens einem anderen Reaktionspfad folgen.

Der kurze Exkurs in die Mechanochemie lässt den Charme und das Potenzial mechanisch aktivierter Festkörperreaktionen erkennen. Diese Art der Synthese bei niedrigen Temperaturen erlaubt die Generation von Produkten mit völlig neuen chemisch-physikalischen Eigenschaften. Es ändern sich nanokristalline oder teilamorphe Strukturen von Materialien, katalytische Aktivität und Selektivität, Löslichkeits-, chemisches Reaktions- und Sorptionsverhalten sowie Phasenumwandlungen. Damit erschließen sich neue Anwendungsbereiche wie Nanokeramiken, Biokeramiken, Katalysatoren und metallische Legierungen.

## 2 Anwendungen

Das System NOBILTA eröffnet durch die hohen Umfangsgeschwindigkeiten der Mischelemente und den einhergehenden hohen Energieeintrag in ein relativ kleines Prozessvolumen völlig neue Möglichkeiten zur Prozessführung. Der mechanische Energieeintrag ermöglicht die Absenkung von Aktivierungsenergien chemischer Feststoff-Feststoffreaktionen im Bereich der Chemischen Reaktionstechnik, die Einleitung sinterähnlicher Prozesse zwischen Partikeln in der Fügechnik, die Änderung der Partikelform bei moderatem Energieeintrag sowie die Zerstörung von Agglomeraten infolge hoher Scherraten.

### 2.1 Reaktivmischen

Die Anwendung der Mechano- oder Tribiochemie ist vor allem für die keramische Industrie von Interesse, da aufgrund der mechanischen Aktivierung die Synthesetemperaturen erheblich reduziert werden können. In Tabelle 2 sind verschiedene keramische Verbindungen und ihre Synthesetemperaturen mit und ohne mechano-chemische Aktivierung zusammengestellt [9].

Es ist zu erkennen, dass durch mechano-chemische Aktivierung deutlich niedrigere Synthesetemperaturen erzielbar sind. Die Synthesetemperatur-Erniedrigung liegt in der Größenordnung von  $\Delta T_{\text{Synth.}} \approx 200\text{--}700^\circ\text{C}$ .

Während bei der klassischen Mischoxid-Methode der Calcinierschritt bei etwa 1200 bis 1500 °C durchgeführt wird, ist es denkbar, dass der Prozess in dem System NOB-130 ohne zusätzliche Beheizung des Prozessbehälters erfolgen kann. Die mechano-chemische Aktivierung in Verbindung mit den lokalen, temporär begrenzt wirksamen „Hot Spots“ und dem Intensivmischen könnte genügen, um die jeweilige Keramik herzustellen [10].

### 2.2 Partikelfusion

Viele chemisch-physikalische Eigenschaften hängen von der Dispersität und der Feinheit (Partikelgrößen-Verteilung) ab und lassen sich mehr oder minder beliebig einstellen. Dazu zählen unter anderem der Farbeindruck, Farbintensität, Reaktivität und Lös-

lichkeit. Um die erforderliche Dispersität zu erreichen, ist häufig eine möglichst homogene Verteilung der Nebenkomponenten in der Schüttgutmatrix der Haupt- oder Trägerkomponente notwendig. Dabei sollte dieser Mischzustand unbedingt fixiert werden, um Segregation der Komponenten zu vermeiden und die gewünschten chemisch-physikalischen Eigenschaften bereitzustellen. Durch Partikelfusion, auch als Mechano Fusion oder Mechano Chemical Bonding bezeichnet, können Mischzustände fixiert und dadurch Materialien funktionalisiert werden. Insbesondere durch Funktionalisierung von Materialien mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften lassen sich deren Eigenschaften kombinieren und neue Anwendungsbereiche erschließen. Bezogen auf die keramische Industrie bedeutet dieses die Entwicklung neuer technischer Keramiken, Hochleistungs- und Funktionskeramiken mit einem jährlichen Wachstumspotenzial zwischen 6 und 8 % nach [11].

Ein Beispiel für die Funktionalisierung von Keramiken ist deren Anwendung als Anodenmaterial in Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells). Dabei wird beispielsweise ytteriumstabilisiertem Zirkonoxid YSZ (Bild 7 a) auf der Oberfläche von Nickeloxid-Partikeln NiO (Bild 7 b) appliziert. In Bild 7 c ist das fusionierte Material vor und in Bild 7 d nach dem eigentlichen Sintern dargestellt.

In Bild 7 a sind die plättchenförmigen Nickeloxid-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße  $\bar{X} = 1,8 \mu\text{m}$  und in Bild 7 b die deutlich feineren, nanoskaligen ytteriumstabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße  $\bar{X} = 0,1 \mu\text{m}$  zu erkennen. Bild 7 c zeigt größere, plättchenförmige Nickeloxid-Partikeln, auf deren Oberfläche feine ytteriumstabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nach dem Partikelfusionsvorgang gesintert sind. Zudem ist eine gleichmäßige, dichte Verteilung der ytteriumstabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln zu erkennen. Nach dem eigentlichen Sinter- und Reduktionsprozess (Bild 7 d) liegt ein hochgradig porös strukturierter Festkörper vor, der ideale Bedingungen für die diffusiven Transportvorgänge (Wasserstoff und Wasserdampf) und die an der Dreiphasengrenzfläche (Nickel – ytteriumstabilisiertes Zirkonoxid – Wasserstoff) ablaufende Oxidation des Wasserstoffs bietet [12].

Ein weiteres Beispiel ist die mechanische Legierung von Metallpulver [13].

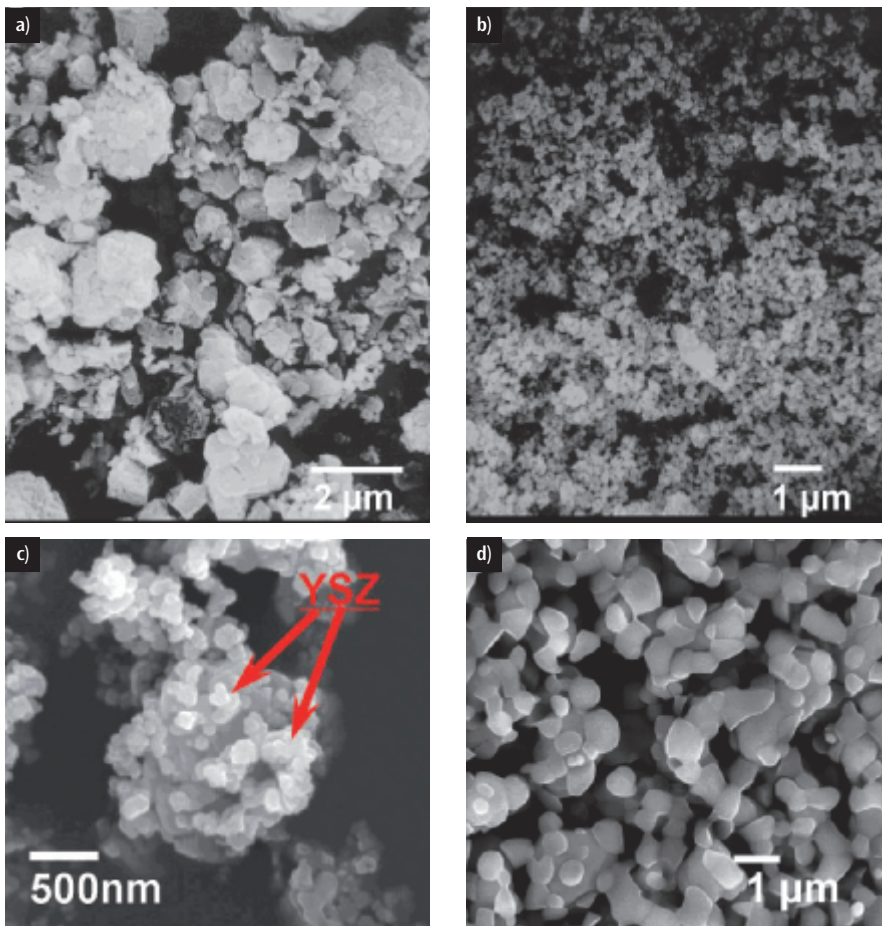


Bild 7 Eukte NiO

a) sowie yteriumstabilisiertes  $ZrO_2$ , b) und durch mechanische Energieeinleitung fusioniertes yteriumstabilisiertes  $ZrO_2$  (YSZ) mit NiO, c) bzw. Nickel nach dem Sinter- und Reduktionsprozess d)

### 2.3 Partikelformgebung

Feststoffmischprozessen sind in der Regel mehr oder weniger stark ausgeprägte Zerkleinerungsprozesse überlagert. Das Ausmaß der Zerkleinerung hängt unter anderem von der Beanspruchungsintensität und -häufigkeit ab, die schließlich die Partikelzerstörung bewirken. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, durch moderaten, angepassten Energieeintrag in das Mischgut nur Kantenbrüche an den Einzelpartikeln auszulösen und damit die Partikelform in gewissen Grenzen zu modifizieren. Gewünschter Effekt ist häufig die Erhöhung der Schüttdichte, wobei diese mit dem generierten Feingutanteil in akzeptabler Relation liegen muss. Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit des Systems NOBILTA zur Schüttdichteerhöhung sind Partikelgröße, -festigkeit und Verschleißverhalten des Eduktes, einfache Separation des Feinanteils sowie die tolerierbare Kontamination mit Abrieb.

### 2.4 Intensivmischen

Das Intensivmischen von Feststoffen wird eingesetzt, um durch Scherkräfte Agglomera-

te und Aggregate hoher Festigkeit, wie z. B. Farbpigmente, möglichst vollständig aufzulösen. Die wirkenden Scherkräfte leiten einen Abbau der Agglomerate über Aggregate bis hin zu Einzelpartikeln ein, weshalb dieser Prozess auch als Desagglomerieren bezeichnet wird. Die Intensität des Energieeintrags bestimmt Abbaugrad und erforderliche Mischzeit. Daher sind Systeme mit Mischwerkzeugen, die mit hoher Drehfrequenz betrieben werden können oder Hilfsaggregate zur Desagglomeration wie Messerköpfe bzw. Zerhacker besitzen, besonders prädestiniert. Generell liegt der gewünschte Mischzustand bereits nach wenigen Minuten wenn nicht gar Sekunden vor. Als Folge des verhältnismäßig hohen Energieeintrags in das Mischgut können dem eigentlichen Mischprozess die zuvor beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten in unterschiedlicher Ausprägung überlagert sein.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionsmechanismen der Tribo- oder Mechanochemie sind zurzeit noch nicht

ausreichend erforscht, um hinreichend exakte Modelle oder Berechnungsgrundlagen zu liefern, welche zumindest grobe Abschätzungen über die möglichen Reaktionsmechanismen erlauben. Daher ist man bei der Durchführung mechanisch aktivierter und induzierter chemischer Reaktionen während des Hochintensivmischens auf empirische Erkenntnisse angewiesen.

Das Intensivmischen mit hohem Energieeintrag besitzt ebenso, wie das Zerkleinern in Mühlen (Kugel-, Schwing-, Planeten- und Rührwerksmühlen) mit hohem Energieeintrag ein großes Innovationspotenzial im Hinblick auf die Entwicklung neuer Funktionskeramiken und -werkstoffe. Die Vorzüge des Hochintensivmischens liegen in der Scale-Up-Möglichkeit bis in den industriellen Produktionsmaßstab mit einer Batchgröße von bis zu 300 l Prozessvolumen sowie der meist deutlich kürzeren Prozesszeit in der Größenordnung von maximal 15 bis 30 min.

### Literatur

- [6] Kanters, J.: Sinterverhalten von Verbunden aus nanokristallinem Zirconiumdioxid, Dissertation Technische Universität Darmstadt, (2000)
- [7] Takagi, M.: Electron-diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. *J. of the Physical Soc. of Japan* **9** (1954) [3] 359
- [8] Wilden, J., Bergmann, J.P., Schlichting, S.: Nanotechnologie – Innovationspotenzial und Herausforderungen für die Fügetechnik. Abschlussbericht, DVS Forschungsseminar, (26. 01. 2006)
- [9] Scholz, G.: Mechanochemie anorganischer Festkörper: von der mechanischen Aktivierung bis zur mechanisch stimulierten Synthese. Vorlesungsmanuskript, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin (2007)
- [10] Kipp, S., Söpelák, V., Becker, K.D.: Mechanochemie: Chemie mit dem Hammer. *Chemie in unserer Zeit* **39** (2005) [6] 384–392
- [11] Hermel, W.: Keramiken für höchste Ansprüche. *Das Magazin 1*, Wissenschaftszentrum Nordrhein-Westfalen (1998)
- [12] Fukui, T., Habermann, R.: Einsatz von funktionsoptimierten Nanopartikeln in Brennstoffzellen, *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Verfahrenstechnik*, Band **20** (2006) [1] 212–219
- [13] Reinsch, E., Husemann, K., Heegn, H.: Mechanisches Legieren von Metallpulvern in einer Kugelwälmühle. *Aufbereitungs-Technik* **48** (2007) [4] 35–53

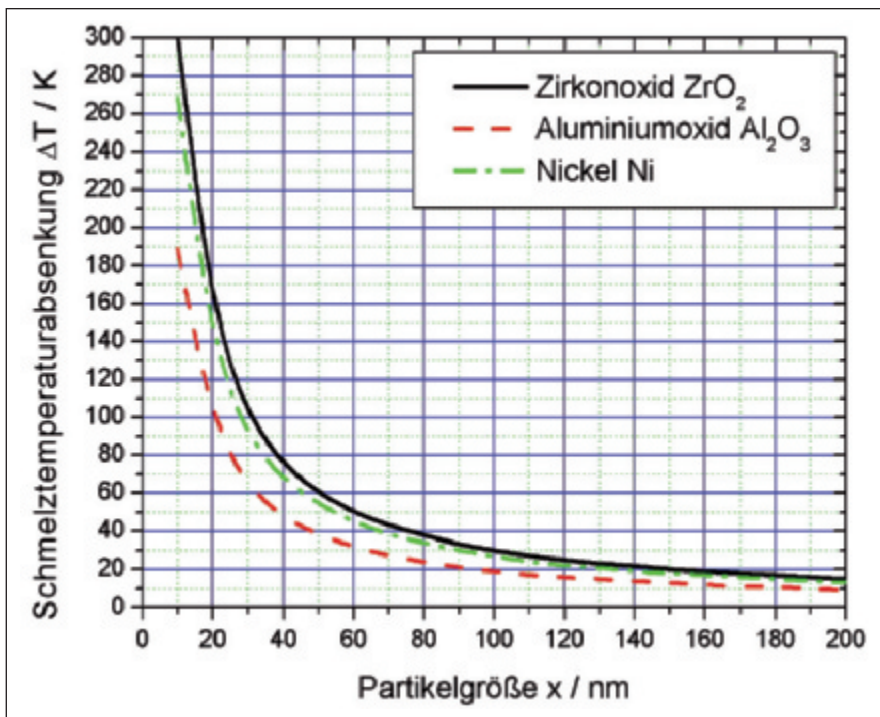


Bild 6 • Schmelztemperaturabsenkung  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Partikelgröße  $x$

skaligen Komponente und durch lokale, auf kleine Volumina begrenzte „Hot Spots“ infolge innerer sowie äußerer Reibung in dem System NOBILTA Zustände erzeugt werden, die sinterähnliche Prozesse initiieren können. Dadurch lassen sich diese Nanopartikel als Gastpartikeln auf der Oberfläche der größeren Hostpartikeln applizieren, die eine Funktionalisierung letzterer bewirken können. Des Weiteren wird damit zugleich die Segregationsneigung beider Mischkomponenten unterbunden.

### 1.6 Mechano- bzw. Tribochemie

Das Phänomen, dass durch mechanische Energieeinleitung Feststoffreaktionen aktiviert und/oder beschleunigt werden können, ist seit langem bekannt und wird auch Tribo- oder Mechanochemie genannt. Durch mechanische Beanspruchungen werden neue, frische Oberflächen erzeugt, die spezifische Oberfläche wächst, die beanspruchte Partikel deformiert sich plastisch, die Partikelgröße wird reduziert, es werden Phasenumwandlungen initiiert, das Material amorphisiert und es kann zur Einlagerung von Verunreinigungen, z. B. durch Verschleiß, kommen. Die Summierung mehrerer der beschriebenen Effekte kann dazu führen, dass sich Defekte innerhalb der Partikeln akkumulieren und dadurch die Nah- und Fernordnung beeinflusst wird. Die mechanische Aktivierung kann folgende physikalische Prozesse auslösen [9]:

- Emission von Photonen, Elektronen und Gitterkomponenten
- Anregung von Gitterschwingungen
- Elektrostatische Aufladung

- Elektrostatische Entladung
- Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit
- Generation/Migration von Gitterdefekten und elektronischen Defekten
- Lokal begrenzte Erwärmung.

Nach der mechanischen Aktivierung wird die im Festkörper gespeicherte Energie dissipiert. Der Dissipationsprozess verläuft in drei Stufen [9]. Zunächst bildet sich ein Triboplasma. Dabei handelt es sich um einen stochastischen Prozess, der weniger als  $10^{-7}$  s andauert. Es schließt sich das Postplasma an. Diese ist gekennzeichnet durch gekoppelte irreversible, thermodynamische Prozesse in der Größenordnung  $>10^{-6}$  s. Hierbei laufen Relaxationsprozesse der Plasmazustände und Rekombinationen der Plasmaproducte ab. Zudem bilden sich „Hot Spots“ auf Temperaturniveaus von  $T \approx 1300$  K. Im dritten Schritt erfolgen mechanisch aktivierte Reaktionen infolge der in den Feststoffdefekten gespeicherten Energie solange, bis das thermodynamische Gleichgewicht annähernd eingenommen ist. Konsequenz hieraus ist, dass chemische Reaktionen infolge des veränderten kinetischen und thermodynamischen

06123/698-222  
www.krautzberger.com

**Krautzberger**  
...alles Andere ist  
Spielzeug!

- Spritzapparate
- Lackieranlagen
- Materialbehälter
- Hubgeräte
- Pumpen
- Regler / Armaturen
- Lüftungstechnik
- Zubehör

100  
100 JAHRE  
KRAUTZBERGER

**Krautzberger**

**Tabelle 2 • Keramische Verbindungen, ihre Edukte sowie die erforderlichen Synthesetemperaturen mit und ohne mechano-chemische Aktivierung nach [9]**

Verbindung	Edukte	Synthesetemperatur mit mechano-chemischer Aktivierung $T_{\text{Synth., mech.}} / ^\circ\text{C}$	Synthesetemperatur ohne mechano-chemische Aktivierung $T_{\text{Synth., konv.}} / ^\circ\text{C}$
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spinell	Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	800	1500
CaO·SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	850	1200
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1000	1400
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	850	1300
BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1100	1300
BaTiO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	k.A.	1200

schen Verhaltens einem anderen Reaktionspfad folgen.

Der kurze Exkurs in die Mechanochemie lässt den Charme und das Potenzial mechanisch aktivierter Festkörperreaktionen erkennen. Diese Art der Synthese bei niedrigen Temperaturen erlaubt die Generation von Produkten mit völlig neuen chemisch-physikalischen Eigenschaften. Es ändern sich nanokristalline oder teilamorphe Strukturen von Materialien, katalytische Aktivität und Selektivität, Löslichkeits-, chemisches Reaktions- und Sorptionsverhalten sowie Phasenumwandlungen. Damit erschließen sich neue Anwendungsbereiche wie Nanokeramiken, Biokeramiken, Katalysatoren und metallische Legierungen.

## 2 Anwendungen

Das System NOBILTA eröffnet durch die hohen Umfangsgeschwindigkeiten der Mischelemente und den einhergehenden hohen Energieeintrag in ein relativ kleines Prozessvolumen völlig neue Möglichkeiten zur Prozessführung. Der mechanische Energieeintrag ermöglicht die Absenkung von Aktivierungsenergien chemischer Feststoff-Feststoffreaktionen im Bereich der Chemischen Reaktionstechnik, die Einleitung sinterähnlicher Prozesse zwischen Partikeln in der Fügechnik, die Änderung der Partikelform bei moderatem Energieeintrag sowie die Zerstörung von Agglomeraten infolge hoher Scherraten.

### 2.1 Reaktivmischen

Die Anwendung der Mechano- oder Tribiochemie ist vor allem für die keramische Industrie von Interesse, da aufgrund der mechanischen Aktivierung die Synthesetemperaturen erheblich reduziert werden können. In Tabelle 2 sind verschiedene keramische Verbindungen und ihre Synthesetemperaturen mit und ohne mechano-chemische Aktivierung zusammengestellt [9].

Es ist zu erkennen, dass durch mechano-chemische Aktivierung deutlich niedrigere Synthesetemperaturen erzielbar sind. Die Synthesetemperatur-Erniedrigung liegt in der Größenordnung von  $\Delta T_{\text{Synth.}} \approx 200\text{--}700^\circ\text{C}$ .

Während bei der klassischen Mischoxid-Methode der Calcinierschritt bei etwa 1200 bis 1500 °C durchgeführt wird, ist es denkbar, dass der Prozess in dem System NOB-130 ohne zusätzliche Beheizung des Prozessbehälters erfolgen kann. Die mechano-chemische Aktivierung in Verbindung mit den lokalen, temporär begrenzt wirksamen „Hot Spots“ und dem Intensivmischen könnte genügen, um die jeweilige Keramik herzustellen [10].

### 2.2 Partikelfusion

Viele chemisch-physikalische Eigenschaften hängen von der Dispersität und der Feinheit (Partikelgrößen-Verteilung) ab und lassen sich mehr oder minder beliebig einstellen. Dazu zählen unter anderem der Farbeindruck, Farbintensität, Reaktivität und Lös-

lichkeit. Um die erforderliche Dispersität zu erreichen, ist häufig eine möglichst homogene Verteilung der Nebenkomponenten in der Schüttgutmatrix der Haupt- oder Trägerkomponente notwendig. Dabei sollte dieser Mischzustand unbedingt fixiert werden, um Segregation der Komponenten zu vermeiden und die gewünschten chemisch-physikalischen Eigenschaften bereitzustellen. Durch Partikelfusion, auch als Mechano Fusion oder Mechano Chemical Bonding bezeichnet, können Mischzustände fixiert und dadurch Materialien funktionalisiert werden. Insbesondere durch Funktionalisierung von Materialien mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften lassen sich deren Eigenschaften kombinieren und neue Anwendungsbereiche erschließen. Bezogen auf die keramische Industrie bedeutet dieses die Entwicklung neuer technischer Keramiken, Hochleistungs- und Funktionskeramiken mit einem jährlichen Wachstumspotenzial zwischen 6 und 8 % nach [11].

Ein Beispiel für die Funktionalisierung von Keramiken ist deren Anwendung als Anodenmaterial in Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells). Dabei wird beispielsweise ytteriumstabilisiertem Zirkonoxid YSZ (Bild 7 a) auf der Oberfläche von Nickeloxid-Partikeln NiO (Bild 7 b) appliziert. In Bild 7 c ist das fusionierte Material vor und in Bild 7 d nach dem eigentlichen Sintern dargestellt.

In Bild 7 a sind die plättchenförmigen Nickeloxid-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße  $\bar{X} = 1,8 \mu\text{m}$  und in Bild 7 b die deutlich feineren, nanoskaligen ytteriumstabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße  $\bar{X} = 0,1 \mu\text{m}$  zu erkennen. Bild 7 c zeigt größere, plättchenförmige Nickeloxid-Partikeln, auf deren Oberfläche feine ytteriumstabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Partikeln nach dem Partikelfusionsvorgang gesintert sind. Zudem ist eine gleichmäßige, dichte Verteilung der ytteriumstabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Partikeln zu erkennen. Nach dem eigentlichen Sinter- und Reduktionsprozess (Bild 7 d) liegt ein hochgradig porös strukturierter Festkörper vor, der ideale Bedingungen für die diffusiven Transportvorgänge (Wasserstoff und Wasserdampf) und die an der Dreiphasengrenzfläche (Nickel – ytteriumstabilisiertes Zirkonoxid – Wasserstoff) ablaufende Oxidation des Wasserstoffs bietet [12].

Ein weiteres Beispiel ist die mechanische Legierung von Metallpulver [13].

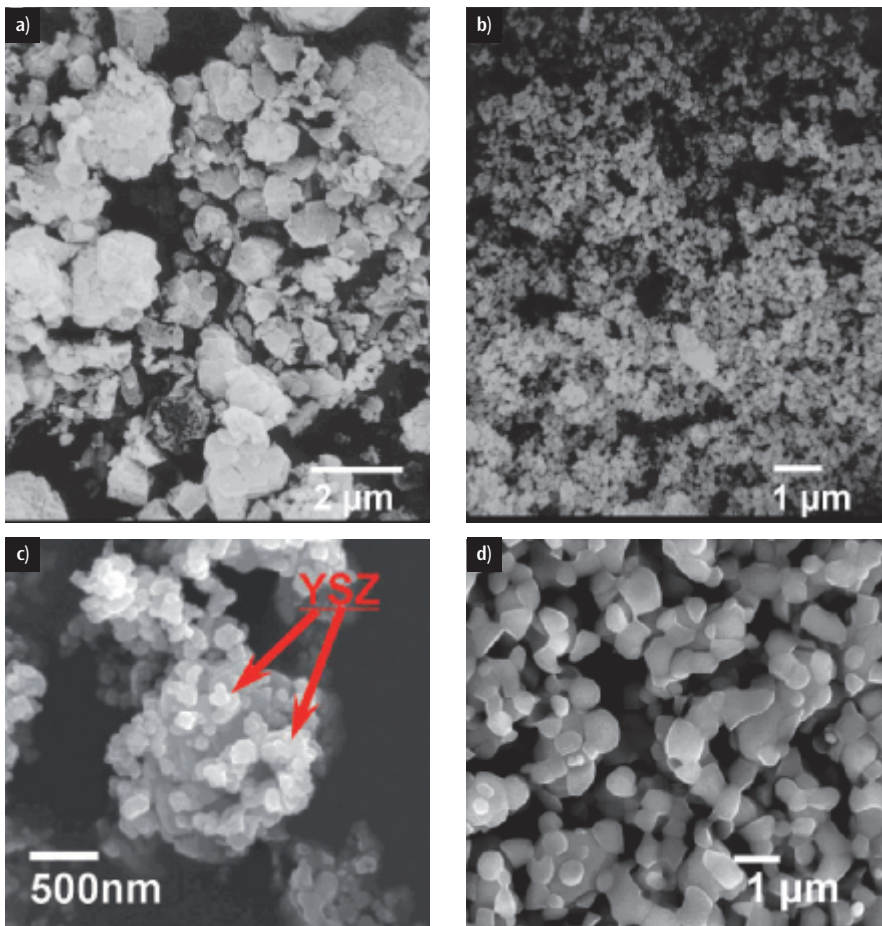


Bild 7 Eukte NiO

a) sowie yteriumstabilisiertes  $ZrO_2$ , b) und durch mechanische Energieeinleitung fusioniertes yteriumstabilisiertes  $ZrO_2$  (YSZ) mit NiO, c) bzw. Nickel nach dem Sinter- und Reduktionsprozess d)

### 2.3 Partikelformgebung

Feststoffmischprozessen sind in der Regel mehr oder weniger stark ausgeprägte Zerkleinerungsprozesse überlagert. Das Ausmaß der Zerkleinerung hängt unter anderem von der Beanspruchungsintensität und -häufigkeit ab, die schließlich die Partikelzerstörung bewirken. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, durch moderaten, angepassten Energieeintrag in das Mischgut nur Kantenbrüche an den Einzelpartikeln auszulösen und damit die Partikelform in gewissen Grenzen zu modifizieren. Gewünschter Effekt ist häufig die Erhöhung der Schüttdichte, wobei diese mit dem generierten Feingutanteil in akzeptabler Relation liegen muss. Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit des Systems NOBILTA zur Schüttdichteerhöhung sind Partikelgröße, -festigkeit und Verschleißverhalten des Eduktes, einfache Separation des Feinanteils sowie die tolerierbare Kontamination mit Abrieb.

### 2.4 Intensivmischen

Das Intensivmischen von Feststoffen wird eingesetzt, um durch Scherkräfte Agglomera-

te und Aggregate hoher Festigkeit, wie z. B. Farbpigmente, möglichst vollständig aufzulösen. Die wirkenden Scherkräfte leiten einen Abbau der Agglomerate über Aggregate bis hin zu Einzelpartikeln ein, weshalb dieser Prozess auch als Desagglomerieren bezeichnet wird. Die Intensität des Energieeintrags bestimmt Abbaugrad und erforderliche Mischzeit. Daher sind Systeme mit Mischwerkzeugen, die mit hoher Drehfrequenz betrieben werden können oder Hilfsaggregate zur Desagglomeration wie Messerköpfe bzw. Zerhacker besitzen, besonders prädestiniert. Generell liegt der gewünschte Mischzustand bereits nach wenigen Minuten wenn nicht gar Sekunden vor. Als Folge des verhältnismäßig hohen Energieeintrags in das Mischgut können dem eigentlichen Mischprozess die zuvor beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten in unterschiedlicher Ausprägung überlagert sein.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionsmechanismen der Tribo- oder Mechanochemie sind zurzeit noch nicht

ausreichend erforscht, um hinreichend exakte Modelle oder Berechnungsgrundlagen zu liefern, welche zumindest grobe Abschätzungen über die möglichen Reaktionsmechanismen erlauben. Daher ist man bei der Durchführung mechanisch aktivierter und induzierter chemischer Reaktionen während des Hochintensivmischens auf empirische Erkenntnisse angewiesen.

Das Intensivmischen mit hohem Energieeintrag besitzt ebenso, wie das Zerkleinern in Mühlen (Kugel-, Schwing-, Planeten- und Rührwerksmühlen) mit hohem Energieeintrag ein großes Innovationspotenzial im Hinblick auf die Entwicklung neuer Funktionskeramiken und -werkstoffe. Die Vorzüge des Hochintensivmischens liegen in der Scale-Up-Möglichkeit bis in den industriellen Produktionsmaßstab mit einer Batchgröße von bis zu 300 l Prozessvolumen sowie der meist deutlich kürzeren Prozesszeit in der Größenordnung von maximal 15 bis 30 min.

### Literatur

- [6] Kanters, J.: Sinterverhalten von Verbunden aus nanokristallinem Zirkoniumdioxid, Dissertation Technische Universität Darmstadt, (2000)
- [7] Takagi, M.: Electron-diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. *J. of the Physical Soc. of Japan* **9** (1954) [3] 359
- [8] Wilden, J., Bergmann, J.P., Schlichting, S.: Nanotechnologie – Innovationspotenzial und Herausforderungen für die Fügetechnik. Abschlussbericht, DVS Forschungsseminar, (26. 01. 2006)
- [9] Scholz, G.: Mechanochemie anorganischer Festkörper: von der mechanischen Aktivierung bis zur mechanisch stimulierten Synthese. Vorlesungsmanuskript, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin (2007)
- [10] Kipp, S., Söpelák, V., Becker, K.D.: Mechanochemie: Chemie mit dem Hammer. *Chemie in unserer Zeit* **39** (2005) [6] 384–392
- [11] Hermel, W.: Keramiken für höchste Ansprüche. *Das Magazin 1*, Wissenschaftszentrum Nordrhein-Westfalen (1998)
- [12] Fukui, T., Habermann, R.: Einsatz von funktionsoptimierten Nanopartikeln in Brennstoffzellen, *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Verfahrenstechnik*, Band **20** (2006) [1] 212–219
- [13] Reinsch, E., Husemann, K., Heegn, H.: Mechanisches Legieren von Metallpulvern in einer Kugelwälmühle. *Aufbereitungs-Technik* **48** (2007) [4] 35–53