

Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft

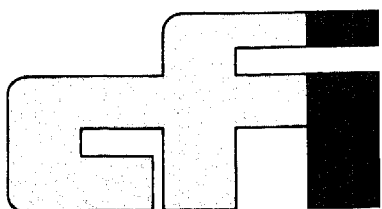
Werkstoffe · Verfahren · Anwendung
Band 9 (1994) Heft 5 · ISSN 0177-6983

Oberflächen keramischer Pulver

Charakterisierung, Eigenschaften, Processing
DKG / DGM SYMPOSIUM

**15. - 16. Dezember 1993
Saarbrücken**

Veranstalter:
Gemeinschaftsausschuß
„Hochleistungskeramik“ der
Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V.
und der
Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V.



BEIHEFTE
ceramic forum international
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft

Oberflächenchemie und Verarbeitung feiner keramischer Pulver

H. Schmidt, R. Naß

1. Einleitung

Die Oberflächenchemie der Ausgangspulver ist für die keramische Prozeßtechnik von großer Bedeutung, da durch sie die Wechselwirkung der einzelnen Teilchen untereinander in hohem Maße festgelegt wird. Dies spielt bei der Stabilisierung von Schlickern genauso eine Rolle wie bei der Trockenpreßtechnik, aber auch andere Technologien wie Extrusion oder Gießtechniken werden davon maßgeblich beeinflusst. Dabei können unterschiedliche Prinzipien herangezogen werden, die besonders in flüssiger Phase von Bedeutung sind. Eine Möglichkeit ist die elektrostatische Stabilisierung, bei der durch Zugabe bestimmter Komponenten, z. B. dissoziierbare Moleküle, aufgrund der oberflächenphysikalischen und chemischen Eigenschaften des Pulvers eine Ionensorte bevorzugt angelagert wird. Dadurch können die Oberflächen der Teilchen gleichsinnig aufgeladen werden und ein Zusammenwachsen verhindert werden. Ähnliches läßt sich durch Polyelektrolyten erreichen, die meist aus polymeren Säuren oder Basen bestehen. Zusätzlich zur Oberflächenladung können sie über das adsorbierte Polymer auch noch einen sterischen Beitrag zum Stabilisierungsmechanismus leisten. Durch Anlagerung neutraler Moleküle können dann, wenn diese Moleküle nur geringe Wechselwirkung untereinander zeigen, Stabilisierungseffekte erzielt und die Wechselwirkung der Teilchen begrenzt werden.

Bei letzterem Prinzip ist jedoch zu beachten, daß die van-der-Waalschen Kräfte, die dann dominierend sind, in ihrer Gesamtmenge pro Volumeneinheit von der Oberfläche der sich in diesem Volumen befindenden Teilchen abhängen und in der Summe bei sehr kleinen Teilchen (z. B. im Nanometerbereich) doch eine insgesamt starke Wechselwirkung auftreten kann, so daß Agglomerationseffekte auftreten können. Derartige Agglomerate sind jedoch in der Regel auf chemische Weise einfach zu trennen, so daß die Systeme prozeßtechnisch verarbeitet werden können.

Es tritt die interessante Frage auf, inwieweit nun durch eine gezielte Oberflächenmodifikation, d. h. eine Beschichtung keramischer Teilchen mit ausgewählten organischen Gruppen, sich neue prozeßtechnische Möglichkeiten eröffnen. Besonders interessant sind bifunktionelle Moleküle, die einerseits eine gute Anbindung zur Oberfläche zeigen, andererseits jedoch bestimmte Funktionen (z. B. Ladung oder Reaktivität) aufweisen und mit denen die Pulveroberfläche so weit variiert werden kann, daß prozeßtechnische Vorteile entstehen. Die Fragestellungen, die dabei berührt werden, sind die Stabilität von Suspensionen durch Aufbringen geeigneter Ladungen, insbesondere, wenn es möglich ist, das Ladungsvorzeichen frei zu wählen, und die Verhinderung von Agglomeration, die besonders bei sehr feinskaligen Pulvern bis

hinab zu Nanopulvern von Bedeutung ist. Vereinfacht ausgedrückt hieße das, daß es einerseits gelingen sollte, mit einer geeigneten Oberflächenmodifizierung, jedes gewünschte ξ -Potential einer keramischen Suspension einzustellen. Andererseits sollte es möglich sein, Ladungen gezielt aufzubringen, um elektrophoretische Transport- und Abscheidungsprozesse zu steuern. Eine weitere Forderung wäre, die Packungsdichten von feinst- bis nanoskalierten Teilchen in Schlickern soweit zu erhöhen, daß keramische Prozeßtechniken für die Verarbeitung und Formgebung eingesetzt werden können.

2. Oberflächenmodifizierung

Für die Auswahl geeigneter Oberflächenmodifikatoren ist es erforderlich, den oberflächenchemischen Zustand des zu modifizierenden Pulvers zu kennen. Dafür kommen oberflächenselektive Methoden wie ESCA oder die DRIFT-Spektroskopie in Frage. Mit der DRIFT-Spektroskopie können Infrarotspektren der Teilchenoberfläche aufgenommen werden. In Bild 1 und Bild 2 sind dazu zwei DRIFT-Aufnahmen von Siliciumcarbid und Borcarbid gezeigt [1].

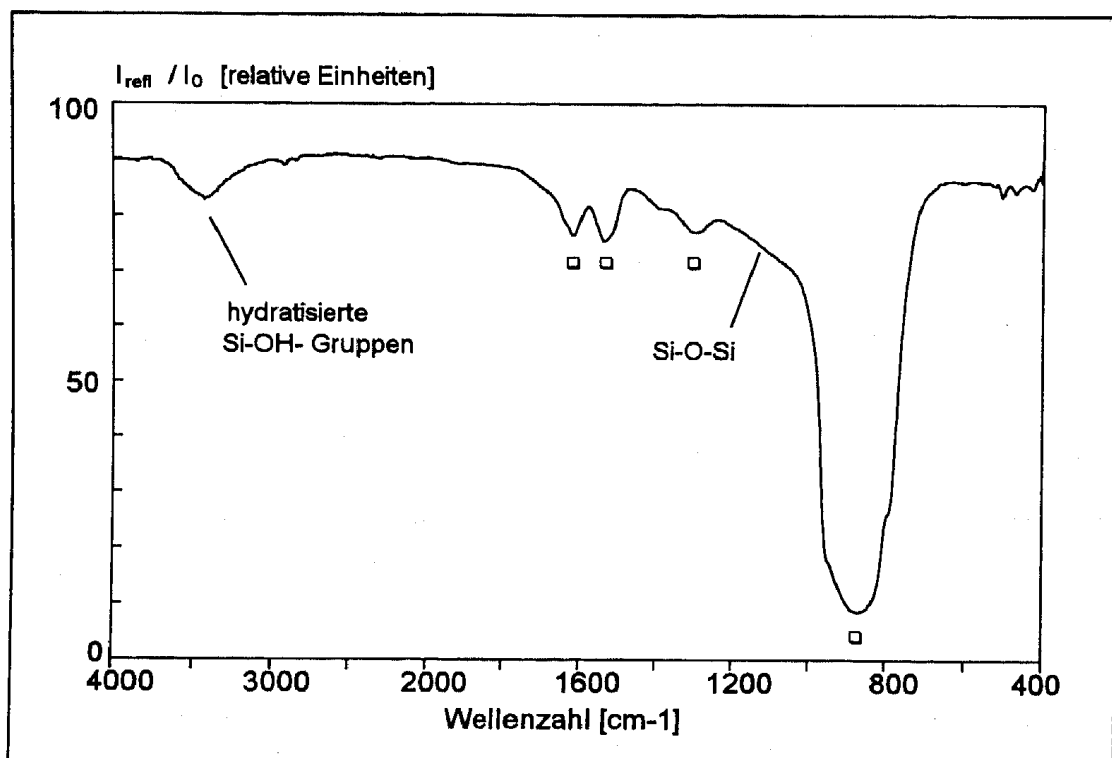


Bild 1: DRIFT-Spektrum von SiC-Pulver Lonza UF15 (12 h getrocknet bei 120 °C, 2 Gew.-% SiC-Pulver in KBr). □ = Si-C Valenzschwingung sowie deren Obertöne [1].

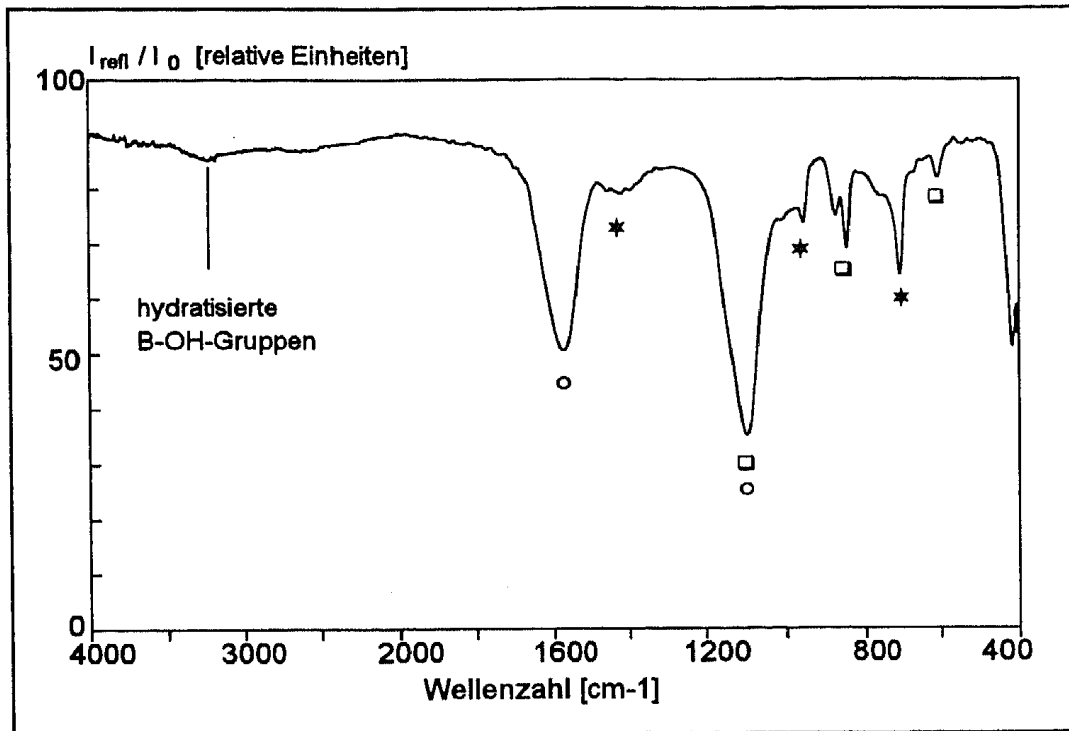


Bild 2: DRIFT-Spektrum von B_4C -Pulver (ESK) (12 h getrocknet bei $120\text{ }^\circ\text{C}$, 2 Gew.-% B_4C -Pulver in KBr). \circ = B_4C Valenz- und Deformationsschwingungen, \square = B-O-B-Schwingungen, $*$ = B-O-Schwingungen [1].

Aus beiden Spektren kann auf eine Beladung der Teilchenoberflächen mit Hydroxylgruppen geschlossen werden, so daß es sinnvoll erscheint, diese Oberflächen mit reaktiven Silanen zu beschichten. Das Vorliegen oxidischer Oberflächenfilme ist auch von anderen Nichtoxidkeramiken bekannt. So zeigen ESCA-Aufnahmen an nanokristallinem Titanitrid, daß dieses ebenfalls mit einer TiO_2 -Schicht überzogen ist [2]. Während im System SiC eine Silanmodifizierung aber systemintrinsisch wirken kann, da diese Komponente während des Sinterprozesses in eine SiC-Keramik umgewandelt werden kann und für B_4C als Sinteradditiv für SiC das gleich gilt, ist eine Oberflächenmodifikation von Titanitrid mit Silanen eher störend.

Eine andere Oberflächenmodifikationsmöglichkeit ergibt sich über die leicht sauer wirkenden SiOH und BOH-Gruppen an B_4C und SiC durch Basen, die mit diesen Gruppen wechselwirken.

Aus dem Dargelegten lassen sich jetzt je nach gewünschter Prozeßtechnik verschiedene Modifizierungssysteme ableiten. Will man ein SiC-Sinterpulver mit Teilchengrößen im sub- μm -Bereich in Gegenwart der Sinterhilfsmittel B_4C und Ruß für den Schlickerdruckguß verwenden, so empfiehlt es sich, den Ruß auf die Oberfläche des SiC bzw. B_4C zu binden, da er in der Regel nanoskalig vorliegt und bei der Schlickergußtechnik durch die Poren der Form läuft. Die Folge davon sind Inhomogenitäten im Grünkörper, die zu Eigenspannungen im gesinterten Produkt führen. Zur Vermeidung dieser Segregationsprozesse wurde das SiC mit aminogruppenhaltigen Silanen oberflächenbeschichtet [3] und mit sauren Rußen zur Reaktion gebracht [4]. Dabei werden die nanoska-

ligen Rußpartikel chemisch auf die Oberfläche des SiC gebunden, das durch die Aminogruppen basisch ist. In Bild 3 ist deutlich die Beladung der Oberfläche mit Rußpartikeln zu erkennen.

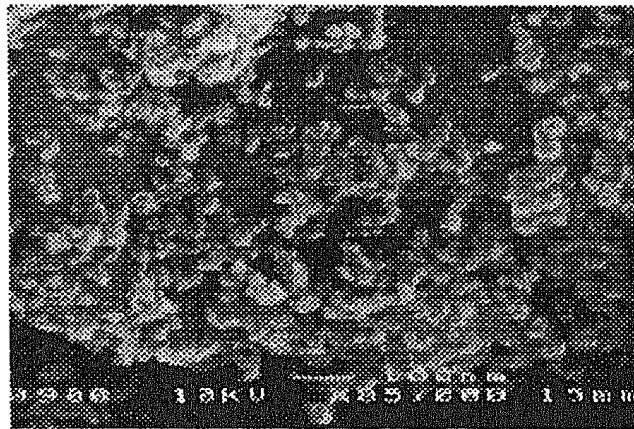


Bild 3: REM-Aufnahme eines mit nanoskaligem Ruß beschichteten SiC-Pulvers [4].

In Bild 4 ist gezeigt, wie sich die unterschiedlichen Prozeßtechniken bei der Herstellung einfacher Formkörper auswirken.

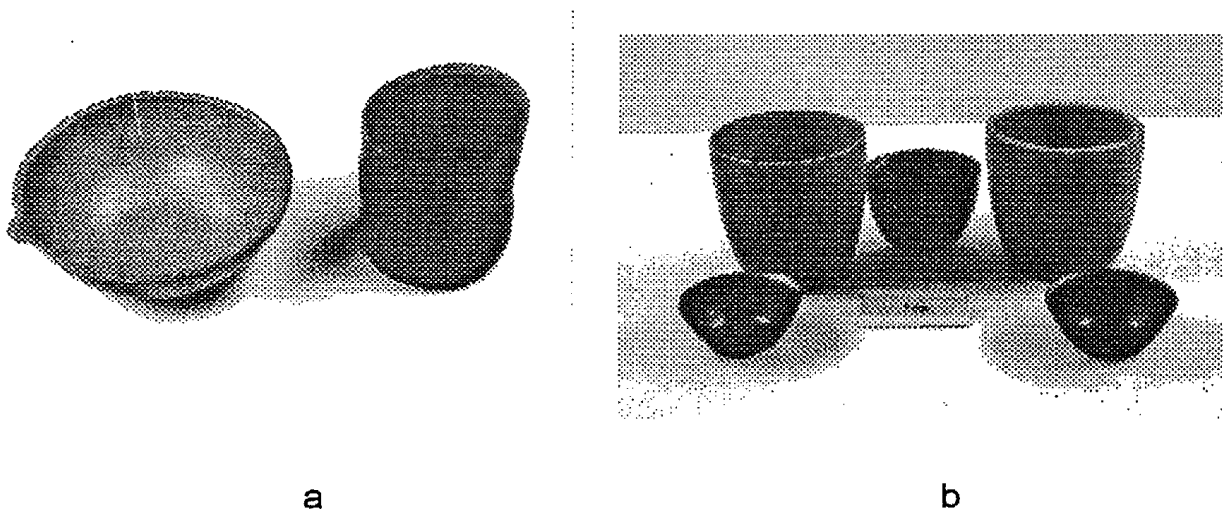


Bild 4: Einfluß der Prozeßtechnik auf die Herstellung einfacher Formkörper über Schlickerdruckguß:

- a) elektrostatisch stabilisierte Schlicker
- b) mit nanoskaligem Ruß beschichtetes SiC-Pulver.

Während das druckschlickergegossene System ohne Fixierung des Rußes auf der Oberfläche aufgrund der Inhomogenitäten zum Verziehen und zum Reißen neigt, lassen sich die Produkte mit der Fixierung des Rußes auf der Oberfläche drucklos ohne Probleme zu verzugfreien Formkörpern sintern.

Die Oberflächenmodifizierung mit Basen ist anhand von Bild 5 dargestellt, in dem verschiedene Modelle aufgezeichnet sind [1].

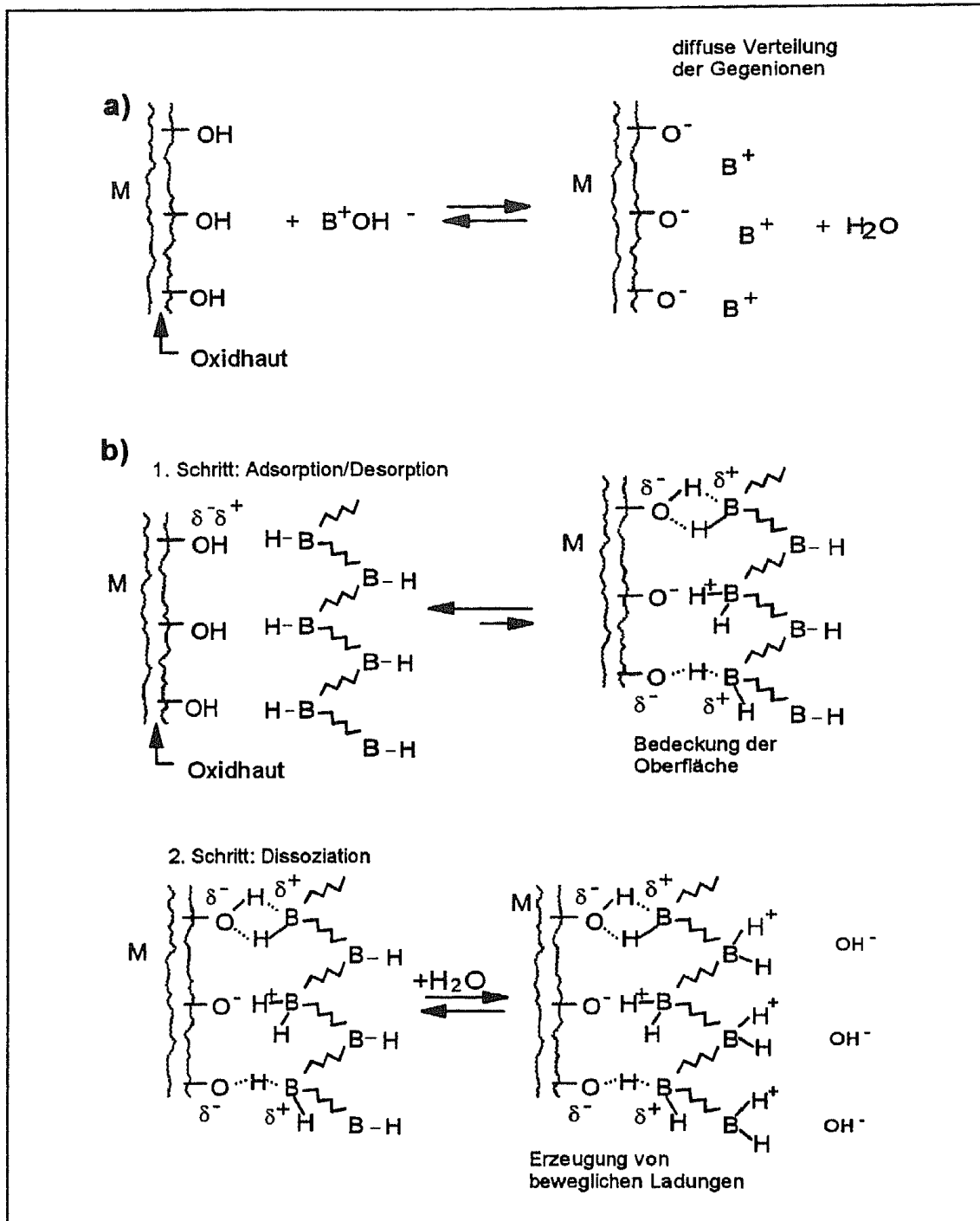


Bild 5: Modelle zur Erzeugung von Ladungen auf sauren Teilchenoberflächen.

a) mit basischen Monomeren: Ausbilden negativer Oberflächenladungen bei gleichzeitiger Erzeugung von Wasser, b) mit basischen Polymeren: Adsorption des Polymeren durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Anziehungskräfte, Ausbilden positiver Oberflächenladungen in Gegenwart geringer Mengen an Wasser. R: $(C_nH_{2n+1})_4N^+$ ($n = 1-4$); B = basische Zentren.

Während die Modifizierung mit einfachen Basen (Bild 5a) zu Schlickern führt, die elektrophoretisch an der Kathode abgeschieden werden, ergibt die Modifizierung mit Polymerbasen z. B. mit Polyethylenimin (Bild 5b) Schlicker,

die anodisch abgeschieden werden. In Bild 6 ist gezeigt, daß es über die Oberflächenmodifizierung mit basischen Polymeren gelingt, mit den drei sehr unterschiedlichen Komponenten (SiC, B₄C, Ruß) Bereiche ähnlicher Wanderungsgeschwindigkeit einzustellen.

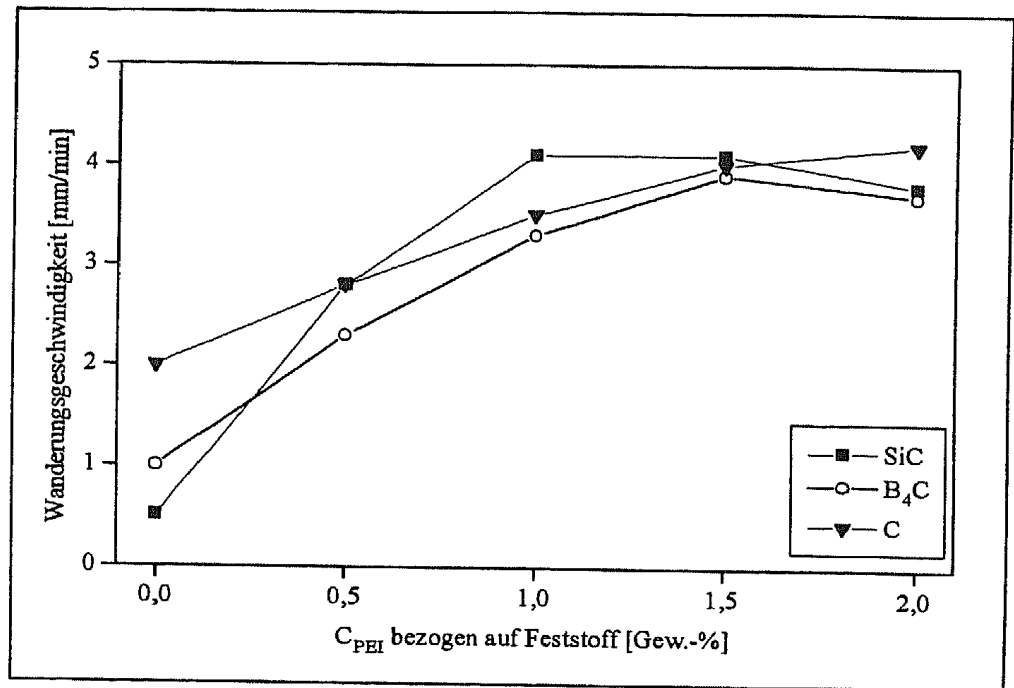


Bild 6: Wanderungsverhalten der Komponenten SiC, B₄C und Ruß als Funktion der Polyethylenimin-Konzentration in einer ethanolischen Suspensionen [1].

In Bild 7 ist die Analyse der entsprechenden Komponenten durch einen elektrophoretisch abgeschiedenen Formkörper dargestellt.

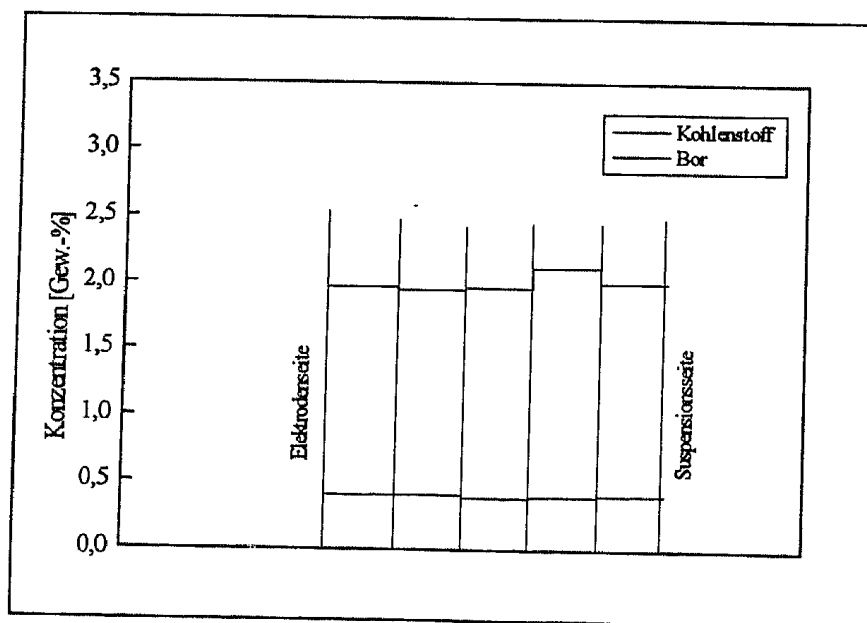


Bild 7: Konzentrationsprofil der Sinteradditive Bor und Kohlenstoff in der SiC-Matrix von elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern.

Man sieht, daß die Konzentration der einzelnen Komponenten im Rahmen der Meßgenauigkeit über den gesamten Bereich konstant ist, d. h., daß sich auch über längere Zeiträume keine Segregationseffekte einstellen. Dies bedeutet, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen tatsächlich konstant ist.

Anders verhält es sich bei nanoskaligem Titannitrid, das „siliciumfrei“ zu modifizieren ist. Dabei lassen sich sowohl die sauren Eigenschaften der Titanhydroxide als auch die Komplexbildungstendenz des Ti^{4+} nutzen. Da es sich hierbei um nanoskaliges Titannitrid mit einem Partikeldurchmesser zwischen 20 und 40 nm handelt (Bild 8), müssen die Oberflächenmodifikatoren gleichzeitig für eine Deagglomeration des agglomerierten Pulvers sorgen [2].

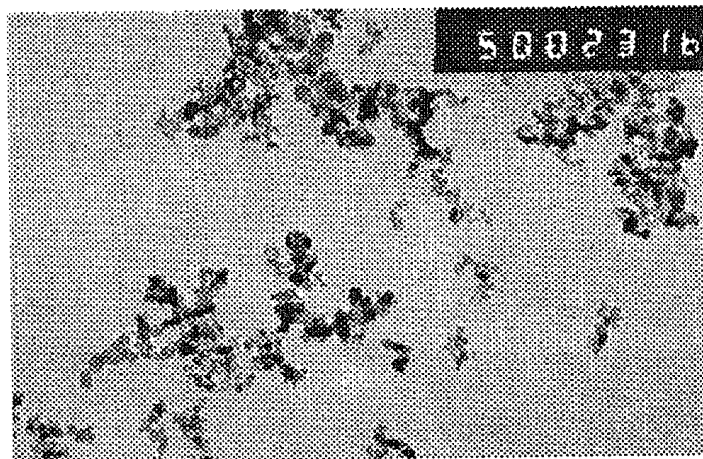


Bild 8: TEM-Aufnahme von nanoskaligem TiN.

In Bild 9 ist die Agglomerationswirkung dargestellt.

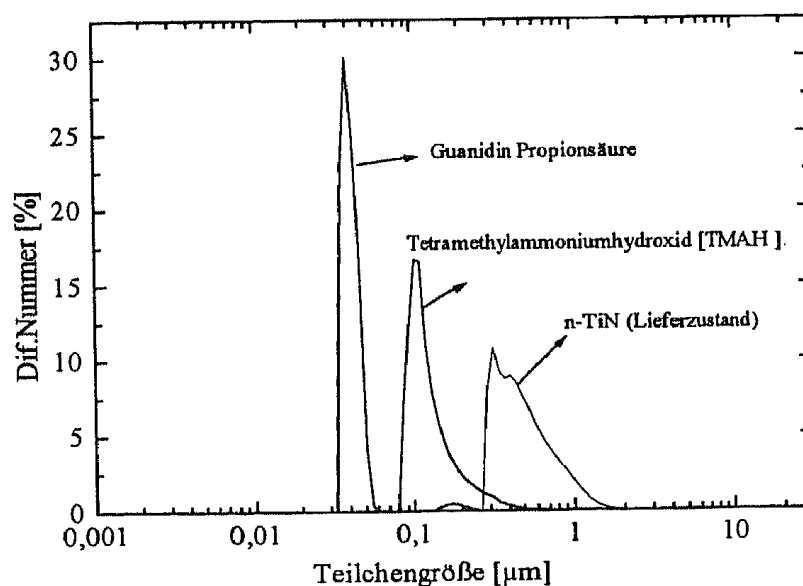


Bild 9: Einfluß unterschiedlicher Oberflächenmodifikatoren auf die Dispergierung von agglomeriertem TiN mit einer Primärteilchengröße von 20 bis 40 nm [2].

Man sieht, daß Guanidinpropionsäure die beste Dispergierwirkung hat. Dies wird der Chelatbildungstendenz der Aminogruppen zur TiO_2 -Oberfläche zugeschrieben. Aus diesen dispergierten Nanopulvern lassen sich über eine Druckfiltration Grünlinge mit einem Feststoffgehalt von über 50 Vol.-% herstellen, was für ein derartiges System (das ja letztendlich ein „Sol“ darstellt) als sehr hoch bezeichnet werden kann. Derartige Grünlinge lassen sich bei Temperaturen unterhalb $1400\text{ }^\circ\text{C}$ drucklos dichtsintern, was für TiN einen außerordentlich niedrigen Wert darstellt.

Ähnliche Experimente lassen sich mit nanodisperssem Aluminiumhydroxid durchführen. Böhmit mit einer Primärpartikelgröße herunter bis zu etwa 15 nm kann in Form hart agglomerierter Pulver im Handel bezogen werden. Durch Behandlung mit Propionsäure lassen sich die Systeme deagglomerieren, wie in Bild 10 dargestellt ist.

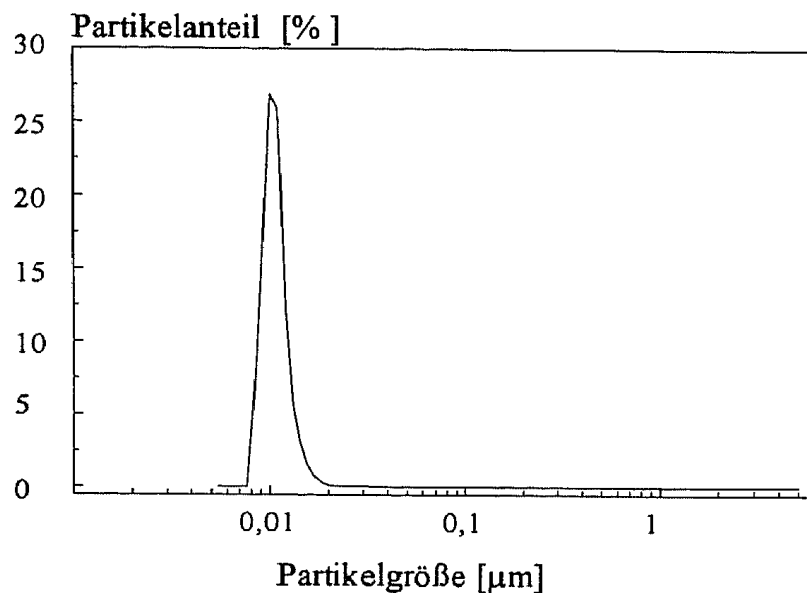


Bild 10: Teilchengrößenverteilung von deagglomeriertem Böhmit. Als Oberflächenmodifikator wurde Propionsäure eingesetzt [5].

DRIFT-Spektren des gewaschenen, deagglomerierten Produktes zeigen im Vergleich zur Propionsäure eine Verschiebung der Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zum Propionat, während gleichzeitig noch die kristallinen Reflexe des Böhmits zu detektieren sind.

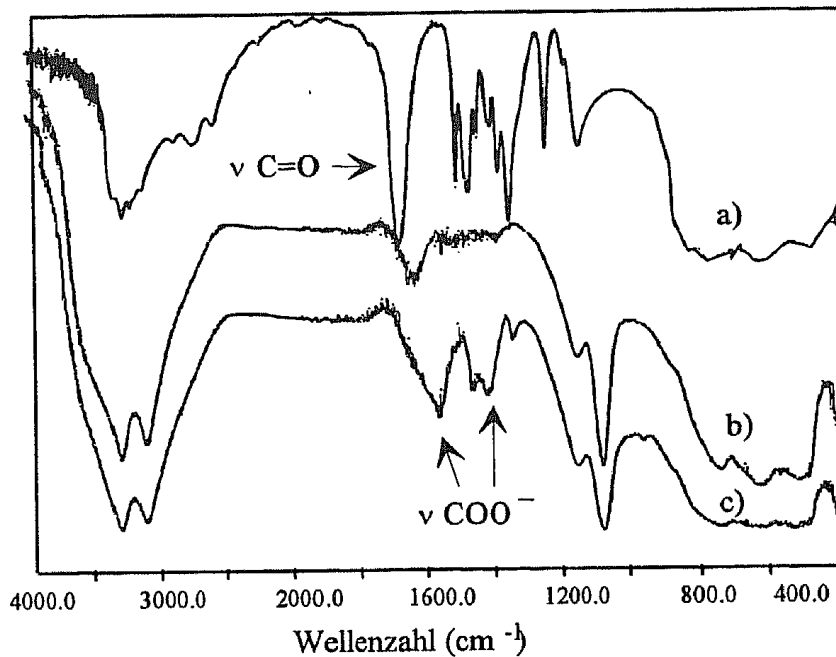


Bild 11: DRIFT-Spektrum von mit Propionsäure modifiziertem Böhmitpulver (c). Zum Vergleich sind die DRIFT-Spektren von reinem Böhmit (b) und Propionsäure (a) aufgeführt [5].

Im Vergleich zu nichtmodifizierten Böhmitsuspensionen (elektrostatistisch stabilisiert) zeigt das Sol keinen Gelpunkt (dieser wird beim nicht dispergierten System bei etwa 10 Vol.-% erreicht).

Die Viskosität steigt mit zunehmendem Feststoffgehalt an und erreicht bei 40 - 45 Vol.-% einen für Extrusionsprozesse optimalen Wert.

Aus diesen Massen können über Extrusion nahezu vollkommen transparente Grünkörper (z. B. Rohre, Stäbe) hergestellt werden, die nach einem Gefrier-trocknungsprozeß Gründichten von rund 60 % aufweisen. Durch Sintern lassen sich poröse Körper mit einer Porosität von 40 Vol.-% erzeugen.

3. Schlußfolgerungen

Aus den bisherigen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß über gezielte Wechselwirkungen von organischen, kurzkettigen Komponenten stabile Oberflächenmodifikationen bei keramischen Teilchen erreicht werden können. Wichtig dabei ist, daß die Absorptionsgleichgewichte weitgehend auf der Seite der adsorbierten Spezies liegen. Dazu ist es notwendig, Bindungen über möglichst selektive Wechselwirkungsmechanismen aufzubauen (Säure-Base-Beziehungen, Chelatbindungen). Die Oberflächenverbindungen können verschiedentlich genutzt werden. Sie können einmal dazu dienen, erwünschte Oberflächenladungen (und damit ξ -Potentiale) zu erzeugen. Sie können weiterhin dazu genutzt werden, Additive auf der Oberfläche von Partikeln zu fixieren und damit prozeßtechnische Vorteile zu erzielen. Weiterhin bieten solche Systeme, besonders, wenn es sich um relativ kurzkettige organische Komponenten handelt, die Möglichkeit, bei nanoskaligen Ausgangsmaterialien

(Nanopulver, Sole) so hohe Packungsdichten sowohl im Schlicker als auch im Grünkörper zu erzielen, daß übliche keramische Prozeßtechniken möglich werden. Wie erste Versuche zeigen, lassen sich damit drastische Reduktionen der Sintertemperatur erzielen.

Literatur

- [1] R. Naß, R. L. Meisel und H. Schmidt,
Zwischenbericht zum DFG-Forschungsvorhaben „Elektrophoretische
Abscheidung von sub-mikron SiC-Pulvern mit partikulären Sinteraddi-
tiven aus nichtwäßrigen Schlickern“.

- [2] R. Naß, M. Aslan, S. Albayrak und H. Schmidt,
in: Proceedings of 8th CIMTEC World Ceramic Congress, Florence,
29.06. - 04.07.94, Italy (im Druck)

- [3] R. Naß, R. Nonninger und H. Schmidt,
Poster DKG Jahrestagung 1992, Bayreuth.

- [4] R. Naß, R. Nonninger, M. Aslan und H. Schmidt,
Vortrag DKG Jahrestagung 1993, Weimar.

- [5] K.-P. Schmitt, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken,
1994.