

Die Rolle spezieller organischer Komponenten bei der Sol-Gel-Synthese und der Verarbeitung feiner und ultrafeiner keramischer Pulver

H.K. Schmidt

1. Kurzfassung

Organische Komponenten, die selektiv mit der Oberfläche keramischer Partikel reagieren, können zur prozeßtechnischen Verarbeitung von Sol-Gel-Systemen oder "nanoskaliger" Schlicker herangezogen werden. Dazu müssen die Moleküle fest auf der Oberfläche verankert sein und über ein sehr niedriges Molekulargewicht verfügen, um möglichst wenig zur Gesamtmasse beizutragen und damit hohe Feststoffgehalte zu ermöglichen. Damit können Böhmitsole mit 15 - 20 nm Partikelgröße agglomeratfrei auf Feststoffgehalte von 45 Vol.-% aufkonzentriert und über Extrusion zu Grünkörpern mit 60 Vol.-% hergestellt werden. Diese Art von Oberflächenmodifikation kann auch zur Einstellung gewünschter ξ -Potentiale für Kompositschlicker (z. B. SiC/Al₂O₃) oder zum Einbringen nanoskaliger Teilchen in Polymermatrizes verwendet werden.

Organic additives reacting selectively can be advantageously employed for sol-gel processing or for processing of nanoscaled slips. In order to keep the total content of organics low, the organic molecules should have low molecular weights and should be anchored on the surfaces by rather strong chemical bonds. With boehmite sols it could be shown that with particle sizes in the range of 15 - 20 nm, carboxylic acids can be bond to the surface and reduce particle-to-particle interaction drastically. Highly concentrated slips and pastes (up to 45 % by volume) can be obtained and processed to high density green bodies. Using selected additives, ξ -potential tailoring can be obtained, too. This can be used for stable composite slip preparation (e.g. SiC/Al₂O₃).

2. Einleitung

Organische Additive spielen für die keramische Prozeßtechnik eine zunehmend größere Rolle. Dies gilt sowohl für die Naß- wie für die Trockenformgebung. Dabei lassen sich mehrere grundsätzliche Funktionen unterscheiden, die aus den unterschiedlichen Wirkungen abgeleitet werden können: Bei Spritzguß- und Foliengießprozessen steht neben rheologischen Eigen-

Institut für Neue Materialien gem. GmbH,
Univ. des Saarlandes, Geb. 43, 66123 Saarbrücken

schaften auch die Bindewirkung im Grünkörper im Vordergrund, während bei der Schlickergußtechnik und bei Extrusionsmassen die Einstellung rheologischer Parameter am wichtigsten ist. Zur Anwendung kommt eine Vielzahl von organischen Polymeren, die in der Regel auf der Oberfläche der keramischen Partikel adsorbiert sind oder (beim Spritzguß) als thermoplastische Matrix dienen. In allen Fällen ist die Kenntnis der Wechselwirkung der organischen Moleküle wichtig. Da die organische Phase beim Sinterprozeß wieder entfernt werden muß, ist man bestrebt, ihren Anteil so gering wie möglich zu halten. Dies ist um so wichtiger, je geringer die Teilchengröße wird, da der auf dem Gasaustausch beruhende Oxidationsprozeß mit abnehmender Porengröße verlangsamt wird. Umgekehrt jedoch wird besonders bei oberflächenabhängigen Wechselwirkungen von organischen Additiven der Anteil der an die Oberfläche gebundenen Moleküle immer größer. Hinzu kommt, daß bei sehr kleiner Teilchengröße, besonders wenn man Prozeßtechniken mit nanoskaligen Pulvern anstrebt, eine Oberflächenbelegung mit Polymeren oder auch schon mit Oligomeren eine drastische Abnahme des Feststoffgehaltes zur Folge hat. Dagegen werden jedoch die - ebenfalls oberflächenabhängigen - Wechselwirkungskräfte infolge der großen Oberflächen feinst- und nanoskaliger Systeme zwischen den Teilchen so groß, daß ohne deren Kontrolle ein Gelierungsprozeß eintritt, der übliche Formgebungstechniken weitgehend ausschließt und außerdem die Erzielung praktisch verwertbarer Gründichten weitgehend verhindert. Dies sind die wichtigsten Gründe, warum eine monolithische Prozeßtechnik bei keramischen (d. h. bei nicht über viskoses Fließen verdichtbaren) Systemen bisher kaum nennenswerte Erfolge aufwies.

3. Der Sol-Gel-Prozeß und die Verarbeitung nanoskaliger Systeme

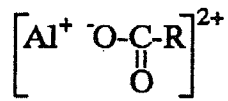
Bei Sol-Gel-Synthesen entstehen im Laufe der Kondensationsreaktion feinst- bis nanoskalige Zwischenstufen (Suspension, "Nanoschlicker"), die bei ausreichender prozeßtechnischer Beherrschung interessante Formgebungstechniken zuließen. Da aus den genannten Gründen konventionelle organische Additive versagen, mußten neue Konzepte entwickelt werden, die eine kurzreichweitige sterische Abschirmung der Partikeloberfläche mit organischen Komponenten unter Heranziehung spezieller "Wechselwirkungen" der Komponenten mit der keramischen Partikeloberfläche entwickelt. So konnte z. B. bei Böhmitpulvern mit 15 - 20 nm Partikelgröße IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß mit Carboxylgruppen feste Bindungen eingegangen

werden, die ionischen (salzartigen) Bindungscharakter haben. Mit diesem Prinzip (s. Bild 1) gelingt es, mit einigen (ca. 5 - 6) Gew.-% Propionsäure, die eine Oberflächenbelegung mit Propionatresten zur Folge hat, dieses Böhmit-sol bis zu 45 Vol.-% Feststoffgehalt aufzukonzentrieren und durch Extrusion zu verarbeiten. Nach dem Trocknen erhält man Grünlinge, die gelartig transparent sind und 65 Vol.-% Feststoffgehalt aufweisen, ein für einen Sol-Gel-Prozeß bisher nicht erreichter Wert. Damit lassen sich nun bekannte keramische Prozeßtechniken anwenden. Auf dieser Basis wurde ein Extrusionsverfahren für die Herstellung poröser Rohre aufgebaut, die Rohre können nach dem Trocknen direkt gesintert werden. Inwieweit diese Technik für die Herstellung poröser Al_2O_3 -Rohre eine technische Anwendung findet, tritt neben der grundsätzlichen Bedeutung dieser Ergebnisse in den Hintergrund, deren Bedeutung in der Tatsache liegt, daß es mit einer gezielten Oberflächenmodifikation gelingt, nanoskalige Pulver zu keramischen Bauteilen zu verarbeiten. Werden Modifikatoren eingesetzt, die noch weitere funktionelle Gruppen, z. B. Doppelbindungen, enthalten, so lassen sich solche Pulver in polymerartige Matrices einpolymerisieren, und es werden nun Nanokomposite zugänglich, wie dies mit ZrO_2 schon gezeigt wurde [1]. Dabei wurde eine Oberflächenbeschichtung von ZrO_2 -Nanopartikeln mit Methacrylsäure durchgeführt. Modifikatoren mit zusätzlichen Säure- oder Basefunktionen können zur Einstellung gewünschter ξ -Potentiale genutzt werden, und damit lassen sich elegant maßgeschneiderte Kombinationen von sonst schwer vereinbaren Systemen herstellen (z. B. stabile $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker für entsprechende Komposite). Ein weiteres Beispiel ist die Verarbeitung von Kiesel-solen zu hochkonzentrierten Schlickern für Beschichtungen und Formgebungsprozesse für Monolithe. Wie gezeigt wurde [2], lassen sich übliche wäßrige Kieselsole mit methylgruppenhaltigen Komponenten beschichten, wobei anzumerken ist, daß die Teilchengröße der Sole unter 10 nm liegt. Solche Sole lassen sich ohne Agglomeration auf 50 Gew.-% Feststoffgehalt aufkonzentrieren und in Tauch- oder Sprühprozessen zu "dicken", hochtransparenten SiO_2 -Schichten bei 500 °C auf Glas- oder Keramiksubstraten einbrennen.

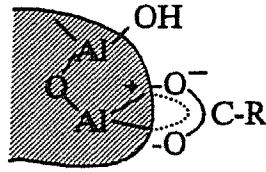
In den beschriebenen Untersuchungen wurde dargestellt, daß mit neuartigen "Additiven", die gezielte Oberflächenmodifikationen bewirken, nanoskalige keramische oder Sol-Gel-Systeme prozeßtechnisch beherrschbar werden und damit ein Stück näher an die Anwendung gerückt sind.

Literatur

- [1] Schmidt, H. , Krug, H., Kasemann, R., and Tiefensee, F.: in: SPIE Proc. (1991) 1590, 36 - 49
- [2] Mennig, M., Jonschker, G., and Schmidt, H.: in: SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics II, San Diego 1992, S. 125 - 134



Al-Carboxylat



"komplex" an eine Böhmit-Partikel-
oberfläche gebundene Carbonsäure

Bild 1: Oberflächenmodifikation von Böhmitpartikeln mit Carbonsäuren; Al-Carboxylat zum Vergleich.