

## Herstellung von nanoskaligen TiN Pulvern und deren kolloidale Verarbeitung zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN-Nanokompositkeramiken

Ralph Nonninger, Mesut Aslan, Helmut Schmidt, Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken; Rüdiger Naß, NMT GmbH, Saarbrücken; Rainer L. Meisel, H.C.Starck GmbH & Co.KG, Laufenburg; Gunnar Brandt, AB Sandvik Coromant, Stockholm

### Zusammenfassung

Die Synthese der nanoskaligen Titanitrid-Pulver (n-TiN) mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 80 m<sup>2</sup>/g erfolgte über den Chemical-Vapour-Reaction-Prozess (CVR). Die Pulver wurden nach einer chemischen Oberflächenmodifizierung redispersiert und zu stabilen, wässrigen n-TiN-Suspensionen mit bis zu 40 Gew.-% Feststoffgehalt und dynamischen Viskositäten unter 10 mPa.s (Scherrate 200 min<sup>-1</sup>) verarbeitet. Zusammen mit wässrigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen wurden hieraus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN-Kompositsuspensionen hergestellt, bei denen die oberflächenchemischen Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiN so aufeinander abgestimmt wurden, daß die nanodisperse Verteilung des TiN aufgrund elektrostatischer Beschichtung erhalten blieb. Kompositschlicker mit TiN-Gehalten bis zu 5 Vol.-% wurden anschließend mittels Gefriertrocknung zu Preßpulvern verarbeitet und über Heißpressen verdichtet. Gefügeuntersuchungen an verdichteten Kompositproben ergaben, daß eine nanodisperse TiN-Verteilung vorlag. Die TiN-Partikel bewirkten in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix neben der Änderung des Bruchmodus (interkristalliner Bruch → interkristalliner/intrakristalliner Bruch) eine signifikante Kornfeinung. Die mittlere Korngröße der Kompositproben mit 5 Vol.-% n-TiN betrug 0,6 µm (Vergleichsproben ohne TiN 1,4 µm). Die Biegebruchfestigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte durch 2,5 Vol.-% n-TiN geringfügig von 285 MPa auf 337 MPa verbessert werden. Die Bruchzähigkeit blieb unverändert bei 2,4 MPa.m<sup>0,5</sup>.

### Einleitung

Die Gefügeausbildung und damit die mechanischen Eigenschaften der Keramiken lassen sich durch den Einbau inerte Hartstoffteilchen wie beispielsweise TiN als Verstärkungsphase in weiten Grenzen beeinflussen. So können Sekundärpartikel die Inhibierung des Kornwachstums bewirken, je nach Grenzflächenenergien den Bruchmodus ändern und aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Spannungsfelder erzeugen, die den Rißverlauf beeinflussen [1,2]. Die Wirkung dieser Sekundärphasen ist dabei besonders ausgeprägt, wenn sie in nanoskaliger Form eingebracht werden (Nanokomposite). So wird im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiC neben einer signifikanten Erhöhung der Biegefestigkeit und einer deutlichen Verbesserung der Bruchzähigkeit eine 10 bis 100 fache Verbesserung der Kriechbeständigkeit im Vergleich zu monolithischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berichtet [3,4]. Ähnliche Effekte wurden im System Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /SiC beobachtet [5]. Die nanoskaligen Verstärkungsphasen in den zitierten Arbeiten weisen dabei Teilchengrößen zwischen 100 und 200 nm auf und liegen stark agglomeriert vor. Der Einsatz noch kleinerer Nanopartikel (d << 100 nm) läßt somit eine weitere Verbesserung der Eigenschaften erwarten. Um das Potential der Nanokomposite voll ausnutzen zu können, ist es jedoch erforderlich, daß sowohl nanoskalige Pulver in der erforderlichen Qualität vorhanden sind, als auch daß Methoden zur Verfügung stehen, die es erlauben diese Pulver nanodispers in die zu verstärkende Matrix einzubauen. Gasphasenverfahren bieten bei der Synthese von nanoskaligen Pulvern wesentliche Vorteile im Bereich der industriellen Herstellung von Pulverqualitäten im Partikelgrößenbereich von etwa 3 bis 300 nm und gewährleisten eine möglichst große stoffliche Vielfalt, da die eigenschaftsbestimmenden Synthesebedingungen über einen sehr weiten Bereich variiert werden können. In der vorliegenden Arbeit wird die großtechnische Herstellung von nanoskaligen TiN-Pulvern nach einem Gasphasenverfahren (Chemical-Vapour-Reaction, CVR)

und die Verarbeitung der nanoskaligen Pulvern zu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$  Kompositkeramiken sowie deren Eigenschaften beschrieben.

### CVR-Anlage

Die von H. C. Starck entwickelte CVR-Anlage zur Herstellung von nanoskaligem TiN basiert auf einem Gasphasenverfahren. Ihr Kernstück stellt ein Heißwandrohrreaktor dar, bei dem allerdings die üblichen Nachteile wie z. B. Wandreaktion und eine verbreiterte Partikelgrößenverteilung eliminiert wurden (Bild 1).

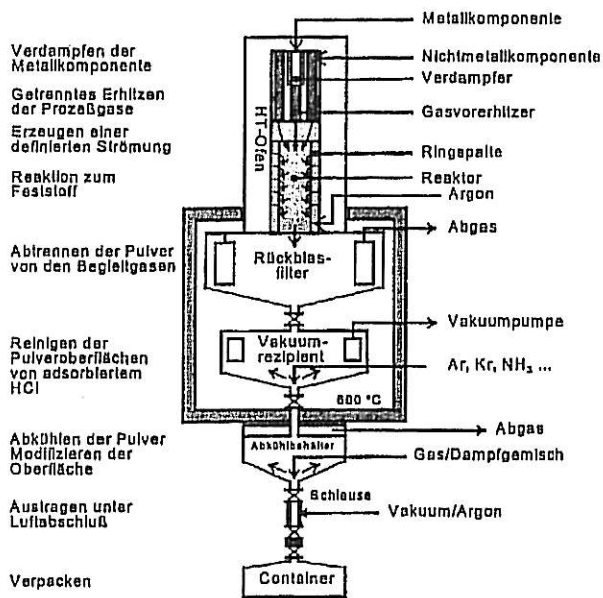


Bild 1: Verfahrensschema des CVR-Prozesses

Der Reaktionsverlauf ist so gestaltet, daß bei einer identischen Entstehungsgeschichte eines jeden Partikels sehr engbandige Pulver erhalten werden. Dies setzt einen definierten Ort der Keimbildung und die gleiche Verweilzeit der einzelnen Kristallkeime in der jeweiligen chemischen und thermischen Umgebung voraus. Im CVR-Verfahren wird dies dadurch realisiert, daß die Edukte separat verdampft bzw. auf Reaktionstemperatur gebracht und dann mit definierten und homogenen Strömungen am Eintrittsbereich des Reaktors zur spontanen Keimbildung zusammengeführt werden. Der Reaktor ist so gestaltet, daß er eine sehr enge Verweilzeitverteilung der Keime gewährleistet. Der Geschwindigkeitsabfall an der Wand des Rohrreaktors wird in eine zusätzliche, inerte Wandströmung verlegt, die durch Ringspalte hindurch aufgebaut wird. Diese inerte Wandströmung schirmt zugleich die heiße Reaktorwand vom Reaktionsgeschehen ab und verhindert somit das Ausbilden von Anwachsungen.

Das Abscheiden der erzeugten Partikel von den Begleitgasen erfolgt bei ca. 600 °C, um die Adsorption der gasförmigen Reaktionsprodukte, z. B. HCl, an den sehr großen Partikeloberflächen möglichst gering zu halten. Durch eine anschließende Vakuumbehandlung mit Pump-Flutzzyklen werden die Pulveroberflächen weiter gereinigt. Beim Abkühlen der Pulver können die Partikeloberflächen gezielt modifiziert werden.

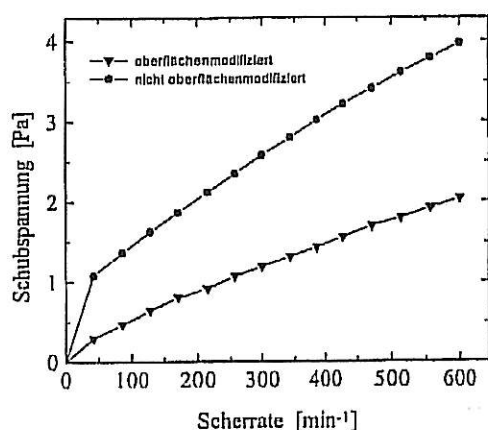
### Ergebnisse und Diskussion

Nanoskalige TiN-Pulver wurden bei Reaktionstemperaturen  $< 1000$  °C nach folgendem Reaktionsverlauf hergestellt:  $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{TiN} + 4 \text{HCl}$

Die erzielbaren Durchsätze der Pilotanlage betragen einige kg/h. Da die Anlage modular aufgebaut ist, sind Upscaling und Verfahrensmodifizierung mit begrenztem Aufwand durchführbar. Durch Variation der Verfahrensparameter konnten verschiedene TiN-Qualitäten erhalten werden, deren spezifische Oberflächen von 20 bis 80  $\text{m}^2/\text{g}$  reichen. Die Pulver sind kristallin und bestehen aus der Osbornit-Phase. Die Primärpartikelgröße dieser Pulver liegt zwischen 14 und 46 nm. Bedingt durch den Herstellungsprozeß enthalten sie ca. 1 Gew.-% HCl.

Die nanoskaligen TiN-Pulver wurden nach der Entfernung herstellungsbedingter Chloridanteile durch Waschen mit Ethanol mit kurzketten, bifunktionellen organischen Verbindungen oberflächenmodifiziert. Aufgrund der Anbindung dieser Moleküle wird elektrosterisch die Agglomeration der TiN-Teilchen verhindert. Die Messung der Teilchengrößenverteilung der oberflächenmodifizierten Pulver in verdünnten wäßrigen Suspensionen mittels dynamischer Laserstreuung ergab mittlere Teilchengrößen zwischen 40 und 66 nm in der Anzahlverteilung und 57 und 141 nm in der Volumenverteilung. Der Unterschied der mittleren Teilchengröße zwischen der Volumenverteilung und der Anzahlverteilung verdeutlicht, daß die Pulver teilweise aggregiert vorliegen.

Für die kolloidale Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Kompositen, ist es von großer Bedeutung, daß die oberflächenmodifizierten Pulver auch in konzentrierten Suspensionen ihren in verdünnten Suspensionen gemessenen Dispergierzustand beibehalten, d.h. stabil bleiben. Anhaltspunkte über den Dispergierzustand in konzentrierten Suspensionen lassen sich über die Bestimmung des Fließverhaltens derartiger Suspensionen gewinnen. Bild 2 zeigt die Fließkurven der 40 Gew.-%igen wäßrigen Suspensionen, die aus TiN-Pulver mit und ohne Oberflächenmodifizierung hergestellt wurde.



**Bild 2:** Fließverhalten wäßriger Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% hergestellt aus einem TiN-Pulver der spezifischen Oberfläche 27 m<sup>2</sup>/g.

Nach Bild 2 weist die Suspension aus dem oberflächenmodifizierten Pulver keine Fließgrenze und einen fast linearen Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Scherrate auf, was auf eine von der Scherrate nahezu unabhängige Viskosität hinweist (Viskosität bei einer Scherrate von 200 min<sup>-1</sup>: 4.3 mPa.s). Suspensionen mit der vorliegenden Charakteristik sind als stabil anzusehen. Im Falle konzentrationsbedingter Agglomeration sollte durch das Aufbrechen der Agglomerate bei höherer Scherung eine deutliche Fließgrenze und eine mit der Scherrate abnehmende Viskosität beobachtet werden, wie dies bei unmodifiziertem TiN der Fall ist. Die Suspensionen aus unmodifiziertem TiN-Pulver weisen nach Bild 2 deutliche Fließgrenzen und höhere Viskositäten auf (Viskosität bei einer Scherrate von 200 min<sup>-1</sup>: 9.9 mPa.s). Somit konnte gezeigt werden, daß nanoskalige Pulver über eine geeignete Oberflächenmodifizierung im Rahmen des physikalisch Möglichen redispersiert und so zu stabilen konzentrierten Suspensionen weiterverarbeitet werden können.

Die für die Herstellung von Nanokompositen im Hinblick auf die Verbesserung der werkstoffphysikalischen Eigenschaften notwendige nanodisperse Verteilung der Verstärkungsphase läßt sich am ehesten über eine kolloidale Verarbeitung in Suspensionen erreichen. Dies wird am Beispiel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN gezeigt. Ein generelles Problem bei der kolloidalen Herstellung von Nanokompositen besteht darin, daß es aufgrund starker Dichte- und Partikelgrößendifferenzen zwischen der Matrixphase und der nanoskaligen Verstärkerkomponente sowohl in den Kompositsuspensionen als folglich auch in den daraus hergestellten Preßpulvern und Grünkörpern zu Entmischungen und somit zu einer inhomogenen Verteilung der Nanoteilchen kommt. Einer Entmischung kann hier über die direkte Anbindung der Nanoteilchen an die Matrixpulverteilchen entgegengewirkt werden. Die Anbindung der Nanoteilchen kann dabei elektrostatisch aufgrund der in wäßrigen Suspensionen entge-

gegenseitig geladenen Pulveroberflächen oder durch chemisch Kopplung erfolgen [6,7,8]. Bild 3 zeigt die Oberflächenladungen (Zeta-Potential) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ceralox APA 0.5, Fa. Condea), n-TiN im Lieferzustand sowie n-TiN nach der Oberflächenmodifizierung in Abhängigkeit vom pH-Wert.

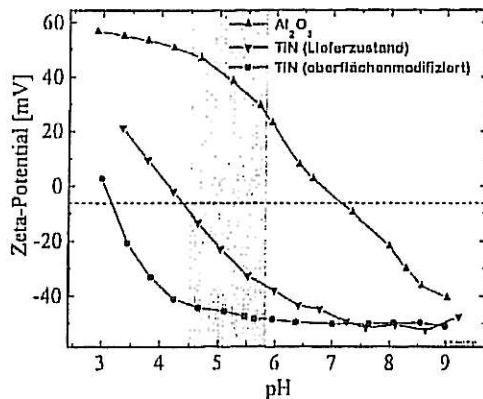


Bild 3: Zeta-Potential von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und n-TiN in Abhängigkeit vom pH-Wert

Es zeigt sich, daß durch die Oberflächenmodifizierung der isoelektrischer Punkt von TiN von  $\text{pH}=4.2$  im Lieferzustand auf  $\text{pH}=3.1$  verschoben und das Zeta-Potential im pH-Bereich zwischen  $\text{pH}_{\text{iep}}$  und  $\text{pH}=7$  im Vergleich zum unmodifizierten TiN absolut erhöht wird. Somit weisen das oberflächenmodifizierte TiN und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im pH-Bereich zwischen 4.5 und 6 ausreichende Oberflächenladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen auf, was eine elektrostatische Beschichtung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit n-TiN ermöglicht. Zur praktischen Umsetzung wurden separat hergestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (Ceralox, APA 0.5) und TiN- (spez. Oberfläche  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ )

Suspensionen bei einem pH-Wert von 5.5 in einer Rührwerkskugelmühle homogenisiert und die resultierenden Suspensionen mit TiN-Gehalten bis zu 5 Vol.-% über Gefriertrocknung zu Preßpulver verarbeitet. Durch anschließende HREM-Untersuchungen konnte in den Preßpulvern eine homogene TiN-Verteilung festgestellt werden. Um den Einfluß dieser homogenen TiN-Verteilung auf die Gefügeausbildung und die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Kompositpulver bei einer Temperatur von  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $35 \text{ MPa}$  in  $\text{N}_2$  heißgepreßt und charakterisiert. Bild 4 zeigt die Gefügeentwicklung einer Kompositprobe mit 5 Vol.-% n-TiN im Vergleich zu monolithischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die TiN-Teilchen (helle Phase) im Größenbereich von 50-100nm sind gleichmäßig verteilt und überwiegend an den Korngrenzen plaziert (Bild 4b und 4c). TiN-Teilchen unter 50 nm jedoch sind, wie TEM-Aufnahmen der Kompositproben zeigten, in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern eingeschlossen. Bemerkenswert ist weiterhin, daß 5 Vol.-% TiN eine signifikante Feinung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner bewirkt.

Die Gefügeparameter und mechanische Eigenschaften der Kompositproben mit verschiedenen TiN-Gehalten sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Es zeigt sich, daß der Einfluß von n-TiN auf die Kornfeinung der Matrixphase beschränkt bleibt und die Festigkeit und Bruchzähigkeit durch TiN nur geringfügig verbessert wird. Bei der Betrachtung der mittleren Korngröße der Kompositkeramiken mit verschiedenen TiN-Gehalten fällt auf, daß die Wirkung von TiN als Kornwachstumshemmer für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erst bei TiN-Gehalten über 1 Vol.-% zur Geltung kommt. Bei einem TiN-Anteil von 1 Vol.-% stellt man im Vergleich zu monolithischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Kornvergrößerung, die als Folge der  $\text{TiO}_2$ -Umlösung (als Oberflächenoxid auf TiN vorhanden) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu sehen ist, da das Kornwachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{TiO}_2$  verstärkt wird [9]. Bei höheren TiN-Gehalten scheint die Kornwachstumshemmung durch TiN-Teilchen zu überwiegen. Untersuchungen der Bruchflächen der Kompositkeramiken ergaben, daß durch den Zusatz von nanoskaligem TiN der interkristalline Bruchmodus von monolithischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einen Mischbruch (interkristallin/ intrakristallin) übergeht. Das bedeutet, daß durch TiN im Gegensatz zu den Literaturangaben eine gewisse Festigung der Korngrenzen stattfindet, was eine ausgeprägte Festigkeitsverbesserung der Kompositkeramiken bewirken sollte [10]. Aus der Literatur ist bekannt, daß das die Grenzflächenenergie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiN aufgrund  $\text{TiO}_2$ -haltiger Grenzflächenphasen

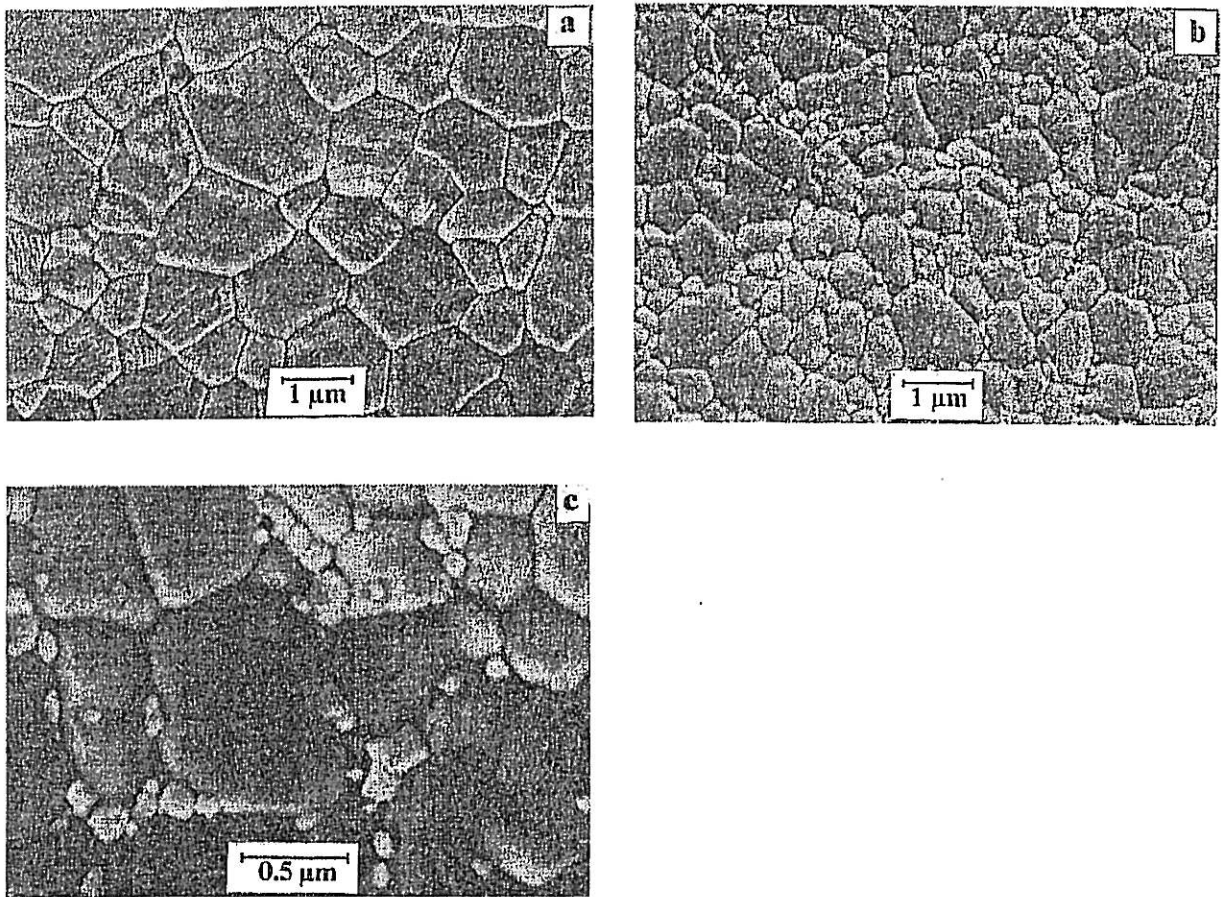


Bild 4: Gefügeentwicklung nach dem Heißpressen bei 35 MPa und 1500 °C. (a) monolithisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenz, (b) und (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 Vol.-% TiN

im Vergleich zu der Grenzflächenenergie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC niedrig ist. Dadurch werden im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN im Gegensatz zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC keine Änderung des Bruchmodus und damit keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwartet [10]. Experimentelle Bestätigung für diese Aussage lieferten die Ergebnisse von Walker *et. al.*, wonach n-TiN die mechanischen Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eher verschlechtert [11].

TiN Gehalt [vol.-%]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	G [ $\mu$ m]	HV <sub>10</sub> [GPa]	$\sigma_b^*$ [MPa]	K <sub>IC</sub> [MPa·m <sup>0.5</sup> ] (nach Anstl.)
0.0	3.98	1.24	20 ± 0.75	285 ± 21	2.43 ± 0.15
1.0	3.99	1.46	20 ± 0.5	291 ± 30	2.71 ± 0.25
2.5	4.01	0.69	20 ± 0.4	337 ± 30	2.42 ± 0.1
5.0	4.03	0.65	20 ± 0.5	285 ± 25	2.63 ± 0.1

\*: 4-PB, 3x4x25 mm<sup>3</sup>, Auflage 20/10 mm

Tabelle 1: Gefügekennwerte und mechanische Eigenschaften der heißgepressten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-TiN- Proben mit verschiedenen TiN-Gehalten

### Zusammenfassung und Ausblick

Der CVR-Reaktor ermöglicht die Herstellung von nanoskaligen TiN-Pulvern mit enger Teilchengrößenverteilung, wobei durch Variation der Verfahrensparameter Pulver mit verschiedenen spezifischen Oberflächen (20 bis 80 m<sup>2</sup>/g) mit einem Durchsatz von einigen kg/h erhalten wurden. Durch den modularen Aufbau der Anlage sind Verfahrensmodifizierung zur Änderung der Stoffsysteme mit begrenztem Aufwand möglich, so daß andere nanoskalige Pulver ebenfalls hergestellt werden können. Durch chemische Oberflächenmodifizierung können nanoskalige TiN-Pulver im Rahmen des physikalisch Möglichen vollständig redispersiert und zu stabilen, hochkonzentrierten Suspensionen verarbeitet werden. Durch die Anbindung der nanoskaligen Pulverteilchen an die sub-mikronen Matrixpulverteilchen gelingt es, Kompositkeramiken mit gleichmäßiger Verteilung der Nanopartikel herzustellen, wie es am Beispiel von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN gezeigt wurde. Nanoskaliges TiN bewirkt bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Konzentrationen über 1 Vol.-% eine signifikante Kornfeinung. Durch n-TiN ändert sich der interkristalline Bruchmodus von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Mischbruchmodus, was auf eine, im Gegensatz zu Literaturangaben, eine Verstärkung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korngrenzen hinweist und folglich ausgeprägte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirken sollte. Die mechanischen Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN-waren im Vergleich zu monolithischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur geringfügig besser.

### Literaturhinweise

- (1) I. Levin, W.D. Kaplan, D.G. Brondon, „Effect of Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC „Nanocomposites“, J.Am.Ceram.Soc., 78[1] (1995), 254-256
- (2) Z. Li, R.C. Bradt, „Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites“, J.Am.Ceram.Soc., 72[1] (1989), 70-77
- (3) K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino, "New Nanocomposite Structural Ceramics", Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 286, (1993), 405-412
- (4) R.W. Davidge, R.J. Brook, F. Cambier, M. Poorteman, A. Leriche, D.O'Sullivan, S. Hampshire, T. Kennedy, „Fabrication, Properties, and Modelling of Engineering Ceramics Reinforced with Nanoparticles of Silicon Carbide“, British Ceram. Trans., 96 (3), (1997), 121-126
- (5) T. Hirano, K. Niihara, „Microstructure and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites“, Mat. Lett., 22, (1995), 249-254
- (6) E. Liden, M. Persson, E. Carlström, R. Carlsson, „Electrostatic Adsorption of a Colloidal Sintering Agent on Silicon Nitride Particles“, J. Am. Ceram. Soc., 74[6], (1991), 1335-1339
- (7) R. Nonninger, „Entwicklung eines stabilen Gießschlickers für das Schlickergießen von SiC“ Dissertation, Universität des Saarlandes, (1995).
- (8) R. Nass, M. Aslan, R. Nonninger, H. Schmidt, P. Matje, „New Processing Techniques for the Production of Pressureless Sintered SiC Parts“, in „Ceramic Transactions, Volume 51: Ceramic Processing Science and Technology“, Am.Ceram.Soc, 1995, 433-437
- (9) S. Sumita, H.K. Bowen, „Effect of Foreign Oxides on Grain Growth and Densification of Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceramic Transactions, Vol.1: Ceramic Powder Science, Am.Ceram. Soc., (1991), 840-847
- (10) S. Jiao, M.L. Jenkins, R.W. Davidge, „Interfacial Fracture Energy-Mechanical Behaviour Relationship in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN Nanocomposites“, Acta mater., 45[1], (1996), 149-156
- (11) C.N. Walker, C.E. Borsa, R.I. Todd, R.W. Davidge, J.R. Brook, „Fabrication, Characterisation and Properties of Alumina Matrix Nanocomposites“, Br. Ceram. Proc., 53, (1994), 249-264

*Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung.*