

Herstellung und Verarbeitung von nanoskaligem (stabilisiertem) ZrO_2 über einen kolloid-chemischen Prozeß

D. Burgard, R. Drumm, R. Naß, H. Schmidt
 1 Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

Nanokristallines ZrO_2 sowie Y_2O_3 -stabilisiertes (8 Mol-%) ZrO_2 mit einer Primärpartikelgröße um 10 nm wurde in Lösung über eine Wachstumsreaktion hergestellt. Die Aggregation der über den Wachstumsprozeß entstehenden nanoskaligen Teilchen konnte durch Adsorption eines nichtionischen oberflächenaktiven Tensids an die Partikeloberfläche verhindert werden, das seine stabilisierende Wirkung auch in einem nachfolgenden Kalzinierschritt beibehält. Auf diese Weise gelang es, redispergierbares und kristallines ZrO_2 Pulver (tetragonal mit 5 Mol %, kubisch mit 8 Mol % Y_2O_3) mit Teilchengrößen um 10 nm bei Temperaturen unterhalb 300 °C herzustellen. Aus diesen Pulvern waren nanodisperse Suspensionen herstellbar, die über kolloidale Verarbeitungstechniken (Foliengießen, Schlicker(druck)guß, Extrusion) zu kompakten Formkörpern verarbeitet werden konnten.

Die Formkörper besitzen ein gleichmäßiges Grüngefüge mit mittleren Porendurchmessern um 5 nm bei Gründichten bis zu 55 % der Theorie. Sinterversuche zeigten, daß eine Verdichtung von monoklinem sowie stabilisiertem (tetragonalem, kubischem) ZrO_2 auf ca. 99 % des theoretischen Wertes bei Temperaturen unterhalb 1070 °C erreicht wird. Gefügeuntersuchungen ergaben sehr gleichmäßige Sintergefüge mit Korngrößen unterhalb 100 nm.

Einleitung

Die Herstellung von Hochleistungskeramiken mit nanostrukturiertem Gefüge erfordert keramische Pulver hoher Qualität. Die Voraussetzungen für die Pulver sind nicht nur hohe chemische und kristallographische Reinheit, Homogenität, Partikelgröße im Nanometer-Bereich und Redispergierbarkeit, sondern auch geringe Produktionskosten. Ein Vergleich der in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden [1-16] zeigt, daß nur wenige, insbesondere naßchemische Herstellungsverfahren, alle diese Voraussetzungen erfüllen können. Naßchemische Prozesse gehen aus von molekularen oder ionischen Precursoren, die während der Synthese nanoskalige Zwischenstufen durchlaufen. Während der Synthese strebt das gebildete Partikuläre System einer Minimierung seiner Oberflächenenergie zu, indem die Partikel wachsen und/oder agglomerieren. Diese Reaktionen können verhindert werden, indem die Thermodynamik der Grenzflächen entweder durch Beschränkung des Reaktionsvolumens in der Mikroemulsionstechnik [11-16] oder durch Kontrolle der freien Oberflächenenergie während der Präzipitation durch eine in-situ Oberflächenmodifizierung im Falle der kontrollierten Wachstumsreaktion [16] kontrolliert wird. Auf diese Weise kann einerseits das Partikelwachstum kontrolliert werden und andererseits werden sterische Abstoßungskräfte durch die Oberflächenmodifizierung zwischen den Partikeln erzeugt, die eine durch van der Waals-Kräfte hervorgerufene Agglomeration verhindern.

Sowohl durch die Mikroemulsionstechnik als auch durch das Verfahren des kontrollierten Wachstums können nanokristalline Pulver hergestellt werden [11-16]. Diese Pulver zeigen jedoch oft große Aggregate, so daß diese Pulver meist nicht

redispersierbar sind. Ein Grund für die Aggregation ist die in diesen Arbeiten angewandte Kalzinationstechnik (glühen), da die oberflächenmodifizierende bzw. die E¹mulgatorschicht auf der Partikeloberfläche ausgebrannt wird und dadurch die passivierenden Eigenschaften verlorengehen. Als Folge dieses Ausbrennens gehen die OH-Gruppen auf den jetzt ungeschützten Partikeloberflächen Kondensationsreaktionen ein, die zu Bindungen zwischen den Partikel (Aggregaten) führen. Daraus kann geschlossen werden, daß eine Aggregation verhindert werden kann, falls die oberflächenmodifizierende Schicht während des Kalzinierschritts erhalten werden kann. Unser Ansatz, dieses Ziel zu erfüllen, besteht in einer Hochtemperaturbehandlung von Suspensionen, die dispergierte Partikel enthalten, bei erhöhten Drücken. Während dieser Behandlung sollte die die Oberfläche schützende Schicht nicht zerstört werden, um diesen passivierenden Effekt zu erhalten und so aggregationsfreien, redispersierbaren Partikeln zu erhalten. Frühere Arbeiten über yttriumstabilisiertes Zirkonoxid zeigten, daß die Sintertemperatur eine starke Abhängigkeit von dem Aggregationszustand der Pulver aufweist [17]. So konnte die zur Verdichtung von kompakten keramischen Körpern aus Pulvern mit 15 nm Primärpartikelgröße und Aggregaten von über 300 nm benötigte Sintertemperatur von ca 1600 °C auf eine Temperatur von 1260 °C bei Pulvern mit Aggregaten von ca. 60 nm reduziert werden. Deshalb kann erwartet werden, daß die Sintertemperatur von ZrO₂-Keramiken, die aus aggregationsfreien Pulvern hergestellt werden, erniedrigt werden kann auf eine Temperatur von unter 1070 °C, der Transformationstemperatur von monoklinem ZrO₂ zu der tetragonalen Phase, so daß kompakte dichte monokline ZrO₂-Keramiken hergestellt werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von gut kristallisierten, agglomeratfreien, nanokristallinen, redispersierbaren (Y₂O₃ stabilisierten) ZrO₂-Pulvern durch eine Hochtemperatur/Hochdruckbehandlung von Suspensionen, die oberflächenmodifizierte amorphe Nanopartikel enthalten. Dies beinhaltet Untersuchungen zum Einfluß von Druck und Temperatur auf das Kristallisationsverhalten durch Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie. Grünkörper aus so erhaltenen Pulvern müssen über kolloidale Prozeßtechniken hergestellt werden, da trockene Prozeßtechniken es nicht ermöglichen, defektfreie Grünkörper aus nanoskaligen Pulvern herzustellen. Weiterhin soll das Sinterverhalten und die Mikrostruktur von gesinterten Formkörpern untersucht werden.

Zur Herstellung von redispersierbaren nanokristallinen Pulvern über die chemische Synthese sind sowohl die Mikroemulsionstechnik als auch die Technik des kontrollierten Wachstums vielversprechend, da die Oberflächen der durch diese Techniken hergestellten (amorphen) Partikel entweder durch Emulgatoren oder eine Schicht von Oberflächenmodifikatoren gegen Agglomeration geschützt werden. In dieser Arbeit wurde der Technik des kontrollierten Wachstums wegen der höheren Pulverausbeute (110g/l) gegenüber der Mikroemulsionstechnik (12g/l) bevorzugt [16]. Um die erhaltenen modifizierten, amorphen Partikel in nanokristalline, redispersierbare Partikel umzuwandeln, sollte durch den anschließenden Kristallisationsschritt eine Abtragung der oberflächenmodifizierenden Schicht vermieden und so einen Partikelkontakt verhindert werden. Deshalb wurde ein wäßriges Hochtemperatur/Hochdruckverfahren in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen ausgewählt.

Experimenteller Teil

Pulverherstellung

Eine Lösung von Zirkon-n-propoxid in Ethanol, in der vorher 5 bzw. 8 Mol-% $Y(NO_3)_3$ bezogen auf Zr gelöst wurden (für stabilisierte Pulver), wurde einer wässrigen Ammoniaklösung, die 10 Gew.-% (bezogen auf den Oxidgehalt) der oberflächenmodifizierenden Substanzen, eine 1:1 Mischung aus Emulsogen OG und Tween 80, bifunktionelle Amine, β -Diketone oder Aminocarbonsäuren enthielt, zugetrofft. Das Gewichtsverhältnis zwischen Precursor- und Wasserphase betrug 1. Diese hergestellten Suspensionen wurden 3 Stunden bei einer Temperatur von 230 °C und einem Druck von 50 bar (unterhalb der hydrothermalen Bedingungen für Wasser: 374 °C, 218 bar) unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Das entstandene Pulver wurde durch Zentrifugieren isoliert und bei 60 °C getrocknet. Die über dieses Verfahren hergestellten Pulver wurden mittels HTEM und Röntgenbeugung analysiert.

Schlickerguß

Durch Dispergieren der Pulver in Wasser bei einem pH-Wert von 2 wurden kolloidale Suspensionen hergestellt. Nach der Pulverzugabe wurden die so entstandenen Suspensionen 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Zur Erhöhung der Grünfestigkeit und zur Vermeidung von Trocknungsrisen wurde als Binder Polyvinylalkohol (3 Gew.-% bez. auf Feststoffgehalt) zugegeben. Danach erfolgte eine 5-minütige Ultraschallbehandlung. Der resultierende Feststoffgehalt betrug 50 Gew.-%. Dann wurden mittels Schlickerguß Formkörper hergestellt.

Extrusion

In einem Knetter wurden deionisiertes Wasser vorgelegt. Als Dispergierhilfe wurden Karbonsäuren bzw. Hydroxykarbonsäuren (2-8 Gew.% bezogen auf den einzustellenden Feststoffgehalt) und als Binder wurden 2 Gew.% Methylcellulose (bezogen auf Feststoff) [19] gelöst. Anschließend wurde unter Kneten das Pulver zugesetzt. Die resultierenden Feststoffgehalte lagen zwischen 74 und 77 Gew.%. Die Extrusionsmasse wurde in einem Kolbenextruder bei 200 bar zu Rohren mit 3 mm Wandstärke extrudiert.

Nach einer Trocknungszeit von 3 Tagen unter kontrollierter Atmosphäre wurden die jeweils erhaltenen Grünkörper unter Luft gesintert. Die gesinterten Formkörper wurden mittels HREM und Röntgenbeugung charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Pulverherstellung

Die Synthese von Suspensionen, die nanoskalige modifizierte Partikel enthalten, wurde im Beisein der Oberflächenmodifikatoren Tween 80 und Emulsogen OG über eine Fällung wie oben beschrieben durchgeführt. Diese Suspensionen wurden unter Hochtemperatur und Hochdruck behandelt. Systematische Untersuchungen über die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Kristallisationsverhaltens von (Yttrium-stabilisiertem) ZrO_2 , bei denen die Temperatur in 10 °C Schritten von 100 °C bis 230 °C und der Druck in 5 bar-Schritten von 5 bis 50 bar erhöht wurde, zeigten, daß bei einer Temperatur von 230 °C und einem Druck von 50 bar nanokristalline Pulver erhalten werden können (Röntgendiagramm, Bild 1). Im Falle des stabilisierten Pulvers entsteht eine rein kubische Modifikation des ZrO_2 . Das unstabilierte Pulver besteht hauptsächlich aus einer kubischen mit monoklinen Anteilen als Nebenphase. Dieses

Phasenverhalten stimmt mit [18] überein, wonach unterhalb einer kritischen Partikelgröße tetragonales Material erhalten werden kann. Anhand der Röntgendiagramme läßt sich nach Scherrer in beiden Fällen eine mittlere Primärkristallitgröße von 6 nm errechnen.

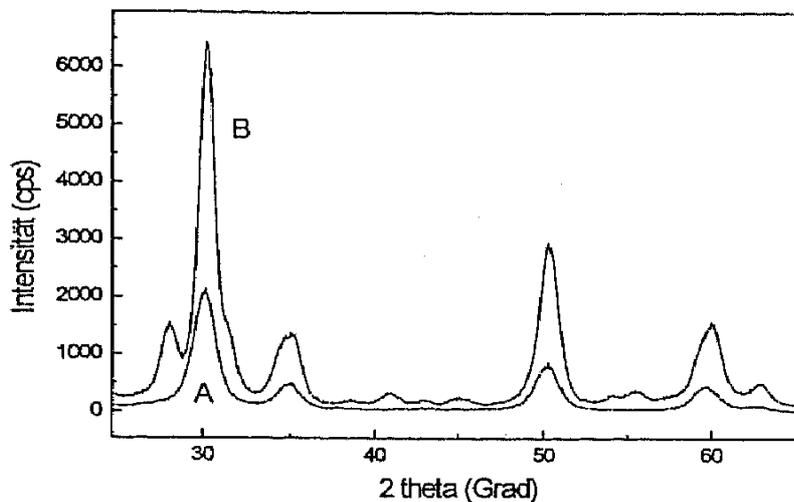
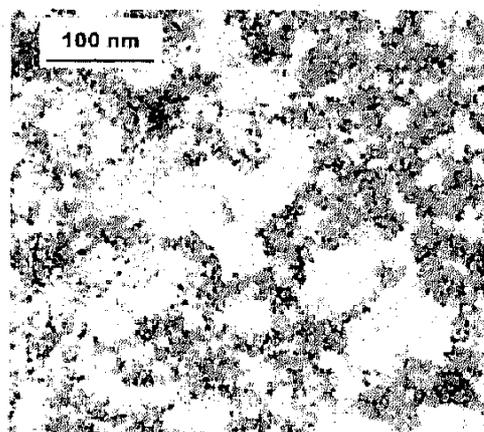
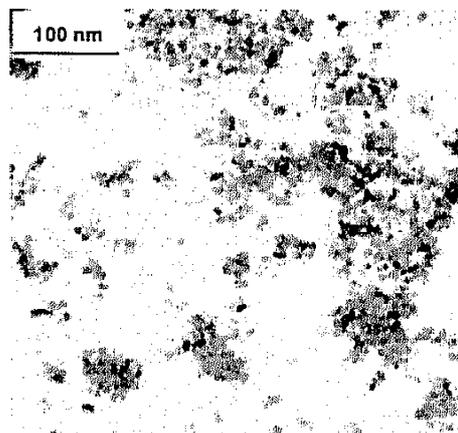


Bild 1: Röntgenbeugungsdiagramme von nanokristallinem ZrO_2 A: 8 Y- ZrO_2 , B: unstabiliertes ZrO_2 nach einer 3-stündigen Behandlung bei 230 °C und 50 bar

Gemäß dem oben beschriebenen Konzept sollten die nanokristallinen Pulver aufgrund der Oberflächenmodifikation keine Aggregation zeigen. Um dies zu überprüfen, wurden die Pulver mittels HTEM untersucht (Bild 2). Wie aus Bild 2 zu entnehmen ist, kann sowohl das stabilisierte als auch das unstabilierte Pulver gut dispergiert werden; die mittlere Partikelgröße beträgt zwischen 5 und 10 nm.



A



B

Bild 2: HTEM-Aufnahmen der nanokristallinen Pulver, A: 8Y- ZrO_2 , B: unstabiliertes ZrO_2 nach einer 3-stündigen Behandlung bei 230 C und 50 bar

Diese Ergebnisse zeigen, daß die so hergestellten Pulver die wichtigsten Voraussetzungen erfüllen (nanokristallin, redispergierbar), um Keramiken mit nanostrukturierten Mikrostrukturen herzustellen. Ein anderes entscheidendes Problem, das kontrolliert werden muß, ist die Verarbeitungstechnik dieser Pulver zu Formkörpern.

Pulververarbeitung

Wegen der durch die kleine Partikelgröße hervorgerufenen kurzen Diffusionswege und höheren Kapillarkräfte kann erwartet werden, daß Grünkörper aus nanoskaligen Pulvern bei niedrigeren Temperaturen dicht gesintert werden können. Von daher kann erwartet werden, daß die Verdichtungsgeschwindigkeit höher als die Kornwachstumsgeschwindigkeit ist. Infolge dessen können sehr feinkörnige Keramiken erhalten werden. Voraussetzung dafür sind homogene, defektfreie Grünkörper mit hoher Packungsdichte, die nur über kolloidale Verfahrenstechniken hergestellt werden können.

Für die Verarbeitung der hier hergestellten Pulver wurden in diesen Arbeiten zwei Processingstechniken -Schlickerguß und Extrusion- einander gegenübergestellt.

In ersten Experimenten wurden elektrostatisch stabilisierte, kolloidale Suspensionen des hergestellten modifizierten (stabilisierten) ZrO_2 zur Herstellung von Grünkörpern über Schlickerguß untersucht. Dazu ist notwendig, herauszufinden, bei welchen pH-Werten ein Maximum an Stabilisierung erzielt werden kann (höchste Zeta-Potentiale). Dies wurde über pH-abhängige Messungen des Zetapotentials erreicht (Bild 3). Aus Bild 3 ist zu ersehen, daß die beste Stabilisierung in pH-Bereichen zwischen 2 und 4 oder zwischen 9 und 11 erreicht werden kann, was durch die höchsten Zetapotentiale (> 25 mV und < -30 mV) angezeigt wird.

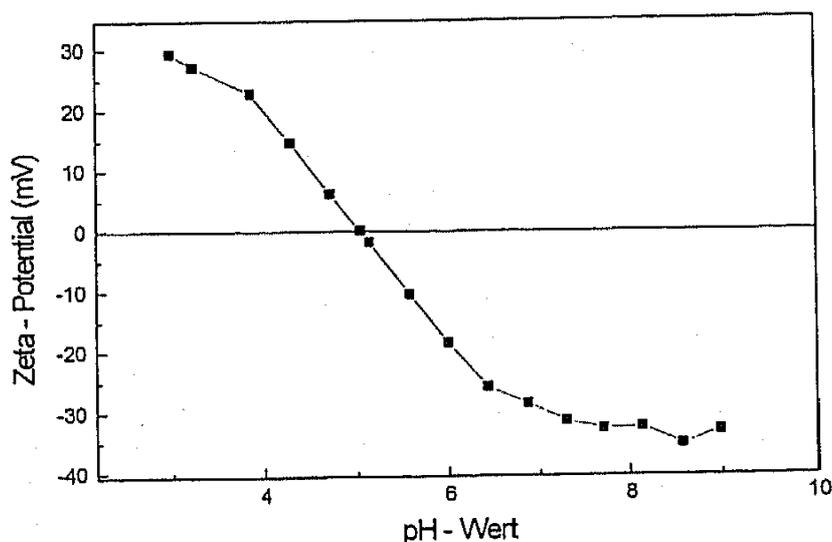


Bild 3: pH-abhängige Zetapotentialmessungen von nanokristallinem ZrO_2 (Titration: HCl gegen NaOH)

Da einerseits bei einem pH-Wert von 2 wegen des hohen Zetapotentials von über 25 mV eine gute Stabilisierung und Dispergierung erreicht werden kann, andererseits der pH-Wert im sauren Bereich mit dem gewählten Bindersystem kompatibel ist, wurden kolloidale Suspensionen sowohl mit stabilisiertem als auch unstabilisiertem ZrO_2 -Pulver mit Feststoffgehalten von 50 Gew.-% nach der oben beschriebenen Methode hergestellt. Die Partikelgrößenverteilungen dieser Suspensionen wurden mittels Laserrückstreuung gemessen. Gemäß diesen Messungen (Bild 4) sind die Partikel in den kolloidalen Suspensionen gut dispergiert, wobei 90 % der Partikel kleiner als 30 nm sind.

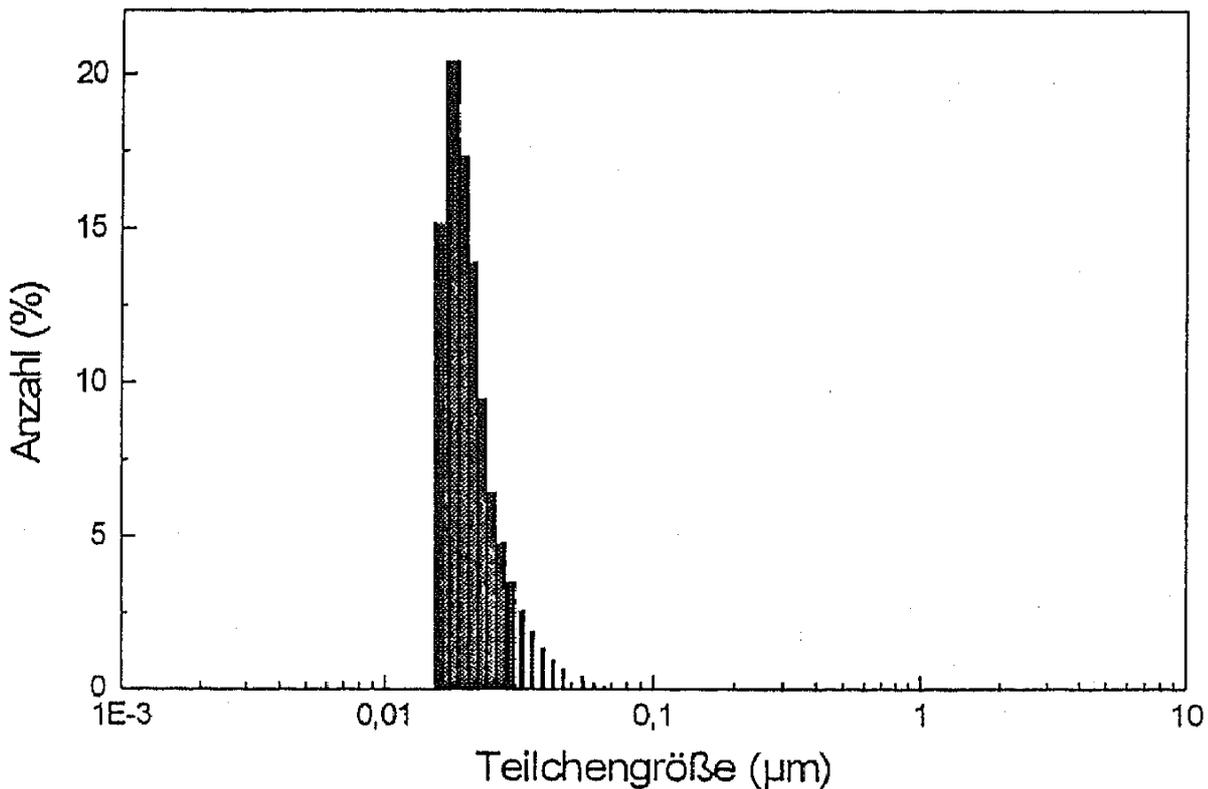


Bild 4: Partikelgrößenverteilung einer wäßrigen ZrO_2 -Suspension bei pH = 2

Diese kolloidalen Suspensionen wurden für Schlickergußexperimente eingesetzt. Nach Trocknung in kontrollierter Atmosphäre wurden Grünkörper mit 50 % der theor. Dichte erhalten. Aufgrund der geringen Primärpartikelgröße und des guten Dispergierverhaltens in den benutzten Suspensionen zeichneten sich die Grünkörper durch eine schmale Porengrößenverteilung mit Porendurchmessern von ca. 5 nm aus, was durch BET-Messungen bestätigt werden konnte (Bild 5 A).

Im Gegensatz zum Schlickerguß wird bei der Extrusion nicht von dünnflüssigen Suspensionen sondern von hochgefüllten, hochviskosen Pasten ausgegangen. Aufgrund der hohen Feststoffgehalte kann daher nicht auf eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel zurückgegriffen werden. Zur Realisierung der hohen benötigten Feststoffgehalte (> 70 Gew.%) müssen daher sterische Stabilisierungsmechanismen angewendet werden, wie es z.B. unter Verwendung kurzkettiger organischer Säuren möglich ist [19]. Aufgrund dieser Überlegung wurden hier Karbonsäuren als Dispergierhilfen zugesetzt. Die Herstellung der Extrusionsmassen sowie die Extrusion erfolgte, wie im Experimentellen Teil beschrieben. Auch die durch Extrusion hergestellten Grünkörper weisen ein sehr homogenes Gefüge auf, was aus der Porengrößenverteilung (Bild 5 B) zu ersehen ist. Die durch Extrusion hergestellten Grünkörper haben mit ca 3 nm kleinere Poren als die entsprechenden schlickergegossenen Formkörper, woraus ersichtlich ist, daß durch Extrusion, bedingt durch die höheren Scherkräfte, eine höhere Packungsdichte der Partikel erreicht werden kann.

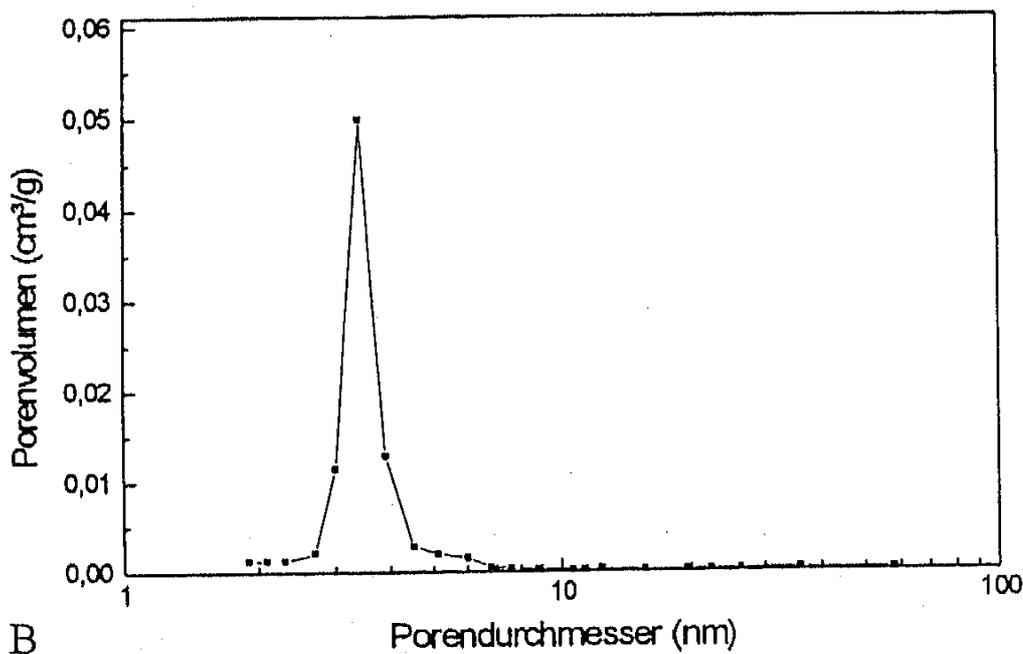
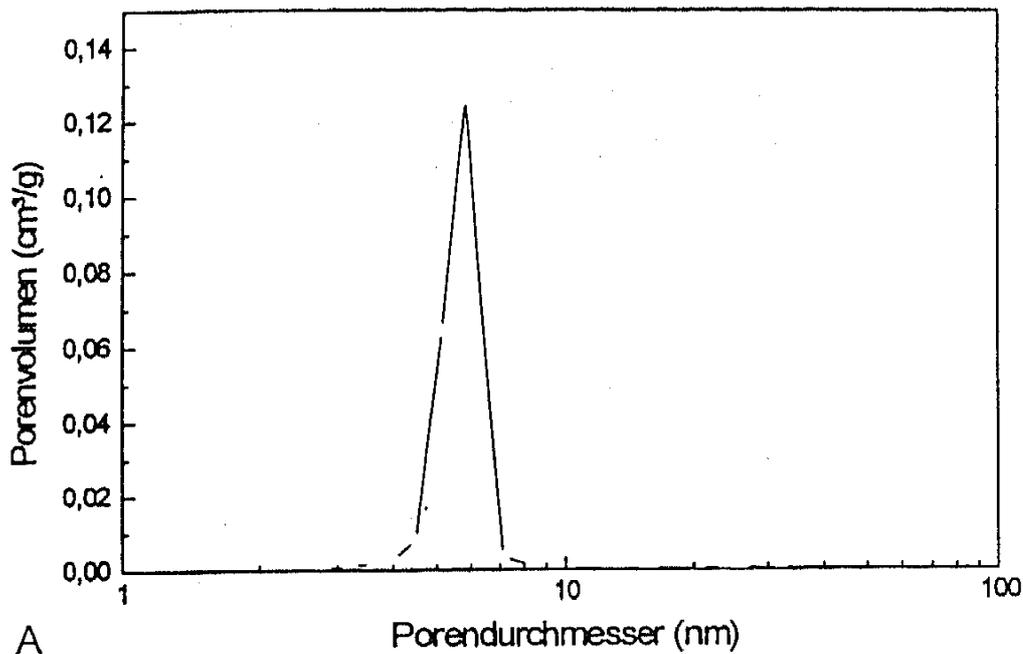


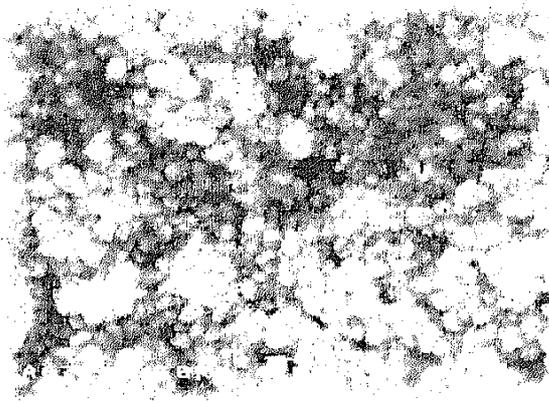
Bild 5: Porengrößenverteilung von schlickergegossenen (A) und extrudierten (B) Grünkörpern, gemessen mit BET

Die homogene Mikrostruktur in Verbindung mit der kleinen Partikelgröße und der engen Porengrößenverteilung sollten es ermöglichen, die Grünkörper schon bei niedrigen Sintertemperaturen zu verdichten. Niedrige Sintertemperaturen sind nötig, um Verdichtung und Kornwachstum voneinander zu trennen, um auf diese Weise dichte Keramiken mit einem nanostrukturierten Gefüge zu erhalten.

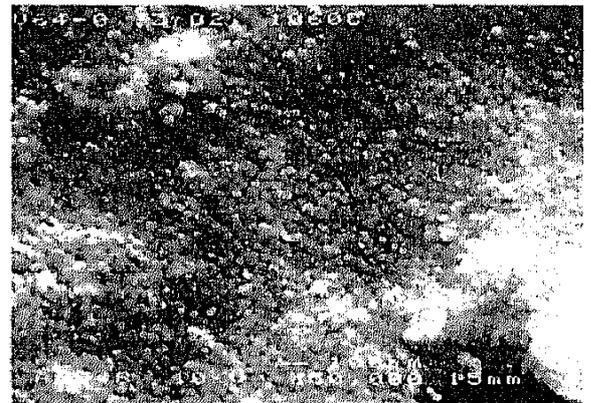
Zur Überprüfung des Verdichtungsverhaltens wurden Sinterexperimente mit Grünkörpern aus stabilisiertem und unstabilsiertem ZrO_2 durchgeführt. Diese Experimente zeigten, daß schon eine Sintertemperatur von 1030 °C ausreicht, um 8Y- ZrO_2 -Keramiken mit Dichten $> 95\%$ zu erhalten. HREM-Untersuchungen der

gesinterten Mikrostrukturen zeigten Korngrößen zwischen 50 nm und 100 nm (Bild 6A). Im Falle des unstabilierten ZrO_2 wurde eine Temperatur von 1060 °C benötigt, um Dichten über 95 % zu erhalten. Wegen der hohen Sinteraktivität war es möglich, stabilisierte ZrO_2 -Keramiken herzustellen, die unterhalb der Transformationstemperatur von der monoklinen Phase zur tetragonalen dichtgesintert werden konnten. In diesem Falle bewegt sich die mittlere Korngröße in einem Bereich von weniger als 50 nm, wie es in Bild 6B zu erkennen ist.

Da Kornwachstum ein diffusionskontrollierter Prozess ist, wird die Triebkraft für diesen Prozess bei einer gegebenen Temperatur durch die Krümmung der Korngrenzen bestimmt. Deshalb kann die anfängliche Kornwachstumsrate von Keramiken mit nanoskaliger Mikrostruktur vergleichsweise hoch sein, was auch in dieser Arbeit über nanokristallines (stabilisiertes) ZrO_2 beobachtet wurde. So lagen die Korndurchmesser bei gesinterten Proben um den Faktor 10 höher als bei den eingesetzten Ausgangspulvern (vgl. Bild 2 und Bild 6).



A



B

Bild 6: Mikrostrukturen gesinterner ZrO_2 -Keramiken, A: 8Y- ZrO_2 , B: unstabiliertes ZrO_2

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, dichte, nanostrukturierte Keramiken mit Korngrößen unter 50 nm herzustellen, wenn die Technik der kontrollierten Wachstumsreaktion zur Synthese nanokristalliner, redispersierbarer Pulver mit kolloidalen Verarbeitungstechniken kombiniert wird. Aufgrund der niedrigen Sintertemperaturen war es möglich, unstabiliertes (monoklines) ZrO_2 unterhalb seiner Transformationstemperatur dicht zu sintern. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der so hergestellten monoklinen Keramik wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Weiterhin eröffnen die niedrigen Sintertemperaturen ein weites Feld für neue Anwendungen wie beispielsweise neuartige Kombinationen verschiedener Materialien oder Cofiring-Techniken.

Literatur

- [1] H. Gleiter, DSV-Berichte, 129 86-92 (1990)
- [2] H. Gleiter, Phase Transition 24-26, 15-26 (1990)
- [3] H. Gleiter, Prog. Mat. Sci. 33, 223-315 (1990)
- [4] J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, Nature 330, 556 (1987)
- [5] S. D. Ramamurthi, Z. Xu and D.A. Payne, J. Am. Ceram. Soc. 73, 2760-63 (1990)

- [6] **F. Chaput and 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
- [7] **G. W. Kriechbaum and P. Kleinschmit**, Advanced Materials, 10, 330-337, 1989
- [8] **W. Hartmann, A. T. Liu, D. Peuckert, P. Kleinschmit**, Mater. Sci. Eng. (1989) 243
- [9] **O. Schulz, H. Hausner**, Elektrowärme Int., 45 (3/4), B 174 (1987)
- [10] **R. Naß and H. Schmidt**, J. Non-Cryst. Solids 121, 329-333 (1990)
- [11] **K. Richardson and M. Akinc**, Ceram Int. 13, 253-261 (1987)
- [12] **R. Naß, D. Burgard and H. Schmidt**, European Materials Research Society Monographs 5, Eurogel '91, 243-255 (1992)
- [13] **D. Burgard**, Master Thesis, University of Saarbrücken, Germany (1992)
- [14] **I. Voigt, A. Feltz and M. Rösler**, European Materials Research Society Monographs 5, Eurogel '91, 235-243 (1992)
- [15] **K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada**, Ceramic Transactions 12 Ceramic Powder Science III Hrsg.: G. L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville/Ohio, USA, 1990 3-16
- [16] **D. Burgard, C. Kropf, R. Naß and H. Schmidt**, Better Ceramics through Chemistry, MRS, 346, 101-107 (1994)
- [17] **H. Schmidt, M. Mennig and R. Naß**, Sol-Gel Processing and Applications, edited by Y.A. Attia, Plenum Press, New York, 185-198 (1994)
- [18] **C. A. Andersson and T. K. Gupta**, Advances in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, 184-201 (1981)
- [19] **K.-P. Schmitt**, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1994