

Glasartige Beschichtungen auf keramischen Partikeln über die Sol-Gel-Technik

M. Mennig, M. Riedling, A. Kalleder, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

EINLEITUNG

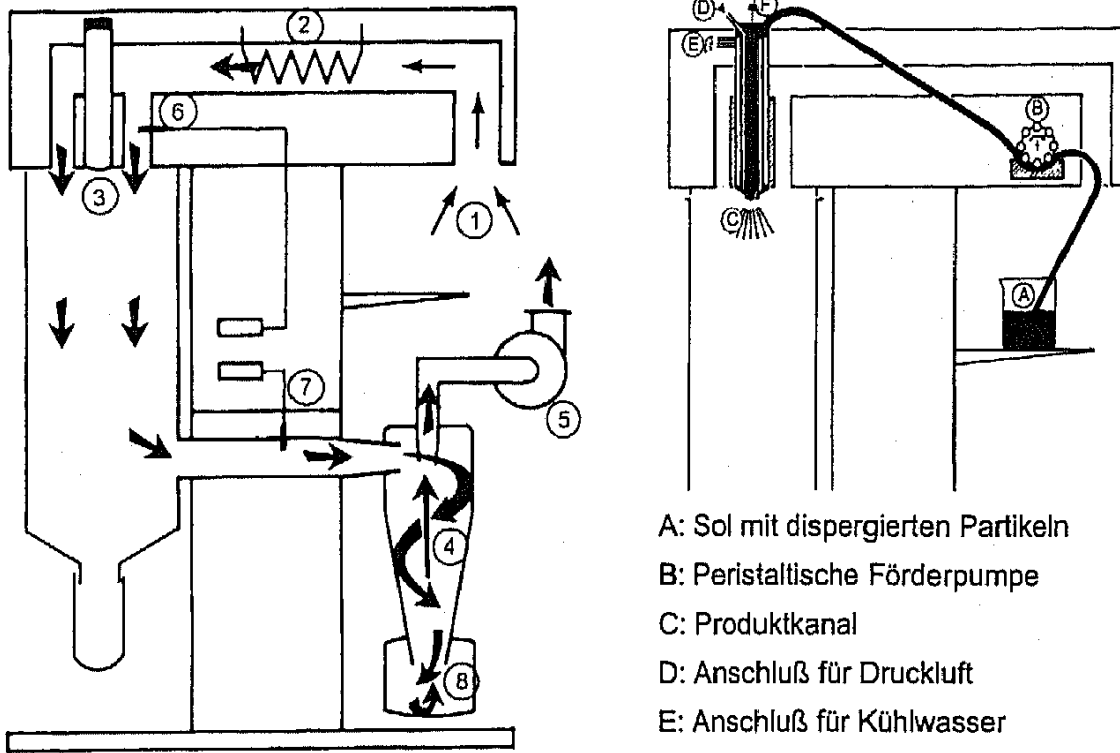
Für eine Reihe von Anwendungen ist es von Interesse, die Oberfläche von keramischen Partikeln durch Aufbringen von Glasschichten zu modifizieren. Beispiele sind die Realisierung von Diffusionssperrschichten oder eine gezielte Einstellung der Rauigkeit, Farbe oder Oberflächenladung von einzelnen Pulverteilchen durch geeignete Glasbeschichtungen. Solche Beschichtungen auf einzelnen Partikeln sind nicht mit makroskopischen Beschichtungsmethoden (wie z.B. Dip-, Spin-, Spraycoating, u.ä.) aufzutragen, sie können jedoch durch Abscheidungsprozesse aus der flüssigen oder gasförmigen Phase realisiert werden [1-3]. Im vorliegenden Fall wurde zur Herstellung derartiger Beschichtungen der Sprühtrocknungsprozeß [4-7] verwendet. Bei diesem Verfahren können Partikel mit einer Größe im unteren Mikrometerbereich mittels Sprühtrocknen mit einem Sol beschichtet werden. Hierbei wird jedes einzelne Partikel mit einer homogenen und gleichmäßigen Schicht überzogen. Als geeignetes Substrat hierfür kommen Teilchen zwischen 5 und 1000 µm in Betracht. Idealerweise haben die zu beschichtenden Partikel Kugelform, jedoch können auch stark von der Kugelform abweichende Substrate, wie z.B. Glimmerpartikel beschichtet werden.

ZIELSETZUNG

Die Oberfläche von Teilchen wie Glimmer oder Hohlglaskugeln sollte mit Hilfe des Sprühtrocknungsprozesses beschichtet werden, um die Oberflächeneigenschaften der Partikel zu ändern. Bei den mit Magnetit belegten Glimmerplättchen sollte eine Diffusionssperrschicht für Sauerstoff aufgebracht werden, und die Hohlglaskugeln sollten mit einer farbigen Schicht überzogen werden.

EXPERIMENTELLES

Während des Sprühtrocknungsprozesses werden die zu beschichtenden Partikel in einem Sol mit der für die Beschichtung ausgewählten Zusammensetzung dispergiert und anschließend durch eine Düse in eine heiße Zone (120 - 350 °C) gesprüht (siehe Bild 1).



1: Ansaug-Öffnung

2: Heizung

3: Eintritt in die Trockenkammer

4: Zyklon, zur Abtrennung von Feinstanteil

5: Aspirator, zur Erzeugung des Luftstroms

6: Temperaturfühler am Lufteingang

7: Temperaturfühler am Luftausgang

8: Auffanggefäß für die getrockneten Partikel

A: Sol mit dispergierten Partikeln

B: Peristaltische Förderpumpe

C: Produktkanal

D: Anschluß für Druckluft

E: Anschluß für Kühlwasser

F: Düsennadel zur Düsenreinigung

Bild 1: Schemazeichnung des Sprühtrockners; links: kompletter Sprühtrockner mit Verlauf der Trocknungsluft, rechts: Ausschnittsvergrößerung des Produktverlaufs und der Düse

Dabei verdampft aus der das Teilchen umgebenden Solschicht das Lösungsmittel, so daß sich eine Xerogelschicht bildet. Die beschichteten Partikel liegen isoliert vor, und die Xerogelschicht kann durch eine anschließende Temperaturbehandlung nahe der Transformationstemperatur zu einem Glas verdichtet werden. Die für die Beschichtungen verwendeten Glaszusammensetzungen wurden aus dem System $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ gewählt, wobei bisher Sole mit bis zu acht Komponenten realisiert wurden [8].

ERGEBNISSE

Durch das Überziehen von keramischen Partikeln mit einer Glasschicht können die Oberflächeneigenschaften dieser Partikel drastisch verändert werden. So sind z. B. in Bild 2 mit Magnetit belegte Glimmerpartikel (links) dargestellt, die mit einer Xerogelschicht (rechts) überzogen wurden. Diese Schicht wurde bei 750 °C zu einem Borosilicatglas verdichtet.

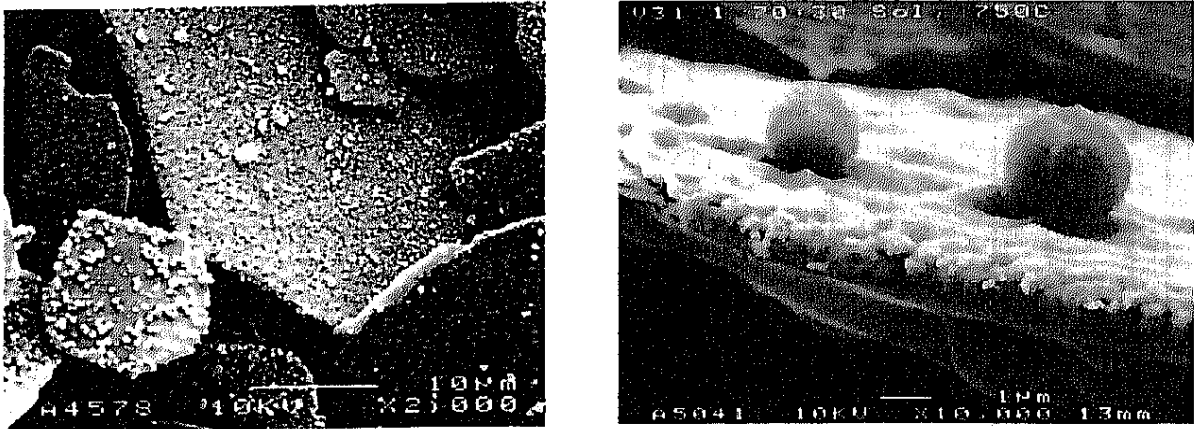


Bild 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbeschichteten (links) und mit Borosilicatglas beschichteten (rechts) Glimmerpartikeln

Im Gegensatz zum linken Bild ist es im rechten Bild nicht mehr möglich, einzelne Magnetitpartikel zu erkennen, da diese mit einer Glasschicht überzogen sind. Die Schicht hat sich jedoch so über die Magnetitteilchen gelegt, daß die einzelnen Partikel sichtbare Erhebungen in der Schicht verursacht haben. Man erkennt außerdem,

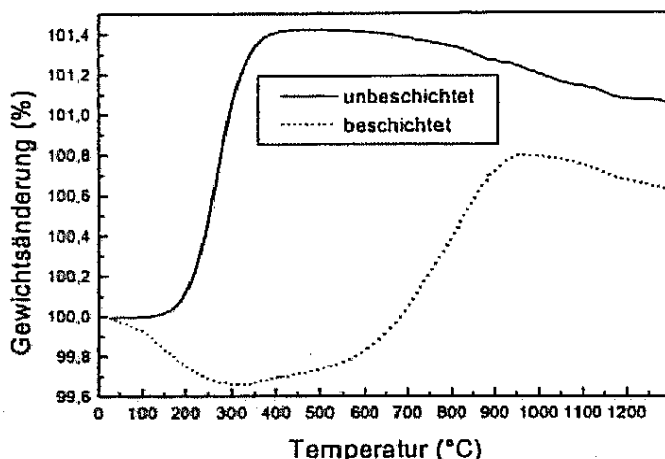


Bild 3: TG-Aufnahme von beschichteten und unbeschichteten mit Magnetit belegtem Glimmer an Luft (Aufheizrate: 10 K/min)

daß die Schicht homogen und rißfrei ist. Die in Bild 2 sichtbaren Kugeln befinden sich auf der Oberfläche der Schicht und sind auf einen für den Sprühtrocknungsprozeß typischen Feinanteil zurückzuführen. Die Schicht wirkt als Diffusionssperre für Sauerstoff und verschiebt die Oxidation des Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 hin zu höheren Temperaturen (ca. 400 K), wie in der Thermogravimetrie - Untersuchung von beschichtetem

und unbeschichtetem Glimmer in Bild 3 zu sehen ist.

Das Ergebnis der Beschichtung von Hohlglaskugeln mit einer chromoxidhaltigen Bleisilicatschicht über den Sprühtrockenprozeß ist in Bild 4 dargestellt. Die Kugeln

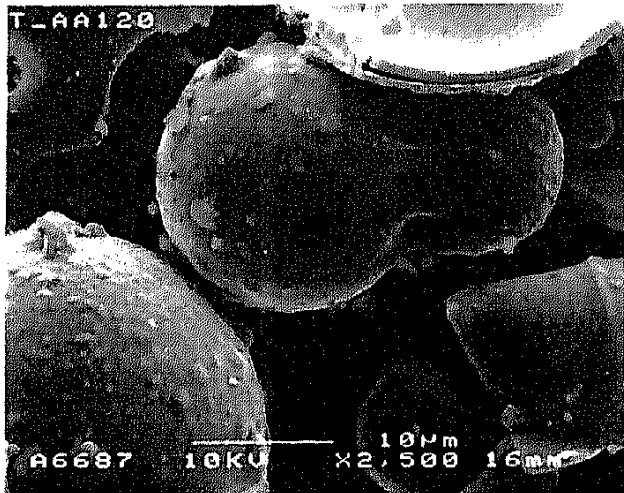


Bild 4: REM-Aufnahme von Hohlglaskugeln mit einer chromoxidhaltigen Bleisilicatglasschicht

wurden im Anschluß an den Sprühtrocknungsprozeß einer Temperaturbehandlung bei 500 °C unterzogen, um die erhaltene Xerogelschicht zu einem Glas zu verdichten. An der absichtlich zerstörten Kugel am oberen Bildrand kann die Dicke der Schicht auf ca. 0,5 µm abgeschätzt werden. Bei kleineren Kugeln (<15µm) kann es vorkommen, daß zwei Kugeln gemeinsam mit einer Schicht überzogen werden, wie dies

mittig in Bild 4 zu erkennen ist. Die größeren Kugeln liegen jedoch alle isoliert vor. Die so erhaltenen beschichteten Glaskugeln zeigen eine intensiv grüngelbe Färbung, die für spezielle dekorative Zwecke verwendet werden kann. Andere Farben (auch Kolloidfarben) können nach dem gleichen Prinzip realisiert werden. In analoger Weise kann eine solche Glasschicht auch auf andere Partikel beliebiger Geometrie und Zusammensetzung im Größenbereich zwischen 5 und 1000 µm aufgebracht werden. Diese Vielseitigkeit verleiht dem entwickelten Verfahren zur Veränderung der optischen, chemischen, mechanischen und elektrischen Oberflächeneigenschaften keramischer und glasartiger Pulver interessante technische Möglichkeiten.

LITERATUR

- [1] J. Ino, K. Takemura, H. Kawahara: Riv. Staz. Sper. Vetro 1 (1992) 15-19
- [2] A. Hishinuma, et al.: Appl. Surf. Sci. 48/49 (1991) 405-408
- [3] H. Tada, et al.: Shikizai-Kyokai-Shi 61 (1988) 7-12
- [4] F.S. Shaw: Am. Ceram. Soc. Bull. 69 (1990) 1484-1489
- [5] W. Hartmann, et al.: Mat. Sci. Eng. A109 (1989) 243-246
- [6] O. Binkle: Diplomarbeit, Universität des Saarlandes 1992
- [7] A. Kalleder, M. Mennig, H. Schmidt, W. Goerenz, W. Schaefer: 12.12.96, DE 19520964
- [8] H. Schmidt, M. Mennig, A. Kalleder: PCT/EP96/02017