



Charakterisierung nanoskaliger technischer ZrO₂ Pulver hinsichtlich physikalischer Eigenschaften im Hinblick auf die Spezifikationsdaten

Peter Tutacz, Markus Schütz, Daniel Moog

Pulveranalyse GbR

Einleitung

PA-ZrO₂-Pulver in reiner und Yttrium stabilisierter Form mit ihren zum Teil außergewöhnlichen Eigenschaften findet man in der Kunststoffindustrie zur Polymerveredelung, als Komponenten in Funktionslacken, Farben und Beschichtungen, in Medizinprodukten, in der technischen Keramik sowie in speziellen Funktionskeramiken wie beispielsweise Sensoren oder Ionenleitern.

PA-ZrO₂-Typen sind in den drei folgenden Kristallmodifikationen monoklin, tetragonal und kubisch verfügbar.

Die kubischen und tetragonalen Kristallmodifikationen des Zirkonoxids besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften und sind darüber hinaus durch ihre besonderen elektrischen Eigenschaften in den Bereichen Gas-Sensorik und Brennstoffzellen einsetzbar. Der in

den vorliegenden Untersuchungen mit Y₂O₃ hochstabilisierte Typ d) (siehe Tabelle 1) ist für den Einsatz in diesen Bereichen vorgesehen. Eine weitere Besonderheit dieses Materials liegt in der kubischen Kristallstruktur, welche im Rahmen der Untersuchungen bestätigt wird.

Die ZrO₂-Typen ohne Y₂O₃-Stabilisierung liegen in monokliner Kristallstruktur vor und eignen sich z.B. für Anwendungen als Zusätze in Lacken, Politurrezepturen, Katalysatoren und Batterien. In den vorliegenden Untersuchungen sind das die Typen a) und b) deren spezifizierte Kristallstrukturen ebenfalls bestätigt werden können. Der ebenfalls nicht stabilisierte Typ e) mit spezifizierter monokliner Kristallstruktur liegt tatsächlich in einer monoklin-kubischen Mischstruktur vor welche nach dem Tempervorgang

beibehalten wird. Der teilstabilisierte Typ c), zur Anwendung in der Dentaltechnik, liegt laut Spezifikation in tetragonaler Kristallstruktur vor. Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine monoklin-tetragonale Mischstruktur welche sich nach dem Tempervorgang in eine rein tetragonale Kristallstruktur umwandelt.

Ziel der Untersuchungen ist neben dem Vergleich der unstabilisierten, teilstabilisierten und hochstabilisierten ZrO₂ Pulver auch die Überprüfung von Kristallstruktur und Primärpartikelgröße. Der Einsatz unterschiedlicher Materialien kann, insbesondere in Hinsicht auf die vorliegende Kristallstruktur, zu unerwarteten Spannungen in den Werkstoffen führen, wenn es durch thermische Beanspruchung zu einer Umwandlung der Kristallmodifikation kommt.

Materialien

Die zur Charakterisierung eingesetzten ZrO₂-Pulver sind in Tabelle 1 abgebildet. Es handelt sich um fünf kommerziell erhältliche ZrO₂-Pulver für unterschiedliche technische Einsatzzwecke, welche sich im Wesentlichen hinsichtlich ihrer Partikelgröße, Kristallstruktur und ihrer chemischen Zusammensetzungen unterscheiden.

Messtechnik

Fünf unterschiedliche technische Typen wurden hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. Hierbei kamen verschiedene Analysemethoden zum Einsatz (Tabelle 2).

Tab.1: Auflistung der verwendeten Materialien, ihrer Kristallstruktur, der Partikelgröße und weiteren Eigenschaften laut Herstellerangaben.

Typ	Kristallstruktur	Partikelgröße [nm]	ZrO ₂ (+HfO ₂) [%]	Y ₂ O ₃ [mol %]	BET [m ² /g]	Anwendung
a	monoklin	10	99,9	0	40-60	Katalysatoren
b	monoklin	30	99,9	0	20-30	Keramik, Lack, feuerfeste Materialien
c	tetragonal	50-100	94,7	3	--	Dentaltechnik
d	kubisch	30	86,5	8	20-50	Sauerstoff-Sensoren, Brennstoffzellen
e	monoklin	200	99,9	0	5-15	Polieranwendungen

Tab.2: Auflistung der verschiedenen Analysemethoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften.

Methode Nummer	Materialeigenschaft	Analysemethoden
1	Kristallstruktur	Pulverdiffraktometrie
2	Phasenumwandlungen bis 1100°C	Differentialthermoanalyse DTA
3	Morphologie	Rasterelektronenmikroskopie

Ergebnisse

1. Kristallstrukturanalytik in ungetemperten Zustand

Die Kristallstruktur der Pulver entspricht nicht bei allen Typen den für die Anwendungen zugeordneten Modifikationen.

Die Typen a) und b) liegen als phaseneine Verbindungen vor und können zweifelsfrei der monoklinen Kristallmodifikation zugeordnet werden. Ebenso kann der Typ d) eindeutig der kubischen Modifikation zugeordnet werden und entspricht somit ebenfalls den Angaben. Die Typen c) und e) liegen jedoch nicht in nur einer Phase vor, sondern treten beide als Mischstrukturen auf. Im Falle des Typen c) liegt eine monoklin-tetragonale, und für den Typ e) eine monoklin-kubische Mischstruktur vor.

2. Phasenumwandlungen bis 1100°C und anschließender Abkühlung

Alle Pulver unterliefen eine Temperung bis 1100°C. Bis zu dieser Temperatur ist eine Phasenumwandlung von monokliner- zur tetragonalen Kristallstruktur möglich. Zur Erzeugung von Phasenumwandlungen tetragonal nach kubisch reicht die Temperatur von 1100°C bei weitem nicht aus. Sowohl die thermische Stabilität, als auch mögliche Phasenumwandlungen im gegebenen Temperaturbereich wurden untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich die verschiedenen nanoskaligen ZrO₂-Typen zum Teil hinsichtlich ihrer Phasenstabilität unterscheiden. Die unstabilisierten Typen a), b) und der hochstabilisierte Typ d), die in lediglich einer Kristallmodifikation vorliegen, behalten diese auch nach einer Temperung bei 1100°C und anschließender Abkühlung bei (siehe Abbildungen 2, 4, 8 im Anhang 1).

Von den beiden festgestellten Mischstrukturen behält der Typ e) nach der Temperung seine monoklin-kubische Mischphase, wohingegen der Typ c) sich von einer anfänglichen monoklin-tetragonalen Phase in eine rein tetragonale Phase umwandelt (siehe Abbildungen 6, 10 im Anhang 1).

3. Morphologie

Grundsätzlich ist es eine Herausforderung nanoskaliges ZrO₂ herunter bis auf Primärpartikelgröße zu dispergieren. Die Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die zur starken Agglomeration neigenden Pulver deutlich in ihrer Morphologie unterscheiden. Jedoch besitzen die unstabilisierten Typen a), b) und hochstabilisierte Typ d) eine deutlich geringere Neigung zur Agglomeration als der teilstabilisierte Typ c) und der unstabilisierte Typ e). Zudem besitzen die Partikel des Typs d) entgegen der Herstellerangaben nicht wie beschrieben ca. 30 nm sondern eher eine Größe von ca. 120 nm. Auch für den Typ e) ist die Angabe zur Größenverteilung eher eine Agglomeratgrößenverteilung, da selbst bei starker Vergrößerung keine geforderten 200 nm, sondern eher Partikel in der Größenordnung von 30-40 nm darstellbar sind (siehe Abbildungen 11-20 im Anhang 2).

Diskussion und Schlussfolgerung

Die Analysen der verschiedenen PA-ZrO₂-Pulver zeigen interessante Ergebnisse, vor allem hinsichtlich der jeweiligen Kristallmodifikationen. Entgegen der Herstellerangaben lagen nicht alle verwendeten Proben wie ursprünglich angenommen in lediglich einer Kristallmodifikation vor. Die Typen c) und e) liegen beide als Mischtypen vor, wobei sich der teilstabilisierte Typ c) von einer anfänglichen monoklin-tetragonalen Mischphase bei einer Temperung bei 1100°C in eine rein tetragonale Phase umwandelt. Von den unstabilisierten Typen zeigt nur der Typ e) eine starke Agglomeration. Der teilstabilisierte Typ c) zeigt ebenfalls eine hohe Neigung zur Agglomeration, welche jedoch durch weitere Zugabe von Y₂O₃ und der damit einhergehenden Überführung in die hochstabilisierte Form d) verringert werden kann.

Die vorliegende Studie an 5 unterschiedlichen technischen ZrO₂-Pulvern zeigt die Notwendigkeit einer Charakterisierung von Kristallstruktur und Partikelgröße. Eine ungewollte Änderung der Kristallstruktur wie beim Typ c) kann, in

Folge einer ungewollten Volumenänderung, zu Spannungen im Werkstück führen.

Die Partikelgrößenverteilung spielt vor allem bei Oberflächenanwendungen in Bereichen wie Katalyse oder Sensorik eine übergeordnete Rolle. Hierbei kann eine Verschiebung der Verteilung durch Partikelagglomeration zu einer ungewollten Leistungsminderung der jeweiligen Produkte führen. Insbesondere nanoskalige ZrO₂-Pulver neigen sehr stark zur Agglomeration, so dass mit herkömmlichen Methoden der Partikelmesstechnik kaum primärpartikelähnliche Zustände gemessen werden können. Zur Herstellung primärpartikelähnlicher Dispersionen sind spezielle Rezepturen und Dispergierprozesse erforderlich. Aus diesem Grund ist die Beurteilung der Morphologie von pulverförmigen ZrO₂-Rohstoffen mittels bildgebender Methoden von großer Bedeutung.

Anhang 1

Abbildungen 1-10: Kristallstrukturanalyse der ungetemperten, sowie der bei 1100°C getemperten und abgekühlten ZrO₂-Pulver

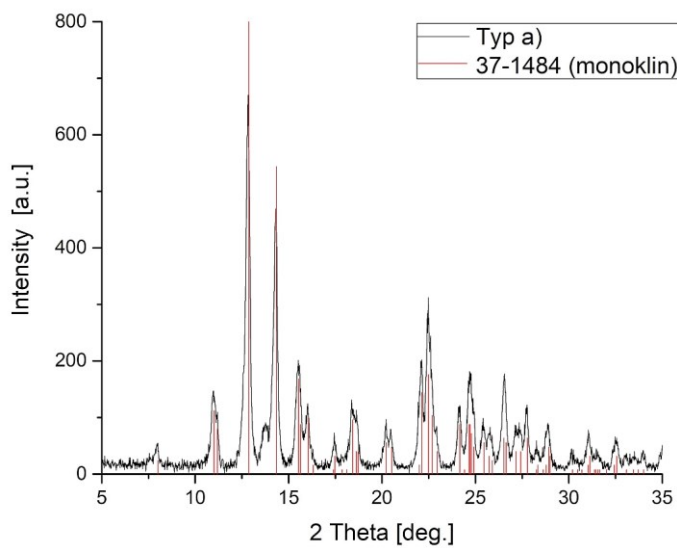


Abb. 1: Kristallstruktur des Typs a) stimmt mit der Spezifikationsangabe „monokline Kristallstruktur“ überein.

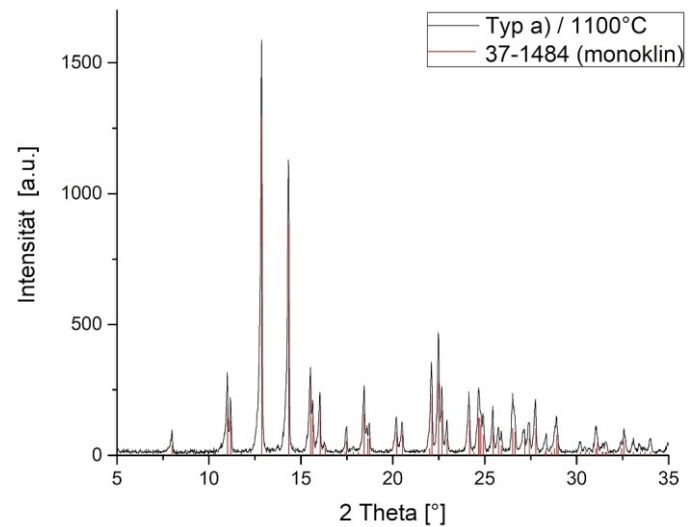


Abb. 2: Kristallstruktur des Typs a) ist nach Temperaturerhöhung auf 1100°C und anschließender Abkühlung weiter monoklin.

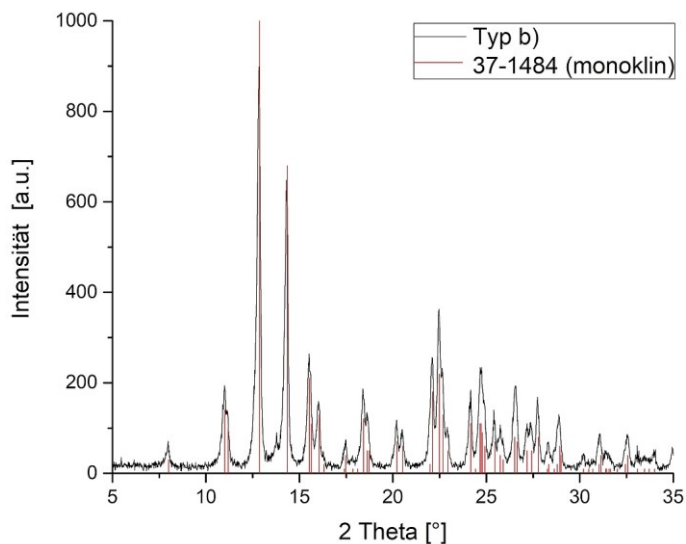


Abb. 3: Kristallstruktur des Typs b) stimmt mit der Spezifikationsangabe „monokline Kristallstruktur“ überein.

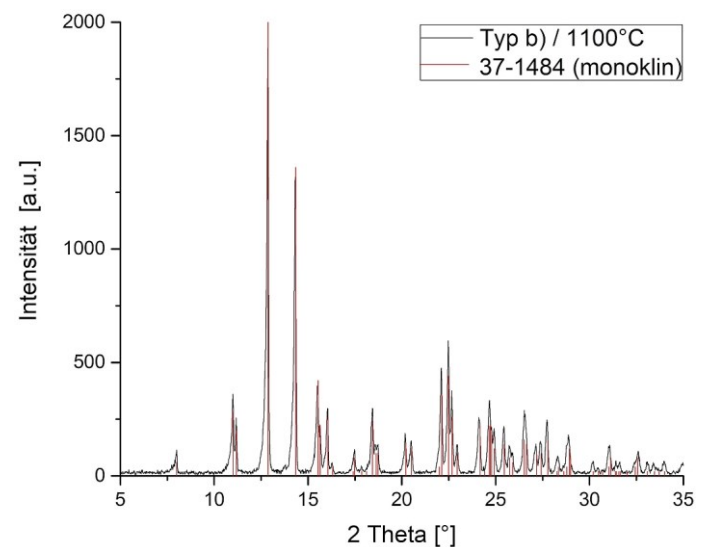


Abb. 4: Kristallstruktur des Typs b) ist nach Temperaturerhöhung auf 1100°C und anschließender Abkühlung weiter monoklin.

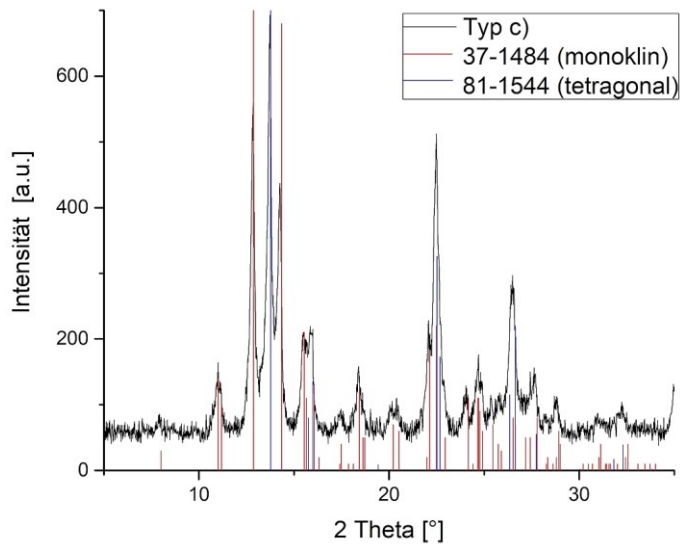


Abb.5: Kristallstruktur des teilstabilisierten Typs c) weist bei Raumtemperatur entgegen der Spezifikation eine Mischstruktur aus monokliner und tetragonaler Kristallstruktur auf.

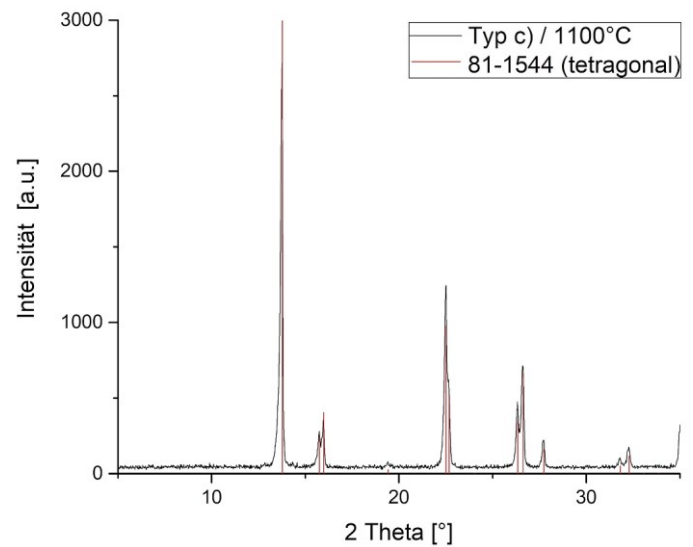


Abb. 6: Kristallstruktur des Typs c) weist nach Temperung und anschließender Abkühlung eine rein tetragonale Kristallstruktur auf, welche der Spezifikation entspricht.

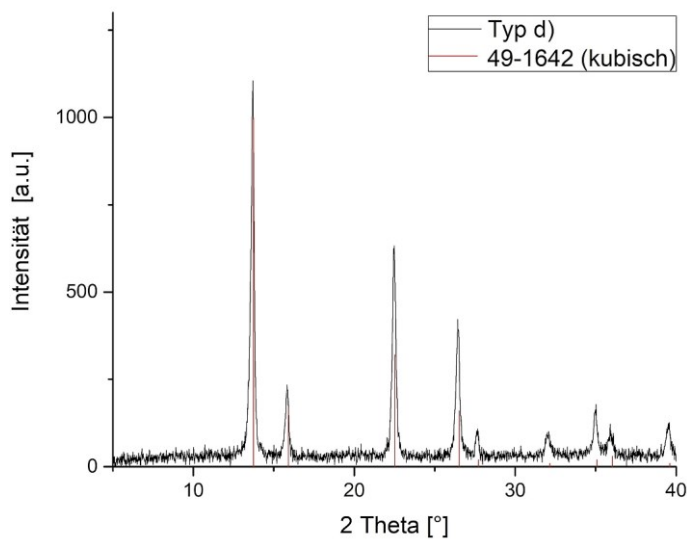


Abb.7: Kristallstruktur des hochstabilisierten Typs d) weist bei Raumtemperatur eine kubische Kristallstruktur auf.

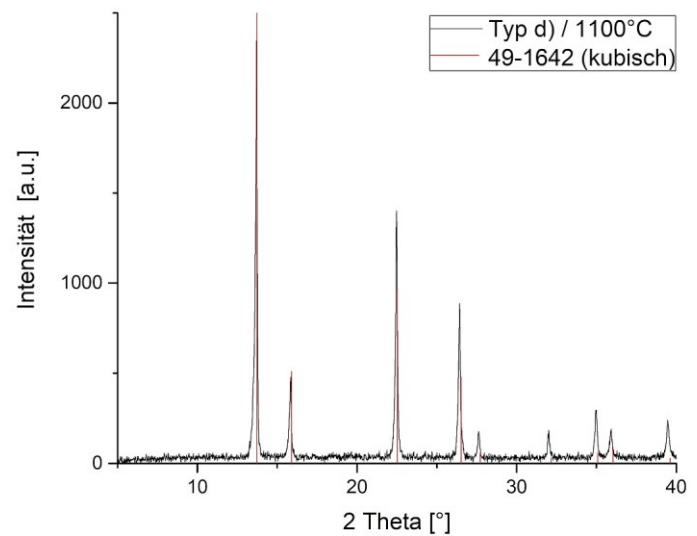


Abb. 8: Kristallstruktur des hochstabilisierten Typs d), welcher bei Raumtemperatur in einer kubischen Kristallstruktur vorliegt, liegt auch nach der Temperung und der anschließenden Abkühlung in einer kubischen Kristallstruktur vor.

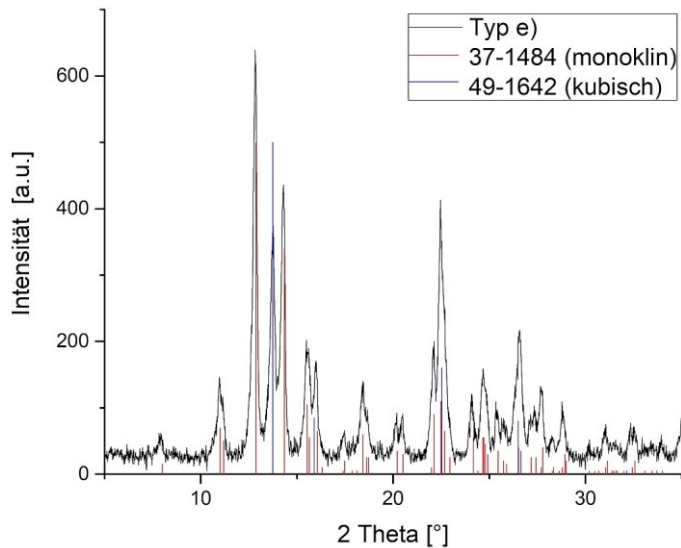


Abb. 9: Kristallstruktur des Typs e) weist bei Raumtemperatur entgegen der Spezifikation eine Mischstruktur aus monokliner und kubischer Kristallstruktur auf.

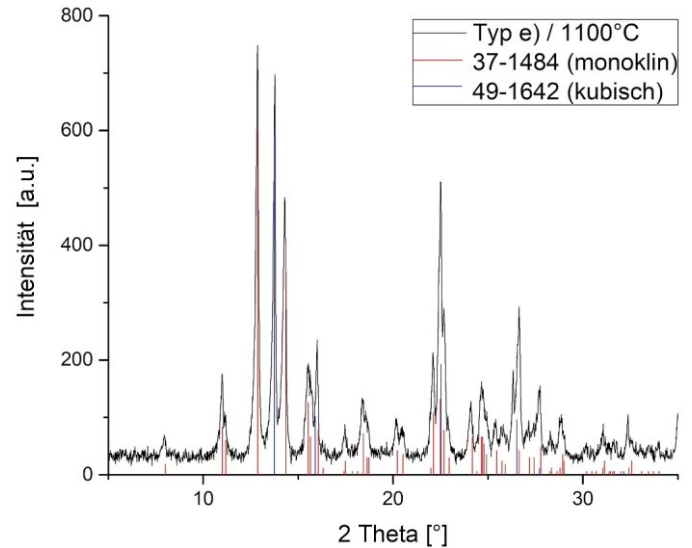


Abb. 10: Kristallstruktur des Typs e) welcher bei Raumtemperatur eine Mischstruktur aus monoklin und kubisch vorliegt behält diese Mischstruktur nach Temperaturerhöhung auf 1100°C und anschließender Abkühlung im Wesentlichen bei.

Anhang 2

Abbildungen 11-20: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung zur Morphologiebetrachtung

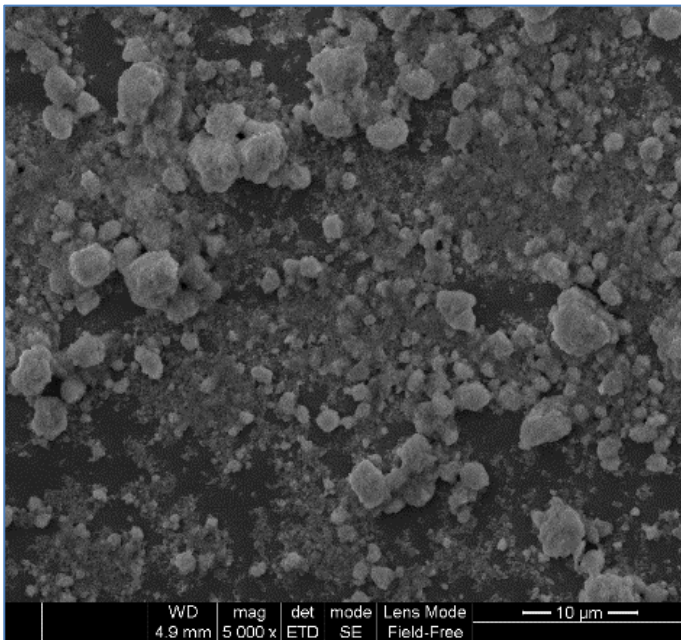


Abb. 11: Typ a) in Übersichtsdarstellung mit 10 µm Maßstab. Bei diesem Typ ist mit Abstand am meisten Feinanteil sichtbar.

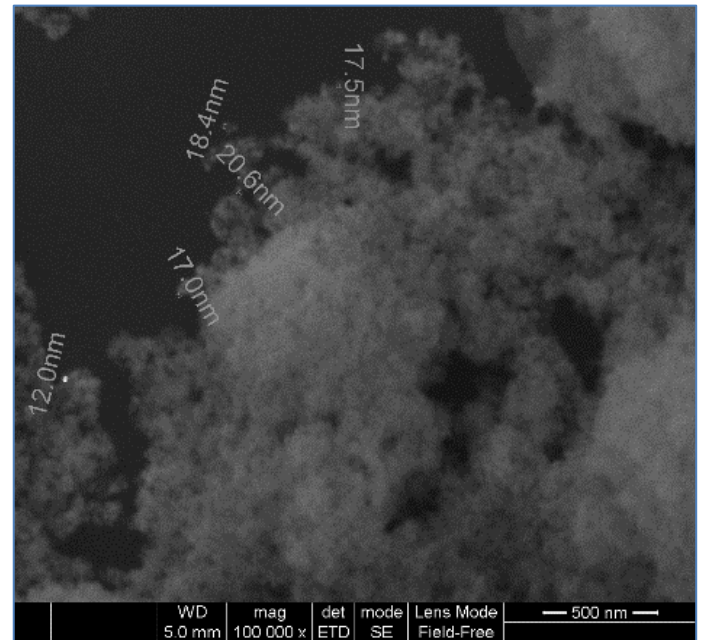


Abb. 12: Typ a) im 500 nm Maßstab. Primärartikel zwischen 10 und 20 nm liegen in einem flockenartigen Verbund vor.

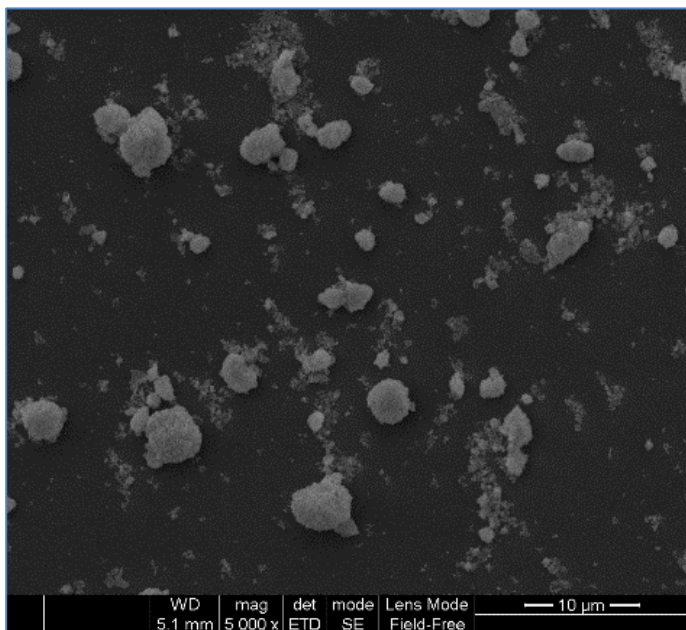


Abb. 13: Typ b) in Übersichtsdarstellung im 10 µm Maßstab. Dieser Typ weist deutlich weniger Feinanteil auf.

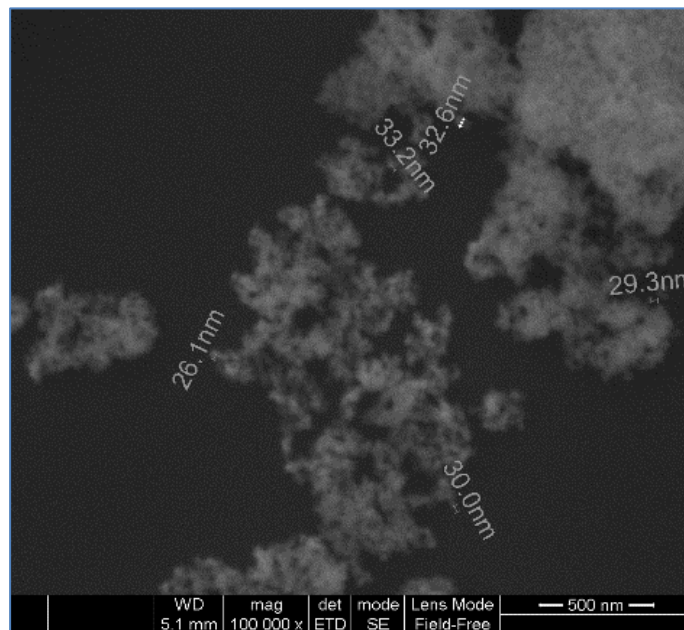


Abb. 14: Typ b) im 500 nm Maßstab. Primärpartikel werden mit 20 bis 30 nm ausgemessen was eine angegebene Partikelgröße von 30 nm nachvollziehbar macht.

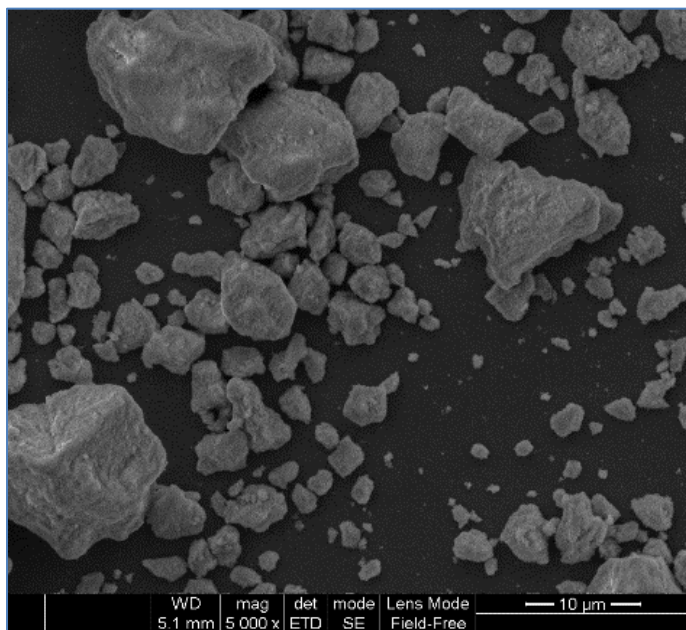


Abb. 15: Typ c) in Übersichtsdarstellung im 10 µm Maßstab. Der teilstabilisierte Typ zeigt sehr große und fest zusammenhängende Agglomerate. Feinanteil ist nicht darstellbar.

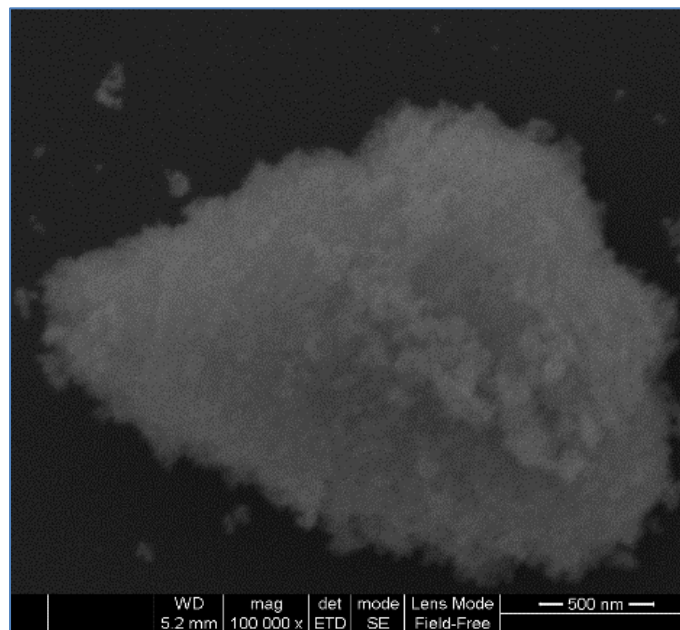


Abb. 16: Typ c) im 500 nm Maßstab. Erst bei starker Vergrößerung sind Primärpartikel erkennbar welche jedoch nur in einem festen Verbund agglomeriert vorliegen.

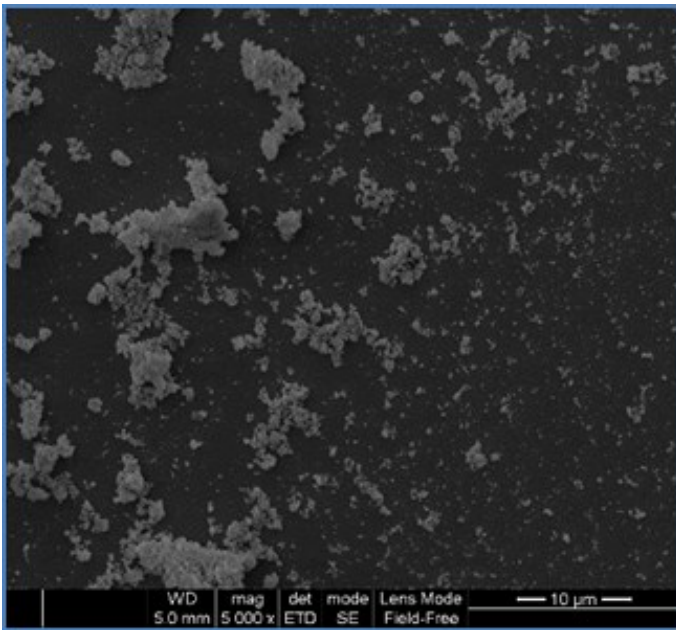


Abb.17: Typ d) in Übersichtsdarstellung im 10 µm Maßstab. Dieser Typ zeigt wieder vermehrte Vorkommen von Feinanteilen.

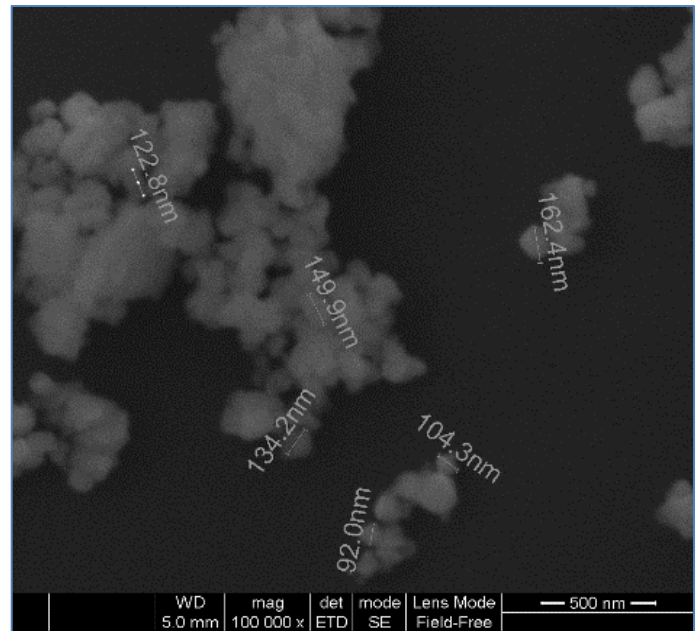


Abb. 18: Typ d) im 500 nm Maßstab. Deutlich sind Primärpartikel in der Größenordnung zwischen 100 und 150 nm darstellbar. Die Herstellerangabe von 30 nm kann laut dieser Abbildung nicht bestätigt werden.

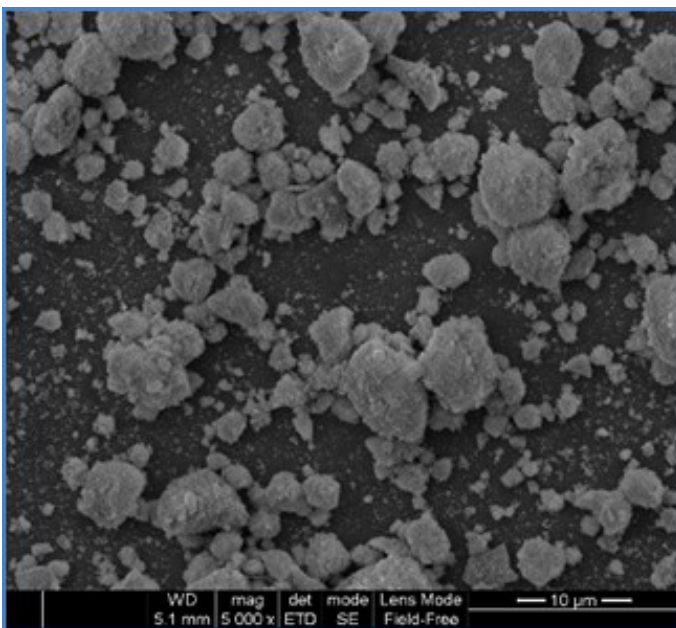


Abb. 19: Typ e) in Übersichtsdarstellung im 10 µm Maßstab. Dieser Typ zeigt wieder überwiegend größere und fest zusammenhängende Agglomerate.

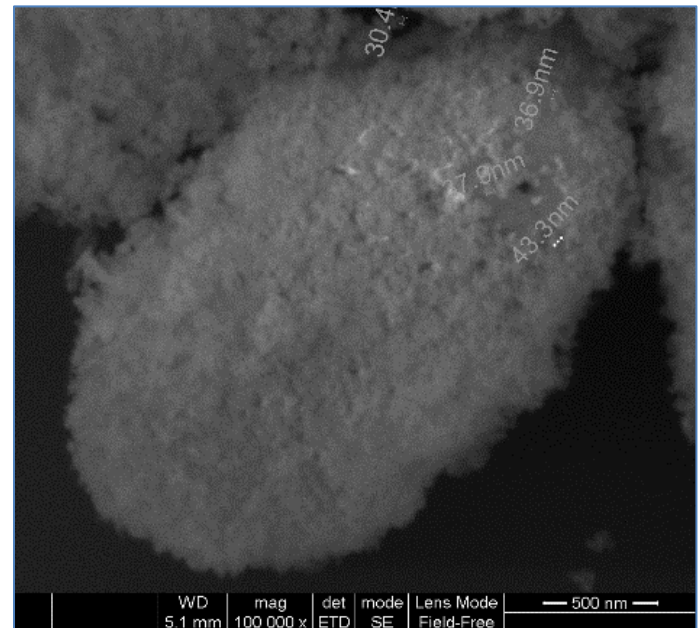


Abb.20: Typ e) im 500 nm Maßstab. In starker Vergrößerung werden in diesen festen Agglomeraten Primärpartikel der Größenordnung von 30 bis 40 nm vermessen, kleiner als die Herstellerangaben mit 200 nm.