



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 147 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/50
C 04 B 35/46
C 04 B 35/48
C 04 B 35/10
C 04 B 35/64

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 341 520 7	(22)	11.06.90	(44)	24.10.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Weiner, Heiko, Dipl.-Chem.; Gartner, Anne-Heide, Dipl.-Ing.; Reetz, Teja, Prof. Dr. sc. nat.; Schönherr, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat. habil., DE				
(73)	Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, O - 9200 Freiberg, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Sinterpulvern für Sonderkeramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften				

(55) Sinterpulver; Sonderkeramiken; Hochtemperatur-Supraleiter; piezoelektrisches Keramikmaterial; Thermistoren; Festelektrolyte; Thermistoren; Metallcarboxylate; Polymerisation; thermische Behandlung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sinterpulvern mit hoher Sinteraktivität für Sonderkeramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften für spezielle Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik/Elektronik sowie auf dem Gebiet der keramischen Werkstoffe, beispielsweise für keramische Hochtemperatur-Supraleiter, piezoelektrisches Keramikmaterial, Thermistoren, verschiedene Festelektrolytsysteme und keramische Halbleitermaterialien. Ziel der Erfindung ist es, die Qualität der Pulver mit hoher Sinteraktivität für Keramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Korngröße und der Homogenität zu verbessern und den technologischen und energetischen Aufwand, insbesondere für Zerkleinerungs- und Mischprozesse, zu senken. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die homogene Verteilung der Komponenten in sinteraktiven Pulvern, die als Vorprodukte für Keramiken mit speziellen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften geeignet sind, zu verbessern, ohne daß der Aufwand für Zerkleinerungs- und Mischprozesse erhöht werden muß. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß der Sinterpulverzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert und das Polymerisat durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Sinterpulvern für Sonderkeramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Sinterpulverzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert und das Polymerisat durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polymerisat in geeigneten polaren Lösungsmitteln gelöst, zu einem Granulat versprüht und das Granulat durch die thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die polymerisationsfähigen Metallcarboxylate mit Co-Monomeren, wie Acrylnitril, Methacrylsäureestern, Styren u. a., vermischt und polymerisiert werden.

Hierzu 9 Seiten Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pulvern mit hoher Sinteraktivität für Keramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften für spezielle Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik/Elektronik sowie auf dem Gebiet der keramischen Werkstoffe, beispielsweise für keramische Hochtemperatur-Supraleiter, piezoelektrisches Keramikmaterial, Thermistoren, verschiedene Festelektrolytsysteme und keramische Halbleitermaterialien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Entwicklung von Sonderkeramiken ist eng mit hohen Anforderungen bezüglich Homogenität und Reinheit der eingesetzten Pulver verbunden. Zur Bereitstellung von geeigneten Pulvern für die Herstellung von Sonderkeramiken sind verschiedene Verfahren bekannt, bei denen die Erzeugung und Homogenisierung durch physikalische bzw. physikalisch-chemische Methoden erfolgt.

Nach DE 2219558 werden die Ausgangsmaterialien Bleidioxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Niobiumoxid, Titaniumoxid, Zirkoniumoxid und Mangandioxid zur Herstellung piezoelektrischer Keramikmaterialien nach der Naßmahlung in einer Kugelmühle getrocknet und gemischt, mit 400 kg/cm^2 gepreßt und bei 850°C ca. 2 Stunden calciniert. Nach erneutem Aufmahlen und Zerkleinern steht das Pulver zur Herstellung der piezoelektrischen Keramiken bereit. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die aufwendigen Mahlprozesse und die damit verbundenen hohen Anforderungen an das Mühlenmaterial, um den Abrieb und damit den Eintrag von Verunreinigungen zu minimieren.

Nach DE 3505028 werden pulverförmige keramische Rohstoffe dotiert, indem aus organischen Dotier- und Bindemitteln, die in organischen Lösungsmittelgemischen gelöst sind, und den pulverförmigen keramischen Rohstoffen eine Suspension erzeugt wird, die schockartig eingefroren wird. Das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch wird durch Sublimation entfernt. Dadurch wird eine homogene Verteilung der Dotierelemente erreicht. Nachteilig ist, daß bei diesem Dotierverfahren die keramischen Rohstoffe in Pulverform eingesetzt werden müssen.

Die DE 3310924 beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Pulvern mit hoher Sinteraktivität, wobei aus Lösungen ausgefällte oder kofgefällte schwerlösliche Zwischenprodukte, zum Beispiel Hydroxide, Carbonate und Oxalate, durch Gefriertrocknung vom überschüssigen Lösungsmittel befreit und anschließend die Umwandlung in die entsprechenden Oxide vorgenommen wird. Dieses Verfahren gestattet die Bereitstellung sinteraktiver reiner Oxide, für die Bereitstellung von Oxidgemischen bzw. dotierten Oxiden sind jedoch nachfolgende Misch- bzw. Dotierverfahren erforderlich.

Nach WO 83/03823 ist ein Verfahren zur Sinterung von TiO_2 -Pulver bei niedrigen Temperaturen bekannt. Das sinterfähige Ausgangsmaterial wird durch die Hydrolyse von Titaniumisopropoxiden erzeugt und bei 850°C gesintert, wobei Werte um 99% der theoretischen Dichte erreicht werden.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus supraleitendem Material bekannt, bei dem Pulvermaterial aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ mit Partikelgrößen von $10 \mu\text{m}$ mit einem Masseteil eines metallischen Materials in Form eines Pulvers aus Y, Ba und Cu homogen vermischt, heißgepreßt und gesintert wird (DE 3830915). Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Anforderungen an die Preßwerkzeuge und die zur Herstellung eines homogenen Gemisches notwendigen aufwendigen Mahl- und Mischprozesse.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Qualität der Pulver mit hoher Sinteraktivität für Keramiken mit besonderen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Korngröße und der Homogenität zu verbessern und den technologischen und energetischen Aufwand, insbesondere für Zerkleinerungs- und Mischprozesse, zu senken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

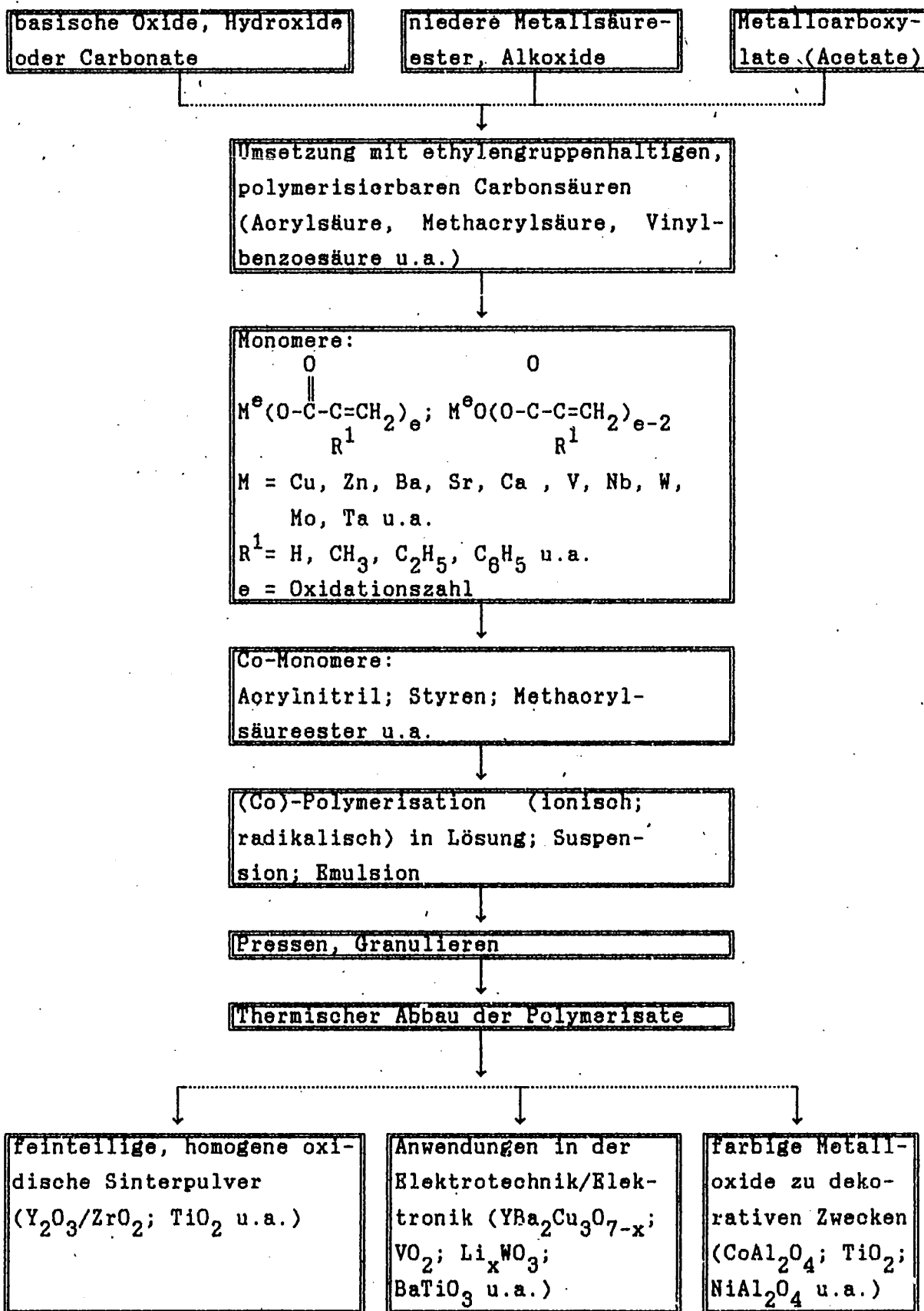
Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die homogene Verteilung der Komponenten in sinteraktiven Pulvern, die als Vorprodukte für Keramiken mit speziellen elektrischen und/oder mechanischen Eigenschaften geeignet sind, zu verbessern, ohne daß der Aufwand für Zerkleinerungs- und Mischprozesse erhöht werden muß.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß der Sinterpulverzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert und das Polymerisat durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.

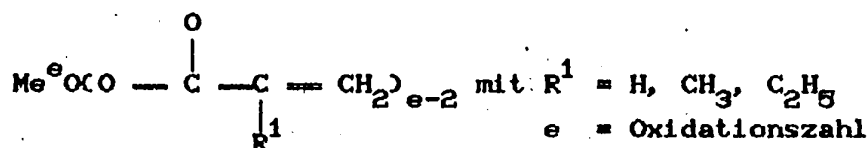
Dabei ist es vorteilhaft, wenn das Polymerisat in einem geeigneten polaren Lösungsmittel gelöst wird, das gelöste Polymerisat zu einem Granulat versprüht und das Granulat durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird. Geeignete Lösungsmittel für das Polymerisat sind beispielsweise DMF und DMSO. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften der Polymerisate durch die gezielte Co-Polymerisation mit Acrylnitril, Methacrylsäureestern, Styren u. a. hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit zu verbessern.

Das Verfahrensprinzip ist im nachfolgenden Verfahrensschema überblicksmäßig dargestellt.

Verfahrensschema zum erfindungsgemäßen Verfahren:



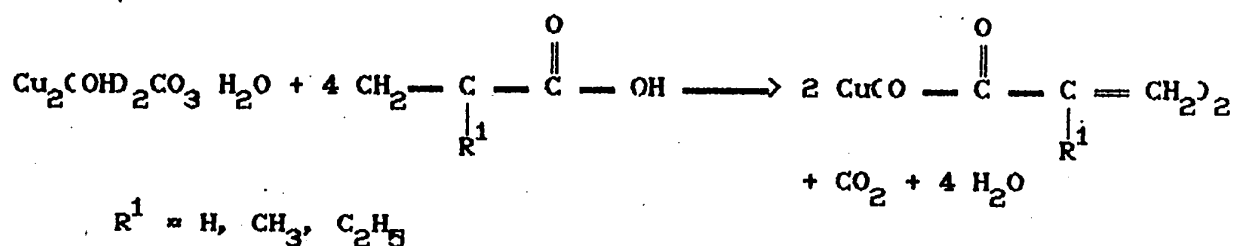
Als polymerisationsfähige Metallcarboxylate werden vorzugsweise ethylengruppenhaltige Metallcarboxylate, insbesondere Metallcarboxylate der allgemeinen Formel



eingesetzt. Die Polymerisation der monomeren Einheiten erfolgt auf bekannte Weise radikalisch oder ionisch und kann als Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt werden.

Um zu polymerisierbaren Metallcarboxylaten zu gelangen, können relativ preiswerte und leicht zugängliche Rohstoffe verwendet werden. So ist es möglich, basische Oxide, Hydroxide oder Carbonate mit ungesättigten Carbonsäuren umzusetzen.

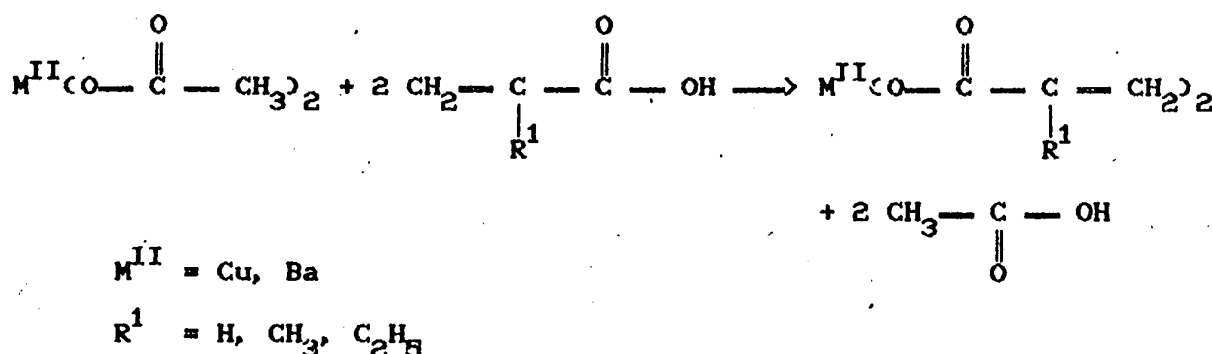
Zum Beispiel



Das gebildete CO_2 und H_2O werden im Vakuum entfernt, eine vorsichtige Erwärmung verhindert die frühzeitige Polymerisation der gebildeten Metallcarboxylate.

Es ist auch möglich, niedere Metallcarboxylate mit ungesättigten Carbonsäuren umzusetzen.

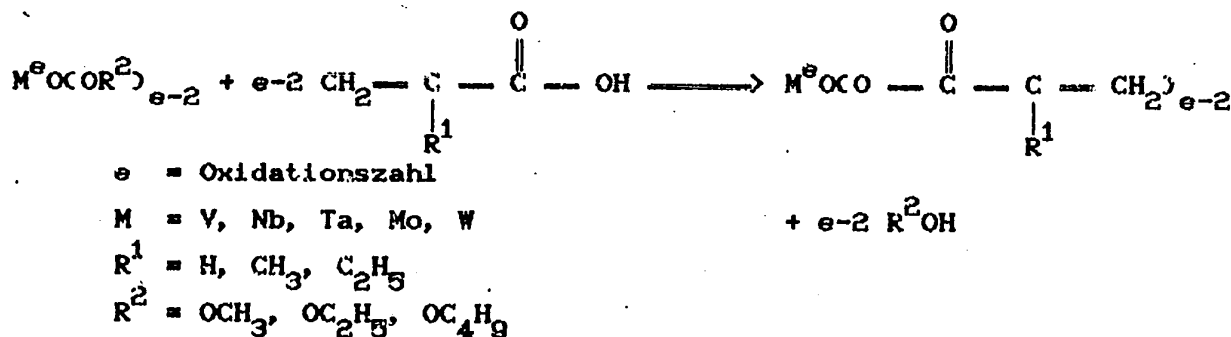
Zum Beispiel



Wird die Umsetzung im Vakuum und bei Erwärmung mit einem Sand- oder Ölbad vorgenommen, kann die entstehende Essigsäure direkt abdestilliert werden.

Eine weitere Variante stellt die Umsetzung von Alkoxiden mit ungesättigten Carbonsäuren dar.

Zum Beispiel



Der gebildete Alkohol wird im Vakuum abdestilliert, er kann jedoch auch als Lösungsmittel verwendet werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß ohne aufwendige Zerkleinerungsprozesse und der damit verbundenen Gefahr des Eintrags von Verunreinigungen sehr homogene und sinteraktive Pulver zur Herstellung von Sonderkeramiken bereitgestellt werden können. Gegenüber einer Mischung von Metallcarboxylaten hat das erfindungsgemäße Polymerisat den Vorteil, daß bei der thermischen Nachbehandlung definierte Bedingungen gewährleistet werden können.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend in 4 Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Das Sinterpulver zur Herstellung des oxidischen Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wird wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet:

6,63 g $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (basisches Kupfercarbonat), 11,66 g $\text{Ba}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,80 g $\text{Y}(\text{OH})_3$ werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) in 35 g Acrylsäure gelöst. In gleicher Weise können die Acetate des Kupfers und Yttriums sowie entsprechende Alkoxide als Ausgangsstoffe verwendet werden. Die klare, türkisblaue Lösung der entstandenen Acrylate werden radikalisch unter Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ polymerisiert, die gebildeten Nebenprodukte wie Essigsäure, CO_2 und H_2O werden im Vakuum entfernt.

Das türkisblaue Polymerisat ist gut in DMF und DMSO löslich und kann auf bekannte Weise zu einem Sprühgranulat verarbeitet werden. Die Überführung des Polymerisates in ein feinteiliges Sinterpulver erfolgt durch eine Temperaturbehandlung von 250–450°C über einen Zeitraum von 2–4 Stunden. Die thermoanalytische Charakterisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1a–1d dargestellt. Fig. 2a zeigt die Korngrößenverteilung des Ausgangspulvers, in 2b und 2c sind die Korngrößenverteilung nach einer Sinterzeit von 6–10 Stunden bei 910–920°C sowie eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Sinterpulvers abgebildet. Fig. 3 zeigt die röntgenographische Charakterisierung des oxidischen Hochtemperatursupraleiters, in Fig. 4 ist das charakteristische $R(T)$ – Verhalten einer kompakten Probe (Preßdruck 50–150 MPa; $T = 910\text{--}920^\circ\text{C}$; $t = 8\text{--}10\text{h}$) dargestellt. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur des Sinterpulvers im Vergleich zu einer kompakten Probe (Keramik).

Beispiel 2

Das Sinterpulver zur Herstellung von reinem und dotiertem VO_2 wird wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet:

5,72 g $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und 5,5 g Acrylsäure werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) zur Reaktion gebracht. Der entstehende Alkohol bzw. der Acrylsäureester werden im Vakuum entfernt und die entstandene, leicht hellgelbe Flüssigkeit radikalisch durch Zusatz von Dibenzoylperoxid polymerisiert. Eine Dotierung kann durch die Zugabe von entsprechenden Alkoxiden des Aluminiums, Wolframs und Molybdäns (oder der Chloride und Oxichloride) bis zu einigen Atom-% erfolgen. Die Herstellung des Ausgangspulvers erfolgt durch eine Reduktionsglühung des Polymerisates bei einer Temperatur von 400–800°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von $10^{-1}\text{--}10^{-2}$ Pa über einen Zeitraum von 4–6 Stunden. Fig. 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für eine wolfram- bzw. molybdändotierte Probe.

Beispiel 3

Farbige oxidische Sinterpulver vom Typ $\text{A}^n\text{B}^m\text{O}_4$ (Spinelle) werden wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet:

- 4,08 g $\text{Al}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$ und 1,19 g CoCO_3 werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) mit 14,5 g Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Die entstandene klare, violette Lösung wird radikalisch mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ polymerisiert, die entstandenen Nebenprodukte (CO_2 , Acrylsäureester und Isopropanol) werden im Vakuum entfernt. Die entsprechenden Acetate können ebenfalls als Ausgangsstoffe verwendet werden.
- 3,24 g $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und 2,49 g $\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden unter leichtem Erwärmen mit 14,5 g Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Die smaragdgrüne Lösung wird analog a) polymerisiert und die entstandenen Nebenprodukte werden im Vakuum entfernt.

Die thermische Vorbehandlung erfolgt durch eine 2–4stündige Temperaturbehandlung bei 250–450°C, anschließend wird die Bildung der Spinelle bei 800–1100°C über einen Zeitraum von 3–6 Stunden vollzogen. Die entstandenen Produkte sind kräftig blau (CoAl_2O_4) bzw. grün (NiAl_2O_4) gefärbt. Die röntgenographische Charakterisierung der beiden Spinelle ist in Fig. 7a und 7b dargestellt, Fig. 7c gibt die Korngrößenverteilung eines auf diese Weise hergestellten CoAl_2O_4 -Pulvers an.

Beispiel 4

Ein Sinterpulver aus feinteiligem TiO_2 wird wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet:

4,64 g $\text{Ti}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_4$ wird mit 5,0 g Acrylsäure unter leichtem Erwärmen (Sandbad) zur Reaktion gebracht. Die radikalische Polymerisation sowie die Entfernung des entstandenen Alkohols bzw. des Acrylsäureesters erfolgt analog Bsp. 1–3. Eine thermische Nachbehandlung wird bei 250–450°C über 2 Stunden und einer Temperung von 900–1100°C über 4–6 Stunden durchgeführt. Die röntgenographische Charakterisierung eines auf diese Weise hergestellten TiO_2 -Pulvers ist in Fig. 8a, die Korngrößenverteilung in Fig. 8b dargestellt.

Abbildungsunterschriften

Fig. 1:

Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nach dem vorgestellten Metall-Polyacrylat-Verfahren:

- Thermoanalytische Charakterisierung eines Gemisches von polymerem Y-, Ba- und Cu-Acrylat im Verhältnis 1:2:3
 - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
 - Pyrolyse des polymeren Cu-Acrylates zu CuO
 - Pyrolyse des polymeren Y-Acrylates zu Y_2O_3
 - Pyrolyse des polymeren Ba-Acrylates zu BaCO_3
 - Phasenumwandlung des BaCO_3
- Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von Y_2O_3 aus polymerem Y-Acrylat
 - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
 - Pyrolyse des polymeren Y-Acrylates

- c) Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von CuO aus polymerem Cu-Acrylat
1 – Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
2 – Pyrolyse des polymeren Cu-Acrylates
d) Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von BaCO₃ aus polymerem Ba-Acrylat
1 – Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
2 – Pyrolyse des polymeren Ba-Acrylates

Fig. 2:

- a) Korngrößenverteilung des Ausgangspulvers für YBa₂Cu₃O_{7-x} nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
b) Korngrößenverteilung nach einer Temperaturbehandlung bei 910–920°C über 6–8 Stunden in Luft
c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers nach der Temperaturbehandlung

Fig. 3:

Röntgenographische Charakterisierung des YBa₂Cu₃O_{7-x}-Sinterpulvers (2) im Vergleich zu einer herkömmlichen Probe (1; Oxid/Carbonat-Mischmethode)

Fig. 4:

R(T) – Verhalten einer kompakten, gesinterten Probe

Fig. 5:

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des YBa₂Cu₃O_{7-x}-Pulvers (----) im Vergleich zu einer kompakten Probe (Keramik) (—)

Fig. 6:

VO₂-Probe: 1 – W – dotiert (1,0 Atom-%);
2 – Mo – dotiert (1,0 Atom-%)

Fig. 7:

Röntgenographische Charakterisierung der Spinell-Pulver:

- a) CoAl₂O₄
b) NiAl₂O₄
c) Korngrößenverteilung des gebrannten CoAl₂O₄-Sinterpulvers

Fig. 8:

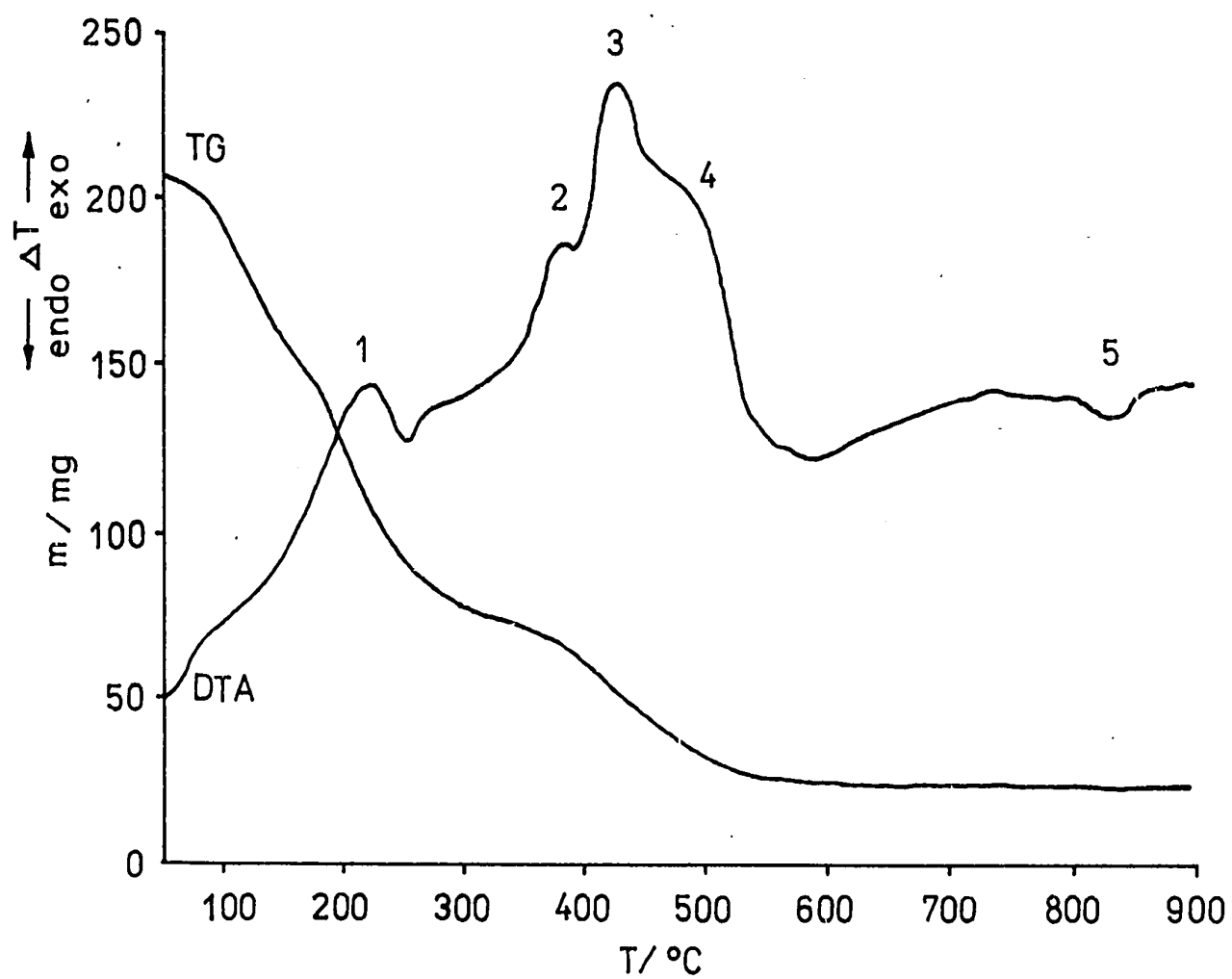
- a) Röntgenographische Charakterisierung des TiO₂-Pulvers
b) Korngrößenverteilung des TiO₂-Pulvers nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Fig.1

-7-

295 147

a.)



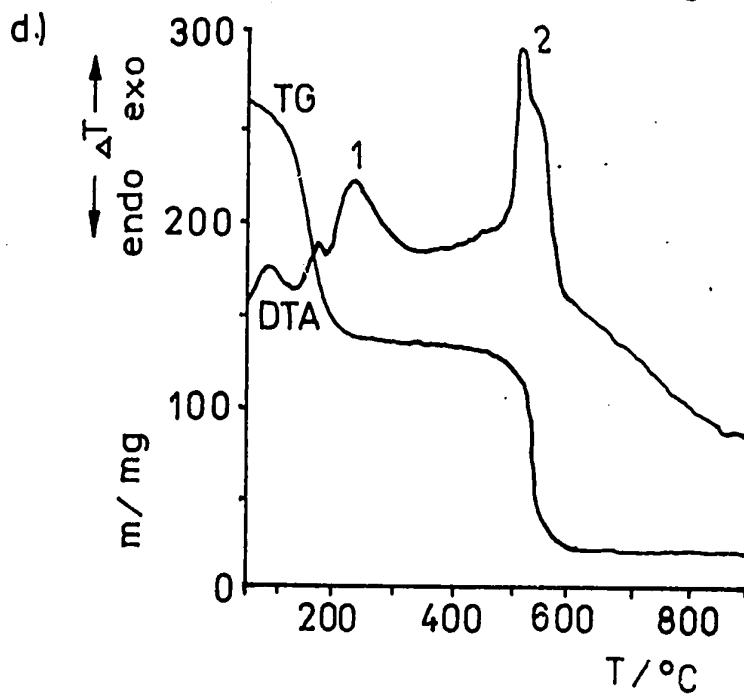
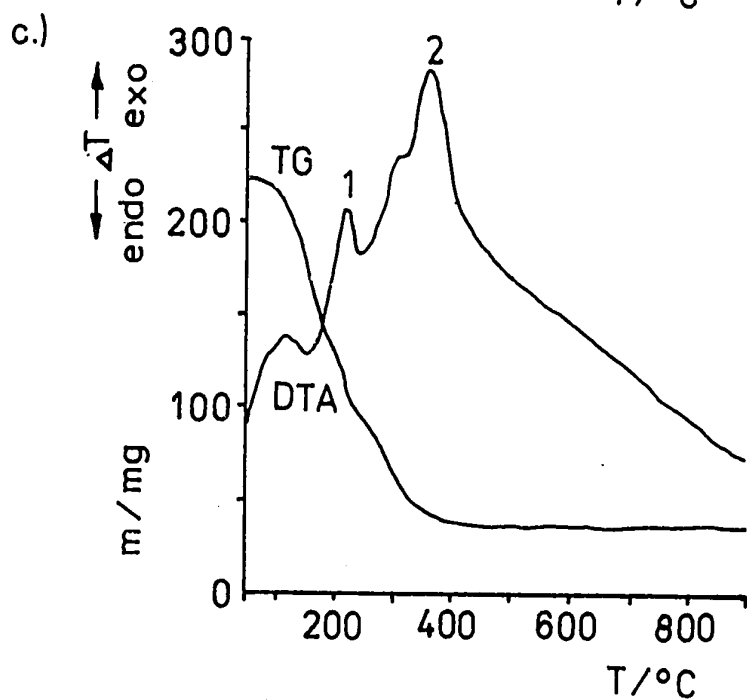
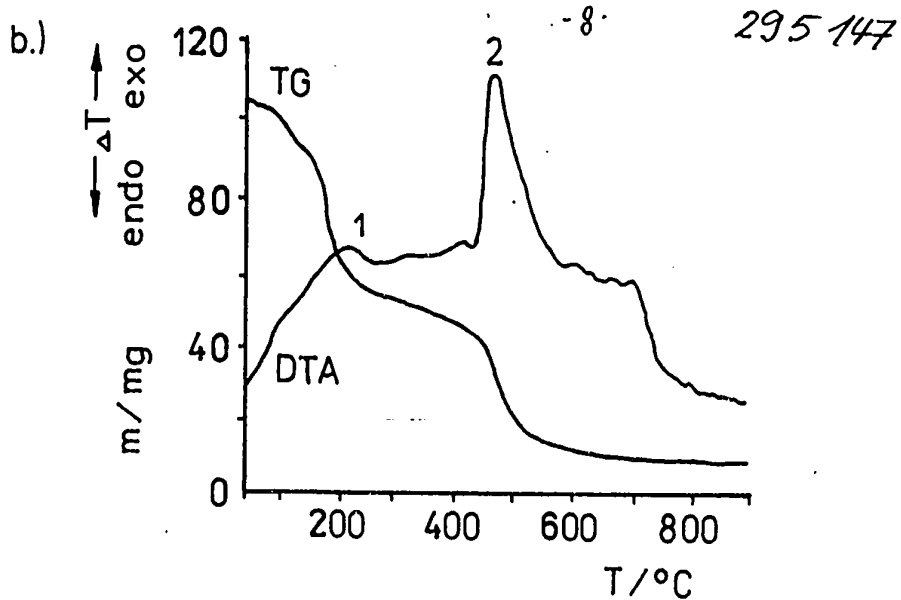


Fig. 2

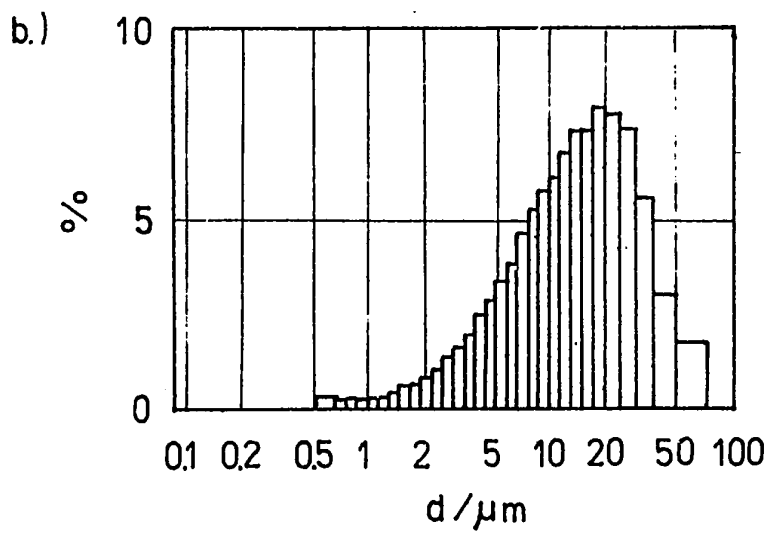
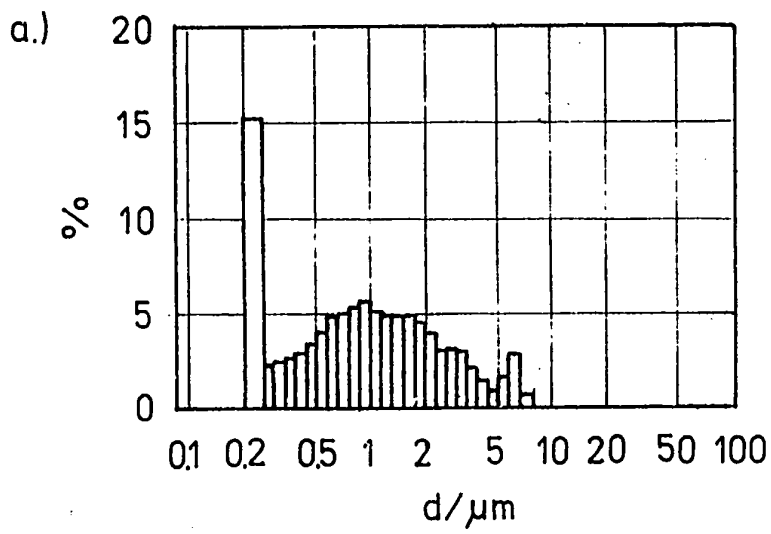


Fig. 3

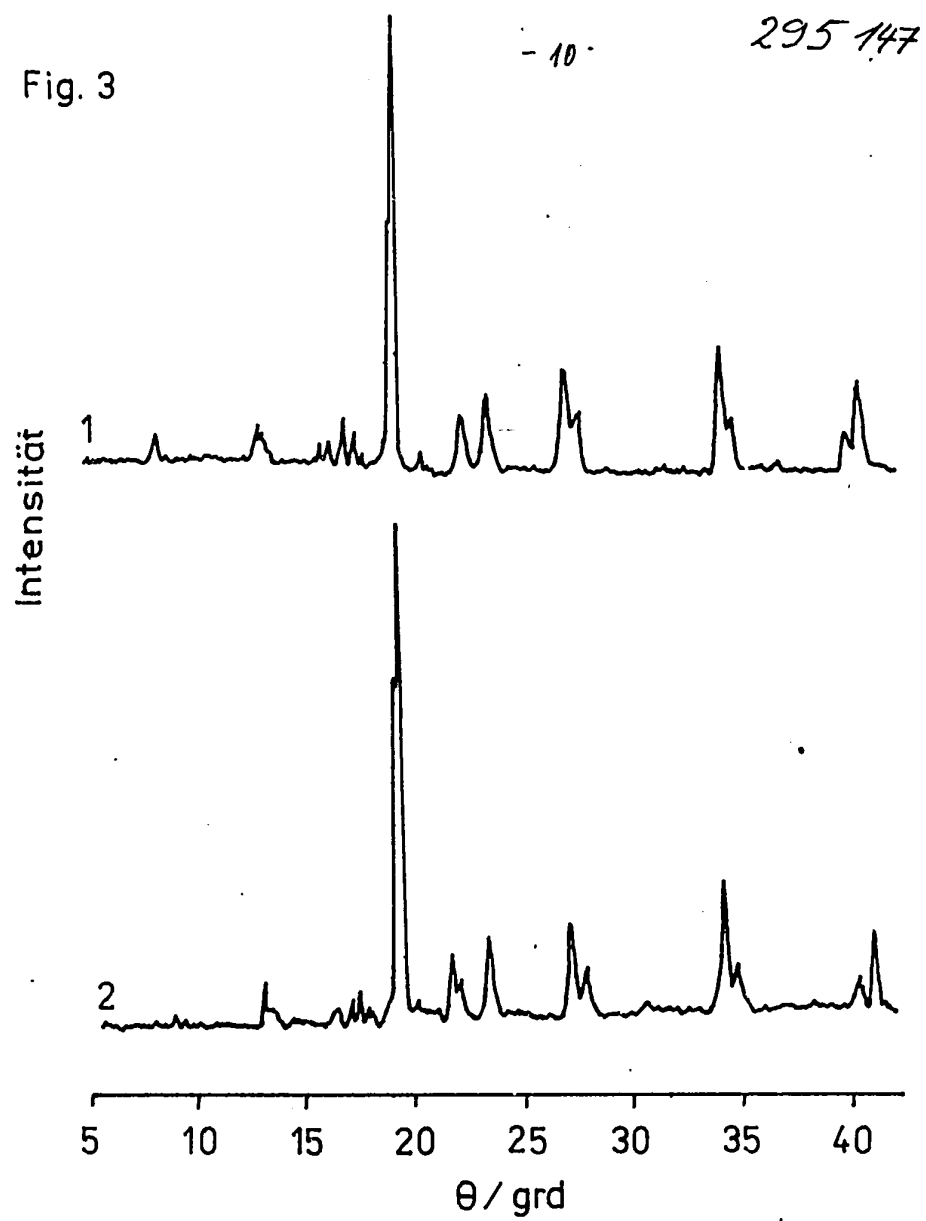
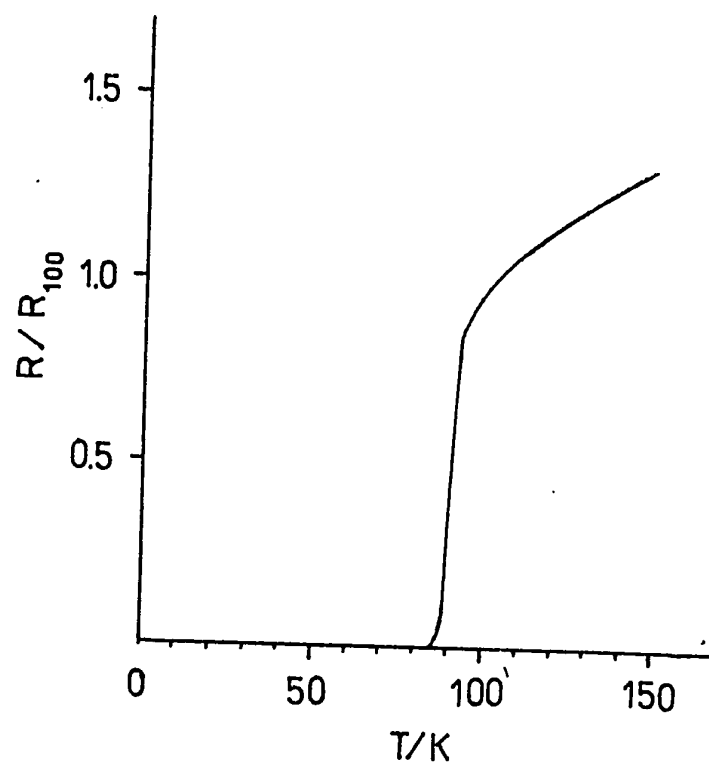


Fig. 4



29 5 147

- 12 -

Fig. 5

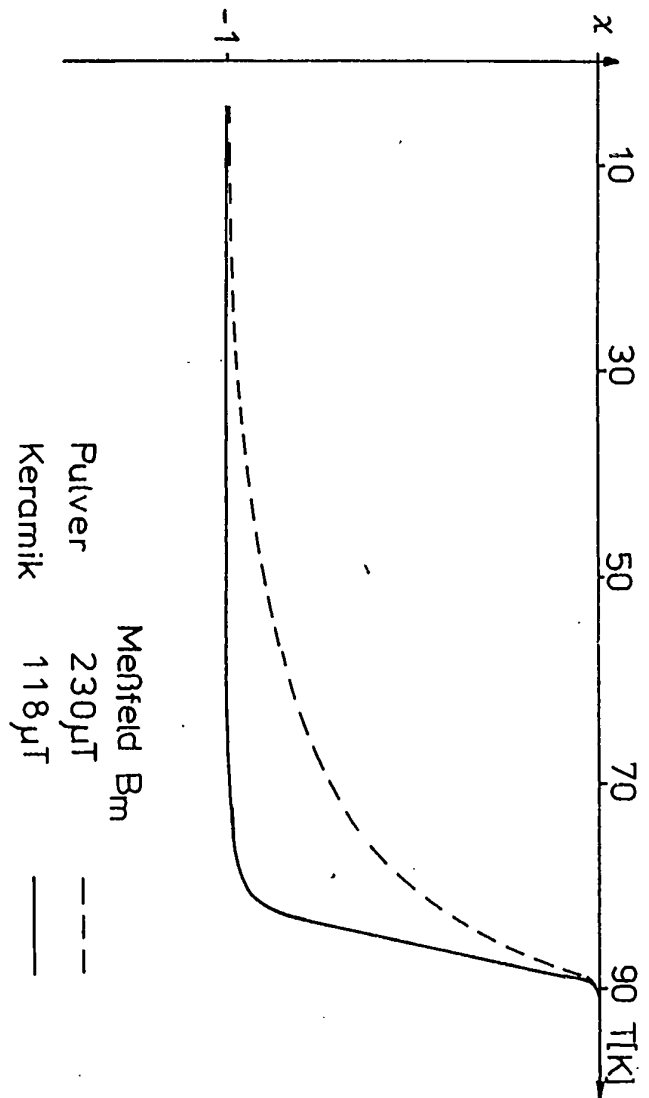


Fig. 6

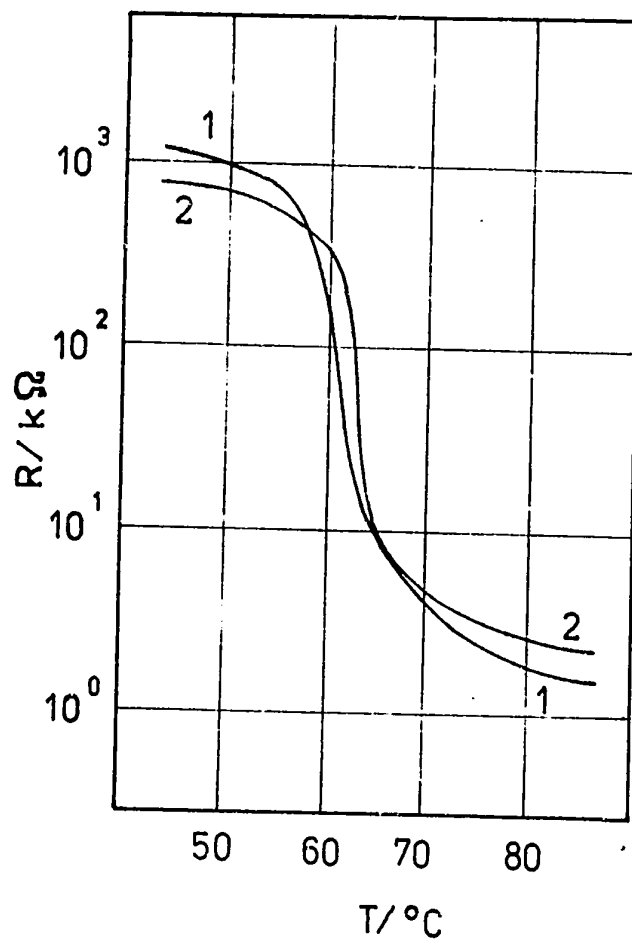


Fig. 7

- 14 -

295 147

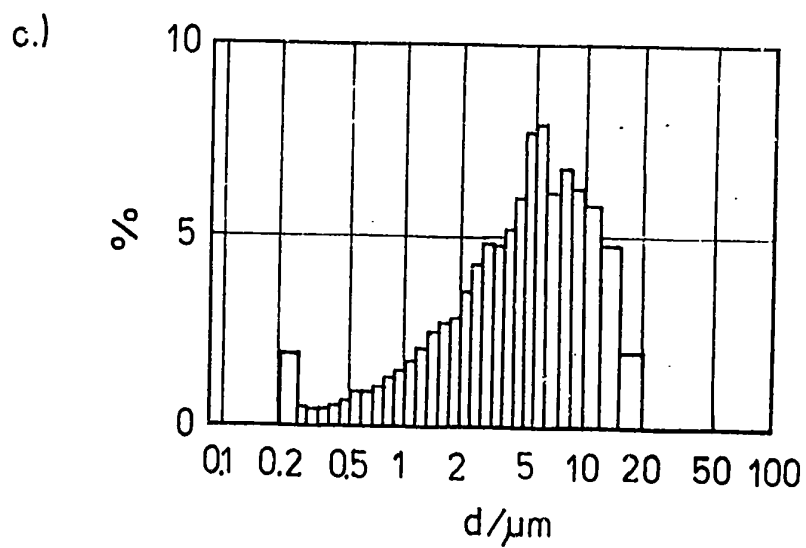
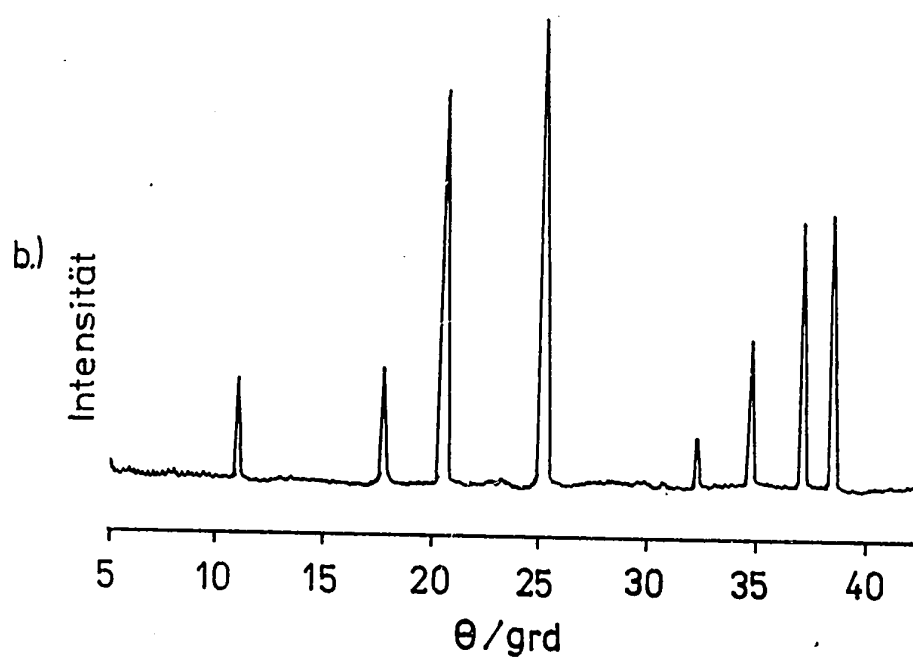
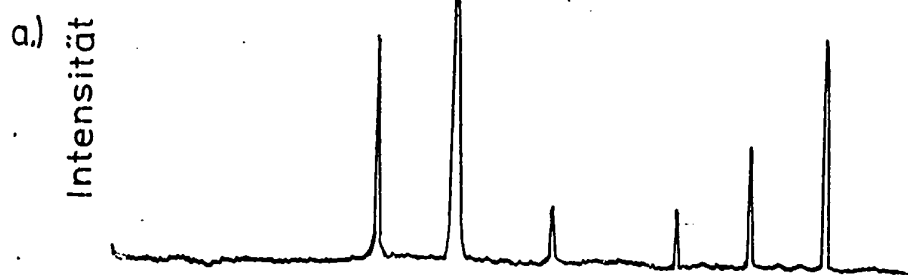


Fig. 8

-15°

295 147

