

Ontwikkelingen in poeder- en keramische technologie

Citation for published version (APA):

Metselaar, R. (1994). Ontwikkelingen in poeder- en keramische technologie. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 15(1-2), 14-20.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1994

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Ontwikkelingen in poeder- en keramische technologie



R. Metselaar
Technische Universiteit
Eindhoven
Centrum voor Technische
Keramik

kgk Wetenschap

Dit artikel is gebaseerd op een voordracht gehouden op 27 oktober 1992 voor het Philips Symposium on Powder Technology and Ceramic Processing.

De auteur is hoogleraar aan de Vakgroep Vastestofchemie en Materialen aan de Technische Universiteit Eindhoven en wetenschappelijk directeur van het Centrum voor Technische Keramiek van de Technische Universiteit Eindhoven en de Afdeling Technische Keramiek van TPD-TNO.

Samenvatting

Er wordt een overzicht gegeven van ontwikkelingen en trends op het gebied van poederbereidingsmethoden en vormgevingstechnieken.

Abstract

A survey is given of developments and trends in powder preparation methods and shaping techniques.

1. Inleiding

Op dit moment is een van de belangrijkste onderzoekdoelen in de technische keramiek de verbetering van de betrouwbaarheid van de materialen en van de reproduceerbaarheid van het productieproces. In het bijzonder de toepassing van keramiek voor structurele doeleinden, waar op de voorspelbaarheid van mechanisch gedrag grote nadruk wordt gelegd, heeft geleid tot een toegenomen belangstelling voor verbetering van chemische processing. Zowel functionele als structurele keramiek vraagt naar een zeer nauwkeurige afstemming van samenstelling en micro-structuur. Theoretische en experimentele studies van poeder consolidatie en sinteren hebben bijgedragen tot ons inzicht en hebben geleid tot nieuwe eisen voor uitgangspoeders en daarmee ook tot nieuwe bereidingswijzen. Op dit moment trekt ook een alternatieve benadering veel belangstelling, nl. poederloos processing. Er zal een overzicht gegeven worden van de voortgang en verwachtingen op deze gebieden van onderzoek.

We zullen ook enkele interessante ontwikkelingen in de vormgevingstechnologie bespreken. Tenslotte zal een korte discussie volgen van enkele meer algemene ontwikkelingen in functionele en structurele keramiek. De nadruk ligt hierbij op bulk keramische processen. Er zal geen aandacht besteed worden aan dunne film technieken zoals PVD of CVD.

2. Trends in poederprocessing

De traditionele keramische procesvoering bestaat uit de volgende stappen: poederbereiding, mengen van poeders met binders of vloeistoffen, vormgeving en sinteren. Er is voortgang geboekt in elke stap, echter in het bijzonder in productie van poeders van hoge kwaliteit. We zullen hier niet de zeer vele bereidingsmethoden bespreken, maar verwijzen naar een recent gepubliceerd overzichtsarti-

kel[1]. De toegenomen aandacht voor dit onderwerp wordt ook duidelijk uit de regelmatig georganiseerde speciale conferenties. Sinds 1984 organiseert de MRS een twee-jaarlijkse bijeenkomst "Better ceramics through chemistry" en sinds 1987 organiseren de internationale keramische verenigingen de reeks "Ceramic powder processing science". Tabel 1 geeft een overzicht van de belangrijkste methodes. Voor bijna elke poeder bereidingsmethode is de onderliggende chemie al erg lang bekend en deze zal daarom hier niet besproken worden. Merk echter op dat, hoewel veel bereidingsmethoden succesvol gedemonstreerd zijn op laboratoriumschaal, er slechts enkele van deze industrieel toegepast worden. In Tabel 1 zijn deze aangeduid met een sterretje.

I. Oplossingstechnieken	
I.1. Verdampen	I.2. Neerslaan
1. Oplosmiddel verdampen	6. Neerslaan van slecht oplosbaar zout
2. Sproeidrogen	7. Neerslaan van metaal-organische verbindingen
3. Sproeiroosten (Ruthner proces*)	8. Neerslaan via sol-gel processing
4. Emulsiedrogen	9. Lucht-oxidatie
(heet kerosine drogen)	10. Hydrothermaal neerslaan *
5. Vriesdrogen	11. Gesmolten zout precipitatie
I.3. Vloeistofdrogen	
12. Mengen van waterige zout oplossing met aceton.	
II. Damp-fase technieken	
13. Verdamping-condensatie	
14. Damp ontleding	
15. Gas-gas reacties (conventionele verhitting*; plasma verhitting; laser verhitting)	
16. Damp-vloeistof reacties	
17. Damp-vast reacties (carbothermische conversie*, directe nitriding van silicium*)	
III. Vastestof processen	
18. Vast-vast reacties*	
* Commercieel toegepast	

Een beter begrip van het consolidatieproces zelf heeft ook geleid tot een beter inzicht in de eisen die we aan een poeder moeten stellen. Vooral het werk van Lange en medewerkers [2] over het mechanisme van vaste stof sinteren en de studies van Kendall [3] over poederpakking en de invloed hiervan op sinteren en de resulterende microstructuur, hebben veel tot ons begrip bijgedragen. Zowel de theoretische studies als het experimentele werk hebben geleid tot nieuwe specificaties van poeders. We zullen kort deze ontwikkelingen bespreken.

2.1. Deeltjesgrootte

Herring's schaalwet voorspelt dat systemen met kleinere deeltjes een hogere verdichtingsnelheid hebben ten gevolge van de toegenomen drijvende kracht. Een hogere sintersnelheid laat het gebruik van lagere stooktemperaturen toe. Dit is niet alleen

Tabel 1: >>
Samenvatting van poeder-
bereidingsstechnieken.

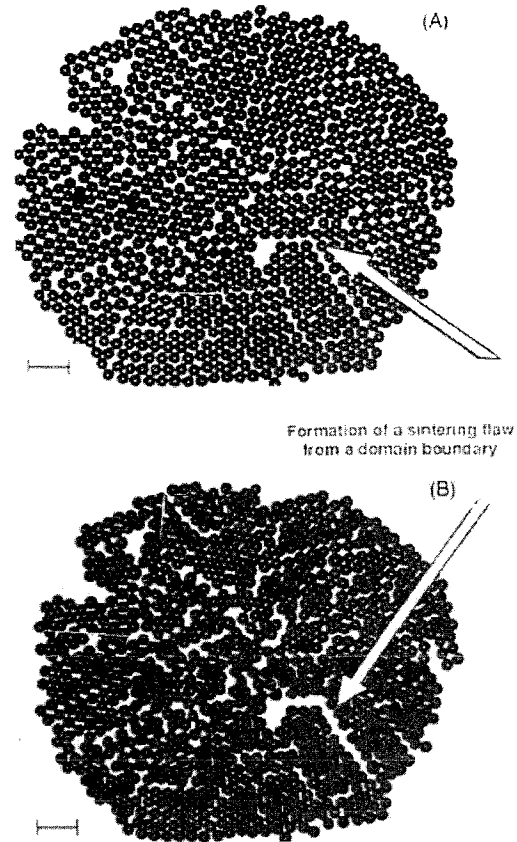
goedkoper, maar het is ook van belang om ongewilde interacties in meersfasen systemen te voorkomen, zoals bijvoorbeeld in multilaag condensatoren, en als laatste maar niet het minst belangrijke, kan het leiden tot verbeterde microstructuren. In conventionele systemen variëren de deeltjesgroottes van 10-0.1 μm . De trend is naar nanometer deeltjesgroottes (100-1 nm) (Tabel 2). Enkele factoren beperken de mogelijke verkleining van de deel-

Tabel 2: >
Eisen aan poeders.

Parameter	Conventioneel doel	Trend
Deeltjesgrootte	0.1-1.0 μm	nanometer gebied
Grootte verdeling	monodispers	gecontroleerde variatie
Deeltjesmorfologie	bolvormig	gecontroleerde variatie
Homogeniteit	hoge chem. hom.	gecoate deeltjes

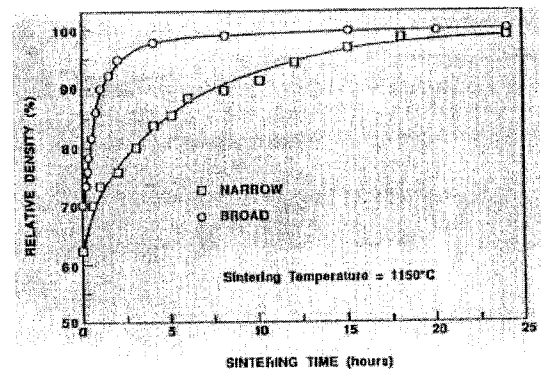
tjesgrootte. Een technologisch belangrijk probleem is de met afnemende deeltjesgrootte snel toenemende moeilijkheid om de poeders te hanteren, en het probleem van agglomeratie. Ook kan het groter wordende poederoppervlak bijdragen tot een toenemende onzuiverheid ten gevolge van geadsorbeerde moleculen; bijvoorbeeld in het geval van niet-oxidische poeders zijn de deeltjes bedekt met een geoxideerde laag. We zullen hier niet doorgaan met de bespreking van deeltjes met nanometer afmetingen, maar komen later op dit onderwerp terug.

Figuur 2a, 2b: >>
Domeinvorming bij pakking van monodisperse glasbollen met 140 mm diameter. a) Vóór, b) na sinteren op 1273K gedurende 4 uur.(ref.5)

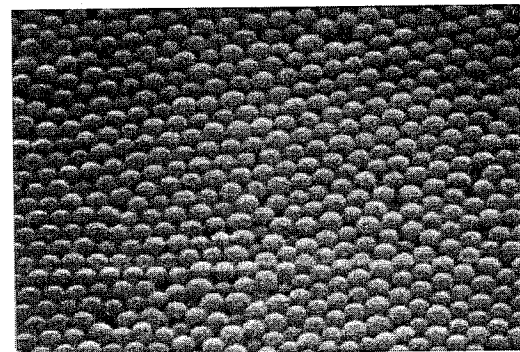


Figuur 3: >>
Sintergedrag van alumina met smalle en brede korrelgrootte verdeling. De brede verdeling leidt tot een hogere groene dichtheid. (ref.7)

(fig.3). Indien de breedte van de verdeling te groot wordt, kan de grove fractie een wezenlijke verlagening van de sinterreactiviteit veroorzaken[8].



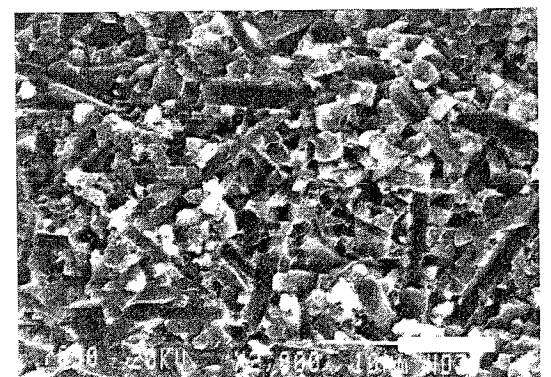
Figuur 1: >
Rasterelektronenmicroscop opname van een monodispers TiO_2 poeder; gemiddelde korrel diameter 0,35 μm . (ref.4)



Het is aangetoond dat de monodisperse systemen bestaan uit dicht-gepakte gebieden gescheiden door wanordelijke gebieden met een lage dichtheid (fig.2a). Fig.2b laat zien dat deze dichtheidsvariëaties tijdens het sinteren alleen maar toenemen en ze kunnen uiteindelijk leiden tot scheurvorming[5]. Daarom is nu de actuele trend om te streven naar willekeurig-dichtgepakte systemen. Suzuki cs [6] hebben zowel theoretisch als experimenteel aangetoond dat een poeder met een deeltjesgrootte verdeling met een standaard afwijking tussen 10 en 30% gepakt kan worden tot ongeveer 60% van de theoretische waarde, hetgeen dicht bij de waarde van 64% voor willekeurig-dichte pakking ligt. Sacks c.s. konden zelfs een groene dichtheid verkrijgen van 69% d.m.v. slibgieten en zij toonden aan dat deze hogere groene dichtheid leidde tot minder krimp en snellere verdichting[7]

2.3. Deeltjes morfologie

Meer inzicht is ook verkregen in de invloed van de deeltjes morfologie. Uit de problemen die zich voordoen bij het sinteren van composieten weten we dat afwijking van de bolvorm leidt tot lagere dichtheden. Vanuit dit oogpunt wil men werken met isotrope, afgeronde (isometrische) deeltjes. Natuurlijk is dit niet altijd mogelijk. De eisen aan magnetische of mechanische eigenschappen van



Figuur 4: >>
Microstructuur van a-b een - sialon composiet. De langwerpige - naalden zorgen voor een verhoging van de breuktaaiheid K_{Ic} .(ref.10)

Figuur 6: >>

Hoge-resolutie TEM opname van dichtgepakte gouddeeltjes die bedekt zijn met een monolaag van een oppervlakteactieve stof (ref.12)

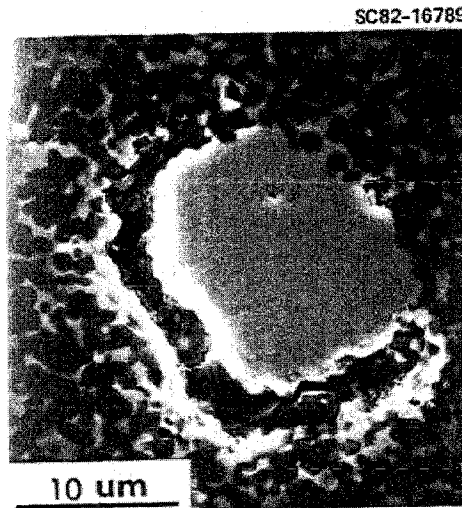
het gesinterd produkt kunnen een anisotropie of zelfs textuur nodig maken. Zo verhoogt bijvoorbeeld een hoge lengte/breedte verhouding van de korrels de breuktaaiheid, zoals aangetoond is in het zogenaamde zelf-versterkte siliciumnitride en in a-b sialon composieten [9,10] (fig.4). Men moet echter in gedachten houden, dat de morfologie van poeders vaak niet alleen bepaald wordt door de vorm van de oorspronkelijke deeltjes, maar ook door de agglomeraten.

2.4. Homogeniteit

Het is bekend dat de vorming van harde agglomeraten kost wat kost vermeden moet worden omdat zulke insluitingen tot differentieel sinteren dwz lokale verschillen in krimpsnelheid leiden, en uiteindelijk tot vorming van scheuren [11] (fig.5). In

Figuur 5: >

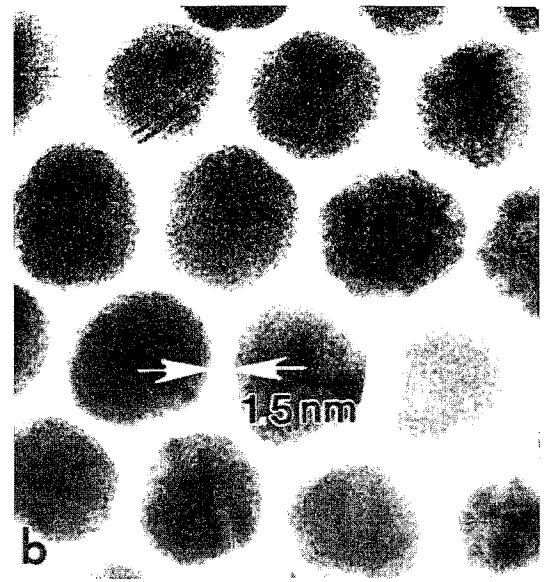
Scheurvorming rond een hard agglomeraat veroorzaakt door verschillen in krimpsnelheid van het agglomeraat t.o.v. de matrix. (ref.11)



het geval van natte consolidatie is drogen de kritische stap. Om agglomeraten te vermijden kan men twee wegen volgen. Een mogelijkheid is om het drogen in zijn geheel te vermijden. Dit zogenaamde poedervrij verwerken zal meer gedetailleerd besproken worden in deel 3. De andere manier is om vorming van sterke bindingen tussen de deeltjes te vermijden. Chemische bindingen tussen deeltjes zullen vooral belangrijk worden met afnemende deeltjesgrootte. Het aantal deeltjes-deeltjes contacten neemt 6 ordes van grootte toe als we de deeltjesgrootte van het micrometer tot het nanometer gebied laten afnemen! Daarom wordt tegenwoordig veel moeite gedaan om de interacties te begrenzen door het bedekken van de deeltjes met oppervlakte-actieve stoffen. Macromoleculen gebruikt voor micrometer deeltjesgroottes kunnen niet langer gebruikt worden voor kleinere deeltjes omdat de dikte van de deklaag groter kan worden dan de diameter van de deeltjes zelf. Er moeten daartoe nieuwe oppervlakte-actieve stoffen ontwikkeld worden. Dit is een interessant onderzoekssgebied voor colloidchemici. Een voorbeeld van goed gedispergeerde nanometer gouddeeltjes wordt getoond in fig. 6 [12].

Coating technieken kunnen ook gebruikt worden in een meer algemene zin om deeltjes te bedekken met een dunne laag van een tweede component, bijvoorbeeld een sinterhulpmiddel. Voorbeelden van gecoate poeders voor verschillende toepassingen zoals kleurstoffen, katalysatoren, magnetische banden, keramische matrix composieten kunnen gevonden worden in de literatuur [13-16]. Dit is een veelbelovende ontwikkeling, die veel aandacht verdient.

De chemie heeft het mogelijk gemaakt poeders te produceren met steeds toenemende zuiverheid en homogeniteit. De voordelen van homogeen men-



gen zijn goed geïllustreerd en zijn vooral duidelijk voor complexe systemen zoals PTC (positieve temperatuur coefficient) of varistor materialen. De onzuiverheden van atmosferisch stof kunnen schadelijk zijn voor de mechanische sterkte omdat ze oorzaak zijn van scheuren. Om deze te vermijden menen sommigen dat de toekomst van high tech keramiek ligt in processing in stofvrije ruimtes. Anderen echter, zijn voorstander van een fundamenteel andere strategie, gebaseerd op de productie van breuk-tolerante keramiek. Deze is gebaseerd op meergefasige materialen met een gecontroleerde, heterogene microstructuur [17] of op gelaagde structuren [18].

De grootste beperkende factor in het streven naar hogere kwaliteit is de prijs van de poeders. Men moet zich voortdurend afvragen of de prijs van het uiteindelijke produkt de extra proceskosten toestaat.

3. Kunnen we poeders vermijden?

Zoals hierboven besproken, zijn er veel problemen verbonden met het gebruik van poeders als grondstoffen. In de afgelopen jaren is er een ontwikkeling naar poeder-vrij processing op gang gekomen.

3.1. Processing uit de smelt

Processing vanuit de smelt is in het algemeen niet mogelijk voor keramische systemen. Een interessante uitzondering is de recente ontwikkeling van het zogenaamde Lanxide proces voor de productie van metaal-matrix (MMC) en keramische-matrix (CMC) composieten door in-situ reactie van een metaalsmelt [19]. Een voorbeeld van deze techniek is de vorming van Al-Al₂O₃ composieten door partiële oxidatie van een Al smelt.

3.2. Sol-gel processing

Vanuit een wetenschappelijk gezichtspunt zijn sol-gel processen het meest belovend voor de productie van oxiden en organische precursors voor niet-oxidische systemen. In sol-gel processen wordt er een gel gevormd uit een colloïdale sol of door polymerisatie van een metaal-organische verbinding, vaak een metaal-alkoxide. Als gevolg van de grote krimp en het daaruit voortvloeiende gevaar van scheurvorming tijdens verwijdering van het oplosmiddel, wordt het sol-gel proces tot nu toe vooral gebruikt voor de productie van dunne films of vezels. Er wordt echter veel moeite gedaan om technieken te ontwikkelen voor de productie van monolieten. Een benadering is het verhogen van de pakkingsdichtheid door de deeltjes eerst te be-

Figuur 7: >>
Drukgietsmachine zoals gebruikt
binnen het CTK.

dekken met een oppervlakte-actieve stof die als smeermiddel werkt. Deze coating voorkomt vorming van sterke bindingen tussen de deeltjes. Reductie van deze interactie is vooral belangrijk voor deeltjes met nanometer afmetingen, ten gevolge van de sterke toename in het aantal van deeltjes-deeltjes contacten in vergelijking met deeltjes met micrometer grootte. Bij de tweede benadering streeft men naar een herstructurering van de laag dichtheid gel tot een hogere dichtheid voorafgaand aan drogen door gebruik te maken van drukfiltrering.

Organische precursors kunnen ook gebruikt worden om gels te produceren. Zo is bijvoorbeeld een mengsel van monomeer Ti-isopropoxide en azijnzuur met een waterige oplossing van Ba-acetaat gepolymeriseerd tot een gel waaruit al bij 800°C BaTiO₃ wordt gevormd [20]. Via dezelfde methode heeft men ook ferrieten zoals BaFe₁₂O₁₉ en (Mn,Zn)Fe₂O₄ gemaakt. Er zijn ook enkele voorbeelden bekend waarbij organische uitgangsstoffen gebruikt zijn om niet-oxiden te produceren. Zo kan dimethylchloorsilaan monomeer gepolymeriseerd worden tot polycarbosilaan om vervolgens geconverteerd te worden tot dicht SiC. Scheurvorming is opnieuw het hoofdprobleem. In het laatstgenoemde geval levert niet alleen de krimp zelf, maar ook het verwijderen van gasvormige producten een bijdrage tot dit probleem. Tot nu toe is de hoofdtoepassing van de sol-gel methoden voor keramiek dan ook gevonden in de productie van submicron poeders en voor productie van dunne films. Zo toonden Budd en Payne [21] aan dat PLZT (lood zirkonaat titanaat) lagen dunner dan 1 mm met uitstekende diëlektrische eigenschappen verkregen kunnen worden uit metaal-alkoxides. Het voordeel is in dit geval het verlagen van de proces-temperatuur. Verdichting is bereikt bij 350°C, kristallisatie heeft plaats bij 450°C. De lagen werden gemaakt door "spin casting", bijvoorbeeld op Si substraten.

Een interessante modificatie van de sol-gel reactie is gebruikt om hybride materialen (ceramers) te maken door geschikte functionele oligomeren in te bouwen. Deze benadering is in de beginfase en kan mettertijd leiden tot nieuwe toepassingen [22]. Naar mijn mening valt het te betwijfelen of bulk keramische producten buiten het laboratorium geproduceerd zullen worden via sol-gel technieken. Voorlopig is het duidelijk dat de methode zeker te duur is voor de meeste industriële toepassingen. In dit opzicht lijkt het Lanxide proces meer belovend omdat het de problemen inherent aan de verdichting van composieten vermijdt, het is een "near net shaping" techniek en het is economisch uitvoerbaar. Het moet echter nog aangetoond worden of de microstructuur voldoende beheerst kan worden voor een betrouwbare en reproduceerbare productie. Voor dunne lagen echter kunnen sol-gel technieken wel belangrijk worden.

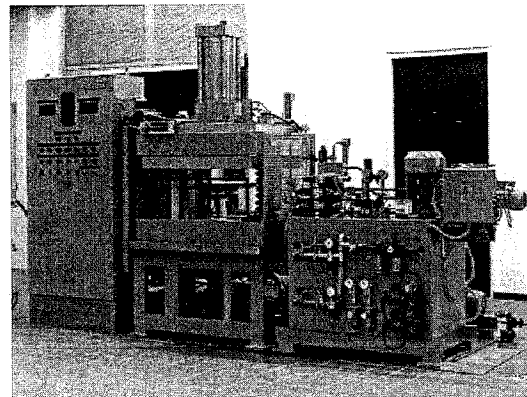
4. Consolidatiemethoden

Omdat poedervrij processing nog in een beginfase verkeert, wordt er veel aandacht besteed aan de stap na de poederbereiding, d.w.z. vormgeving. Ondanks alle tekortkomingen blijft persen de meest aantrekkelijke techniek voor industriële toepassingen door de lage kosten en goede dimensionale toleranties. Indien een hogere betrouwbaarheid of een meer ingewikkelde geometrie vereist zijn, moeten andere technieken gebruikt worden. Enkele zijn lang bekend en worden op grote schaal toegepast, bijvoorbeeld slijbgieten van waterige suspensies. Andere technieken hebben slechts beperkte toepasbaarheid. Bijvoorbeeld spuitgieten nuttig zijn voor grotere series, maar is te duur

voor kleinere aantallen. In het volgende deel zullen we enkele interessante nieuwe ontwikkelingen bespreken die belangrijk kunnen worden in de toekomst.

4.1. Drukgieten

Drukgieten combineert kenmerken van nat-persen en slijbgieten. De methode werd ontwikkeld door de bedrijven Dorst en Netzch uit Duitsland (fig.7). Een poedersuspensie wordt geperst onder een druk tot 40 bar in een poreuze polymere vorm. Na



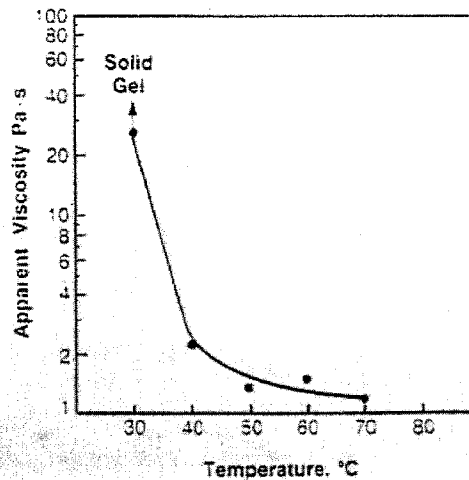
een korte droogtijd kan de koek uit de vorm worden genomen. De methode is veel sneller dan slijbgieten, waardoor het risico van ontwikkeling van dichtheidsgradiënten in het groene lichaam kleiner wordt. Op dit moment wordt de methode industrieel toegepast, hoofdzakelijk voor de productie van sanitair, maar ze kan ook goed gebruikt worden voor technische keramiek [23].

4.2. Spuitgieten

Bij het normale spuitgieten gebruikt men thermoplastische polymere binders zoals polystyreen of polyethyleen. Meestal wordt een relatief hoge druk toegepast, bijvoorbeeld 30-100 MPa zuigerdruk. Om de slijtage van de dure matrijzen te reduceren, past men ook lage druk spuitgieten toe met was-binders. Dankzij de lagere viscositeit kan hierbij de druk verlaagd worden tot 350 kPa. Het belangrijkste probleem met al deze binder systemen is het verwijderen van de binder. Om scheuren te vermijden, moeten erg lage opwarmingsnelheden toegepast worden. Hoewel spuitgieten uitstekende resultaten kan geven indien grote series van dunwandige producten gemaakt moeten worden, is de lange produktietijd een groot nadeel. Van toenemend belang zijn de milieu-problemen verbonden aan het gebruik en verwijderen van organische binders.

Een nieuwe techniek is spuitgieten op waterbasis [24]. Deze methode is gebaseerd op de gelvormende eigenschappen van bepaalde natuurlijke voorkomende polysacchariden, in het bijzonder agar, en de zuivere vorm, agarose. De materialen vormen niet-visceuze oplossingen bij temperaturen van ca 100°C die een vaste gel vormen door afkoeling beneden het zogenaamde gelpunt bij 37°C (fig.8). Vaste stof gehaltes van ongeveer 50% zijn gerapporteerd. De gegoten delen kunnen aan de lucht gedroogd worden; daarbij werd minder dan 2% lengtekrimp waargenomen. Het vaste netwerk van de agarose houdt de porie-kanalen open, waardoor het water makkelijk verdampt. Gels gevormd uit deze materialen zijn sterk en kunnen machinaal bewerkt worden zonder scheurvorming; dit in tegenstelling tot slijbgegoten groene lichamen. Binder uitstoken en sinteren kunnen zonder speciale voorzorgsmaatregelen worden gedaan.

Figuur 8: >
Viscositeit als functie van de temperatuur voor een agarose oplossing. (ref.24)



4.3. Gel casting

Een derde techniek die belangrijk kan worden in de toekomst is gel casting [25]. Een slurry van keramisch poeder in een oplossing van organische monomeren wordt in een vorm gegoten. Het monomeer mengsel wordt in situ gepolymeriseerd om gegeleerde delen te vormen. De hiervoor gebruikte monomeren zijn voornamelijk acrylamides, die gepolymeriseerd kunnen worden door het toevoegen van een katalysator of door verwarming tot ongeveer 75°C. Het proces heeft waterige en niet-waterige versies. In tegenstelling tot sol-gel processen waar vaste stof gehalten laag zijn, kan men bij gelcasting ladingen van 50-60 vol% gebruiken. De gel bevat slechts 10-20 gew% polymeer en het oplosmiddel kan door drogen gemakkelijk verwijderd worden. Dankzij deze lage polymeer concentratie in de oplossing bevat het droge groene lichaam minder dan 5 gew% binder vergeleken met 20 gew% voor spuitgieten. Daardoor is het uitstoken van de binder veel gemakkelijker. Het gedroogde, gelgegoten groene lichaam is sterk en kan machinaal bewerkt worden om meer ingewikkelde delen te produceren. Een probleem verbonden met acrylamiden is dat ze giftig zijn. Daarom moeten alternatieve systemen onderzocht worden.

Zoals eerder genoemd is voor de productie van dunne lagen sol-gel processing een aantrekkelijke route. Voor het moment blijft filmgieten een goede methode om meer-lagen structuren te maken. In sommige gevallen kan dip-coating een alternatief zijn.

4.4. Zichzelf voortplantende hoge temperatuur synthese

Tenslotte wil ik graag een techniek noemen die zowel een poederbereidingstechniek als een vormgevingstechniek kan zijn, nl. "self propagating high temperature synthesis" (SHS) of zelf voortplantende hoge temperatuur synthese. De methode is al ongeveer 25 jaar oud en is voornamelijk ontwikkeld in de Oost-Europese landen [26,27]. Sinds enige jaren is er een toenemende interesse voor deze methode zoals ook blijkt uit de oprichting van een speciaal tijdschrift, de "Journal for SHS" in januari 1992 en uit de aanmelding van 99 voordrachten op een symposium in 1993. De methode maakt gebruik van exotherme chemische vast-vast of vast-gas reacties om vaste producten te produceren. Sommigen zien dit als een doorbraak in poederproductie methoden die kan leiden tot goedkopere grondstoffen. Op het moment wordt in de voormalige USSR ongeveer 1000 ton per jaar geproduceerd van MoSi₂, Si₃N₄, TiC en Al₂O₃-B₄C. Behalve poeders kunnen ook gesinterde producten gemaakt worden in een stap. De methode is vooral geschikt voor de productie van

poreuze materialen, maar in de literatuur worden ook dichtheden van boven 99% vermeld. Het grootste probleem is dat de verdichting synchroon moet lopen met de passage van de synthese schokgolf. Persoonlijk geloof ik dat SHS een nieuwe methode kan worden voor poederproductie, maar ik betwijfel of ze gebruikt zal gaan worden als een sinter methode.

4.5. Microgolf verhitting

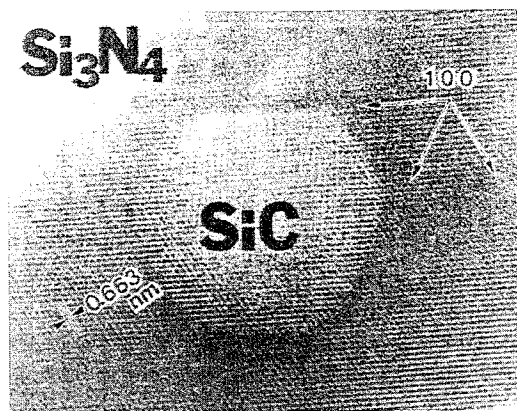
Microgolf verhitting wordt thans bestudeerd door veel groepen, vooral sinds onderzoekers bij Oak Ridge National Laboratory in de VS hebben gerapporteerd dat de "schijnbare" activeringsenergie voor sinteren van aluminiumoxide slechts 170 kJ/mol is in het geval van microgolf verhitting, vergeleken met 575 kJ/mol voor conventionele verhitting [28]. Echter, dit zgn. "microgolf effect" is niet bewezen, noch kan het tot nu toe verklaard worden. De hoge kosten, vooral als 28 GHz apparatuur gebruikt wordt, samen met problemen zoals oncontroleerbare temperatuurverhoging, niet-uniforme temperatuur verdeling en thermische scheurvorming zijn een nadeel tot nu toe. Naar mijn mening zal microgolf drogen zeker zijn weg vinden, maar ik betwijfel of dit het geval zal zijn voor microgolf sinteren.

5. Deeltjes met nanometer grootte

Zoals eerder genoemd is er speciale aandacht voor deeltjes met nanometer grootte. Deze interesse is gebaseerd op meerdere overwegingen. Primair kwam de belangstelling voort uit de toename van de sinter reactiviteit van de poeders. Daarnaast is de interesse sterk toegenomen toen gevonden werd dat hoge-dichtheid materialen verkregen kunnen worden, terwijl de submicrometer korrelgroottes gehandhaafd blijven. Met zulke kleine korrels kunnen nieuwe fysische effecten worden waargenomen dankzij het feit dat een grote fractie van het materiaal bestaat uit korrel- of tussenfase grenzen. Inderdaad zijn er reeds verschillende interessante effecten waargenomen. Zo werd bijvoorbeeld in nanokristallijn koper een verhoging van de Cu zelfdiffusie met een factor 10¹⁹ waargenomen [29]. Bij een aantal metaal-metaal en metaal-oxide composieten werd een verhoogde magnetische interactie gevonden. Onlangs werd op het Philips Natuurkundig Laboratorium aangetoond dat een overgang van een twee- naar een mono-domein magnetische structuur optreedt in MnZn-ferrietten bij korrelgroottes beneden 4 μm [30]. De belangstelling voor zeer kleine deeltjes was ook duidelijk tijdens de Ferrietten conferentie in 1992 in Japan. Bijvoorbeeld werden er naaldvormige deeltjes met nanometer dikte gerapporteerd als nieuwe recording materialen.

In nanokristallijn TiO₂ werd plastische vervorming waargenomen bij kamertemperatuur [31]. Sinds Wakai superplastische vervorming liet zien in Y₂O₃ gestabiliseerd tetragonaal zirconia (Y-TZP) in 1986 [32], werd dit verschijnsel gedemonstreerd voor diverse fijnkorrelige, polykristallijne materialen, zowel met ionogene als covalente bindingen. Dit opent de mogelijkheid voor vormgeving via extrusie of heet vervormen (hot forging). Tegenwoordig trekken ook cermets en keramiek-keramiek composieten veel aandacht vanwege hun betere mechanische eigenschappen in vergelijking met monolieten. Een aantal interessante typen van nanocomposieten werd gemaakt door Niihara [33]. Zo vond hij in heetgeperst Al₂O₃ (3 μm korrelgrootte) met 5 vol% SiC deeltjes (0.2 μm) een toename van de kamertemperatuur sterkte van 350 naar 1540 MPa. Fig.9 laat een voorbeeld zien van een hoge resolutie TEM opname van SiC gedispergeerd in Si₃N₄

Figuur 9: >
TEM opname van een nanocomposit van SiC deeltjes gedispergeerd binnen een Si₃N₄ korrel. (ref.34)



deeltjes. Het mechanisme van de versterking is niet geheel duidelijk, maar hoge restspanningen in de matrix schijnen een rol te spelen. Het schijnt moeilijk te zijn dit werk te reproduceren, maar als het principe algemeen geldig zou zijn, kan dit een enorme invloed hebben op het onderzoek aan structurele keramiek. Er zijn diverse technieken die gebruikt kunnen worden om nanometer grote materialen te bereiden, waaronder sol-gel, hydrothermale, precipitatie en sproei-depositie methoden. Duplex nanostructuren zijn ook gemaakt door "splatcooling" in de systemen aluminiumoxide-magnesiumoxide-titaniumoxide, aluminiumoxide-siliciumoxide-titaniumoxide en aluminiumoxide-zirkoniumoxide [34].

Hoewel deze zeer fijnkorrelige materialen interessante eigenschappen vertonen, betekent het niet dat ze altijd betere eigenschappen hebben. Bijvoorbeeld, werd door Arlt c.s. aangetoond dat de dielektrische permittiviteit van barium titanaat keramiek sterk vermindert bij korrelgroottes kleiner dan 0.7 μ m tengevolge van veranderingen in de ferro-elektrische structuur [35].

Voor een aantal specifieke toepassingen zullen deze materialen voordeel bieden of zelfs essentieel zijn, of ze op grotere schaal toepasbaar zijn zal de toekomst ons moeten leren.

6. Verdere ontwikkelingen in structurele en functionele keramiek

Zoals eerder genoemd wordt veel aandacht besteed aan ontwikkeling van composiet materialen. In het geval van structurele materialen is het twijfelachtig of dit een vruchtbare benadering is. Hoewel de taaiheid van composiet keramiek beter is in vergelijking met monolieten, zijn de resulterende materialen milieu-onvriendelijk. Om deze reden is de Duitse auto industrie pas geleden gestopt met de verdere ontwikkeling van polymere composieten. Voor de toekomst zal de ontwikkeling gaan naar materialen die én vriendelijk voor het milieu én intelligent zijn. Als men accepteert dat keramische materialen bros zijn, kan betrouwbaarheid verzekerd worden door gebruik van bulk intelligente materialen. In zulke materialen is zelfdiagnose en mogelijk ook zelf-herstellend vermogen van eigenschappen aanwezig. Onderzoek van intelligente materialen is niet alleen gericht op structurele toepassingen, maar ook op functionele materialen. Deze materialen voelen een verandering in de omgeving en reageren daarop. In het ideale geval kan zo'n materiaal zijn sensor en actuatorfuncties afstemmen in tijd en ruimte om toekomstig gedrag te optimaliseren. Een voorbeeld van, wat Newnham "passieve intelligentie" noemt, is gevonden in PTC weerstanden. In Japan kan men tegenwoordig een voorbeeld vinden van actieve intelligentie in de piezo-elektrische Pachinko machines gebouwd door Nippon Denso. Meerlaags stapelingen van

lood-zirkonaat-titanaat gedragen zich als sensors en als actuatoren. Als een bal op de stapeling valt, brengt de stoot een spanning voort, die vervolgens een reactie van de actuatorlaag veroorzaakt, die dan de bal eruit gooit. De Toyota piezoTEMS (Toyota electronic modulated suspension) is een voorbeeld waar de schokbrekers van de auto zich automatisch aanpassen aan de weg conditie. Rubberachtige keramiek is ontwikkeld door Newnham en medewerkers aan de Penn State Universiteit. In de toekomst kan men verdere miniaturisatie verwachten, en integratie van het sensor-actuator-controle systeem. Een voorbeeld zijn de multilagen met geïntegreerde dielektrische en magnetische eigenschappen, d.w.z. geïntegreerde LC circuits. Ook wordt de combinatie van bij lage temperatuur sinterbare elektrokeramiek met hoge temperatuur polymeren steeds belangrijker. Een recent voorbeeld, alweer van de Ferriet conferentie, zijn 0.5 mm plastic bollen bedekt met een ferriet laag, gebruikt voor verhoogd contrast in lichtdrukken.

Dit betekent dat we niet alleen meer aandacht moeten besteden aan processing, maar ook aan studies van interacties tussen de verschillende materiaal combinaties: keramiek met metaal, halfgeleiders en polymeren.

Samenvatting en conclusies

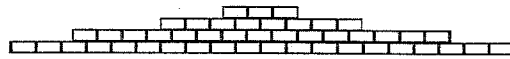
1. We hebben gezien dat de meeste van de beschikbare bereidingstechnieken voor poeders alleen gebruikt worden op laboratorium schaal. Alleen een klein aantal wordt gebruikt voor industriële productie. Behalve SHS hebben zich recent geen nieuwe productie methoden aangediend. Het moet nog aangetoond worden dat deze techniek voldoende interessant is voor productie op grote schaal. Coating technieken voor poederdeeltjes is een nieuw onderwerp, dat veel aandacht verdient.
2. De trend naar poeders met nanometer afmetingen leidt tot snel toenemende kosten. Het is twijfelachtig of dit de oplossing is voor de vraag naar structurele keramiek met hogere betrouwbaarheid en hogere breuktaaiheid. Het gebruik van breuktolerante keramiek lijkt een betere oplossing. Echter voor functionele keramiek is verder onderzoek van zeer kleine deeltjes zeker van belang. Zulk onderzoek kan leiden tot nieuwe fysische eigenschappen, en dankzij toegenomen sinterbaarheid, kunnen deze poeders nieuwe materiaal combinaties mogelijk maken. Verder zijn de mogelijkheden van superplastische vervorming nog niet in voldoende mate onderzocht.
3. Sol-gel processing lijkt wel geschikt voor dunne film productie en voor de productie van poeders, maar minder voor productie van bulk keramiek. Tot nu toe is het Lanxide proces de enige succesvol toegepaste poedervrije processingmethode. Het moet nog steeds aangetoond worden dat deze methode een voldoende microstructurele controle geeft.
4. Enkele veelbelovende nieuwe vormgevings-technieken zijn ontwikkeld: drukgieten, spuitgieten uit waterige oplossingen, gelgieten.
5. De vraag naar intelligente keramiek betekent een steeds verder toenemende graad van integratie van keramiek met halfgeleiders, polymeren en metalen. Om dit te bereiken moet veel aandacht besteed worden aan procestechnologie en aan studie van interacties tussen deze verschillende materialen.

De auteur is dank verschuldigd aan mevr. E. Boogaard voor de vertaling uit het engels van dit artikel

Referenties

1. D.W. Johnson, Jr., Adv. Ceramics, 21 (1987) 3-19.
2. F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 3-15.
3. K. Kendall, N. McN Alford and J.D. Birchall, Br. Ceram. Proc. (Spec. Ceram. 8) 37 (1986) 255-65.
4. H.K. Bowen, Mater. Sci. Engin. 44 (1980) 1-56.
5. E. Liniger and R. Raj, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 843-49.
6. M. Suzuki, T. Oshima, H. Ichiba and I. Nasegawa, Kona (Powder Science and Technology in Japan), 4 (1986) 4-10.
7. M. Sacks, T.S. Yeh and S.D. Vora, in *Ceramic Powder Processing Science 2*, eds. H. Hausner, G.L. Messing, S. Hirano, DKG, 1989, p. 693-704.
8. W.H. Tuan, Doctoral Thesis, University of Leeds (1988).
9. C.W. Li and J. Yamanis, Ceram. Eng. Sci. Proc., 10 (1989) 632.
10. G. Z. Cao, R. Metselaar and G. Ziegler, J. Eur. Cer. Soc., 11 (1993) 115.
11. F.F. Lange, in *Ceramic Powders*, ed. P. Vincenzini, Elsevier (1983), p.635-649.
12. I.A. Aksay, in *Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics*, ed. P. Vincenzini, Elsevier (1991), p.49-60.
13. A. Garg and E. Matejevic, Langmuir, 4 (1988) 38-44.
14. A.K. Garg and L.C. de Jonghe, J. Mater. Res., 5 (1990) 136-142.
15. M.D. Sacks, N. Bozkurt and G.W. Scheiffele, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 2428-37.
16. C-L. Hu and M.N. Rahaman, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2066-70.
17. N. Padture, S.J. Bennison, J. Runyan, J. Rodel, H.M. Chan and B.R. Lawn, in *Ceramic Transactions*, Vol. 19, Advanced Composite Materials, ed. K.M. Nair, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1991), p. 715-21.
18. W.J. Clegg, K. Kendall, N.McN. Alford, T.W. Sutton and J.D. Birchall, Nature (London), 347 (1990) 455-57.
19. M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker and E. Breval, J. Mater. Res., 1 (1986) 81-89.
20. F. Chaput and J.P. Boilot in *Euro-Ceramics*, eds. G. de With, R.A. Terpstra and R. Metselaar, Elsevier, 1989, p. I-67.
21. K.D. Budd and D.A. Payne, in *Ceramic Powder Processing Science*, eds. H. Hausner, G.L. Messing and S. Hirano, DKG (1989) p. 513-520.
22. H. Huang, R.H. Glaser, A.B. Brennan, D. Rodrigues and G.L. Wilkes in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, eds. D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, Wiley & Sons, N.Y., 1992. p. 425-439.
23. J. Kotte, J.A.M. Denissen, R. Metselaar, J. Eur. Ceram. Soc., 7 (1991) 307-14.
24. A.J. Fanelli, R.D. Silvers, W.S. Frei, J.V. Burlew, and G.B. Marsh, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1833-36.
25. O.O. Omatete, M.A. Janney, and R.A. Strehlow, Ceram. Bull., 70 (1991) 1641-49.
26. A.G. Merzhanov and I.P. Brovinskaya, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 204 (1972) N2, 366-369.
27. R. Pampuch and L. Stobierski, in *Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics*, ed. P. Vincenzini, Elsevier (1991), p. 1169-83.
28. M.A. Janney and H.D. Kimrey, in *Ceramic Transactions 7, Sintering of Advanced Ceramics*, eds. C.A. Handwerker, J.E. Blendell, W.A. Kaysser, Am. Ceram. Soc., Westerville, 1990, p. 382-91.
29. J. Horvath, R. Birringer and H. Gleiter, Solid State Commun., 62 (1987) 319-22.
30. P.J. van der Zaag, J.J.M. Ruigrok, A. Noordermeer, M. van Delden, M.T. Johnson, P.T. Por, M. Th. Rekveldt, D. M. Donnet, J.N. Chapman, J. Appl. Phys., Sept.(1993) in press.
31. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, Nature, 330 (1987) 556.
32. F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, Adv. Ceram. Mater., 1 (1986) 259.
33. K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 974.
34. B.A. Bender, R.P. Ingel, W.J. McDonough and J.R. Spain, Adv. Ceram. Mater., 1 (1986) 137-44.
35. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, J. Appl. Phys., 58 (1985) 1619.

15e Jaargang, nummer 1/2



kgk Kort Aktueel

Twee dagen voor Kerstmis werd met Lingl, het koopverdrag ondertekend voor een complete nieuwe fabriek voor Hollandse vormbak-straatsteen. De heden in opdracht gegeven steenfabriek van de Australi-

Boral bouwt in Nederland een nieuwe straatsteenfabriek met Lingl

sche Firma Boral, wordt in Doorwerth bij Arnhem gebouwd als vervanging van een verouderde fabriek, die wordt afgebroken. Er worden alleen straatstenen in verschillende formaten geproduceerd, waar- bij de jaarcapaciteit 25,2 milj. zal bedragen voor de hoofdsor- tering 200/100/70 mm.

De Lingl levering zal bestaan uit machines en transportin- richtingen voor de natte- en droge kant inclusief kamerdro- gerij met wagenomloop, zet- en ontladingmachine, een aan de zijde gestookte tunneloven als- mede een krimpfolieverpak- king. Voor de kamerdrogerij en tun-

neloven wordt van Lingl de nieuwste generatie computer- gestuurde procesbesturing in- gezet, die voor de eerste keer op de zuid-duitsse steenfabriek Reischl geïnstalleerd is en o.a. langdurige opslagcapaciteiten mogelijk maakt. De inbedrijfname zal zijn 1 no- vember 1994.