CNT-verstärktes Aluminiumoxid als elektrisch leitfähige Keramik

H. Kühl, C. Bechteler, R. Girmscheid, A. Rübling

CNT-verstärkte Al_2O_3-Keramik ist eine interessante Möglichkeit, elektrisch leitfähige Keramiken herzustellen. Es zeigt sich, dass eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit nur 0,25 Masse-% CNTs im Aluminiumoxid erreicht werden kann. Diese geringen Zugabemengen ermöglichen die Herstellung dichter Keramiken mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, obwohl CNTs die Verdichtung der Keramik beim Sinterprozess, vor allem bei höheren Konzentrationen, massiv hemmen. Im vorliegenden Artikel wird des Weiteren auf den Herstellungsprozess, die erzielten mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie mögliche Anwendungen eingegangen.

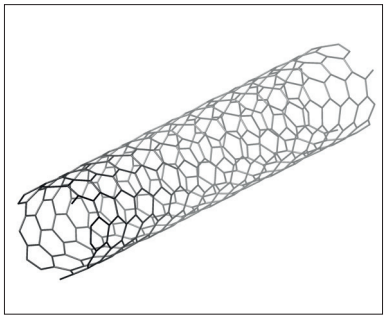

Bild 1 Strukturelle Darstellung eines Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT)

Keramische Werkstoffe zeichnen sich gegenüber Metallen durch ihre hohe Härte sowie hohe Temperatur- und chemische Beständigkeit aus. Ein wesentlicher Nachteil ist bekanntlich ihre hohe Sprödigkeit, gekennzeichnet durch geringe Bruchzähigkeit. Außerdem sind viele der keramischen Werkstoffe elektrische Isolatoren, weshalb Keramiken als Zündkerzenisolatoren, Hochspannungsisolatoren, Substrate oder Dielektrika milliardenfach Einsatz finden.

Die Kombination der vorteilhaften keramischen Eigenschaften mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und erhöhter Bruchzähigkeit ist seit Jahrzehnten Gegenstand von Forschungsarbeiten. Um aus einer elektrisch isolierenden Keramik, wie z. B. Al_2O_3, eine elektrisch leitfähige Keramik zu machen, muss ein elektrisch leitfähiges Material zugegeben und die sog. Perkolationsgrenze überschritten werden.

Dabei handelt es sich um die Menge elektrisch leitfähiger Komponente, die mindestens in die isolierende Keramik eingebracht werden muss, dass die isolierende Eigenschaft verloren geht und elektrische Leitfähigkeit dominiert. Dies geschieht i. d. R. beim Erreichen eines sehr spezifischen Anteils der leitfähigen Komponente, bei welchem die elektrische Leitfähigkeit teilweise um über zehn Größenordnungen ansteigt. Der Gehalt an elektrisch leitfähiger Komponente, bei der dieser Leitfähigkeitssprung stattfindet, hängt sehr stark von der Form und Orientierung der leitfähigen Partikel ab. Nach der von Zallen beschriebenen Perkolationstheorie [1] liegt die Perkolationsschwelle für runde Partikel bei ca. 16 Vol.-%. Dies wurde auch für sog. ATN-Keramiken, bei denen sphärische, elektrisch leitfähige TiN-Partikel in Al_2O_3-Keramik eingelagert sind, nachgewiesen [2, 3].

An der Technischen Hochschule Nürnberg Georg-Simon-Ohm werden seit ca. 20 Jahren elektrisch leitfähige Keramiken entwickelt. Lag der Fokus zunächst u. a. auf der Entwicklung von ATN-Keramiken, wurden nun in einem vom BMBF geförderten Projekt CNT-verstärkte Al_2O_3-Kompositkeramiken gemeinsam mit der Firma Rauschert entwickelt.

CNTs (Carbon-Nanotubes) (Bild 1) sind gerollte und konzentrisch ausgerichtete Kohlenstoffmonolagen/Graphenebenen, welche aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen bestehen. CNTs haben in der Regel einen Durchmesser zwischen 0,5–50 nm, welcher von dem Durchmesser der innersten Lage und der Anzahl der Lagen abhängt. Im Vergleich zu deren Länge, welche bis zu mehreren Zentimetern erreichen kann, ist der Durchmesser extrem klein, was ein außergewöhnlich hohes Längen/Durchmesser-Verhältnis zur Folge hat.

CNTs können als Single-Wall- (SWCNTs), Double-Wall- (DWCNTs) oder Multi-Wall-CNTs (MWCNTs) vorliegen, was wiederum deren Eigenschaften definiert. CNTs weisen eine Reihe herausragender Eigenschaften auf. Sie weisen eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von bis zu 10^7 S/m und die höchste bekannte Wärmeleitfähigkeit aller Materialien von bis zu 6000 W/m·K (SWCNTs) bzw. über 3000 W/m·K (MWCNTs) auf, welche sogar die Wärmeleitfähigkeit von Diamant übersteigt. Auch der E-Modul,

Hannes Kühl, Christian Bechteler, Achim Rübling
Technische Hochschule Nürnberg Georg-Simon-Ohm, Fakultät Werkstofftechnik
90489 Nürnberg
www.th-nuernberg.de

Ralf Girmscheid
Rauschert Heinersdorf-Pressig GmbH
96332 Pressig
www.rauschert.com

Korrespondenzautor: H. Kühl
E-Mail: hannes.kuehl@th-nuernberg.de

Keywords: Carbon-Nanotubes, Aluminiumoxid, Heißpressen, elektrische Leitfähigkeit

abhängig vom Typ der CNTs und der CNT-Lage, ist mit bis zu 1000 GPa extrem hoch.

Experimentelles

Im Rahmen des Projekts wurden auf der Basis von zwei unterschiedlichen Al_2O_3-Pulvern (TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd./JP, und CT 3000 SG, Almatis GmbH) CNT-verstärkte Kompositkeramiken mit CNT-Gehalten zwischen 0–5 Masse-% mittels drucklosem Sintern und Heißpressen hergestellt. Aluminiumoxid wurde deshalb als Matrixmaterial gewählt, weil es eine vergleichsweise preisgünstige Keramik mit bestens bekannten Eigenschaften und Herstellungsmethoden ist. Als CNT-Komponente wurden MWCNTs der Future Carbon GmbH gewählt, die als wässrige Suspension zur Verfügung gestellt wurden.

Nach erfolgter Dispergierung der Al_2O_3-Partikel in Wasser wurden diese mit der CNT-Suspension homogenisiert, in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend gefriergetrocknet. Das so erzeugte Granulat wurde gesiebt.

Für die Route der drucklosen Sinterung wurden Tabletten mittels uniaxialem Trockenpressen gepresst, anschließend entbindert und in Argon-Atmosphäre gesintert. Für die Heißpress-Route wurden die Granulate erst entbindert und anschließend in einer Heißpresse in einem Grafitwerkzeug bei unterschiedlichen Pressdrücken und Temperaturen ebenfalls in Argon-Atmosphäre heißgepresst.

Die Entwicklung des optimalen Entbinderungsprogramms stellte sich als eine wesentliche Herausforderung des Projekts dar. Einerseits mussten die organischen Bestandteile rückstandsfrei aus der Keramik ausgetrieben werden, um eine möglichst gute Verdichtung beim Sinterbrand zu ermöglichen. Dabei ist anzumerken, dass die CNT-Suspension große Mengen an Dispergiermitteln enthält, weshalb auch bei der Heißpress-Route eine Entbinderung nötig war. Um eine vollständige Verbrennung der Organik zu gewährleisten wurde versucht, bei möglichst hoher Temperatur an Luft zu entbindern, da bei einer Entbinderung unter Schutzgas Organikreste im Keramikkörper verblieben wären. Gleichzeitig durften jedoch die CNTs nicht thermisch vorgeschädigt werden. Intensive Voruntersuchungen ergaben, dass für die TM-DAR- und CT 3000 SG-basierten Keramiken unterschiedliche Entbinderungsregime notwendig waren, die eine vollständige Beseitigung der gesamten Organik ohne Schädigung der CNTs ermöglichten [4].

Der Ablauf der Heißpress-Prozesse ist in Bild 2 dargestellt. Im dargestellten Fall wurde mit 80 kN bei einer Temperatur von 1550 °C heißgepresst. Der Pressdruck wurde bereits im Aufheizvorgang bei 1200 °C maximal angelegt. Über das integrierte Dilatometer konnte der Verdichtungsverlauf optimal erfasst und optimiert werden. Mit Hilfe der Messung einer Korrekturkur-

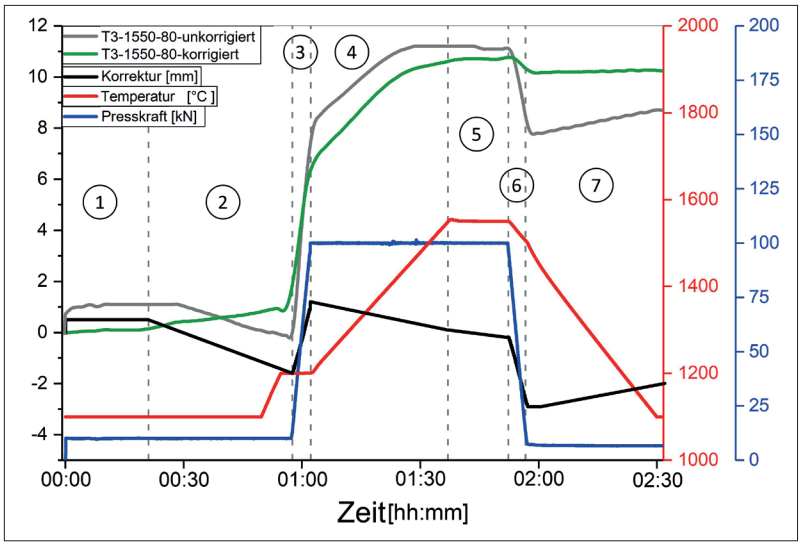

Bild 2 Heißpressprofil mit entsprechenden Prozessabschnitten und Pressdruck (blau), Temperatur (rot), Korrekturkurve (schwarz), unkorrigiertes (grau) bzw. korrigiertes Verdichtungsprofil (grün) der CNT/Al_2O_3-Keramik

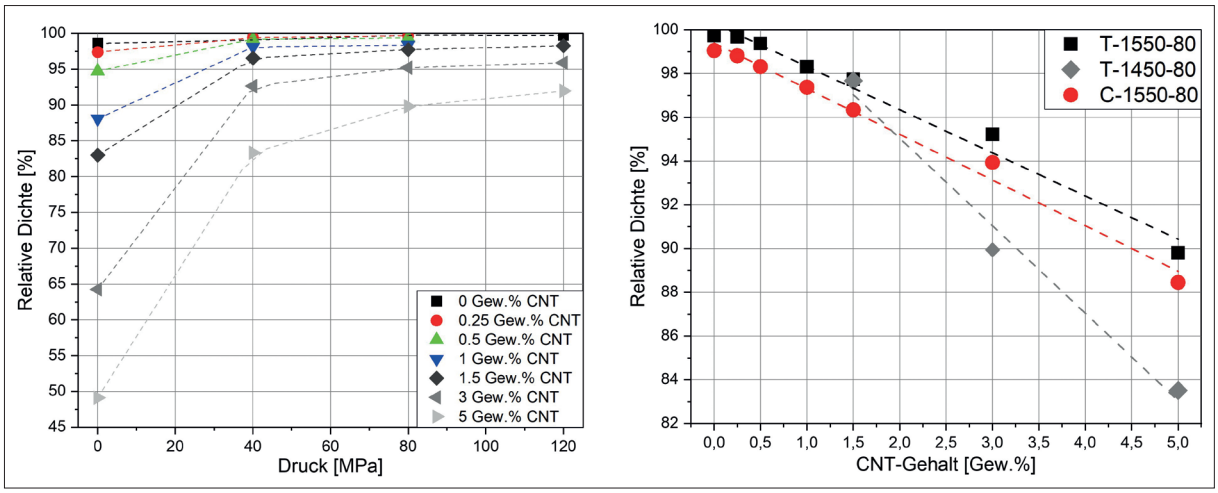

Bild 3 a–b Erreichte relative Dichten in Abhängigkeit des Pressdrucks und des CNT-Gehalts in TM-DAR-basierten Kompositen (a); und relative Dichten in Abhängigkeit des CNT-Gehalts, der Sintertemperatur und der Aluminiumoxid-Matrix bei konstantem Pressdruck von 80 MPa (b)

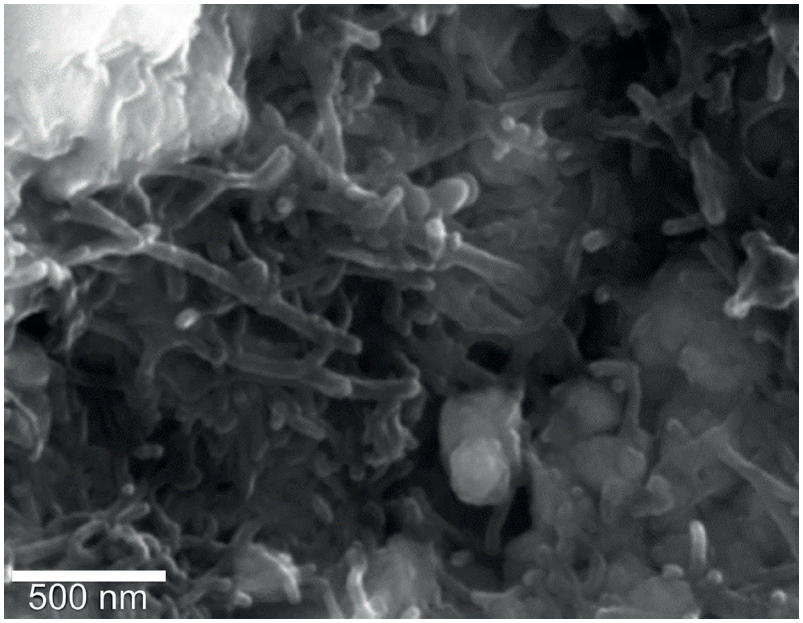

Bild 4 Deutlich erkennbare CNTs in einer CNT/Al_2O_3-Keramik

ve (schwarze Kurve) konnte die thermische Dehnung und elastische Deformation des Werkzeugs aus der ermittelten Dilatometerkurve (graue Kurve) herauskorrigiert werden, so dass die in grün dargestellte Verdichtungskurve der tatsächlichen Probenverdichtung entspricht.

Der im Bild 2 dargestellte Heißpressvorgang lässt sich in sieben Prozessabschnitte unterteilen:

1: Evakuierung, Argon-Befüllung
2: Aufheizen auf 1200 °C (Pyrometer misst erst ab 1100 °C)
3: Aufbau Pressdruck
4: weiteres Aufheizen unter Pressdruck
5: Haltezeit
6: Pressdruck-Abbau
7: Abkühlen.

Ergebnisse

Bild 3 a zeigt die erzielten relativen Dichten in Abhängigkeit vom Pressdruck und CNT-Gehalt für TM-DAR-basierte Kompositkeramiken. Im Bild 3 b sind die relativen Dichten von TM-DAR- (T) und CT 3000 SG-basierten (C) Keramiken in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt und der Maximaltemperatur (1450 °C und 1550 °C) bei 80 MPa Pressdruck dargestellt. Die CNTs wirken massiv verdichtungshemmend. Dichte Keramiken (>95 % RD) werden drucklos nur mit 0,25 Masse-% und 0,5 Masse-% CNTs erreicht, während mit 80 MPa Pressdruck auch noch 3 %-ige CNT/Al_2O_3-Keramiken gasdicht werden.

Bild 4 zeigt eine REM-Aufnahme einer solchen 3 %-igen Keramik, bei der die CNTs in einer Pore sehr gut erkennbar sind. TM-DAR-basierte Kompositkeramiken erreichen eine höhere Dichte als solche auf CT 3000 SG-Basis.

Einflüsse auf mechanische Eigenschaften wie Härte und Bruchzähigkeit sind detailliert in [5] dargestellt. Geringe CNT-Mengen (bis 1 Masse-%) wirken bis zu 20 % härtesteigernd, während sich größere Mengen höchstwahrscheinlich aufgrund der zunehmenden Porosität reduzierend auf die Härte auswirken. Die heißgepressten Proben weisen außerdem eine deutliche Anisotropie der Porenform und -anordnung auf, die eine Anisotropie u. a. der Bruchzähigkeit zur Folge hat.

Hochinteressant sind die Ergebnisse der Untersuchung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mittels Vier-Punkt-Messung, die in Bild 5 dargestellt sind und in [6] näher erläutert werden. Bereits bei einem CNT-Gehalt von nur 0,25 Masse-% (≈ 0,5 Vol.-%) weist die CT 3000 SG-basierte Keramik eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von über 1 S/m auf, so dass eine Perkolationsschwelle von unter 0,25 Masse-% CNT vorliegt. Dies ist einerseits die niedrigste in der Literatur beschriebene Perkolationsschwelle für CNT-verstärkte Keramiken und beweist andererseits auch die hervorragende Quali-

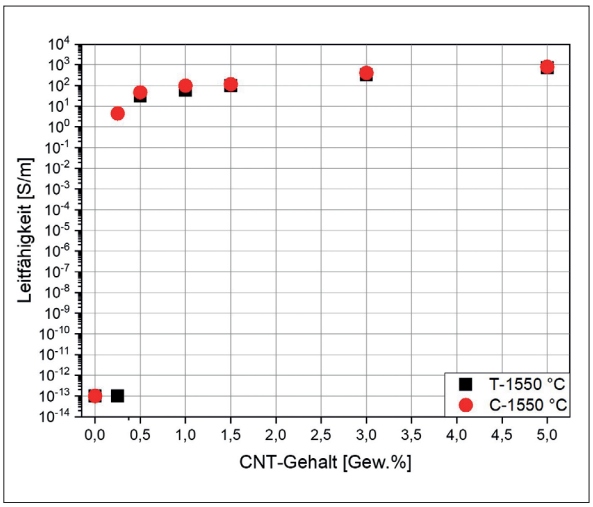

Bild 5 Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des CNT-Gehalts und der Aluminiumoxid-Matrix

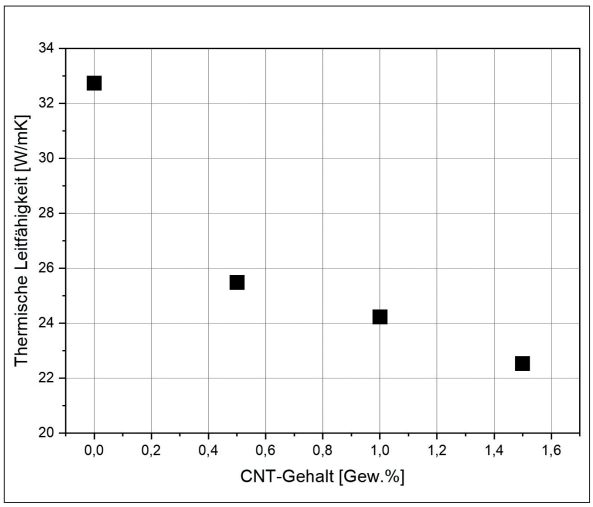

Bild 6 Thermische Leitfähigkeit bei konstanter Dichte in Abhängigkeit des CNT-Gehalts

tät der Dispergierung und Homogenisierung der CNTs in der Keramik.

Neben der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurde auch die thermische Leitfähigkeit detailliert mittels Laserflash-Methode (LFA) untersucht. Aufgrund der herausragenden Wärmeleitfähigkeit von mehr als 3000 W/m·K (MWCNTs) könnte man annehmen, dass eine Zugabe von CNTs zu Al_2O_3 zu einer signifikanten Steigerung der Wärmeleitfähigkeit führen müsste. Da die CNTs zu einer Reduzierung der relativen Dichte der Keramik führen und dies die Wärmeleitfähigkeit negativ beeinflusst wurden einerseits Proben mit konstantem CNT-Gehalt (3 Masse-%) und unterschiedlicher Dichte (erzeugt mit unterschiedlichen Pressdrücken) und Proben mit konstanter Dichte (98,5 % RD) und unterschiedlichem CNT-Gehalt hergestellt, um den isolierten Einfluss der CNTs ohne Verfälschung durch unterschiedliche Porositäten ermitteln zu können.

Es konnte ermittelt werden, dass die CNTs grundsätzlich zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit selbst bei konstanter relativer Dichte führen (Bild 6), was der oben geäußerten Vermutung der Wärmeleitfähigkeitssteigerung entgegenläuft. Die Ursache konnte anhand von REM-Untersuchungen in der deutlichen Gefügeverfeinerung durch die CNTs ermittelt werden. Die Wärmeleitprozesse durch die Keramik werden an der größeren Anzahl an Korngrenzen deutlich behindert. Diese Ergebnisse genauso wie die Tatsache, dass auch die elektrische und thermische Leitfähigkeit bei den heißgepressten Proben stark richtungsabhängig ist, sind in [6] genauer beschrieben.

Fazit

CNT-verstärkte Aluminiumoxid-Keramiken können ein interessanter Werkstoff zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen Keramik darstellen, da bereits geringste Mengen (0,25 Masse-%) an CNTs im Al_2O_3 zu einer erheblichen elektrischen Leitfähigkeit führen. Bei diesen geringen Mengen an CNTs ist die Herstellung von dichten Keramiken mit entsprechend guten mechanischen Eigenschaften unter vergleichsweise geringem Aufwand möglich. Derartige Keramiken haben interessante Einsatzoptionen, z B. zur Ableitung elektrischer Spannungen bei gleichzeitig sehr hoher Härte und Verschleißbeständigkeit, als keramische Heiz- und Zündelemente oder als Elektrodenmaterial unter kritischen Umgebungsbedingungen. Aber auch die Möglichkeit der Hartbearbeitung mittels Funkenerosion (EDM) stellt einen wesentlichen Vorteil elektrisch leitfähiger Keramiken dar.

Literatur

[1] Zallen, R.: The physics of amorphous solids. New York 1983

[2] Stolz, S.; et al.: Keramische Dickschichtheizelemente aus Al_2O_3. In: Kriegesmann, J.: Technische Keramische Werkstoffe, Köln 2002, 3.8.4.1, 1–17

[3] Winter, V.; Knitter, R.: Mikrostrukturierung und elektrische Heizbarkeit einer Al_2O_3/TiN-Mischkeramik. Werkstoffwoche **7** (1999) 199–204

[4] Bechteler, Ch.; Girmscheid, R.; Kühl, H.: Influence of different alumina powders on thermal decomposition of CNTs during debinding of CNT/Al_2O_3-composite ceramics. Open Ceramics, **7** (2021), doi: 10.1016/j.oceram.2021.100166

[5] Bechteler, Ch.; et al.: Development of pressureless sintered and hot pressed CNT/alumina-composites including mechanical characterization. Int. J. of Ceram. Engin. & Sci., 2021, doi: 10.1002/ces2.10103

[6] Bechteler, Ch.; Machuj, L.; Hebendanz, K.; Rübling, A.; Girmscheid, R.; Kühl, H.: Electrical and thermal conductivity of CNT/alumina-nanocomposite ceramics. Under Review