

LU aus Technischer Chemie

Übungseinführung

Pulver und Keramik

Topics

Keramische Prozesstechnik

- **Pulverherstellung (Mischoxidmethode, Sol-Gel-Verfahren, Fällungsverfahren)**
- **Formgebung (Pressen, Folienziehen)**
- **Thermische Prozesse (Entbinderung, Sinterung)**
- **Dielektrische Keramiken (Keramische Kondensatoren)**

Pulverherstellung

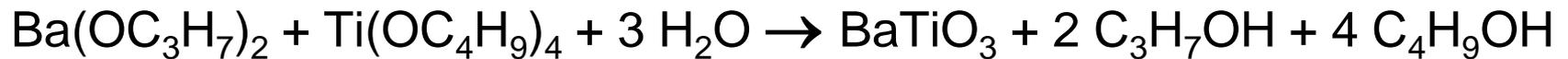
Mischoxidverfahren:



- ☺ gute Kontrolle der Reinheit und Zusammensetzung
- ☹ Korngröße wird durch den Mahlprozess bestimmt
- ☹ begrenzte Homogenität
- ☹ hohe Umsatztemperaturen
→ Agglomeration

Pulverherstellung

Coprecipitation, Sol-Gel-Verfahren:



Hydroxide

Oxalate

Alkoxide (Hydrolyse)

- ☺ Mischung auf molekularer bzw. kolloidaler Ebene (Nano-Pulver)
- ☺ niedrige Umsatztemperaturen, hydrothermale Synthese möglich
- ☹ aufwändiger Reinigungsprozess
- ☹ hohe amorphe Anteile
→ intragranulare Porosität

Eigenschaften keramischer Ausgangspulver

Chemische Verbindung (Phase) und Reinheit

**Elementanalyse,
Röntgenbeugung**

Mechanische Eigenschaften

**Schüttdichte,
Stampfdichte**

Feuchte

Feuchtwage

Reaktivität: Korngrößenverteilung

Lichtstreuung,

**Spezifische Oberfläche,
(Agglomeration, Oberflächenenergie)**

Mikroskopie

BET-Oberfläche

Sinterschwund

Dilatometrie

Korngrößenbestimmung

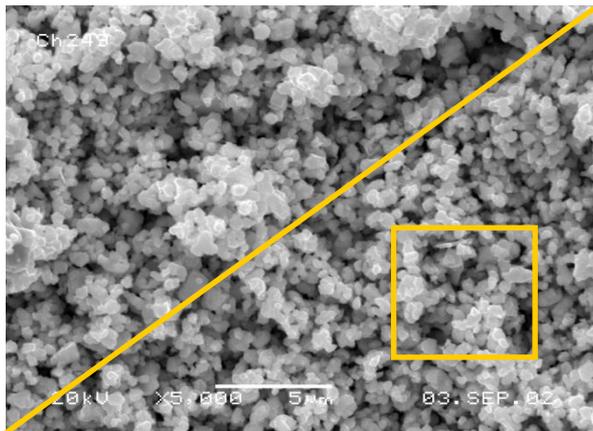
Siebanalyse

Mikroskopie

Sedimentation

Lichtstreuung

(Spezifische Oberfläche)



SUSPENSION, LIQUID, DROPLETS, AEROSOLS

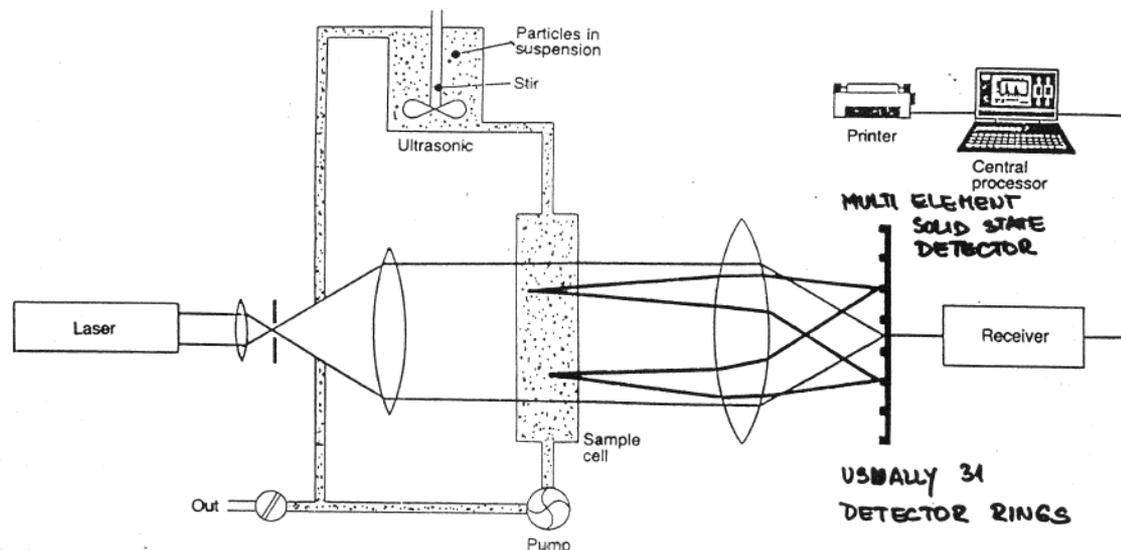


Figure 20.25 Principle of low angle laser light-scattering instruments.

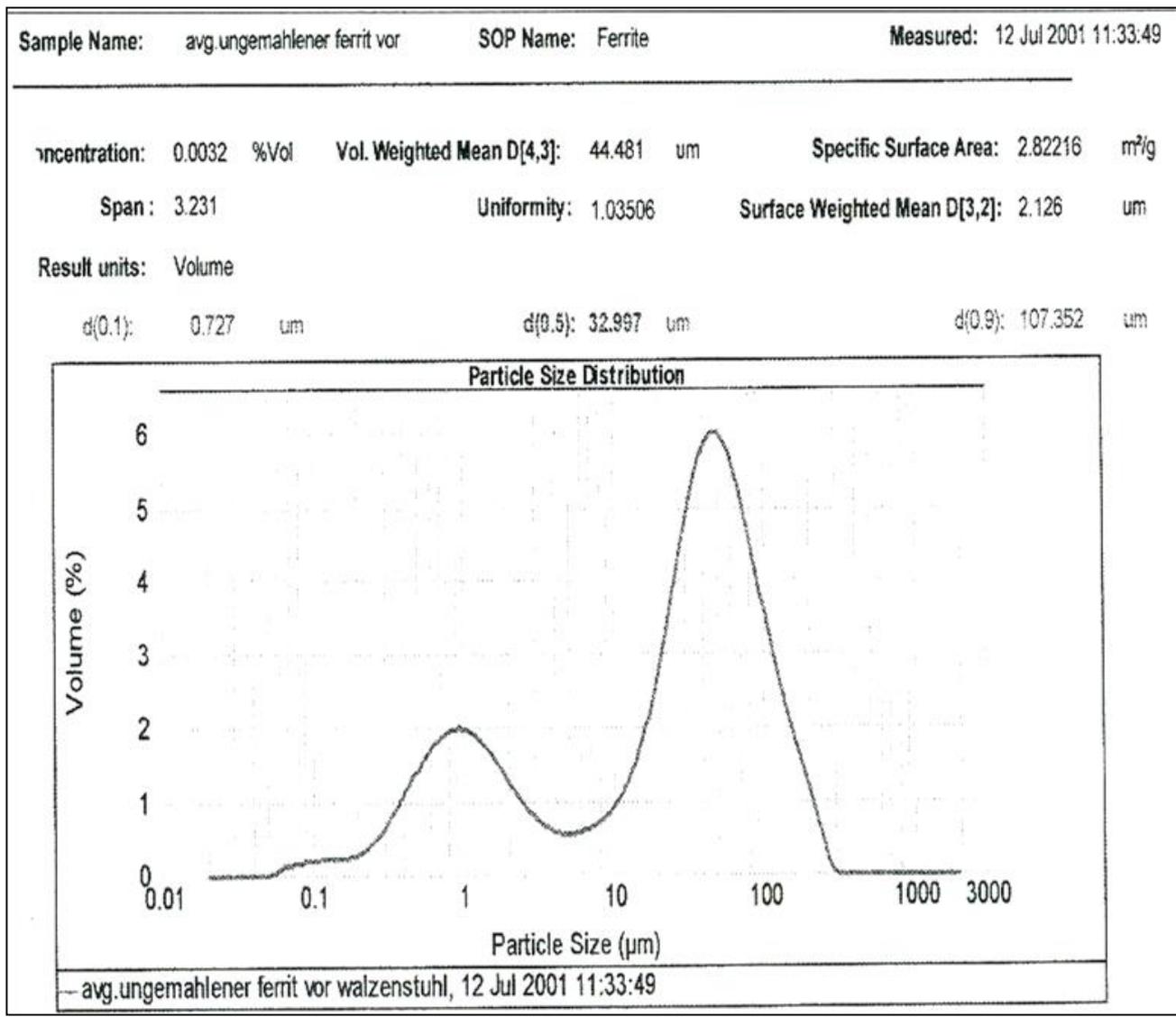
CALIBRATION
STANDARD POWDERS

USUALLY 31
DETECTOR RINGS
THE INTENSITY IS
PROPORTIONAL TO
THE $C \cdot d^2$

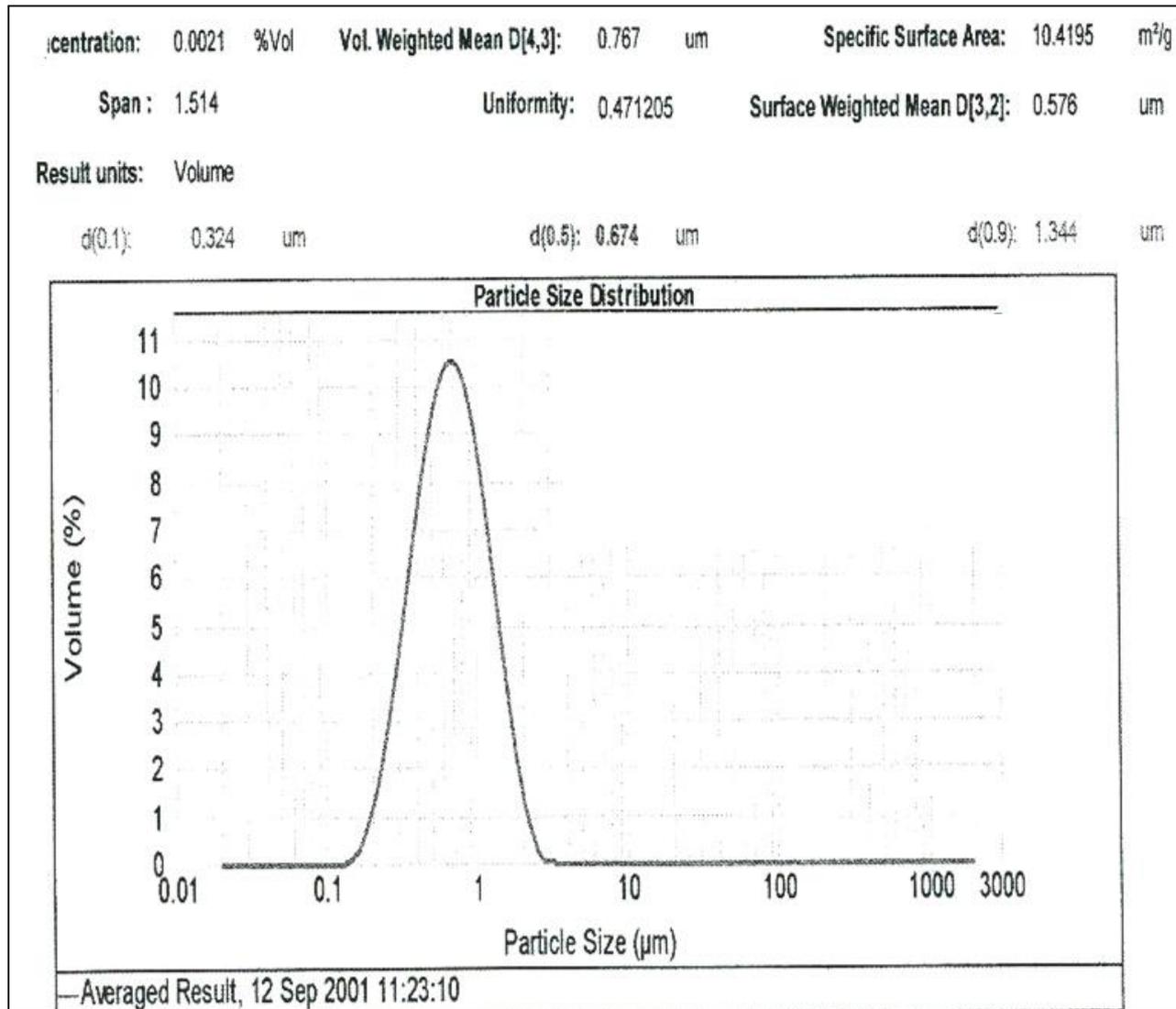
Beziehung zwischen Oberfläche A
[cm²/g] und Partikelgröße d [µm]:
(ρ: Dichte)

$$\bar{d} = \frac{6}{\rho \cdot A_{BET}}$$

Partikelgrößen-
verteilung nach
Umsatz



Partikelgrößen- verteilung nach Mahlung



Granulatherstellung (Labor)

Einwaage von Pulver (10 g) in einen Porzellanmörser

Berechnung der Menge Binderlösung für 3 gew.% Binderanteil

Zusatz von Bindemittel: Polyethylenglykol PEG 20000 30 gew.% in Wasser

Verkneten der Binderlösung mit dem Pulver

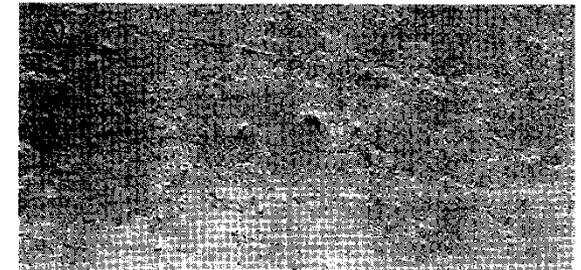
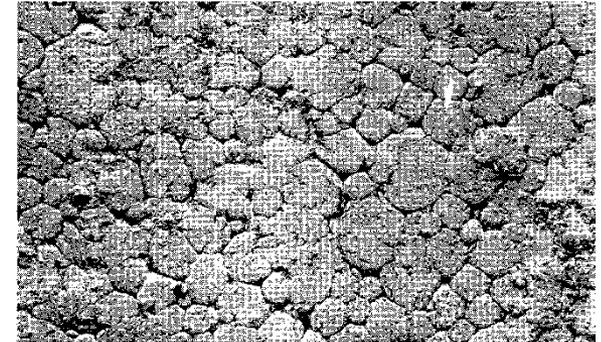
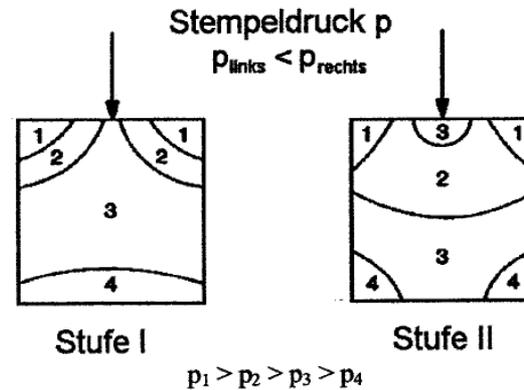
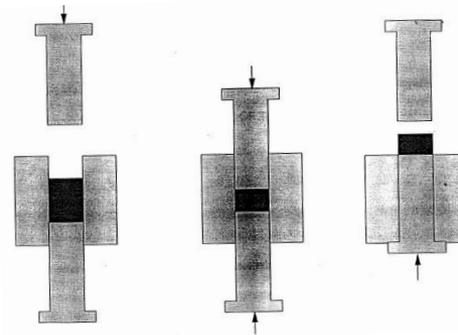
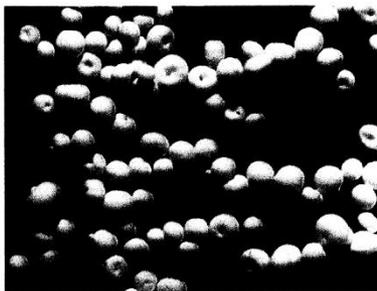
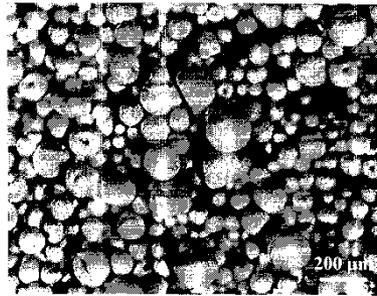
Trocknen des Granulats

Sieben des Granulats

Andere Bindemittel für keramische Pulver:

Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Polyethylenglykol, Methylcellulose,
Saccharose (Staubzucker)

Pressen



Granulat

Uniaxiales Pressen

Grünkörper

Der Pressvorgang erfordert plastische Verformung. Die Plastizität ist gegeben durch das Bindemittel. Mangelnde Plastizität ergibt Kompaktierungsfehler.

⇒ **Erhöhte Porosität und Risse nach dem Sintern**

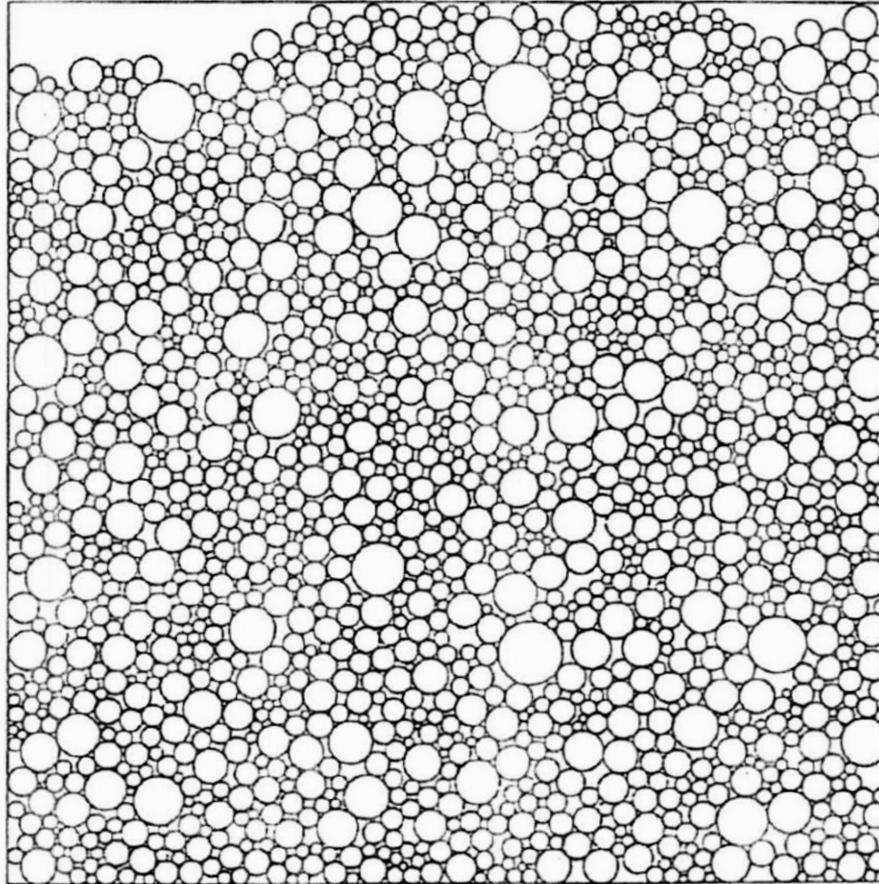
Wandreibung an der Matrize verursacht eine Pressdruckverteilung und Dichteinhomogenitäten. Die Wandreibung kann durch geeignete Bindemittel oder Schmiermittel (z.B. Stearinsäure) herabgesetzt werden.

⇒ **Deformation während der Sinterverdichtung**

Pressen

Ziel

Dichte Packung von Partikeln mit „log-normal“-Verteilung:



Entbinderung

Ziel

Kontrollierte Entfernung organischer Verbindungen aus dem Grünkörper vor dem Sintern

Entbinderung in Luft

Pyrolyse (Oxidation) im Bereich zwischen 200 und 500°C

Meist in einem Prozess gemeinsam mit der Sinterung

Entbinderung in reduzierender Atmosphäre

Depolymerisation (durch Hydrolyse, Fragmentatierung, Cracking) im Bereich zwischen 200 und 500°C

Meist in eigenen Entbinderungsöfen getrennt vom Sinterprozess

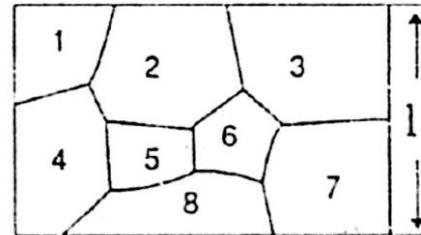
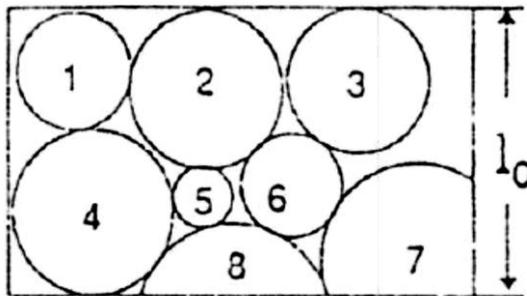
Sinterung

Treibende Kräfte:

Verringerung der Oberflächenenergie (Freie Oberflächenenthalpie ΔG_s) durch Bildung von fest/fest-Grenzflächen statt fest/gas-Grenzflächen.

Die Bildung von gemeinsamen Korngrenzen beginnt bei der Partikel-Kontaktstellen.

Partikel-Durchmesser	10 μm	1 μm	0.1 μm	10 nm
Partikel pro Gramm (5g/cm ³)	$3.8 \cdot 10^8$	$3.8 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{14}$	$3.8 \cdot 10^{17}$
Anteil der Atome auf der Oberfläche	0.02 %	0.2 %	2%	20%
ΔG_s [J/mol]	4.9	49	490	4900



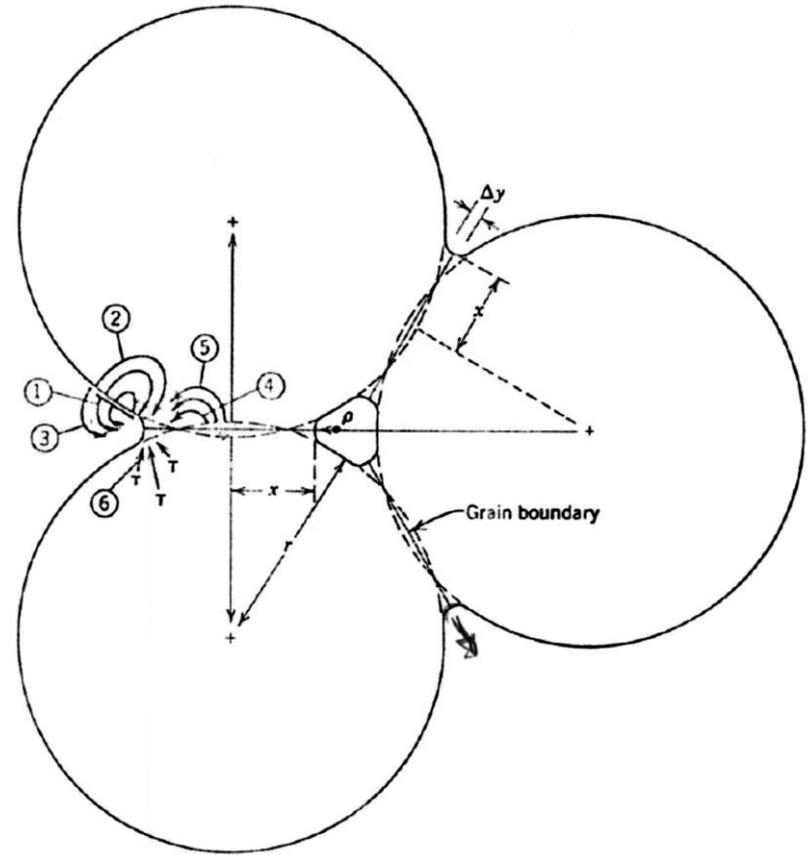
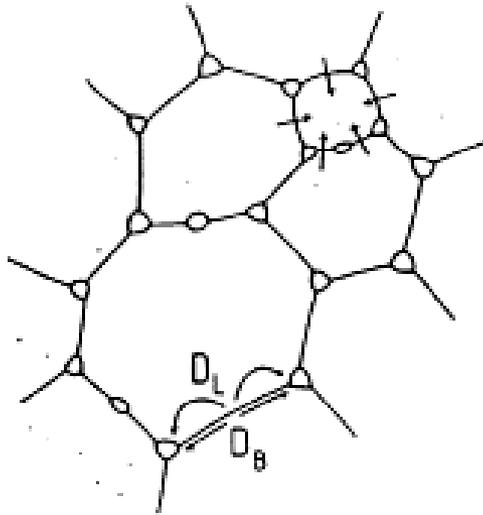
Sinterung

Halsbildung

Offene Porosität

Geschlossene Porosität

Kornwachstum



Sinterung

Charakterisierung

Schwundmessung mit Schiebelehre an gesinterten Scheiben:

Längsschwund: $\Delta l/l_0 \times 100$ in Prozent

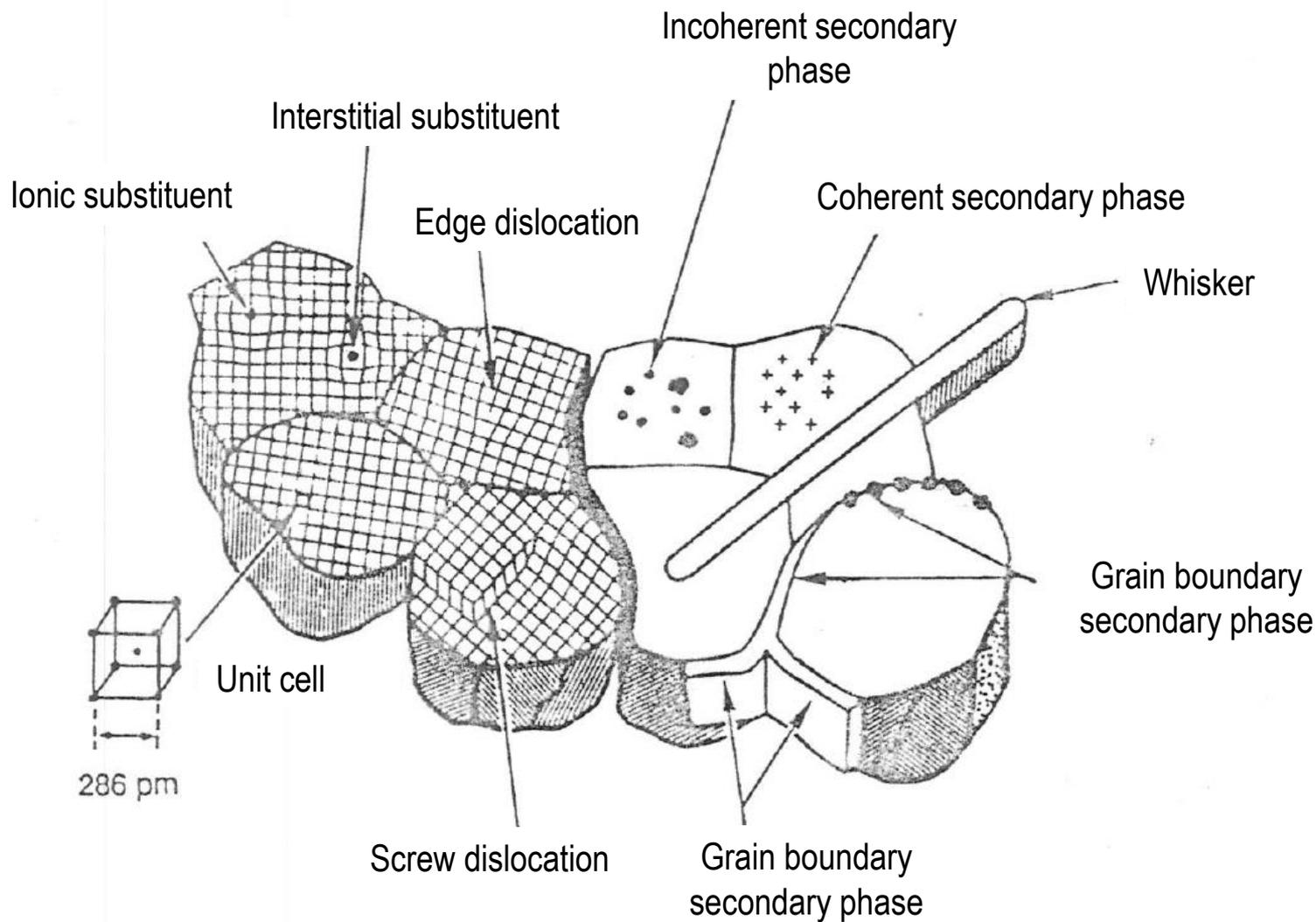
$$\frac{\Delta l}{l_0} [\%] = \frac{l_{\text{gesintert}} - l_{\text{grün}}}{l_{\text{grün}}} \cdot 100$$

Volumenschwund: $\Delta V/V_0 \times 100$ in Prozent

$$\frac{\Delta V}{V_0} [\%] = \frac{V_{\text{gesintert}} - V_{\text{grün}}}{V_{\text{grün}}} \cdot 100$$

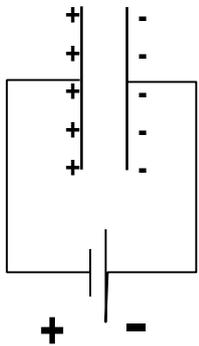
- Dichte:**
- 1) geometrische Bestimmung des Volumens und Wägung (vor und nach dem Sintern)
 - 2) Tauchwägung (Auftriebsmessung)
scheinbare Dichte: Masse/Volumen
relative Dichte: (scheinbare Dichte)/(theoretische Dichte)

Keramische Mikrostruktur

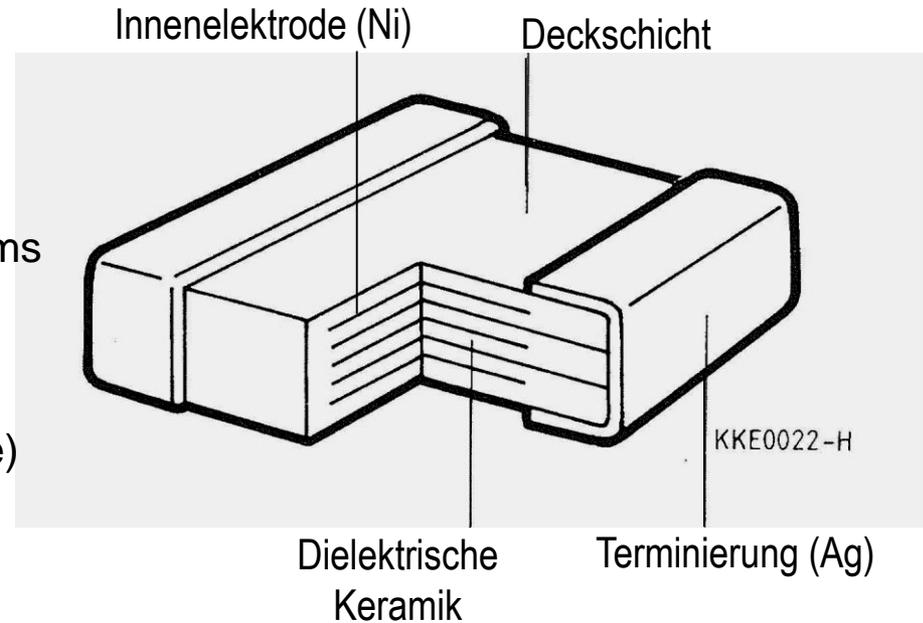


Keramische Vielschichtkondensatoren

Plattenkondensator: $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{L}$



ϵ_0 : Permittivität des Vakuums
 $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
 ϵ_r : Relative Permittivität
 (Dielektrizitätskonstante)



Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC)

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{L} (n - 1)$$

n: Zahl der Innenelektroden

Funktionalität eines Kondensators:

Ladungsspeicherung:

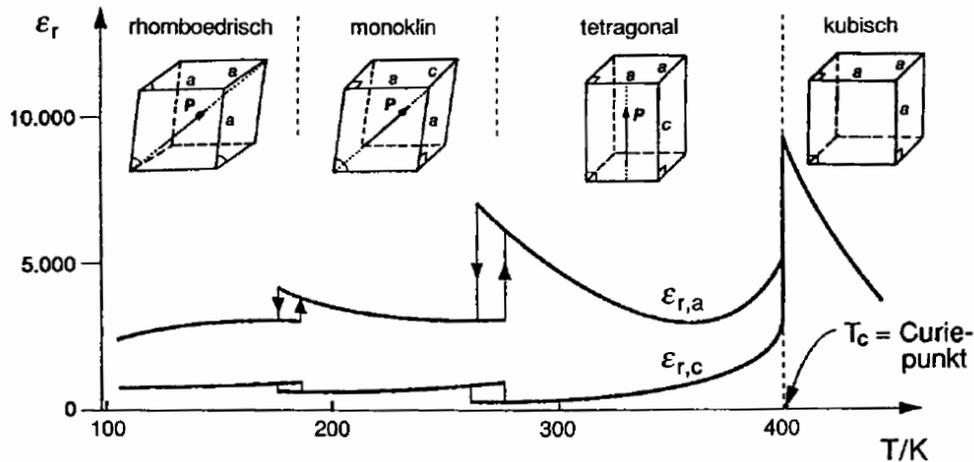
Hohe Volumenkapazität

Schwingkreise, Filter:

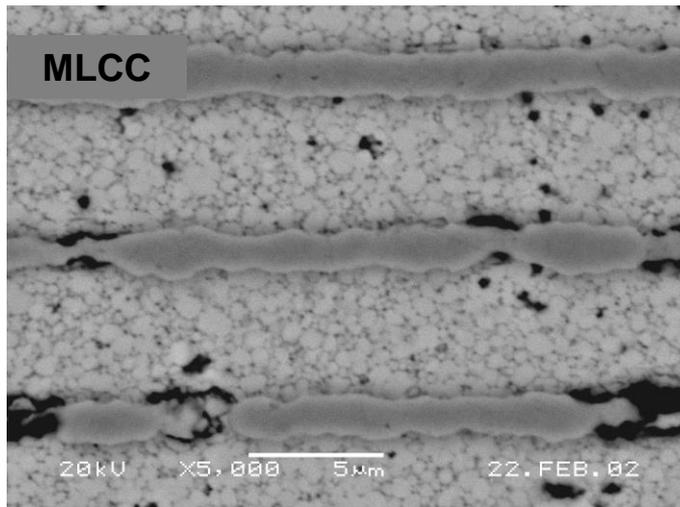
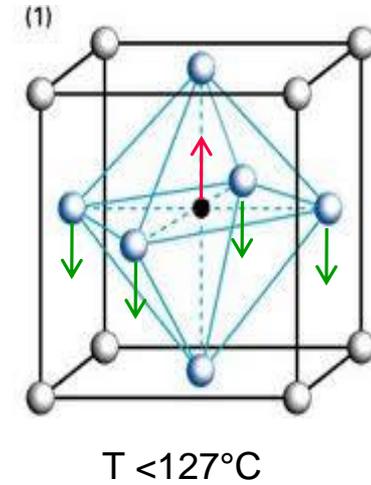
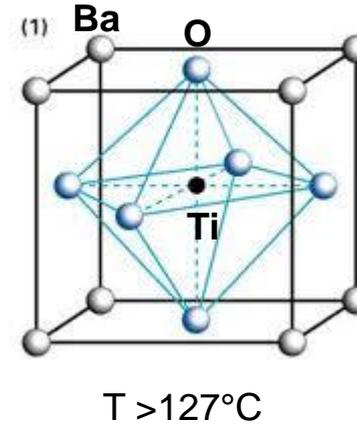
Exakte und stabile Kapazität

Geringe dielektrische Verluste

Ferroelektrische Materialien



Phasenübergänge von BaTiO₃



Innerer Aufbau eines Vielschichtkondensators mit BaTiO₃-Keramik und Nickel-Elektroden

- Spontane Polarisation unter dem Curie-Punkt T_c
- Tetragonale Verzerrung: $c/a = 1,01!$
- Verschiebung des Titanions gegen die Sauerstoffionen
- Ausbildung eines Dipols in jeder Elementarzelle
- Polare Achse kann mit einem äußeren elektrischen Feld ausgerichtet werden
- Relative Permittivität > 1000

Elektrische Messungen

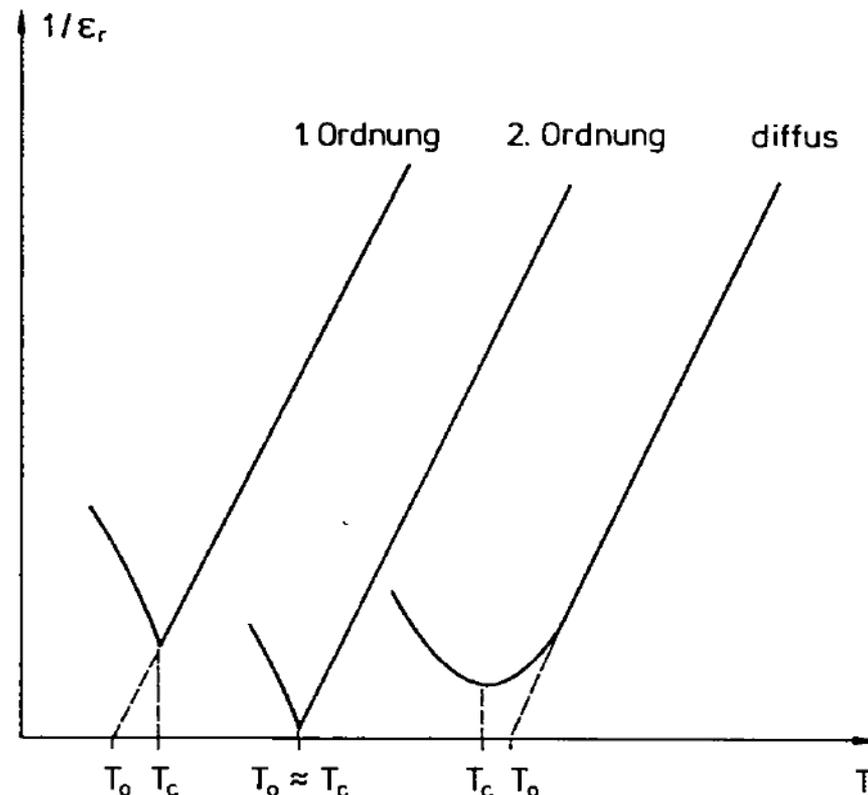
- **Metallisieren der keramischen Scheibenproben mit Silberleitlack**
- **Messung der Kapazität**
- **Berechnung der relativen Permittivität aus der Formel für Plattenkondensatoren**
- **Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität**
- **Graphische Ermittlung der Curie-Temperatur**

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

Curie-Weiss-Gesetz

C: Curie-Weiss-Konstante

T_0 : Curie-Temperatur



Reziproke Permittivität über der Temperatur für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung und diffuse Phasenübergänge
 T_c : Temperatur bei maximaler Permittivität
 T_0 : Curie-Temperatur nach dem Curie-Weiss-Gesetz

Messungen im Praktikum

Schüttdichte und Stampfdichte:

ZrO₂-Kugeln (zwei verschiedene Durchmesser)

Kochsalz

BaTiO₃-Pulver

Gründichte: BaTiO₃-Scheiben (10 selbst hergestellte Scheiben)

Sinterdichte: BaTiO₃-Scheiben

Röntgen-Dichte: BaTiO₃ (wird mit der theoretischen Dichte gleichgesetzt)

Mechanische Eigenschaften von Pulvern

Schüttdichte und Stampfdichte

Dichtebestimmung:

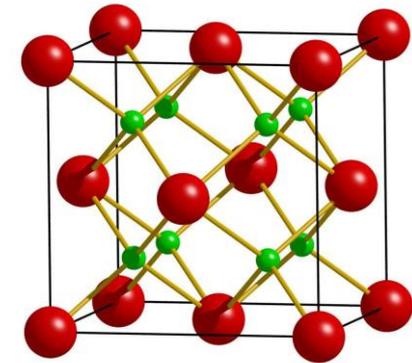
1. Einfüllen einer definierten Menge Keramik-Pulvers in einen Meßzylinder
2. Bestimmung der Masse und des Volumens des Pulvers (Schüttdichte)
3. 5-maliges Aufstampfen des Meßzylinders auf die Laborbank -> Messen von Masse und Volumen des Pulvers (Stampfdichte)
4. Wiederholung des Stampfvorganges wie unter Punkt 3 beschrieben, bis das Volumen konstant bleibt
5. Graphische Darstellung der Verdichtung beim Stampfen

Berechnung der theoretischen Dichte

Es muss bekannt sein:

- Größe der Elementarzelle (\Rightarrow Zellvolumen V)
- die Zusammensetzung (\Rightarrow molare Masse M)
- Anzahl der Formeinheiten n pro Elementarzelle

$$\text{Dichte} = M \cdot n / V \cdot N \quad (N = \text{Avogadrozahl})$$



Kubisches ZrO_2 (Fluorit-Typ)

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß das Zellvolumen üblicherweise entweder in \AA^3 oder nm^3 angegeben wird. Um die übliche Dimension für die Dichtenangabe in g/cm^3 zu erhalten, ist darauf zu achten, alle Längen- bzw. Volumenangaben in cm bzw. cm^3 umzurechnen!

Die Gitterkonstanten und Anzahl der Formeleinheiten für zahlreiche Verbindungen sind in Datenbanken zusammengefasst und häufig auch im Internet verfügbar.

z.B: <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>

Die ICSD-Datenbank ist auch im TUG-online auf der TUB-Homepage verfügbar...

Röntgenbeugungs-Untersuchungen (XRD)

XRD an mikro- bzw. nanokristallinen Proben gehört zu den bedeutendsten, materialwissenschaftlichen Methoden zur Charakterisierung von Festkörpern.

Es werden z.B. Informationen gewonnen über:

- Gitterkonstanten und Elementarzellvolumina
- kristallographische Parameter (Lage- und Schwingungsparameter)
- Symmetrie
- Korngröße (~ "Kristallinität")
- qualitative und quantitative Zusammensetzung

Durch Kombination von XRD-Methoden mit elektrochemischen oder thermischen Behandlungsmethoden besteht zudem die Möglichkeit, in-situ mitzuverfolgen, welche Reaktionen in einem Festkörper ablaufen.

Auf diese Weise können z.B. kinetische Daten einer Reaktion gewonnen werden, sogar eine Optimierung von technischen Prozeßabläufen anhand solcher in-situ-Experimente ist möglich.

(Literaturempfehlung: A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH, Kapitel 3, Seiten 131-173.)

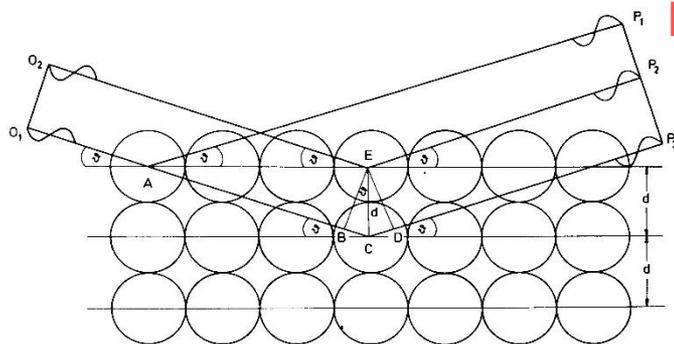
Röntgenbeugung – Grundlagen

Bei Eintritt von **Röntgen-Strahlung** in Materie finden **Wechselwirkungen** mit der **Elektronenhülle** der Atome statt.

Der für die Röntgenbeugung entscheidende Prozeß ist die **kohärente, elastische Streuung** an den Elektronen eines Atomes. Nach Anregung durch Röntgen-Quanten senden die Elektronen selbst wieder Röntgen-Strahlung der gleichen Wellenlänge wie die Anregungsstrahlung aus.

Es treten **Interferenzerscheinungen** auf, die in bestimmten Richtungen zu **Auslöschungen und Verstärkungen** führen.

Die Winkel, unter denen **positive Interferenzen** auftreten lassen sich durch das **Bragg'sche Gesetz** herleiten.

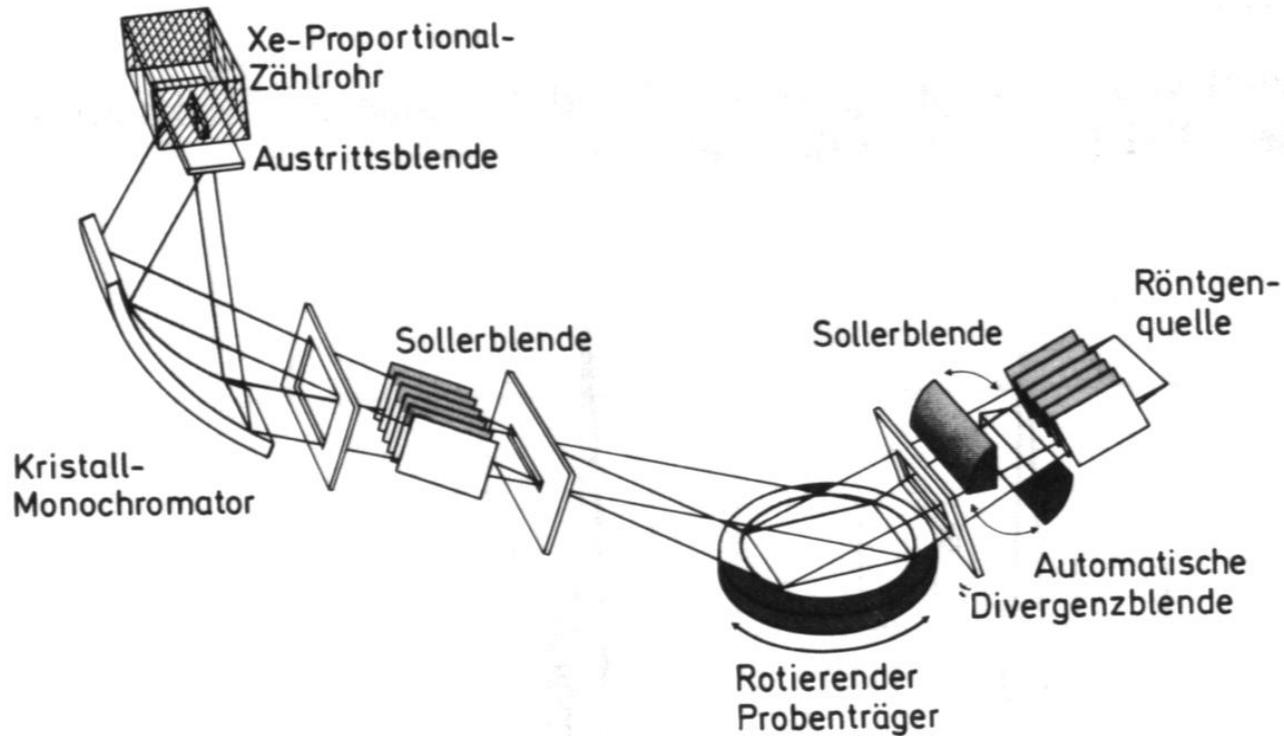


Bragg'sche Beziehung zwischen Beugungswinkel und Netzebenen-Abstand

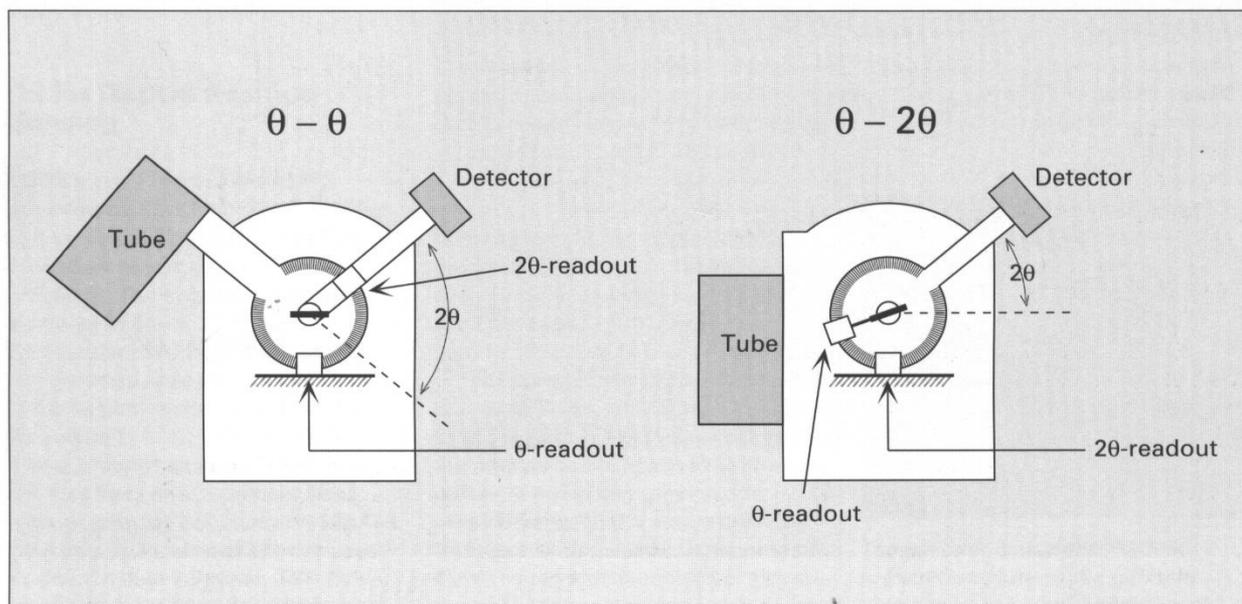
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

oder

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

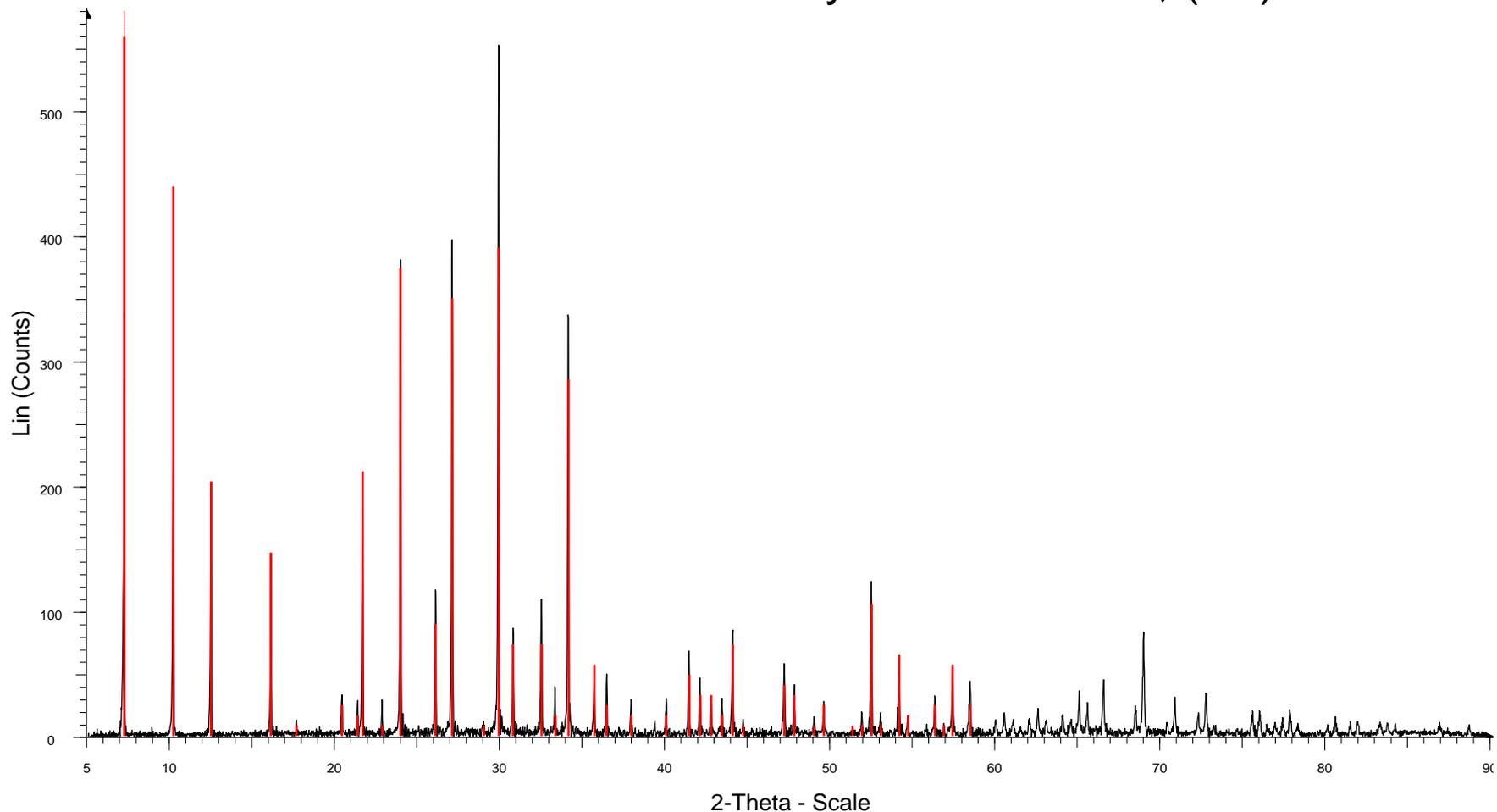


Strahlengang bei Reflexionsmessungen (mit Graphit-Sekundärmonochromator)



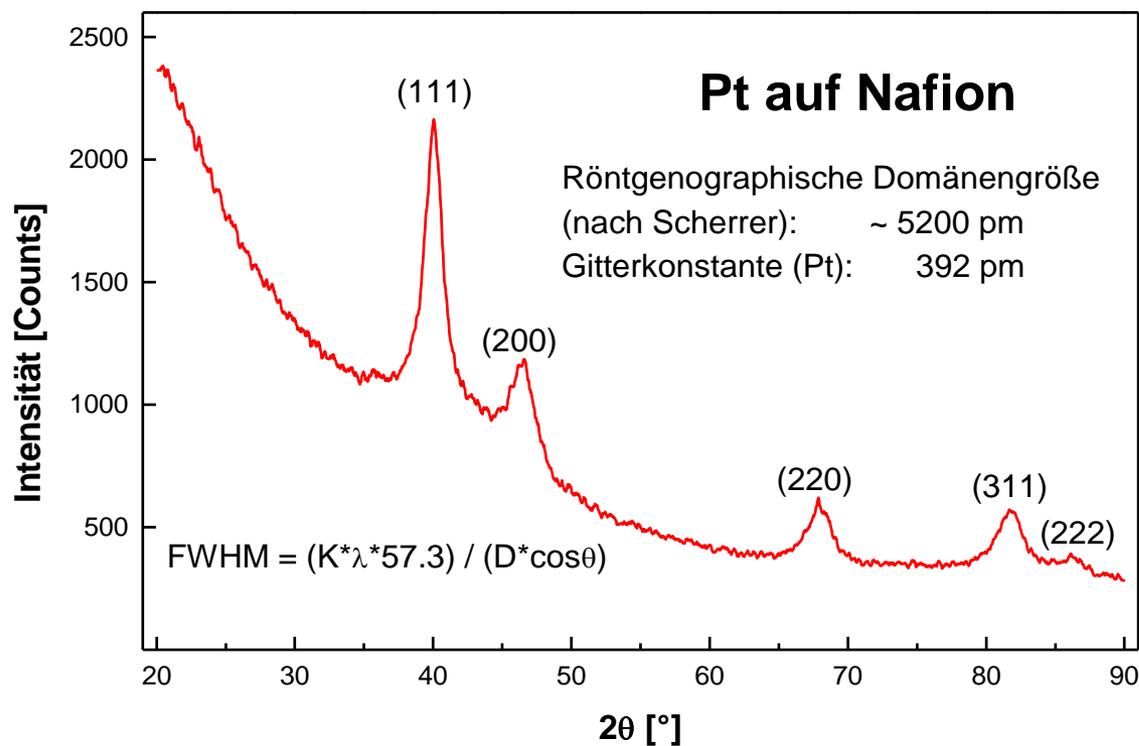
Strahlengang bei θ/θ - und $\theta/2\theta$ -Geometrie

Sodium Aluminum Silicate Hydrate Zeolite A, (Na)



File: Ita-1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 90.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Display plane: 1 - Anode: Operations: Background 0.014,1.000 | Strip kAlpha2 0.500 | Y Scale 0.750 | Y Scale 0.333 | Import
 00-039-0222 (C) - Sodium Aluminum Silicate Hydrate Zeolite A, (Na) - Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄-216H₂O - Y: 147.28 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - S-Q 0.0 % -

Bestimmung der röntgenographischen Korngröße nach SCHERRER



Partikelgröße \neq röntgenographische Korngröße

XRD im Praktikum:

- Präparation einer Keramik-Probe für die Messung
- Aufnahme des Beugungsbildes
- Qualitative Analyse des Keramik-Pulvers
- Bestimmung einzelner d-Werte und Berechnung der Gitterkonstanten
- Bestimmung der röntgenographischen Korngröße

(bitte unbedingt Speichermedium (memory stick) mitbringen...)