

LU aus Technischer Chemie

Übungseinführung

Pulver und Keramik

Topics

Keramische Prozesstechnik

- **Pulverherstellung (Mischoxidmethode, Sol-Gel-Verfahren)**
- **Eigenschaften keramischer Pulver**
- **Granulatherstellung und Formgebung (Uniaxiales Pressen)**
- **Thermische Prozesse (Entbinderung, Sinterung)**
- **Ferroelektrische Materialien für 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

Eigenschaften keramischer Pulver

Chemische Verbindung (Phase) und Reinheit

**Elementanalyse,
Röntgenbeugung**

Mechanische Eigenschaften

**Schüttdichte,
Stampfdichte**

Feuchte

Feuchtwage

Reaktivität: Partikelgrößenverteilung

Lichtstreuung,

Mikroskopie

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

BET-Oberfläche

Sinterschwund

Dilatometrie

Mechanische Eigenschaften von Pulvern

Schüttdichte und Stampfdichte

Dichtebestimmung:

1. Einfüllen einer definierten Menge eines Pulvers in einen Meßzylinder
2. Bestimmung der Masse und des Volumens des Pulvers (Schüttdichte)
3. 5-maliges Aufstampfen des Meßzylinders auf die Laborbank -> Ablesen des Volumens des Pulvers (Stampfdichte)
4. Wiederholung des Stampfvorganges wie unter Punkt 3 beschrieben, bis das Volumen konstant bleibt
5. **Bestimmung der relativen Dichte (scheinbare Dichte/theoretische Dichte) und graphische Darstellung der Verdichtung durch Stampfen**

Partikelgrößenbestimmung

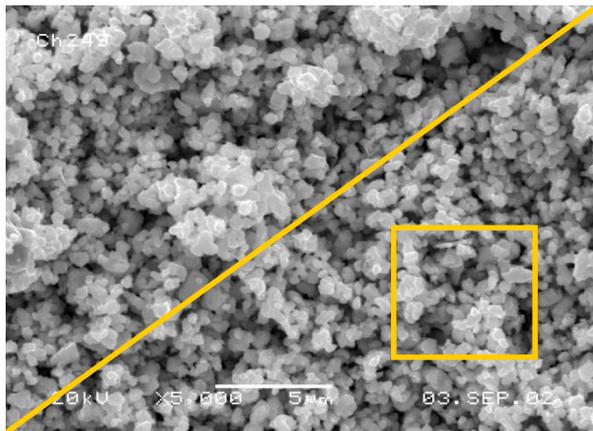
Siebanalyse

Mikroskopie

Sedimentation

Lichtstreuung

(Spezifische Oberfläche)



SUSPENSION, LIQUID, DROPLETS, AEROSOLS

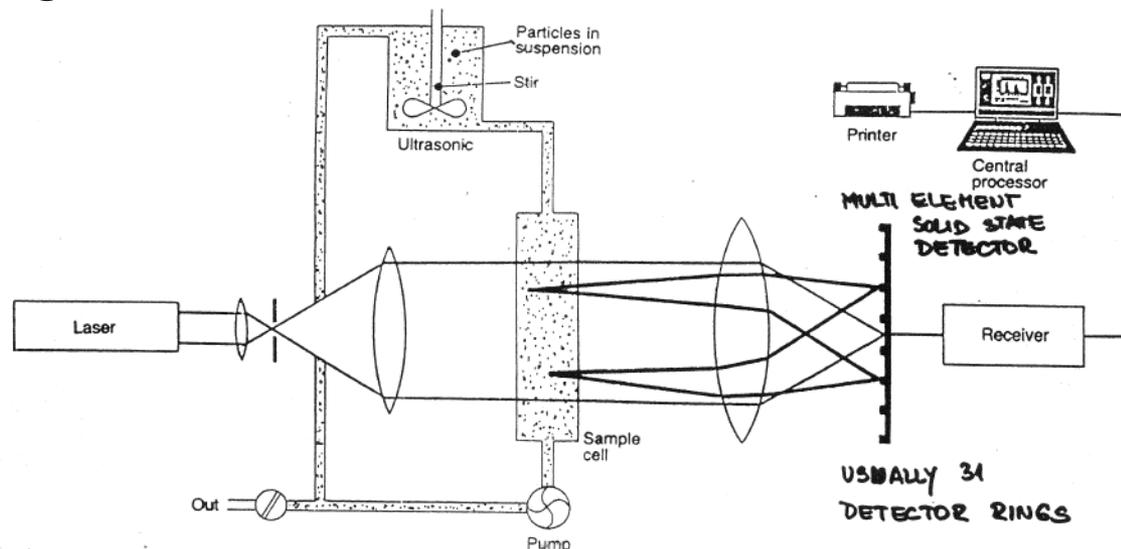


Figure 20.25 Principle of low angle laser light-scattering instruments.

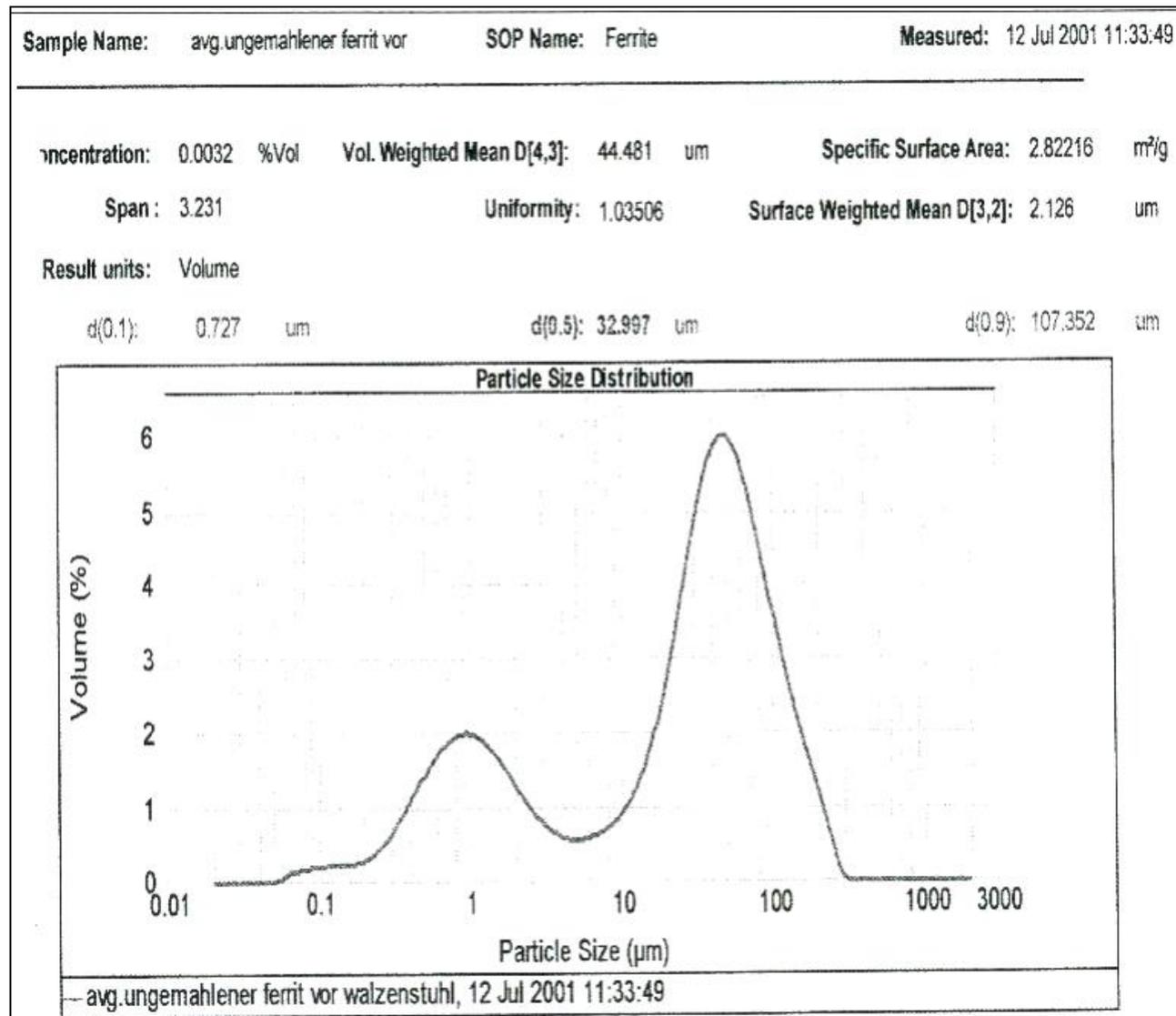
CALIBRATION
STANDARD POWDERS

USUALLY 31
DETECTOR RINGS
THE INTENSITY IS
PROPORTIONAL TO
THE d^2

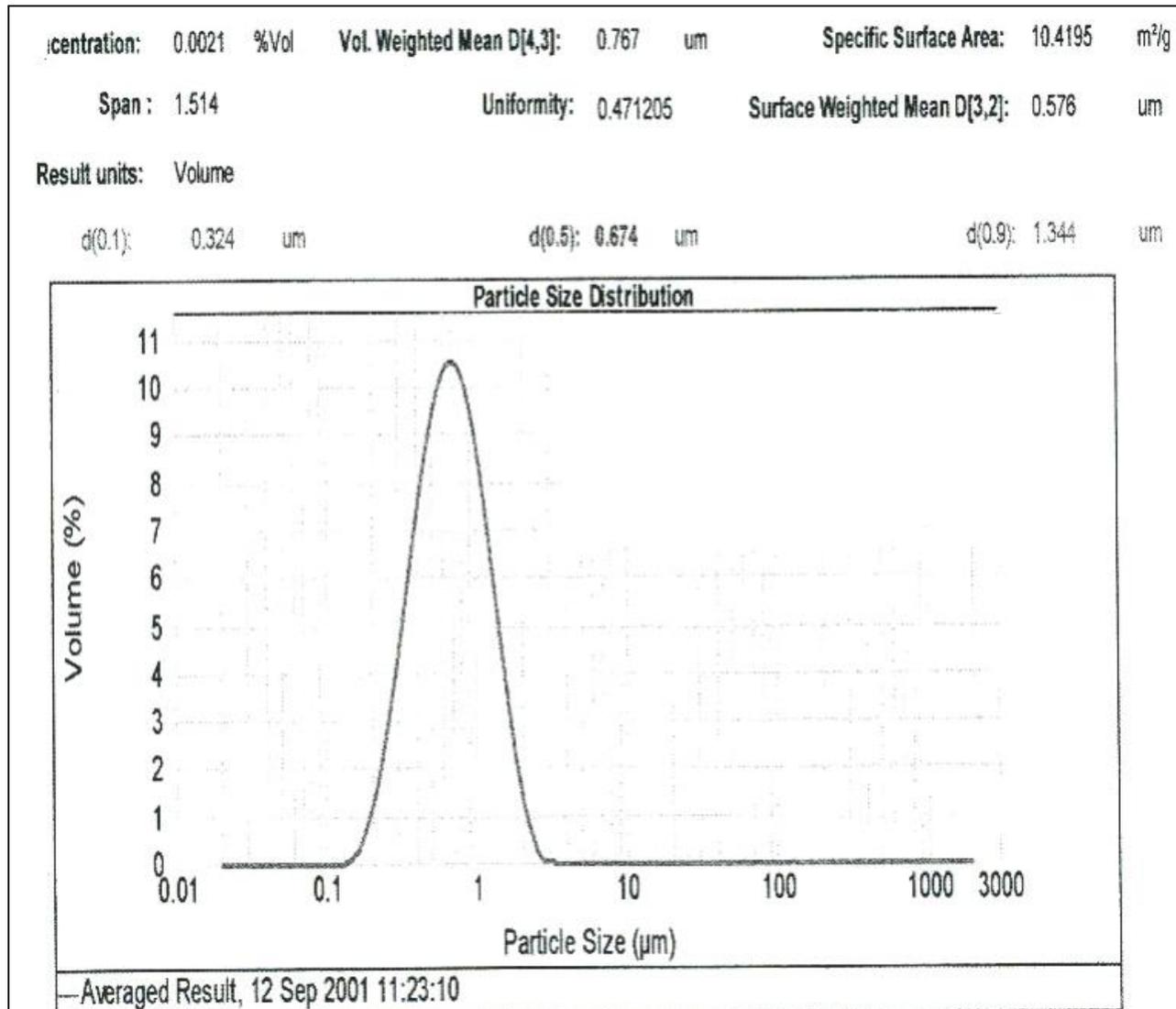
Beziehung zwischen Oberfläche A
[cm²/g] und Partikelgröße d [µm]:
(ρ: Dichte)

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

Partikelgrößen- verteilung nach Umsatz



Partikelgrößen-
verteilung nach
Mahlung



Granulatherstellung (Labor)

Einwaage von Pulver (7 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

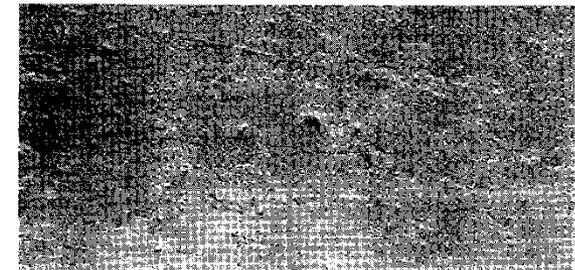
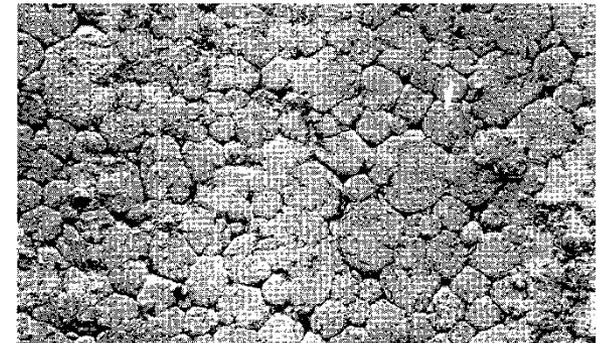
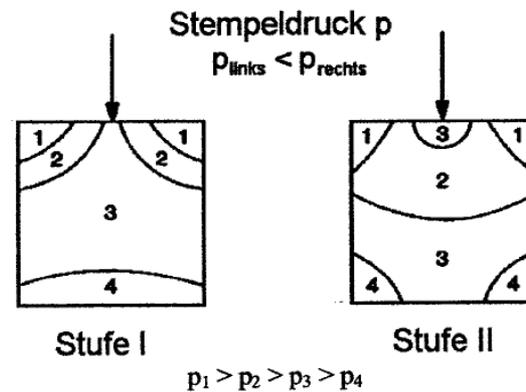
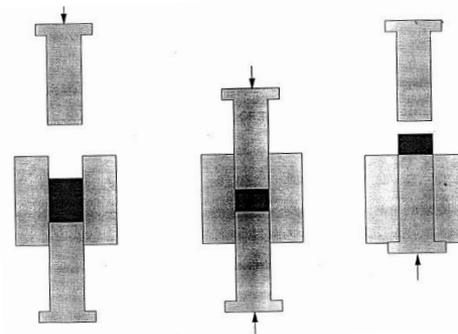
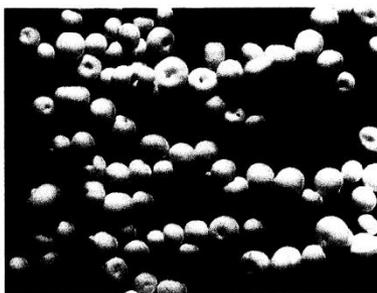
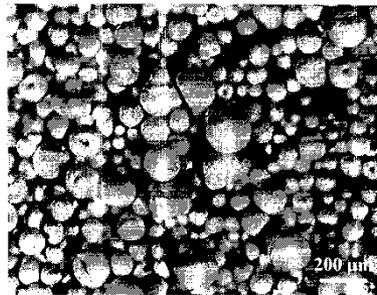
Trocknen des Granulats

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**

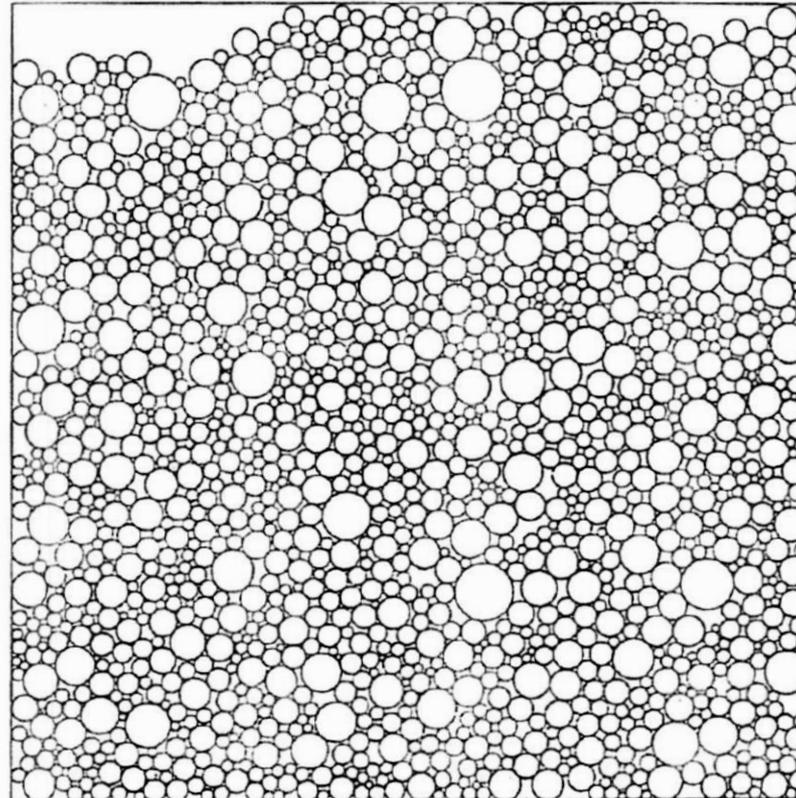
Reibung zwischen den Partikeln und an der Wand der Matrize verursacht eine Pressdruckverteilung und Dichteinhomogenitäten. Die Reibung kann durch geeignete Bindemittel oder Schmiermittel (z.B. Stearinsäure) herabgesetzt werden.

⇒ **Deformation während der Sinterverdichtung**

Pressen

Ziel

Dichte Packung von Partikeln:



Zufällige Anordnung von Partikeln mit einer logarithmisch-normalen Größenverteilung

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

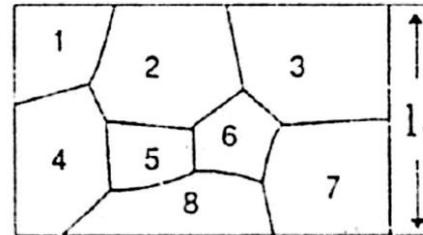
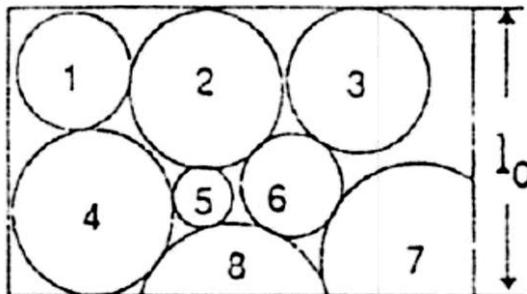
Sinterung

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



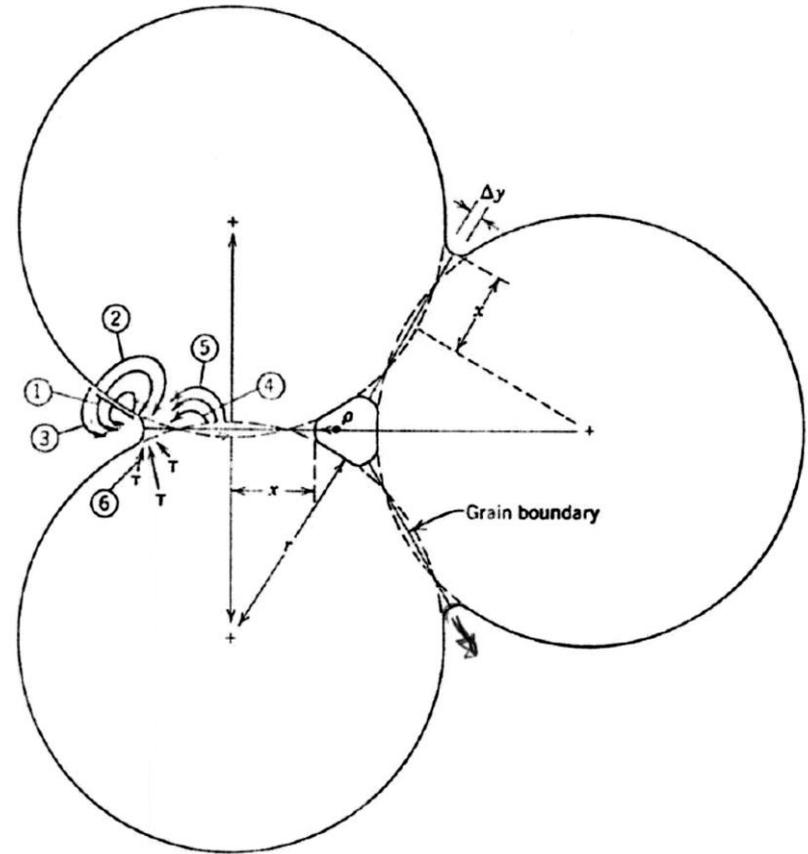
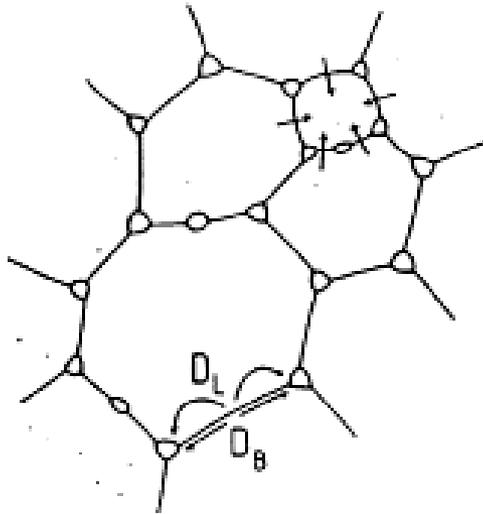
Sinterung

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)
scheinbare Dichte: Masse/Volumen
 - 2) Tauchwägung (Auftriebsmessung)
scheinbare Dichte: Masse/Volumen
relative Dichte: (scheinbare Dichte)/(theoretische Dichte)

Dichtemessungen im Praktikum

Schüttdichte und Stampfdichte:

ZrO₂-Kugeln (zwei verschiedene Durchmesser)

Kochsalz

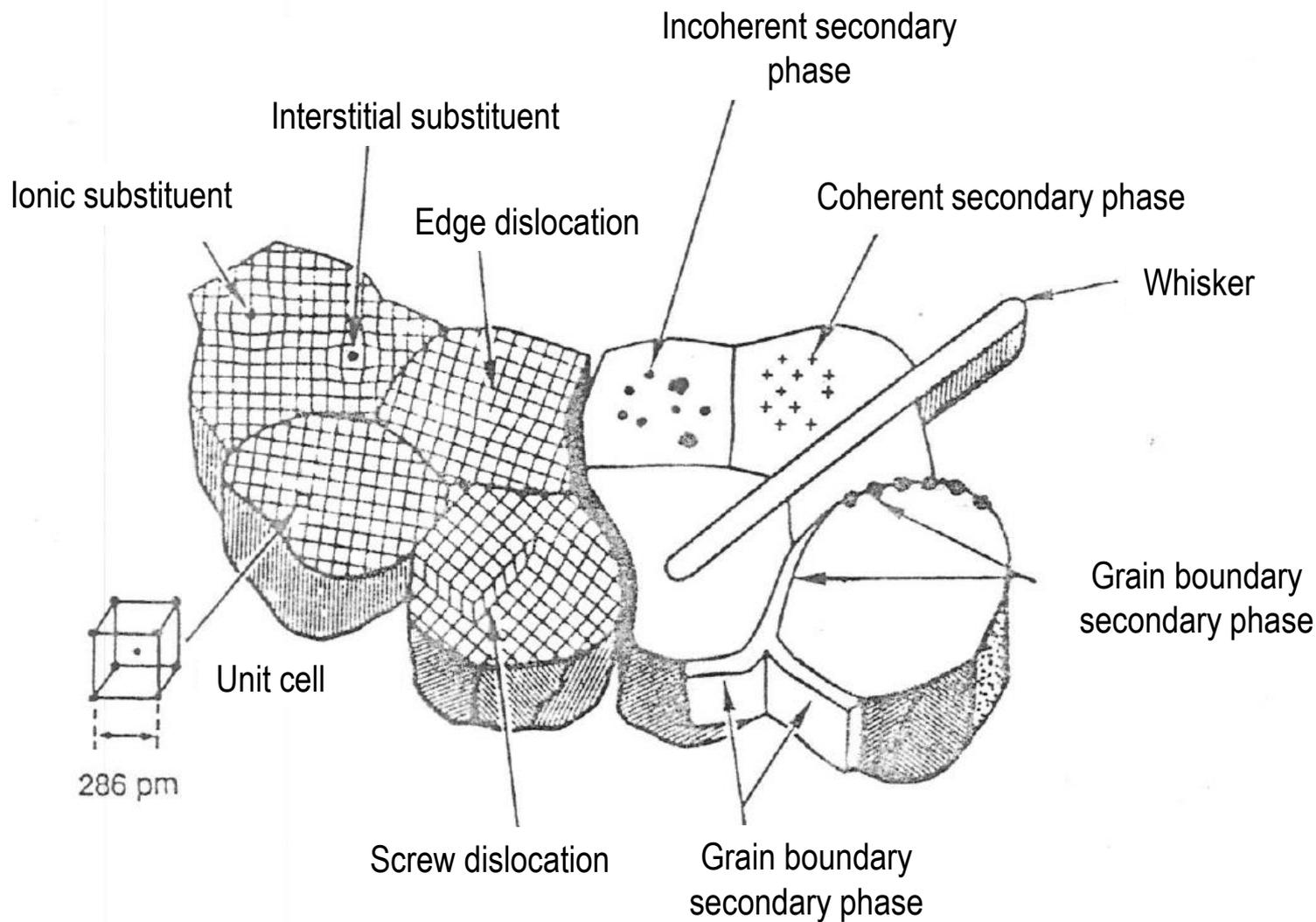
ZrO₂-Pulver

Gründichte: BaTiO₃-Scheiben (5 selbst hergestellte Scheiben)

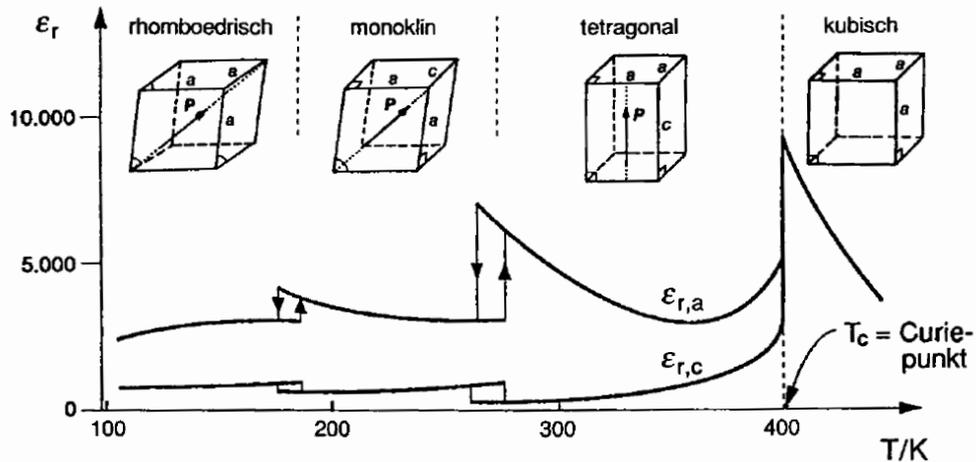
Sinterdichte: BaTiO₃-Scheiben

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

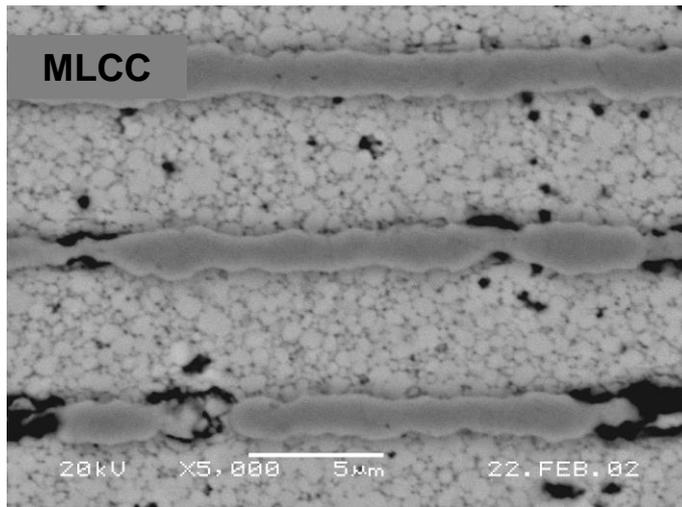
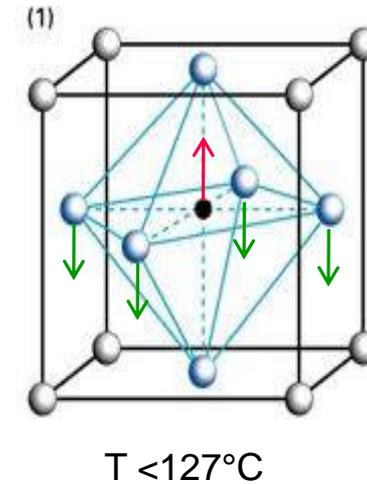
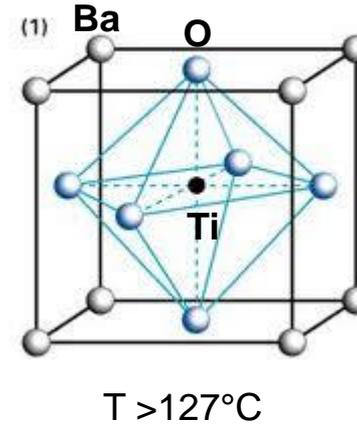
Keramische Mikrostruktur



Ferroelektrische Materialien



Phasenübergänge von BaTiO₃

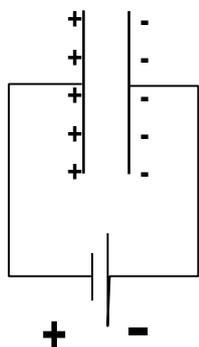


Innerer Aufbau eines Vielschichtkondensators mit BaTiO₃-Keramik und Nickel-Elektroden

- 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

Keramische Vielschichtkondensatoren

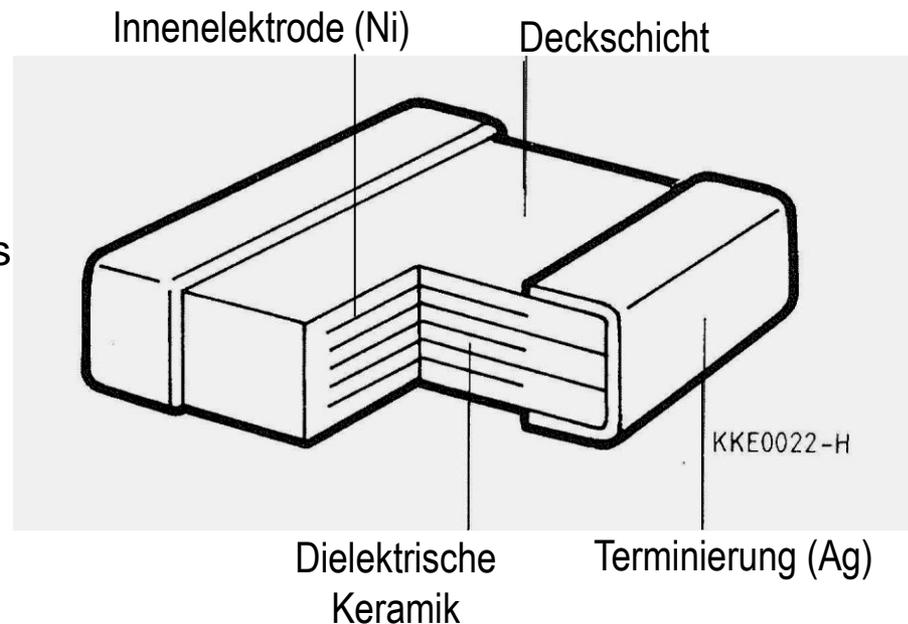
Plattenkondensator: $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{L}$



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

Elektrische Messungen

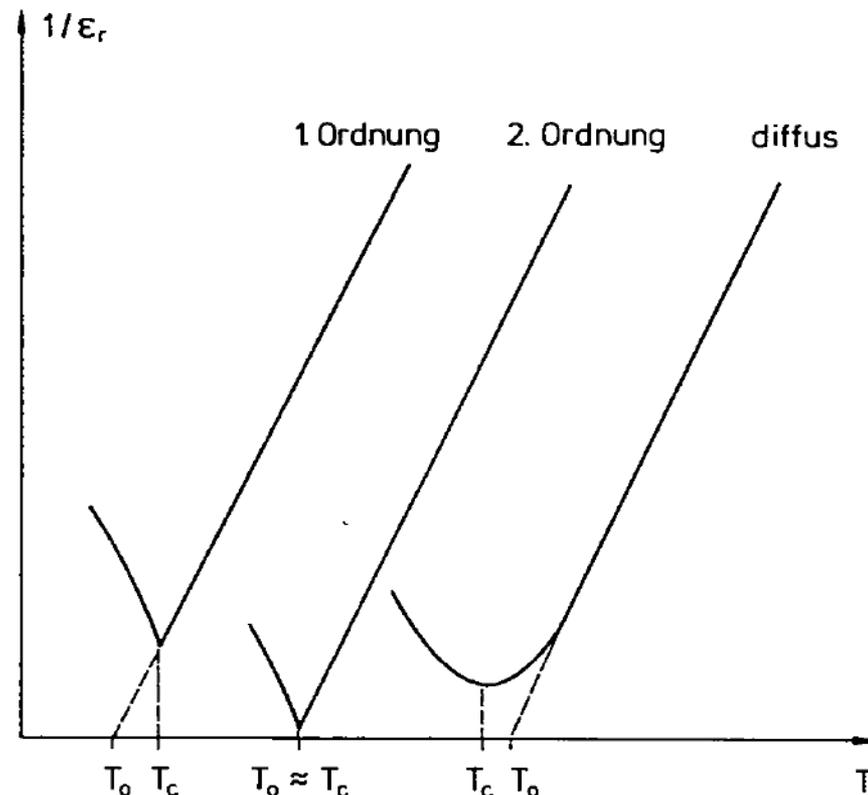
- **Metallisieren der keramischen Scheibenproben mit Silberleitlack**
- **Messung der Kapazität**
- **Berechnung der relativen Permittivität aus der Formel für Plattenkondensatoren**
- **Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität**
- **Graphische Ermittlung der Curie-Temperatur und des Curie-Punkts**

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

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 : Curie-Temperatur (Temperatur bei maximaler Permittivität)

T_0 : Curie-Temperatur nach dem Curie-Weiss-Gesetz

Zur Organisation

TU Graz Account aktivieren, Funktion der TUG-Card überprüfen.

Für die beiden Übungstage Keramik I und Keramik II wird von jedem Team ein Protokoll erstellt.

Abgabe des Protokolls eine Woche nach dem letzten Keramik Übungstag im TeachCenter.

Rückmeldung abwarten, nach Bedarf korrigieren und erneut im TeachCenter abgeben.