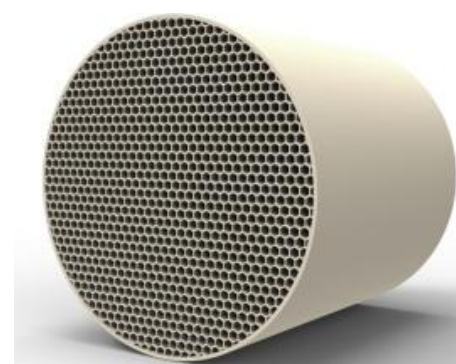


# LU aus Technischer Chemie

## Übungseinführung

### Keramik I + II



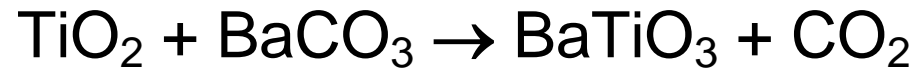
# Topics

## 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

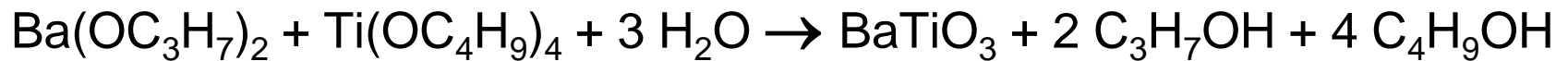
## Mischoxidverfahren:



- ☺ 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**

# Chemische Verbindung (Phase)

## Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD):

Diese Methode beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlen an einem regelmäßigen Kristallgitter. Sie gehört zu den bedeutendsten, materialwissenschaftlichen Methoden zur Charakterisierung von Festkörpern

Folgende Informationen können daraus gewonnen werden:

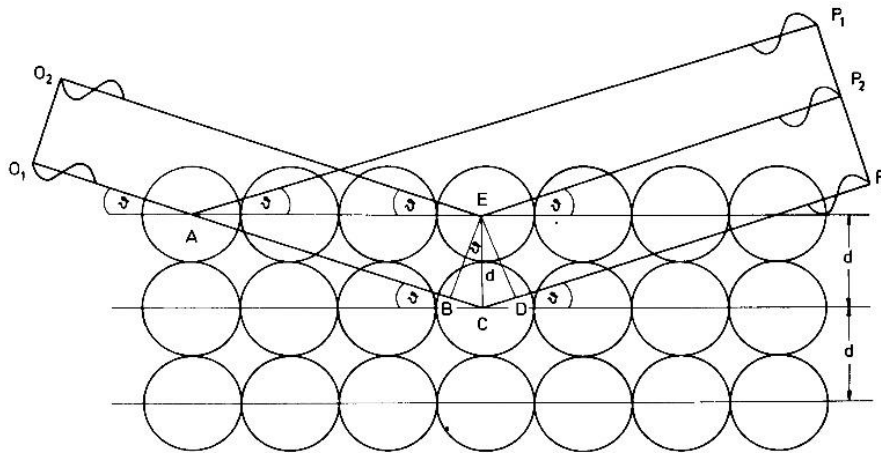
- **Gitterkonstanten** (Abstände und Winkel), **Volumen der Elementarzelle**
- Kristallsymmetrie
- **Qualitative und Quantitative Zusammensetzung**
- Kristallographische Parameter (Atomlagen und Schwingungsparameter)
- „**Korngröße**“ (Größe der kristallinen Bereiche)

# Chemische Verbindung (Phase)

## Grundlagen der Röntgenbeugung:

Der für die Röntgenbeugung entscheidende Prozess ist die **kohärente, elastische Streuung** der elektromagnetischen Strahlung an den Elektronen eines Atoms.

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'sches Gesetz** zwischen Beugungswinkel und Netzebenen-Abstand:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

n: Beugungsordnung (1., 2., 3. ...)

$\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung

d: Gitterebenenabstand

$\Theta$ : Beugungswinkel

Weitere Informationen:

**Skriptum Röntgenpulverdiffraktometrie**

# 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

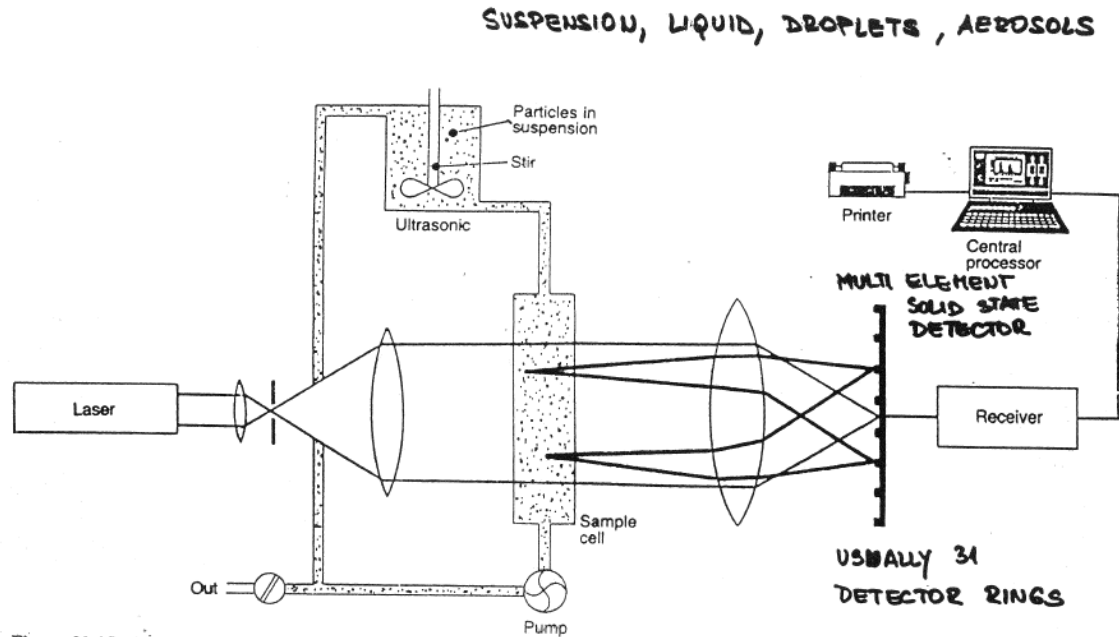
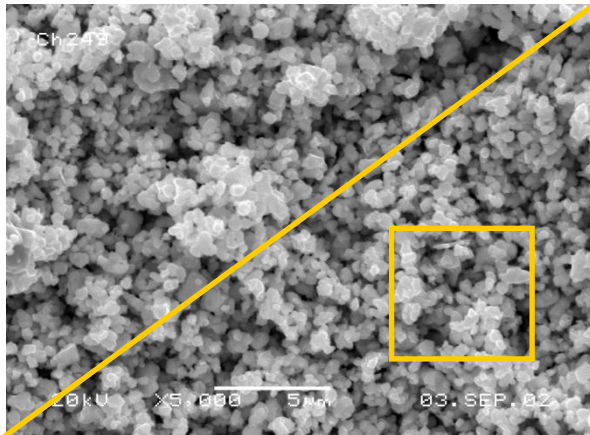
Siebanalyse

Mikroskopie

Sedimentation

Lichtstreuung

(Spezifische Oberfläche)



CALIBRATION  
STANDARD POWDERS

USUALLY 31  
DETECTOR RINGS

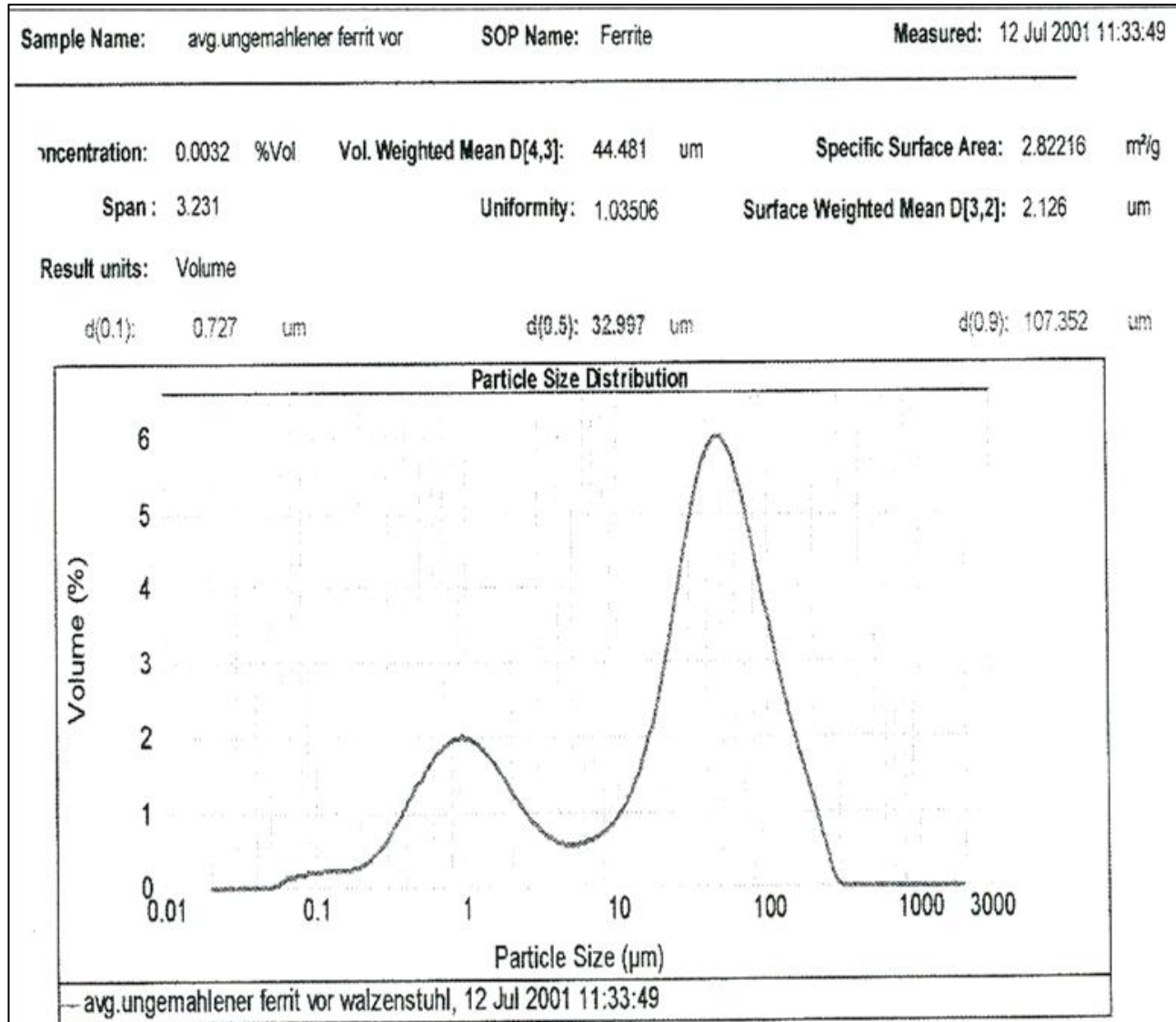
THE INTENSITY IS  
PROPORTIONAL TO  
THE  $C \cdot d^2$

Beziehung zwischen Oberfläche A  
[cm<sup>2</sup>/g] und Partikelgröße d [μm]:  
(ρ: Dichte)

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

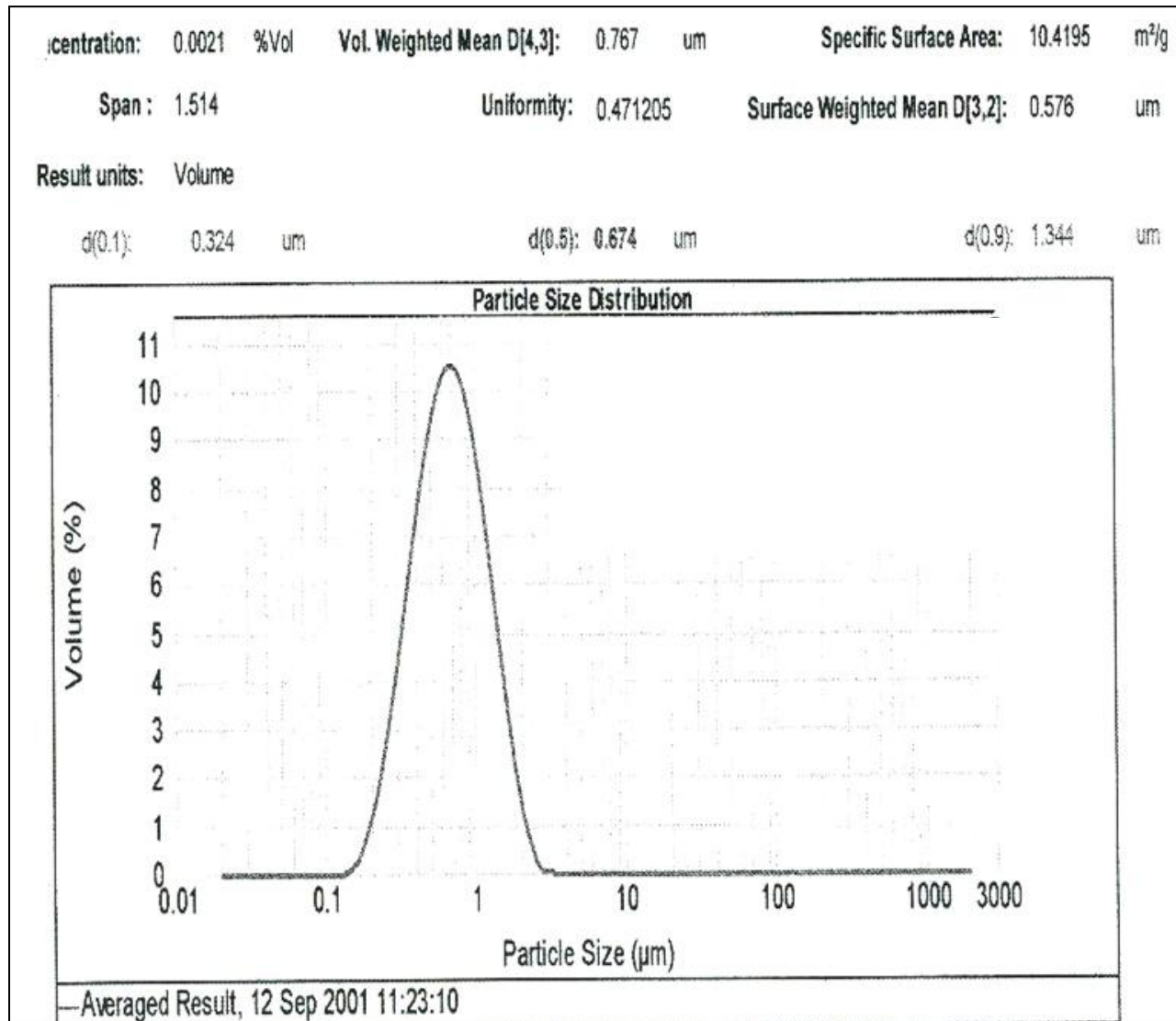
# Partikelgrößenbestimmung

Partikelgrößen-  
verteilung nach  
Umsatz



# Partikelgrößenbestimmung

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

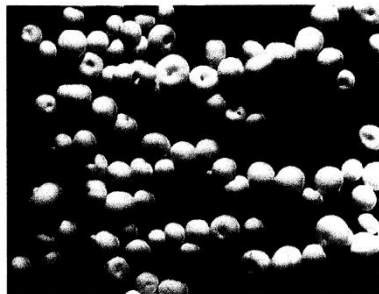
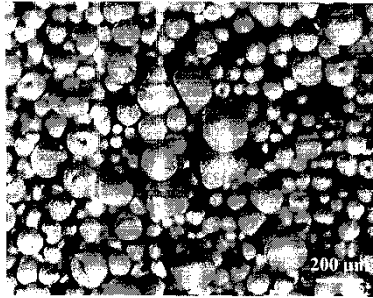
Trocknen des Granulats

Sieben des Granulats

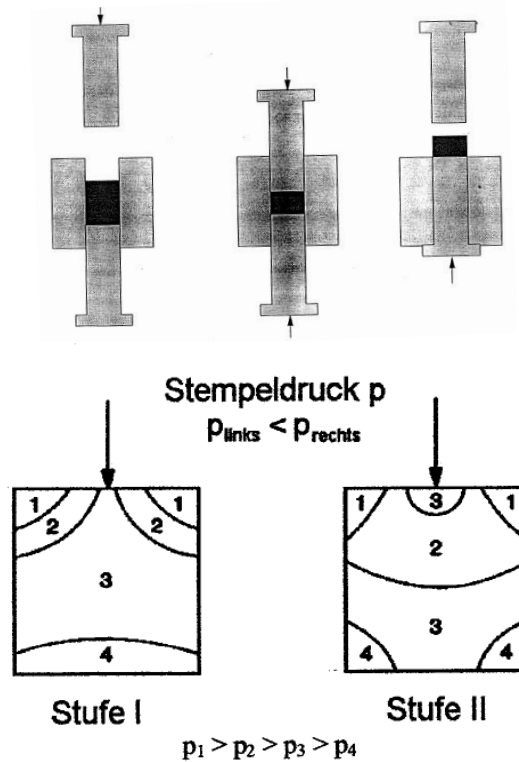
Andere Bindemittel für keramische Pulver:

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

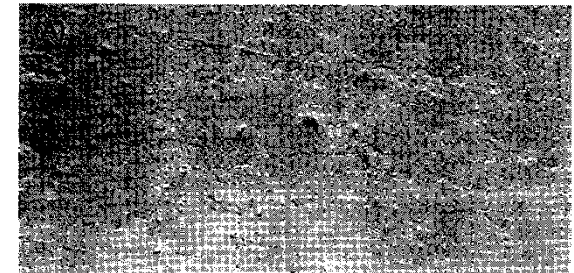
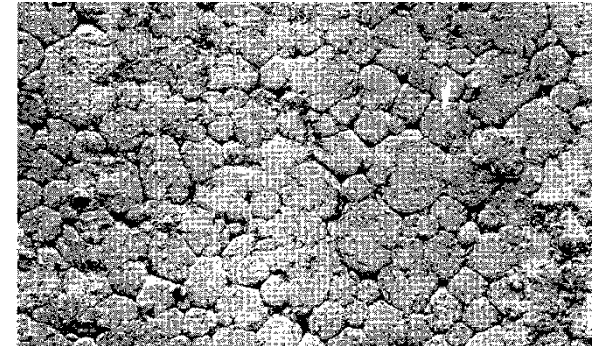
# Pressen



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**



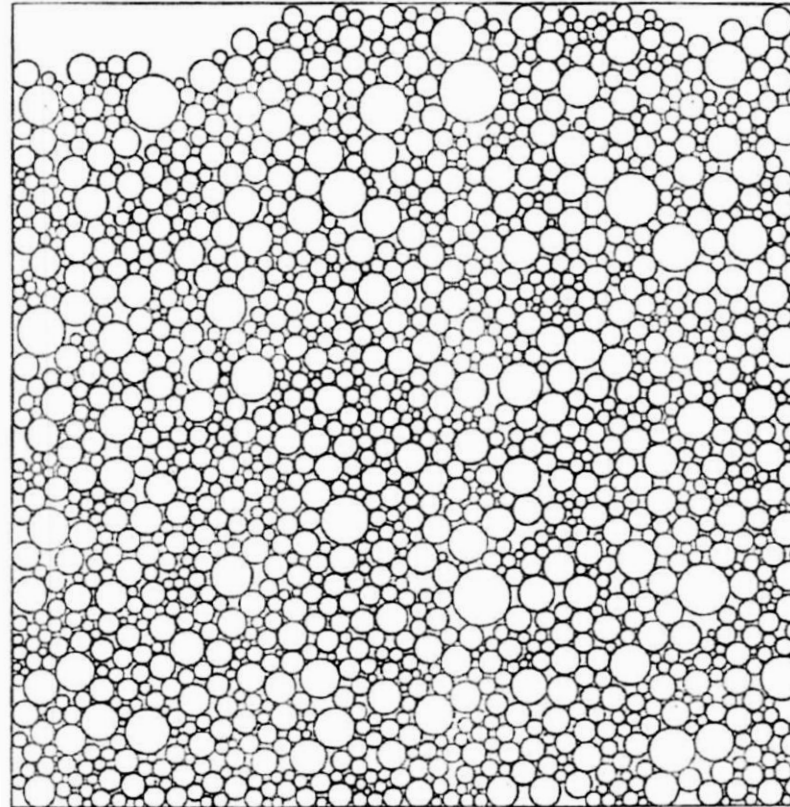
# Pressen

## Ziel

Dichte Packung von Partikeln:

**Wichtigste Kennzahl:**

**Relative Dichte des  
Grünkörpers**



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

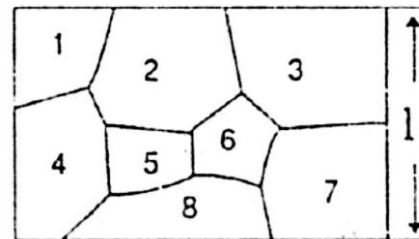
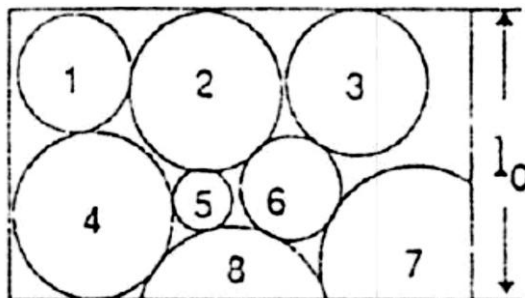
# Sinterung

## Treibende Kräfte:

Verringerung der Oberflächenenergie (Freie Oberflächenenthalpie  $\Delta G_s$ ) durch Bildung von fest/fest-Grenzflächen statt fest/gas-Grenzflächen.

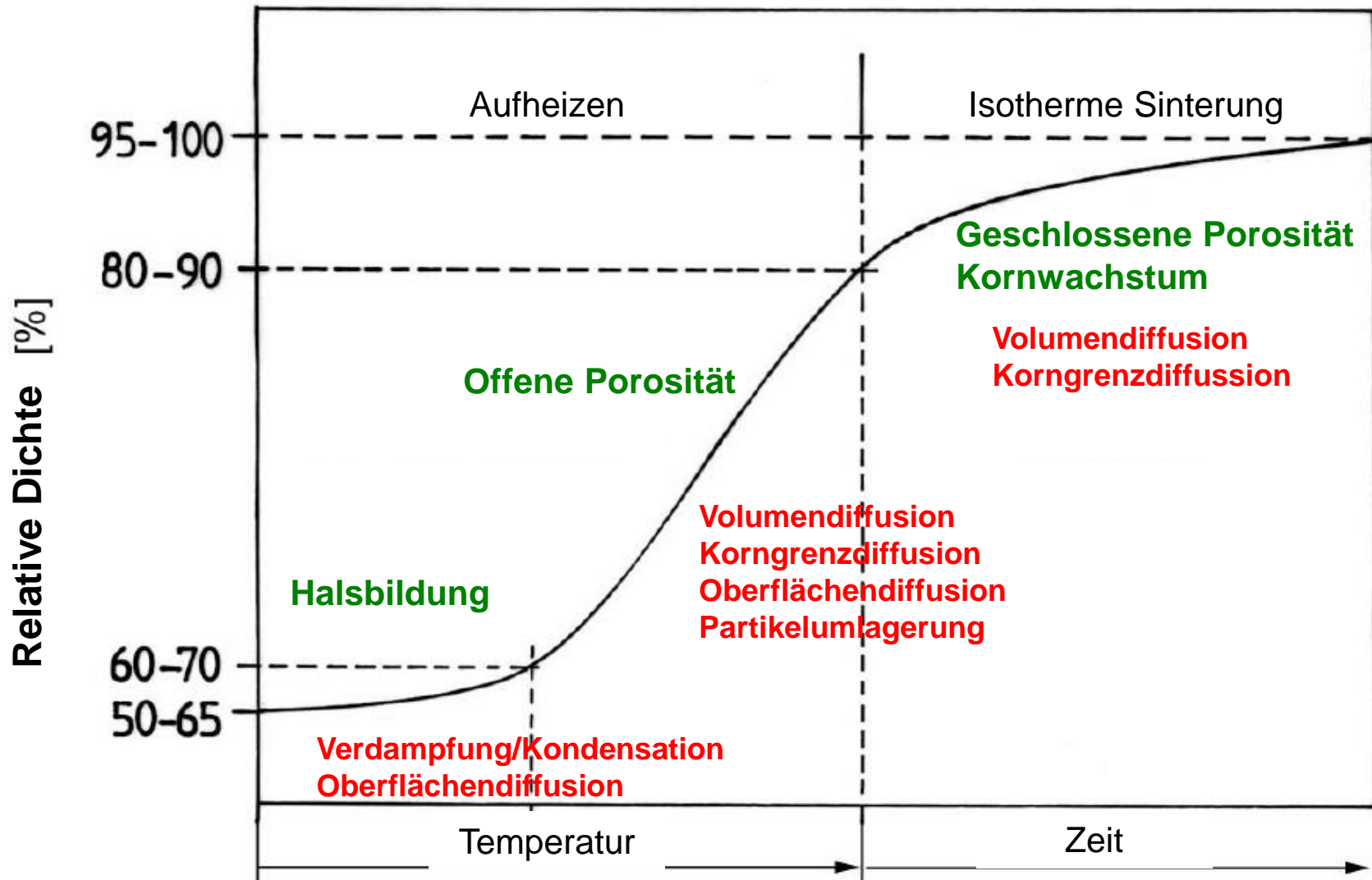
Die Bildung von gemeinsamen Korngrenzen beginnt bei der Partikel-Kontaktstellen.

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





# Sinterung



# Sinterung

## Charakterisierung

**Schwundmessung** mit Schiebelehre an gesinterten Scheiben:

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

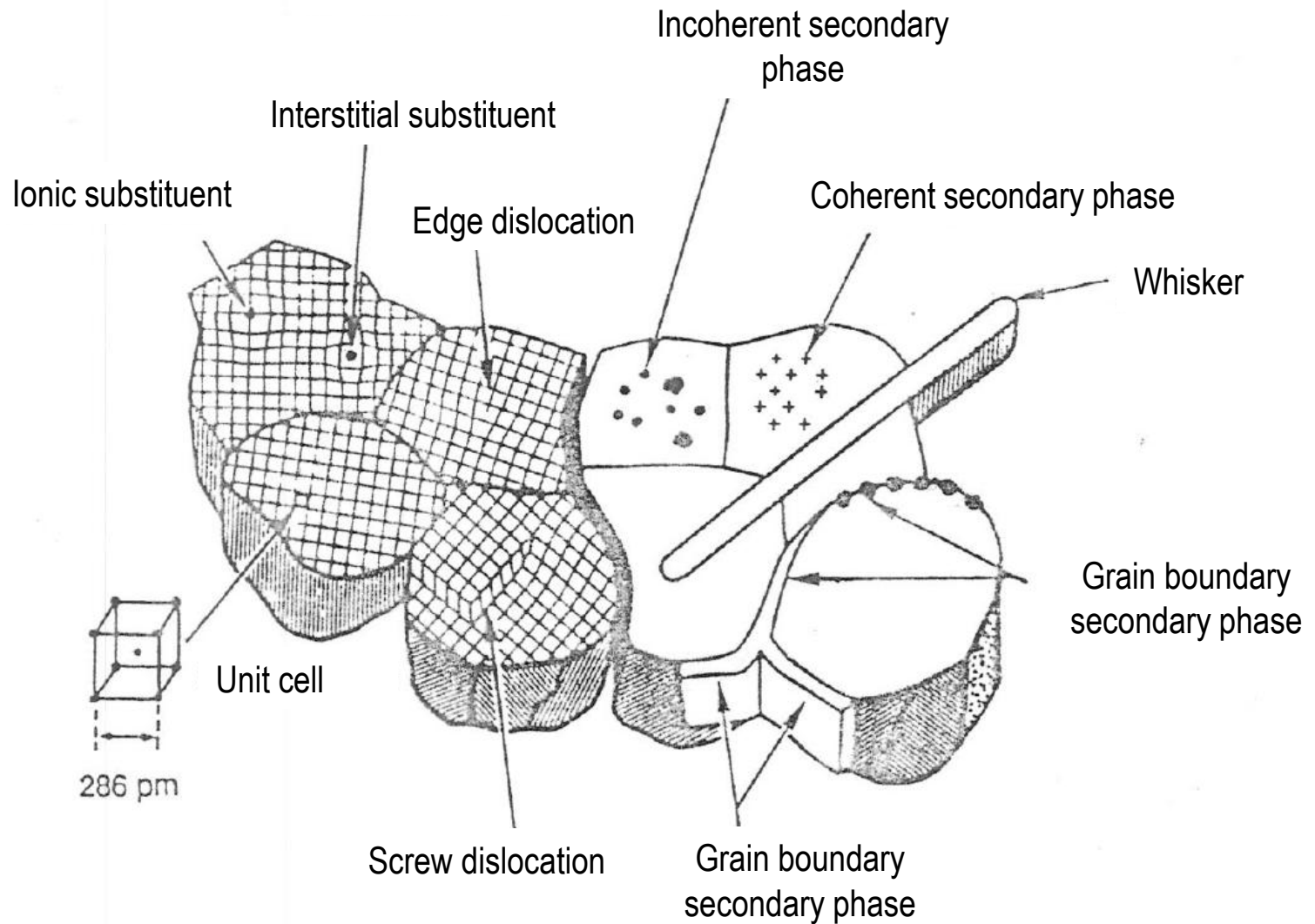
$$\frac{\Delta l}{l_0} [\%] = \frac{l_{\text{gesintert}} - l_{\text{grün}}}{l_{\text{grün}}} \cdot 100$$

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

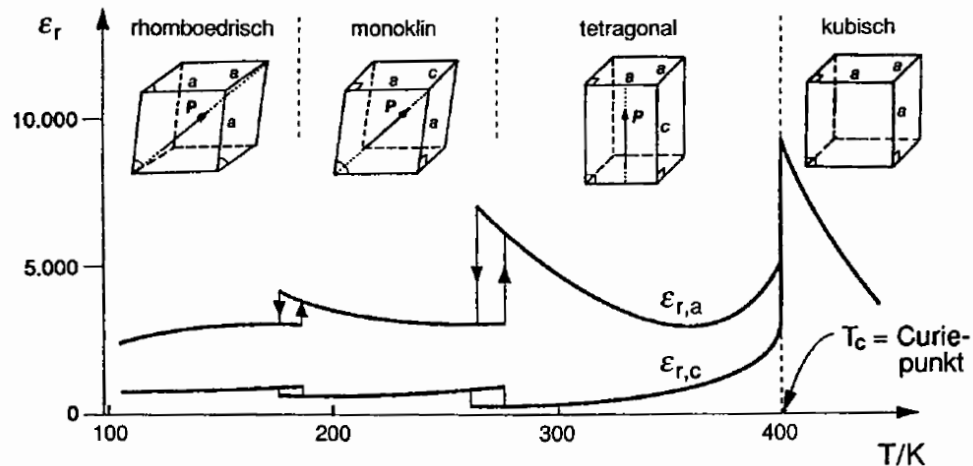
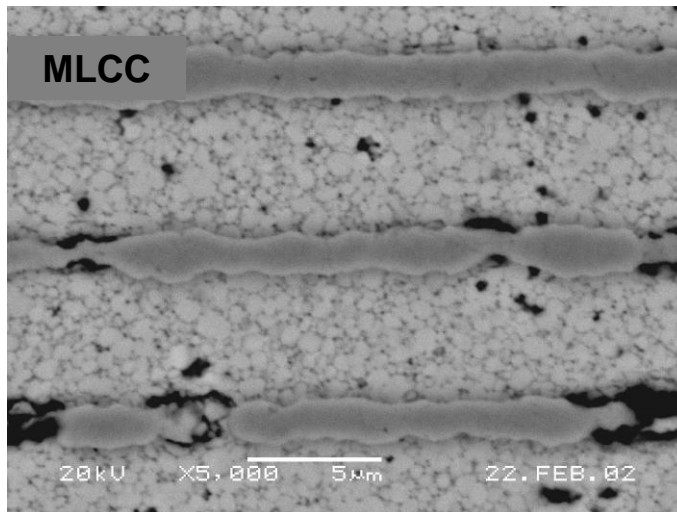
$$\frac{\Delta V}{V_0} [\%] = \frac{V_{\text{gesintert}} - V_{\text{grün}}}{V_{\text{grün}}} \cdot 100$$

- 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)

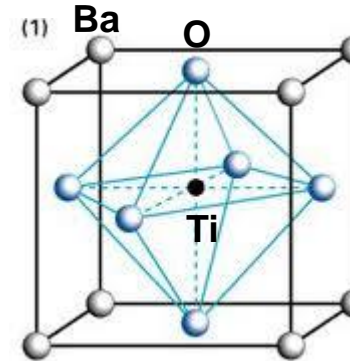
# Keramische Mikrostruktur



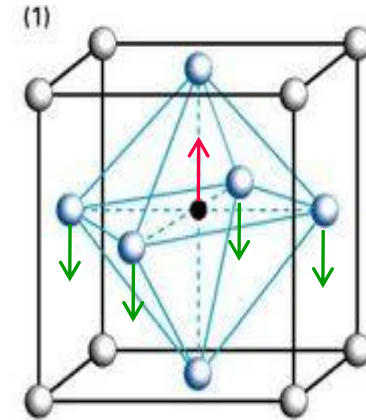
# Ferroelektrische Materialien


Phasenübergänge von  $\text{BaTiO}_3$ 


Innerer Aufbau eines Vielschichtkondensators mit  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik und Nickel-Elektroden



$T > 127^\circ\text{C}$

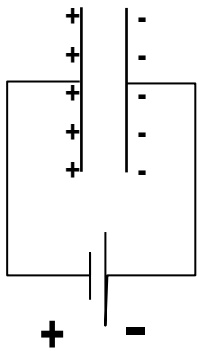


$T < 127^\circ\text{C}$

- 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:  $C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{L}$



$\varepsilon_0$ : Permittivität des Vakuums

$$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

$\varepsilon_r$ : Relative Permittivität  
(Dielektrizitätskonstante)

## Funktionalität eines Kondensators:

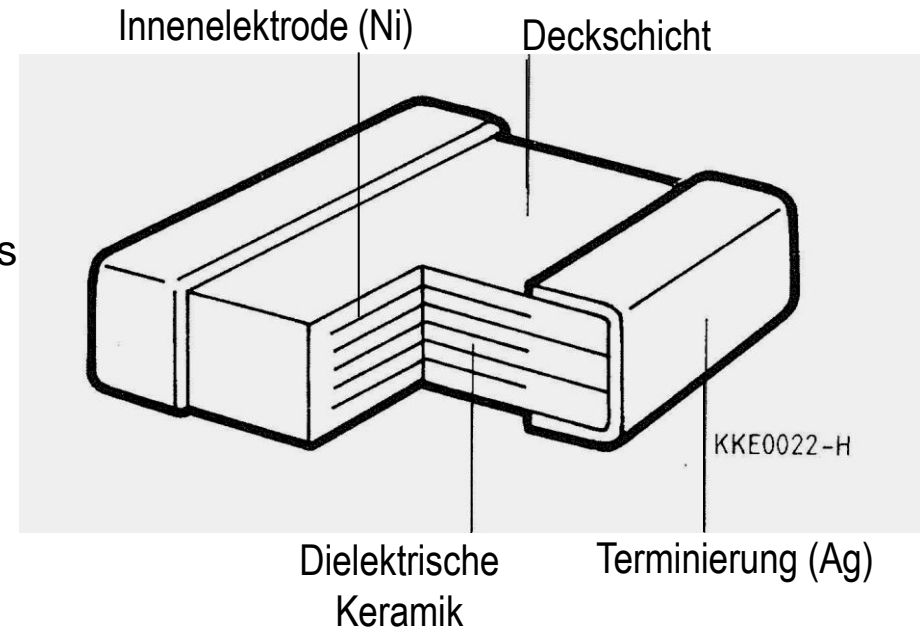
Ladungsspeicherung:

Hohe Volumenkapazität

Schwingkreise, Filter:

Exakte und stabile Kapazität

Geringe dielektrische Verluste



## Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC)

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{L} (n-1)$$

n: Zahl der Innenelektroden

# Elektrische Messungen

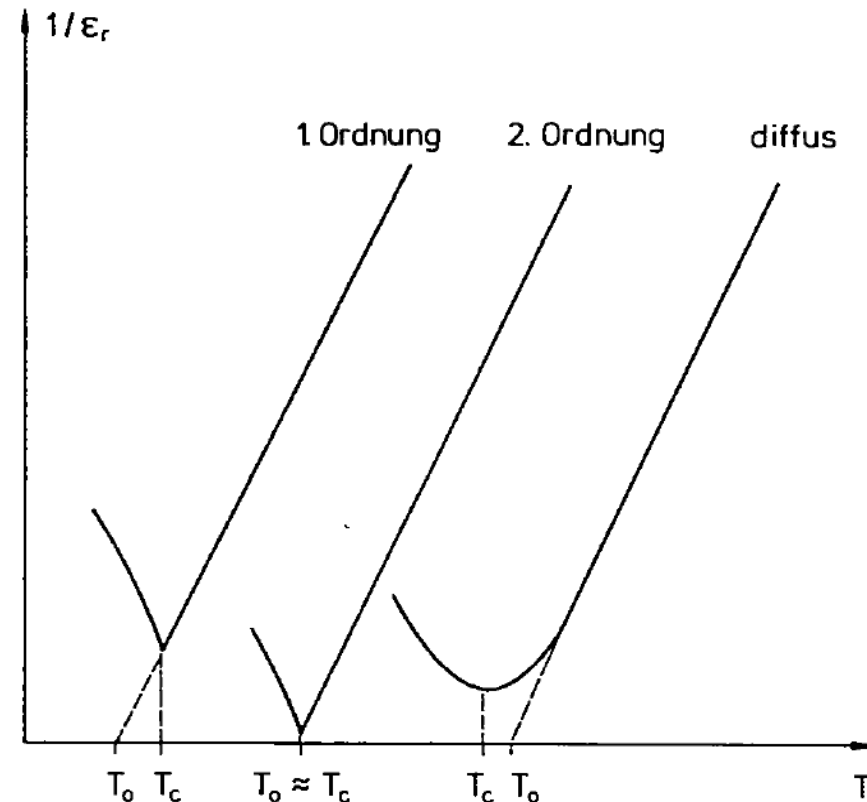
- **Metallisieren der keramischen Scheibenproben mit Silberleitleck**
- **Messung der Kapazität**
- **Berechnung der relativen Permittivität aus der Formel für Plattenkondensatoren**
- **Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität**
- **Graphische Ermittlung der Curie-Temperatur und des Curie-Punkts**

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

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.

Maximale Punktezahl:        10 Punkte für Keramik I

10 Punkte für Keramik II