



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **274 816 A1**

4(51) **C 04 B 35/64**
C 04 B 35/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 319 094 6	(22)	22.08.88	(44)	03.01.90
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Halle, 4010, DD				
(72)	Abicht, Hans-Peter, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Felgner, Karl-Heinz, Dipl.-Phys.; Langharnmer, Hans T., Dr. Dipl.-Phys.; Völtzke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Einstellung des Gefüges keramischer Sinterkörper				

(55) keramische Sinterkörper, Gefügesteuerung, PTC-Widerstand, elektrischer Kondensator, Mikrotranslator, organische Siliziumverbindung, schmalbandiges Gefüge

(57) Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Einstellung des Gefüges keramischer Sinterkörper dar, das bei der Herstellung keramischer Materialien u. a. für PTC-Widerstände, elektrische Kondensatoren und elektromechanische Bauelemente (z. B. Mikrotranslatoren) Anwendung findet und die Einstellung eines gezielten Gefüges in Abhängigkeit von der Verfahrensführung gestattet. Unter anderem werden grobkörnige Gefüge vermieden. Das Verfahren zeichnet sich aus durch die Form eines Siliziumzusatzes als flüssige organische Verbindung, die in den Schlicker eingebracht wird, wodurch – verglichen mit bekannten Lösungen – eine wesentlich homogenere Siliziumverteilung erzielt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Einstellung des Gefüges perowskitischer keramischer Sinterkörper, dadurch gekennzeichnet, daß dem Material Silizium, in Form einer organischen Verbindung einhydrolysiert, zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium vorzugsweise als Si(OR)_4 in einem inerten aprotischen Lösungsmittel in den Schlicker eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium vorzugsweise nach der Vorbildung (Kalzination) eingebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium in einer Menge zwischen 0,5 und 4 mol-% zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper als wesentlichen Bestandteil Bariumtitanat enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinter Temperatur nicht höher als 1300°C gewählt wird.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung keramischer Sinterkörper, bei denen die Zugabe von Silizium als Sinterhilfsmittel und/oder als Zusatz zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften dient. Insbesondere, aber nicht ausschließlich, sind dies perowskitische Keramikmaterialien der chemischen Summenformel ABO_3 ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Pb}$; $\text{B} = \text{Ti, Sn, Zr}$) und deren feste Lösungen untereinander, die u. a. als Kaltleiterbauelemente (Heiz-, Überlastschutz-, Regel-, Meß- und Steuerelemente) als elektrische Kondensatoren (Vielschicht-, Sperrschichtkondensatoren) und als elektromechanische Bauelemente (z. B. Mikrotranslatoren, Stellglieder für die Feingerätetechnik und den optischen Gerätebau) Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Gefüge keramischer Sinterkörper hat wesentlichen Einfluß auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Bauelemente. Durch die gezielte Einstellung eines definierten Kornbandes ist es im allgemeinen möglich, ein weites Spektrum gewünschter Materialeigenschaften zu realisieren. So können beispielsweise die Spannungsfestigkeit, der Kaltwiderstand und der Widerstandssprung von PTC-Widerständen nur durch Variation der Korngrößenverteilung für unterschiedlichste Anwendungsfälle optimiert werden.

In der DE-OS 22 14 626 wird ein Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Bariumtitanatkeramikmaterialien beschrieben. Es beinhaltet die Einstellung der mittleren Korngröße durch Zugabe von pulverförmigem Bariumsulfat.

Ein ähnliches Ergebnis wird nach der DE-OS 35 23 681 durch Zugabe von pulverförmigem Strontiumtitanat oder Aluminiumsilikat erreicht. Nachteilig sind die geforderten Korngrößenverteilungen sowohl des Ausgangsmaterials Bariumtitanat als auch der Strontiumtitanat-Zugabe bzw. der oftmals unerwünschte Einfluß von Aluminium auf die Werkstoffeigenschaften.

Ein weiteres Verfahren zur Einstellung der mittleren Korngröße von keramischen Sinterkörpern, das eine gezielte Steuerung des diskontinuierlichen Kornwachstums erlaubt, wird in der DE-OS 34 13 585 beschrieben. Hier werden dem Ausgangsmaterial vorgebildete Keime zugesetzt. Nachteilig für dieses Verfahren ist der mit Herstellung der Keime verbundene zusätzliche technologische Aufwand.

In den genannten Erfindungsbeschreibungen werden keine Angaben dazu gemacht, ob und wie eine homogene Verteilung der Zugabematerialien im Ausgangsmaterial erreicht wird. Ebenso fehlen Informationen zur Korngrößenverteilung und Homogenität des Gefüges.

Weiterhin ist bekannt, daß Siliziumzusätze die Sinter Temperatur erniedrigen (Sinterhilfsmittel) und auch unmittelbar zur Verbesserung verschiedener elektrischer und mechanischer Eigenschaften keramischer Sinterkörper eingesetzt werden. Das Silizium wird dabei ausschließlich als pulverförmige anorganische Verbindung zugegeben. Üblicherweise kommt SiO_2 zum Einsatz (z. B. DE-PS 29 04 276, DE-PS 32 10 083). Daneben wird in der DE-OS 33 19 979 z. B. auch SiC zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und zur Verringerung des Kaltwiderstandes von PTC-Widerstandsmaterial angewandt. Aus der DE-OS 27 14 440 ist außerdem der Einsatz von BaTiSiO_5 bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Methode zu entwickeln, die es gestattet, die Gefügeentwicklung von keramischen Sinterkörpern auf der Grundlage u. a. perowskitischer Substanzen der chemischen Summenformel ABO_3 ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Pb}$; $\text{B} = \text{Ti, Sn, Zr}$) und ihrer festen Lösungen untereinander zu steuern und das beim Sinterprozeß häufig auftretende, meist unerwünschte diskontinuierliche Kornwachstum zu hemmen, wodurch die gezielte Einstellung eines definierten engen Kornbandes ermöglicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Mängel der bekannten Lösungen zur Einstellung einer definierten mittleren Korngröße des Sintergefüges beruhen darauf, daß die positiven Einflüsse der in den Erfindungsbeschreibungen genannten Zusätze wegen ihrer vergleichsweise inhomogenen Verteilung nicht voll wirksam werden. Die Ursache dieser inhomogenen Verteilung ist in dem bisher üblichen Einbringen der Zusätze beim Mischen und Mahlen, vor bzw. nach dem Kalzinationsschritt, in Form von Pulver zu sehen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine homogene Verteilung geeigneter Additive zu erreichen und somit eine Methode der Gefügesteuerung zu entwickeln, die das diskontinuierliche Kornwachstum hemmt und die gezielte Einstellung eines definierten, engen Kornbandes ermöglicht. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß eine organische Siliziumverbindung, vorzugsweise ein Tetraalkylorthosilikat $(\text{Si}(\text{OR})_4)$, in einem inerten Lösungsmittel gelöst, in den Schlicker des entsprechenden Keramikversatzes zur Herstellung perowskitischer Substanzen der chemischen Summenformel ABO_3 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$) unter guter Durchmischung getropft wird. Der Ester hydrolysiert beim Einbringen in den wäßrigen Schlicker mit einer geringen Rate gemäß Gleichung (1),



so daß eine homogene Mischung nicht durch nachfolgende Polymerisation, die unter Bildung von Ketten bzw. von Netzwerken vonstatten geht, behindert wird. Das Einbringen, die Hydrolyse und ebenso die Polymerisation katalysierender Zusätze wie Säuren oder Basen muß vermieden werden.

Die erfindungsgemäße Zugabe des Additivs in flüssiger Form führt durch Adhäsionskräfte zur Anlagerung der wirksamen Moleküle als feiner, gleichmäßiger Film um die vergleichsweise großen Körner der Grundsubstanz, wodurch die gewünschte homogene Verteilung erzielt wird.

Mittels konventioneller Keramiktechnologie erhält man durch Weiterverarbeitung des Schlickers engbandige Sinterkörper, wobei insbesondere grobkörnige Gefügebestandteile sicher vermieden werden. Im Falle der Verwendung von Bariumtitanat als wesentlichen Bestandteil des Sinterkörpers ist bei Zugabe des Siliziums in einer Menge zwischen 0,5 und 4 mol-% eine Sintertemperatur von 1300°C bereits ausreichend.

Ausführungsbeispiel

Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf keramische Sinterkörper der allgemeinen Zusammensetzung $\text{La}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_{1+u}\text{Mn}_v\text{O}_3 \cdot w\text{Si}$ mit $x + y + z = 1$, $y \geq 0,84$, $u = 0$ bis 0,04, $v = 0$ bis 0,0008 und $w = 0,005$ bis 0,04. 135,87 g BaCO_3 , 60,51 g TiO_2 und 6,00 g CaCO_3 sowie 0,528 g $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ werden mit 200 g Achatkugeln und 800 ml destilliertem Wasser in einer Kunststoffrommel 24 Stunden gemischt bzw. gemahlen. Nach der Kalzination (1100°C, 2 Stunden) folgt ein 24stündiges Feinmahlen, wobei 15 ml 1/100-molare $\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung zugegeben werden. Danach wird der Schlicker in einen Sulfierkolben überführt, wonach unter kräftigem Rühren 3,42 g $(\text{Si}(\text{OEt})_4)$ in 80 ml THF sehr langsam unter Argonatmosphäre zugetropft werden. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 5 Stunden nachrühren und saugt ab. Nach Trocknung bei 120°C (24 Stunden) und Granulierung schließt sich das Pressen in Tablettenform auf eine Gründichte von 3,1/cm³ an. Die Proben werden nach folgendem Regime gesintert:

- Heizrate 5K/min von RT bis 750°C
- Heizrate 10K/min von 750°C bis 1300°C
- Haltezeit 1 Stunde bei 1300°C
- Abkühlrate 10K/min von 1300°C bis RT

Die mittlere Korngröße der so gewonnenen Sinterkörper beträgt 10 µm, wobei Körner mit einem Durchmesser größer als 20 µm nicht auftreten.