

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 146

A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/46
C 04 B 35/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 341 731 3	(22)	18.06.90	(44)	24.10.91
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE				
(72)	Abicht, Hans-Peter, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Völtzke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Thomas, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, O - 4010 Halle; Kombinat Keramische Werke Hermsdorf, O - 6530 Hermsdorf, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Erzielung eines feinkörnigen Gefüges keramischer Sinterkörper				

(55) keramischer Sinterkörper; Gefügesteuerung; schmalbandiges Gefüge; Perowskitverbindungen; Sekundärphase; Titanit; intermediäre Bildung; homogene Verteilung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Steuerung des Korngefüges keramischer Sinterkörper, welches die Herstellung von feinkörnigen, schmalbandigen Gefügen von keramischen Materialien auf Perowskitbasis erlaubt. Die Beeinflussung des Korngefüges erfolgt durch Zugabe von chemischen Verbindungen, die homogen im Basispulver verteilt werden und bei vergleichsweise tiefen Temperaturen während des Temperns intermediär Kalziumtitansilikat (CaTiSiO_5 , Titanit, Sphen) bilden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BAD ORIGINAL



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Steuerung des Korngefüges von keramischen Sinterkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß dem keramischen Basispulver chemische Verbindungen zugefügt werden, die homogen im Basispulver verteilt werden und während des Temperns bei vergleichsweise tiefen Temperaturen zur intermediären Bildung von homogen verteiltem Kalziumtitanosilikat (CTS) führen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermediäre Bildung des CaTiSiO_5 bei Temperaturen von $T = 1273\text{K}$ erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$ und $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (mit $R = \text{Alkyl}$ oder Aryl) als chemische Verbindungen zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ein Ti-Si-O-Hydrogel als Verbindungen zugefügt werden, die zur intermediären CTS-Bildung führen.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen, die zur intermediären Bildung von CTS führen, in solchen Mengen zugegeben werden, daß das CTS in einem Anteil von 1–16 mol-%, bezogen auf das keramische Basispulver, gebildet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen dem kalzinierten Basispulver zugesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Basispulver vom Perowskittyp ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Basispulver als wesentlichen Bestandteil Bariumtitanat enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Sinterkörper, bei denen durch Zugabe chemischer Verbindungen, die während des Temperns zur intermediären Bildung von CTS führen, über die gezielte Einstellung des Gefüges die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Keramik beeinflußt werden. Als Matrixmaterial werden insbesondere perowskitische Verbindungen des Typs ABO_3 ($A = \text{Ba, Sr, Ca, Pb}$; $B = \text{Ti, Zr, Sn}$) und deren feste Lösungen untereinander eingesetzt, die als PTC-Bauelemente, elektrische Kondensatoren und elektromechanische Bauelemente Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Gefüge keramischer Sinterkörper hat grundlegenden Einfluß auf dessen mechanische, elektrische und weitere Eigenschaften. Durch die gezielte Einstellung eines definierten Kornbandes ist es im allgemeinen möglich, ein weiteres Spektrum gewünschter Materialeigenschaften zu realisieren.

Zur Beeinflussung des Gefüges von Keramiken auf Basis BaTiO_3 sind bereits zahlreiche Methoden bekannt, wobei in den meisten Fällen der Keimbildungsmechanismus und/oder die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflußt werden. In der DE-OS 22 14 626 wird ein Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Bariumtitanatkeramikmaterialien beschrieben, realisiert durch Zugabe von 0,05–2,0 Gew.-% pulverförmigen BaSO_4 . In der DE-OS 34 13 585 wird ein Verfahren vorgestellt, wo dem Basismaterial anteilige, vorgebildete und klassierte Keime zugesetzt werden.

Während im ersten Fall das artfremde Material negative Einflüsse auf funktionelle Eigenschaften ausübt, ist im letzteren ein zusätzlicher, hoher technologischer Aufwand zur Herstellung der Keime erforderlich.

In der DE 35 23 681 wird ein Verfahren zur Steuerung des Kornwachstums geschützt, welches auf der Realisierung einer vorübergehenden und lokal begrenzten Schmelzphase beruht.

Flüssigphasen bildende Additive werden in großer Vielfalt zur Gefügesteuerung genutzt. Eine wichtige Komponente ist dabei das SiO_2 , welches in fester, pulverförmiger Form (DE-PS 29 04 276; DE-PS 32 10 083) bzw. als $\text{Si}(\text{OR})_4$ zugefügt wird.

Effektiv und mehrfach genutzt sind weiterhin Gemischzusätze, die Silicium als wesentlichen Bestandteil enthalten ($4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 3\text{TiO}_2$; H. J. Jung; S. O. Yoon; Yoop Hakhoechi 22 [1985] 11 oder $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ bzw. Mullit selbst; t. Yamamoto; M. Igarashi; K. Okazaki; Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics 6th [1988] 681 sowie Si-Ba-Ti-haltige Zwischenphasen „ BaTiSiO_6 “; DE-OS 27 14 440; $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_9$; JP 62 298 401 oder CaTiSiO_5).

Ziel der Erfindung

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



Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Gefügesteuerung von keramischen Sinterkörpern durch Zugabe von Additiven zum Keramik Ausgangspulver zu erreichen, wobei die zugesetzten Verbindungen keinen negativen Einfluß auf die angestrebten elektrischen Eigenschaften haben sollen, noch Fremd- oder Matrixkeime eingebracht werden müssen.

Die Verteilung des die Gefügestruktur beeinflussenden Additivs soll homogen sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem kalzinierten Basispulver chemische Verbindungen zugemischt werden, die durch Art und Weise der Zugabe homogen verteilt sind und beim Tempern unter 1273 K zur Bildung von CaTiSiO_5 führen. Dafür geeignete Substanzen sind $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$ und $\text{Ti}(\text{OR})_4$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ein Ti-Si-O-Hydrogel. Über das sich intermediär bildende CTS wird der gefügesteuernde Einfluß ausgeübt.

Ausführungsbeispiel

48,98 g nach klassischer keramischer Technologie hergestelltes Basispulver $\text{La}_{0,002}\text{Ba}_{0,998}\text{TiO}_3$ wird zusammen mit 3,2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 200 ml CO_2 -freiem H_2O unter Rühren suspendiert. Zu diesem Schlicker werden unter Argon-Atmosphäre 8,96 ml $\text{Si}(\text{OEt})_4$ und 11,76 ml $\text{Ti}(\text{iso-prop.})_4$ gelöst in 80 ml Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Nach Abschluß der Zugabe wird ca. 5 h nachgerührt, dann abgesaugt und bei 120°C getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Pulver wird 2 h bei 1100°C kalziniert und anschließend in einer Kugelmühle (Achat-Kugeln) 24 h feingemahlen, abgesaugt und nach dem erneuten Trocknen nach den üblichen Verfahren zu einem Grünling verformt. Die Sinterung erfolgt nach einem Standardregime.

Im Röntgenbeugungsspektrum einer bei 1000°C behandelten Probe ist CaTiSiO_5 nachweisbar, während die DTA-Messung den Kristallisations-Peak des CTS bei 818°C zeigt.

Die Schlifffbilder von bei 1300°C gesinterten Grünlingen zeigen ein homogenes Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von 6,3 µm.

