

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **283 010 A5**

5(51) H 01 C 7/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP H 01 C / 328 190 8	(22)	03.05.89	(44)	26.09.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Jaroch, Ute, Dipl.-Phys.; Hilarius, Volker, Dr. Dipl.-Phys.; Müller, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.; Kästner, Gerhard, Dr. Dipl.-Phys., DD				
(73)	VEB Keramische Werke Hermsdorf, Friedrich-Egnels-Straße 79, Hermsdorf, 6530, DD				
(54)	Keramisches Kaltleitermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung				

(55) Kaltleiter, keramisch; Spannungsfestigkeit; Barium-Mischtitanat; Dotierung; Gefüge, feinkörnig; Keime; Struktur; Kern; Hülle; Anreicherung Ca

(57) Die Erfindung betrifft ein keramisches Kaltleitermaterial mit erhöhter Spannungsfestigkeit aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit feinkörnigem homogenem Gefüge zur Fertigung von niederohmigen und spannungsfesten PTC-Bauelementen. Durch das Einbringen von Keimen in die Kaltleiterkeramik soll eine mikrostrukturelle Verbundanordnung mit einem homogenen und feinkörnigen Gefüge erzielt werden. Erfindungsgemäß weisen die Gefügekörner in dem Kaltleitermaterial eine core/shell-Struktur aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit einem Ba-angereicherten Kern und einer Ca-angereicherten Hülle auf.

Patentansprüche:

1. Keramisches Kaltleitermaterial mit erhöhter Spannungsfestigkeit aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit feinkörnigem homogenem Gefüge, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gefügekörner eine core/shell-Struktur aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit einem Ba-angereicherten Kern und einer Ca-angereicherten Hülle aufweisen.
2. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Kaltleitermaterials mit erhöhter Spannungsfestigkeit aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit feinkörnigem homogenem Gefüge nach keramischer Technologie unter Zusatz von CaCO_3 , **dadurch gekennzeichnet**, daß vor dem Kalzinieren der Ausgangsmischung CaCO_3 , im Konzentrationsbereich von 15 bis 20 Mol-% zu dotiertem BaTiO_3 zugesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Kaltleitermaterials nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Einwaage der Ausgangsrohstoffe ein Ionenverhältnis der Metallionen Ba und Ca und erforderlichenfalls Sr und Pb, zur Verschiebung der Sprungtemperatur, zu den Titanionen von $(\text{Ba} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Pb})/\text{Ti} = 1:1$ eingehalten wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Kaltleitermaterials nach Anspruch 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangsmischung bei Temperaturen von 800 bis 1200°C kalziniert und im Temperaturbereich von 1250 bis 1450°C gesintert wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein keramisches Kaltleitermaterial mit erhöhter Spannungsfestigkeit aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit feinkörnigem homogenem Gefüge, aus welchem man niederohmige und spannungsfeste PTC-Bauelemente herstellen kann und ein Verfahren zur Herstellung des Kaltleitermaterials.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Keramisches Kaltleitermaterial wird auf der Basis von BaTiO_3 mit Titanüberschuß unter Zugabe verschiedenster Dotanden hergestellt. Das Kornwachstum in diesen Materialien wird durch Lösungs- und Ausscheidungsprozesse bestimmt, die in der titanreichen Intergranularphase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ablaufen.

Ein Problem bei der Herstellung von BaTiO_3 -Keramik bildet das anormale Kornwachstum (Y. Matsuo, H. Sasaki: J. of the Amer. Ceram. Soc., Discussions and Notes, Sep. 1971; H. Thomann: Jahrbuch DKG Aachen, 1984). Die Bildung einzelner Riesenkörner führt zu einem inhomogenen Gefüge, welches die Ursache für eine geringe Spannungsfestigkeit ist.

Das anormale Kornwachstum in BaTiO_3 kann durch den Zusatz von Sinterkeimen aus grobkristallinem vorgesinterten BaTiO_3 -Pulver unterdrückt werden (DE 3413585). Die Technologie zur Herstellung dieser Sinterkeime ist äußerst kompliziert und zeitaufwendig. Durch das vorherige Sintern des Materials für die Keime und das erforderliche Klassieren wird wesentlich mehr Material und Energie benötigt.

Zur Verhinderung des anormalen Kornwachstums ist die Sinterung durch Keimbildung bei einer Temperaturspitze vorgeschlagen worden (DD-Patentanm. WP C 04 B/2974783). Dieses Verfahren führt für größere Probendurchmesser bei der erforderlichen Heizrate zu einer ungleichmäßigen Probenerwärmung, wodurch der ursprünglich gewünschte Effekt nicht homogen erreicht werden kann.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist eine mikrostrukturelle Verbundanordnung mit einem homogenen und feinkörnigen Gefüge für Kaltleitermaterialien mit niedrigem Kaltwiderstand und hoher Spannungsfestigkeit und einfacher Herstellungstechnologie.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein keramisches Kaltleitermaterial mit erhöhter Spannungsfestigkeit aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit feinkörnigem homogenem Gefüge durch das Einbringen von Keimen in die Kaltleiterkeramik und ein entsprechendes Verfahren für die Herstellung des Kaltleitermaterials zu entwickeln.

Erfindungsgemäß weisen die Gefügekörner eine core/shell-Struktur aus dotiertem Barium-/Kalzium-Mischtitanat mit einem Ba-angereicherten Kern und einer Ca-angereicherten Hülle auf. Die Herstellung einer solchen Struktur erfolgt nach keramischer Technologie unter Zusatz von CaCO_3 , indem erfindungsgemäß vor dem Kalzinieren der Ausgangsmischung CaCO_3 im Konzentrationsbereich von 15 bis 30 Mol-% zu dotiertem BaTiO_3 zugesetzt wird, das Ionenverhältnis der Metallionen Ba und Ca und erforderlichenfalls Sr (0 bis 12 Mol-%) und Pb (0–40 Mol-%), zur Verschiebung der Sprungtemperatur, zu den Titanionen von $(\text{Ba} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Pb})/\text{Ti} = 1:1$ eingehalten wird und die weiteren Dotierungen in den üblichen Konzentrationen zugegeben werden.

Günstig für die Erzielung der erfindungsgemäßen Struktur wirkt es sich aus, wenn die Ausgangsmischung bei Temperaturen von 800 bis 1 200°C kalziniert und im Temperaturbereich von 1 250 bis 1 450°C gesintert wird.

Beim Kalzinieren des Kaltleitermaterials werden bedingt durch den hohen Ca-Gehalt zwei (Ba/Ca)-Mischtitanate gebildet, wobei der eine Ca-reich und der zweite Ba-reich ist. Diese beiden Mischtitanate liegen im Kaltleitermaterial nebeneinander vor.

Während des Sinterprozesses dienen die Bestandteile der Ba-reichen Titanatphase als Sinterkeime, um die sich die Ca-reiche Mischtitanatphase anlagert. Die sich auf diese Weise ausbildenden Gefügekörner besitzen eine core/shell-Struktur mit einem Ba-reichen Kern und einer Ca-reichen Hülle.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine so hohe Anzahl Ba-reicher Sinterkeime in das Kaltleitermaterial einzubringen, daß bei Sintertemperaturen von 1 320 bis 1 450°C mittlere Kongrößen von $(5 \pm 2) \mu\text{m}$ erreicht werden. Damit ist das Erfindungsziel einer Homogenisierung des Gefüges bei gleichzeitiger Feinkörnigkeit erreicht.

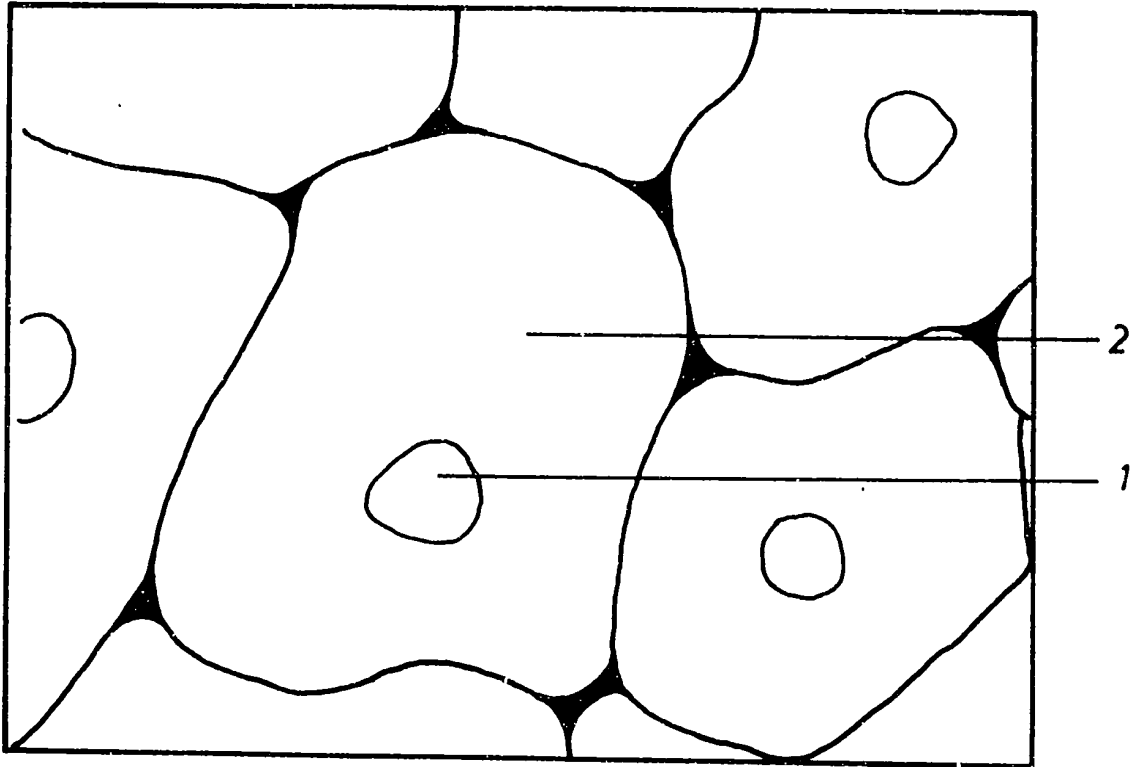
Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand einer Gefügeabbildung und einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben werden. Die Ausgangsrohstoffe werden entsprechend unten stehender Tabelle unter Einhaltung der molaren Anteile eingewogen. Gleichzeitig werden die Dotanden La (0,2 Mol-%), Mn (0,023 Mol-%) und Si (3,75 Mol-%) zugegeben. Die eingewogenen Ausgangsrohstoffe werden zusammen in einer Trommelmühle mit Achatkugeln naß gemischt, getrocknet und durch ein 1,25-mm-Sieb granuliert.

Daran anschließend wird der Versatz im Beispiel bei mindestens 1 100°C kalziniert. Das Feinmahlen und Granulieren erfolgt nach der für Kaltleiter üblichen Technologie. Dem Granulat wird ein organischer Binder zugesetzt (z. B. 5%ige Polyvinylalkohol-Lösung). Daraus werden Tabletten gepreßt, die anschließend wieder zerkleinert und granuliert werden. Aus dem so gewonnenen Pulver werden die Kaltleitertabletten mit einer Dichte von $3,1 \text{ gcm}^{-3}$ gepreßt. Diese Sintern bei Temperaturen um 1 380°C zu einer homogenen feinkörnigen Keramik, deren Gefügekörner eine core/shell-Struktur mit einem Ba-angereichertem Kern 1 und einer Ca-angereicherten Hülle 2 aufweisen, wie die Fig. zeigt.

In Abhängigkeit von der Versatzzusammensetzung werden dabei folgende Werte erreicht:

der Metallionen		Molare Anteile der Titanionen		spezifischer Kaltwiderstand	Spannungsfestigkeit	mittlere Korngröße
Ba	Ca	Sr	Ti	ρ_{25} in $\Omega \text{ cm}$	E_{max} in Vmm^{-1}	\bar{d} in μm
in Mol-%						
86	14	0	100	7,4	20,4	18
82	18	0	100	11,9	47,1	10
80	10	0	100	13,0	64,0	8
78	22	0	100	23,1	103,4	5
68	22	10	100	53,6	150,7	6



Figur