



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 320 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

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 336 865 8	(22)	02.01.90	(44)	27.06.91
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE				
(72)	Völtzke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Abicht, Hans-Peter, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.; Felgner, Karl Heinz, Dipl.-Phys.; Langhammer, Hans Theo, Dr. Dipl.-Phys., DE				
(73)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, O - 4010 Halle; Kombinat Keramische Werke Hermsdorf, O - 6530 Hermsdorf, DE				
(54)	Verfahren zur gezielten Steuerung der Gefügestruktur keramischer Sinterkörper				

(55) Gefügesteuerung; keramischer Sinterkörper; schmalbandiges Gefüge; Perowskitverbindungen; PTC-Widerstand; Titanit; extern vorgebildet

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Steuerung des Korngefüges keramischer Sinterkörper. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von feinkörnigen, schmalbandigen Gefügen in keramischen Materialien auf Basis perowskitischer Strukturen. Die Beeinflussung des Korngefüges erfolgt durch Zugabe von extern vorgebildetem amorphen oder kristallinen Kalziumtitansilikat (CaTiSiO_5 , Sphen, Titanit).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Steuerung des Korngefüges von keramischen Sinterkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß dem keramischen Basispulver extern vorgebildetes Kalziumtitanasilikat, CTS (CaTiSiO_5) zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugefügte CTS amorph oder kristallin sein kann.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das CTS in einem Anteil von 1–16 Mol-% bezogen auf das keramische Basispulver zugefügt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des CTS sowohl vor als auch nach Kalzination des Basispulvers erfolgen kann.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispulver als wesentlichen Bestandteil Bariumtitanat enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Sinterkörper, bei dem durch Zusatz von Kalziumtitanasilikat über die gezielte Einstellung des Gefüges die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Keramik beeinflusst werden. Als Basismaterial 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 elektromagnetische Bauelemente Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Gefüge keramischer Sinterkörper hat grundlegenden Einfluß auf dessen mechanische, elektrische und optische Eigenschaften. Durch die gezielte Einstellung eines definierten Kornbandes ist es im allgemeinen möglich, ein weites Spektrum gewünschter Materialeigenschaften zu realisieren. Solche Eigenschaften sind beispielsweise Kaltwiderstand, PTCR-Effekt und Spannungsfestigkeit. 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. Eine effektive Möglichkeit ist der Zusatz extern hergestellter Keime, die artigen oder Fremdmaterial sein können. 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 Ausgangsmaterial artelgene, 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. Dies wird erreicht durch Zusatz von SrTiO_3 , das die zehnfache Korngröße des eingesetzten BaTiO_3 -Ausgangspulvers besitzt. Eine hochviskose Schmelzphase ergibt sich aus dem Zusatz von Kaolin. 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 SiC (DE-OS 33 19 979) oder als organischer Precursor (z.B. Si(OR)_4 , WP DD 31 90 94/C04B) zugefügt wird. Wirkungsvoll und gut bekannt sind weiterhin Gemischzusätze, die Silizium 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. auch Mullit selbst; T. Yamamoto, M. Igarashi, K. Okazaki: Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics 6th [1986] 681) sowie Si-haltige Ba-, Ti-Zwischenphasen (BaTiSiO_5 ; DE-OS 27 14 440 oder $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$; JP 62 296 401).

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 Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 ($A = \text{Ba, Ca, Sr, Pb}$; $B = \text{Ti, Zr, Sn}$) 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 eines Additivs zum Keramikausgangspulver zu erreichen, wobei durch die Zusammensetzung des Additivs keine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des Sinterkörpers im Sinne des Einbringens von Donatoren oder Akzeptoren erfolgt, noch Fremd- oder Matrixkeime eingebracht werden müssen. Die Korngröße des Additivs soll weitgehend unabhängig von der Korngröße des Matrixpulvers sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß extern vorgebildetes Kalziumtitansilikat CaTiSiO_6 (CTS) dem Basispulver zugesetzt wird. Das CTS kann nach bekannten Verfahren klassisch oder naßchemisch erzeugt werden und in amorpher oder kristalliner Form eingesetzt werden.

Die Zugabe des CTS zum nach der klassischen Keramik-Technologie hergestellten Basispulver kann sowohl vor als auch nach dem Kalzinieren erfolgen. Das CTS wird in einem Anteil von 1–18 Mol.%, bezogen auf das keramische Basispulver, zugesetzt, womit insbesondere grobkörnige Gefügebestandteile sicher vermieden werden. Bei Verwendung von La-dotierten BaTiO_3 -Basispulver ist bereits eine Temperatur von 1300°C zur Erzeugung eines homogenen keramischen Gefüges ausreichend.

Ausführungsbeispiel 1

Das verwendete CTS wurde nach DD-WP 322940/C 01 G hergestellt. Die XRD-Analyse dieses Pulvers zeigt hochreines kristallines CTS an (CaTiO_3 -Anteil < 1 Mol.%).

0,005 Mol obigen CTS werden in einer Kunststofftrommel mit 0,00025 Mol $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,2445 Mol BaCO_3 und 0,245 mol TiO_2 für 24 h gemischt/gemahlen (70 g Achatkugeln, 280 ml dest. H_2O). Nach Absaugen, Trocknen (120°C) und Sieben wird das Pulvergemisch 2 h bei 1100°C kalziniert, anschließend wiederum in der Kugelmühle feingemahlen, abgesaugt, getrocknet und mit 5 Gew.-% PVA-Lösung angemacht. Nach Vorpresse, Granulieren und Gutpressen auf ca. 50 % der theoretischen Dichte werden die Grünlinge nach folgendem Regime gesintert:

- Heizrate: 10 K/min.
- Sintertemperatur: 1300°C bzw. 1350°C
- Haltezeit: 1 h
- Kühlrate: 10 K/min.

Die Sinterlinge wurden poliert und die Schliffbilder mittels Tangentenmethode ausgewertet. Der mittlere Korndurchmesser beträgt für $T_s = 1300^\circ\text{C}$ 6,6 µm; für $T_s = 1350^\circ\text{C}$ 7,1 µm. Es tritt kein Riesenkornwachstum auf; das Kornspektrum ist feinkörnig und homogen.

Ausführungsbeispiel 2

0,02 Mol CTS (siehe Ausführungsbeispiel 1) werden mit 0,25 Mol Basispulver $\text{La}_{0,002}\text{Ba}_{0,998}\text{TiO}_3$ (hergestellt nach der klassischen Mischoxid-Methode) in einer Kunststofftrommel mit 65 g Achatkugeln in 250 ml dest. H_2O 24 h gemischt. Nach Absaugen, Trocknen, Sieben und Anmachen mit 5 % PVA-Lösung wird entsprechend Ausführungsbeispiel 1 verfahren. Die Gefügequalität entspricht grundsätzlich der nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Proben.