

Über den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Sinter Temperatur am Beispiel von Bariumtitanat (BaTiO₃)



Ekkehard Füglein und Klaus Ott

E. Füglein, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb

K. Ott, NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Sedanstraße 70, 95100 Selb

Zusammenfassung:

Der Einfluss der Primärpartikelgröße auf das Sinterverhalten von keramischen Grünkörpern wurde an mehreren Probenreihen systematisch untersucht. Als Modellsystem diente Bariumtitanat (BaTiO₃), das auf Grund der guten ferroelektrischen, dielektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften vielseitige Anwendungen in der Elektronik und Sensorik findet.

Es konnte gezeigt werden, dass gebrauchsfertige Versätze von Bariumtitanat um so niedrigere Sinter temperaturen zeigen, je geringer die mittlere Partikelgröße (d₅₀) ist.

Einleitung:

Bariumtitanat kristallisiert im Temperaturbereich zwischen -100°C und 150°C in vier verschiedenen Modifikationen (Abb. 1). Die Phasenumwandlungstemperaturen und deren Enthalpien lassen sich mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmen (Abb. 2).

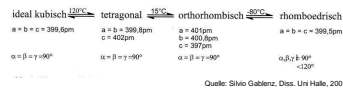


Abb. 1: Die Modifikationen des Bariumtitanats

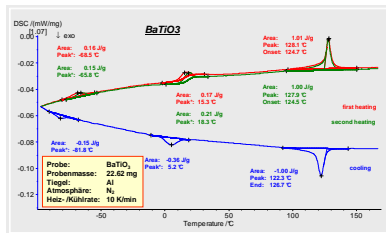


Abb. 2: DSC-Ergebnisse zur Charakterisierung der Phasenumwandlungen von Bariumtitanat

Die bei Temperaturen oberhalb von 125°C stabile kubische Modifikation besitzt Perowskitstruktur (ABX₃). Die bei Raumtemperatur vorliegende tetragonale Modifikation lässt sich als Verzerrung dieser kubischen Struktur beschreiben, bei der das zentrale Titanatom innerhalb des Sauerstoffoktaeders aus dem Zentrum in Richtung einer Oktaederecke verschoben ist.



Durch diese Verzerrung entsteht eine polare Achse und damit die Möglichkeit zur Polarisierung; die Voraussetzung für die Ausbildung ferroelektrischer Eigenschaften ist somit gegeben. Durch das Dotieren mit Fremdkationen lässt sich die Phasenübergangstemperatur variieren.

Ergebnisse:

Zur Eigenschaftsoptimierung werden Bariumtitanatpulver häufig mit Zuschlägen versehen, die unter anderem die Phasenübergänge des reinen Bariumtitanats gezielt beeinflussen. Abbildung 3 zeigt einen Versatz, bei dem die Temperatur des Phasenübergangs tetragonal-kubisch auf etwa 140°C verschoben wurde und der Übergang nicht mehr als Peak, sondern nur noch als Änderung in der spezifischen Wärme der Probe detektiert wurde.

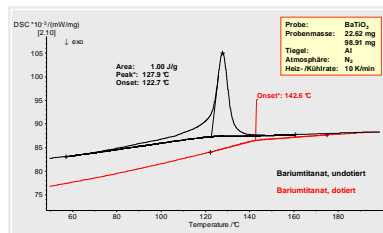


Abb. 3: Vergleich der Phasenübergangstemperatur zweier Bariumtitanatproben (tetragonal-kubisch)

Für die Untersuchung des Sinterverhaltens wurden die kalzinierten Pulverproben in wässriger Suspension auf einer NETZSCH-Labor-Rührwerkskugelmühle (Typ LS1) im Kreislaufverfahren mit bis zu 180 min Mahldauer zerkleinert.

Die Ausgangspartikel (Agglomerate) mit bis zu 1 mm Größe wurden dabei auf mittlere d₅₀ Werte zwischen 3 µm und 100 nm zerkleinert.

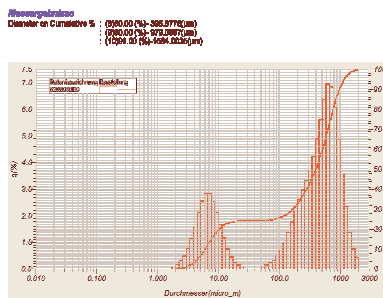


Abb. 4: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung für das kalzinierte Bariumtitanat

In den Abbildungen 4 und 5 sind die Korngrößenverteilungen des kalzinierten Ausgangsmaterials sowie der erzielten Mahlproben dargestellt. Zur Stabilisierung der Feinstpartikel gegen Reagglomeration war die Zugabe entsprechender Dispergiertmittel erforderlich.

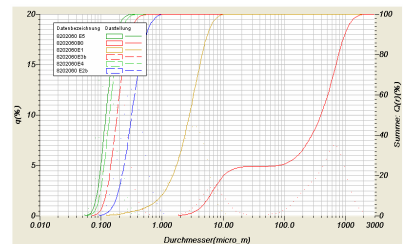


Abb. 5: Ergebnisse der Feinmahlung von Bariumtitanat

Zur Untersuchung des Sinterverhaltens wurden die Pulver 12 h bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit einer Presse (5 kN) zu zylindrischen Probenkörpern (l = 3-4 mm, Ø = 5 mm) verpresst. Diese wurden mit einem Schubstangendilatometer (NETZSCH DIL 402 C) bezüglich des Sinterverhaltens untersucht. Die Ergebnisse der Proben ohne Dispergiertmittel sind in Abbildung 6 dargestellt. Abbildung 7 zeigt, dass der Beginn der Sinterung um etwa 100 K auf 1100°C reduziert wird, wenn die Partikelgröße der Bariumtitanatproben durch Feinstmahlung von 10 µm auf 0,13 µm herabgesetzt wird.

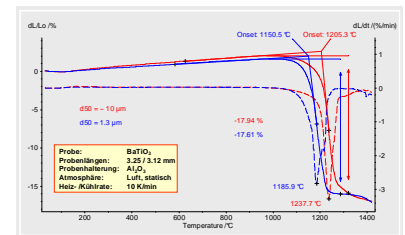


Abb. 6: Sinterergebnisse zweier Bariumtitanatproben

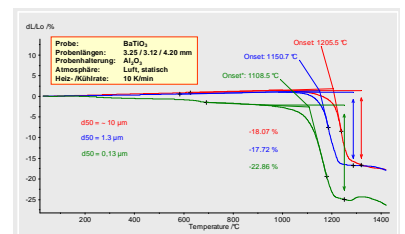


Abb. 7.: Sinterergebnisse der Proben bis zu 0,13 µm

Gerade vor dem Hintergrund der intensiv diskutierten CO₂-Problematik sind energiereduzierende Entwicklungen im keramischen Bereich von besonderem Interesse.