

LU aus Technischer Chemie

Übungseinführung

Pulver und Keramik

Topics

Keramische Prozesstechnik

- **Pulverherstellung (Mischoxidmethode, Sol-Gel-Verfahren)**
- **Formgebung (Uniaxiales Pressen)**
- **Thermische Prozesse (Entbinderung, Sinterung)**
- **Dielektrische Keramiken (Keramische Kondensatoren)**
- **Röntgenbeugung (Pulverdiffraktometrie)**

Pulverherstellung

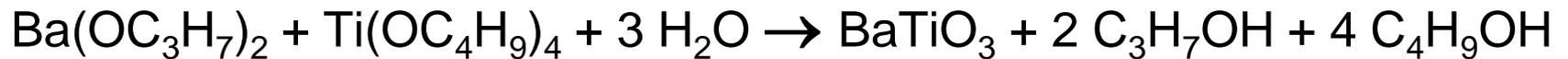
Mischoxidverfahren:



- ☺ gute Kontrolle der Reinheit und Zusammensetzung
- ☹ Korngröße wird durch den Mahlprozess bestimmt
- ☹ begrenzte Homogenität
- ☹ hohe Umsatztemperaturen
→ Agglomeration

Pulverherstellung

Coprecipitation, Sol-Gel-Verfahren:



Hydroxide

Oxalate

Alkoxide (Hydrolyse)

- ☺ Mischung auf molekularer bzw. kolloidaler Ebene (Nano-Pulver)
- ☺ niedrige Umsatztemperaturen, hydrothermale Synthese möglich
- ☹ aufwändiger Reinigungsprozess
- ☹ hohe amorphe Anteile

Eigenschaften keramischer Ausgangspulver

Chemische Verbindung (Phase) und Reinheit

**Elementanalyse,
Röntgenbeugung**

Mechanische Eigenschaften

**Schüttdichte,
Stampfdichte**

Feuchte

Feuchtwaaage

Reaktivität: Korngrößenverteilung

Lichtstreuung,

**Spezifische Oberfläche,
(Agglomeration, Oberflächenenergie)**

Mikroskopie

BET-Oberfläche

Sinterschwund

Dilatometrie

Mechanische Eigenschaften von Pulvern

Schüttdichte und Stampfdichte

Dichtebestimmung:

1. Einfüllen einer definierten Menge eines Granulats in einen Meßzylinder
2. Bestimmung der Masse und des Volumens des Granulats (Schüttdichte)
3. 5-maliges Aufstampfen des Meßzylinders auf die Laborbank -> Ablesen des Volumens des Granulats (Stampfdichte)
4. Wiederholung des Stampfvorganges wie unter Punkt 3 beschrieben, bis das Volumen konstant bleibt
5. Graphische Darstellung der Verdichtung beim Stampfen
6. **Bestimmung der relativen Dichte (scheinbare Dichte/theoretische Dichte)**

Korngrößenbestimmung

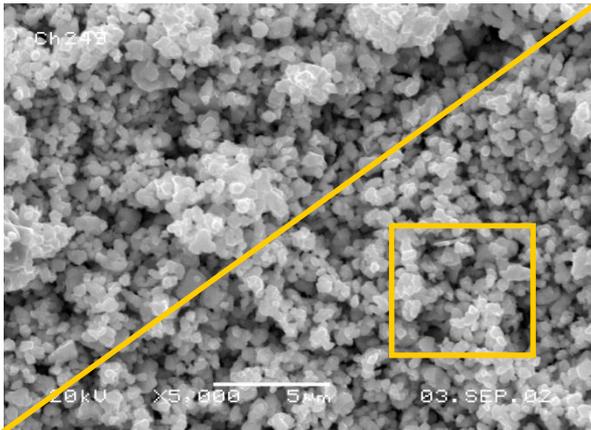
Siebanalyse

Mikroskopie

Sedimentation

Lichtstreuung

(Spezifische Oberfläche)



SUSPENSION, LIQUID, DROPLETS, AEROSOLS

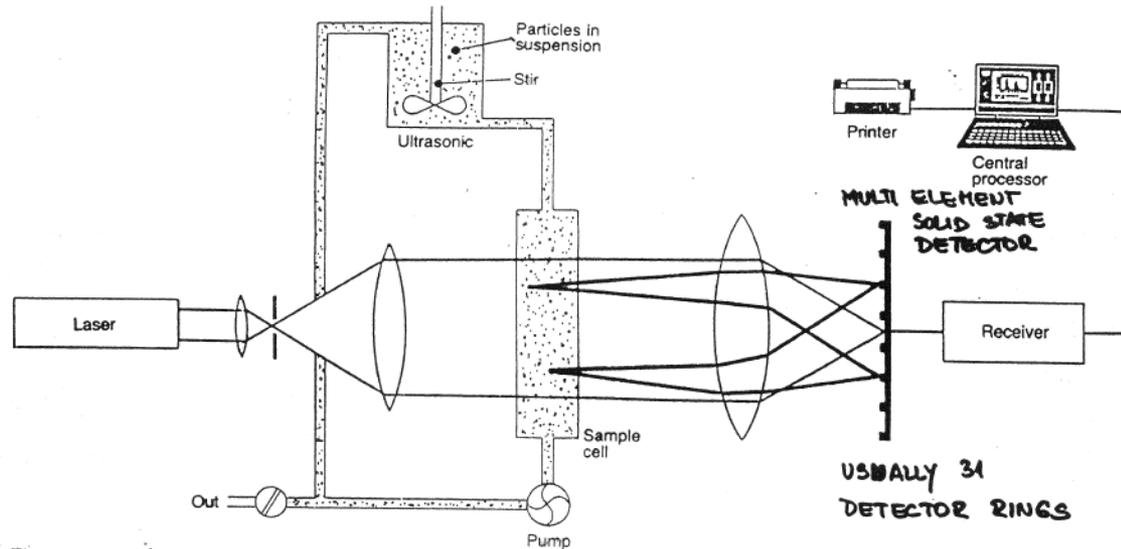


Figure 20.25 Principle of low angle laser light-scattering instruments.

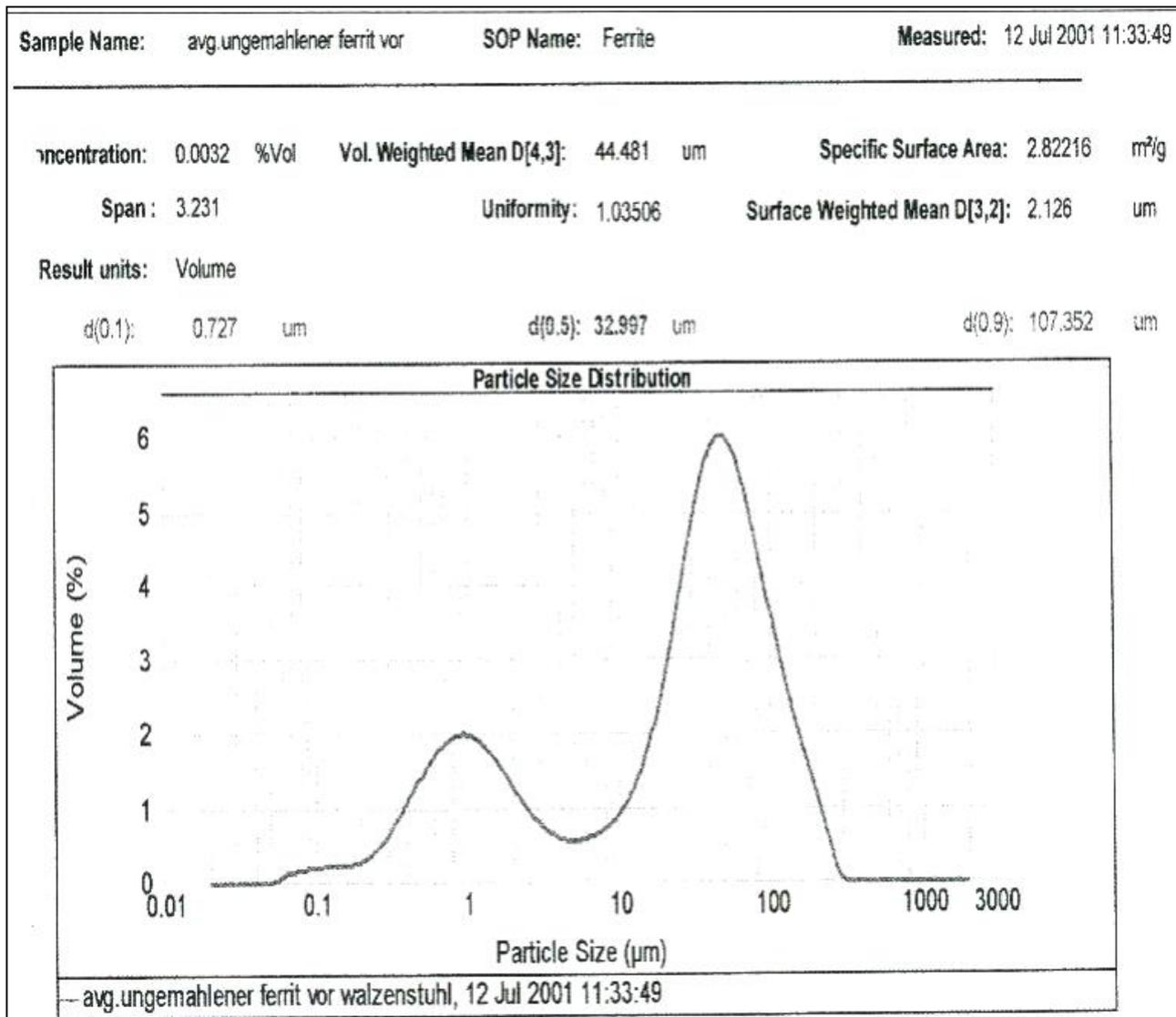
CALIBRATION
STANDARD POWDERS

USUALLY 31
DETECTOR RINGS
THE INTENSITY IS
PROPORTIONAL TO
THE d^2

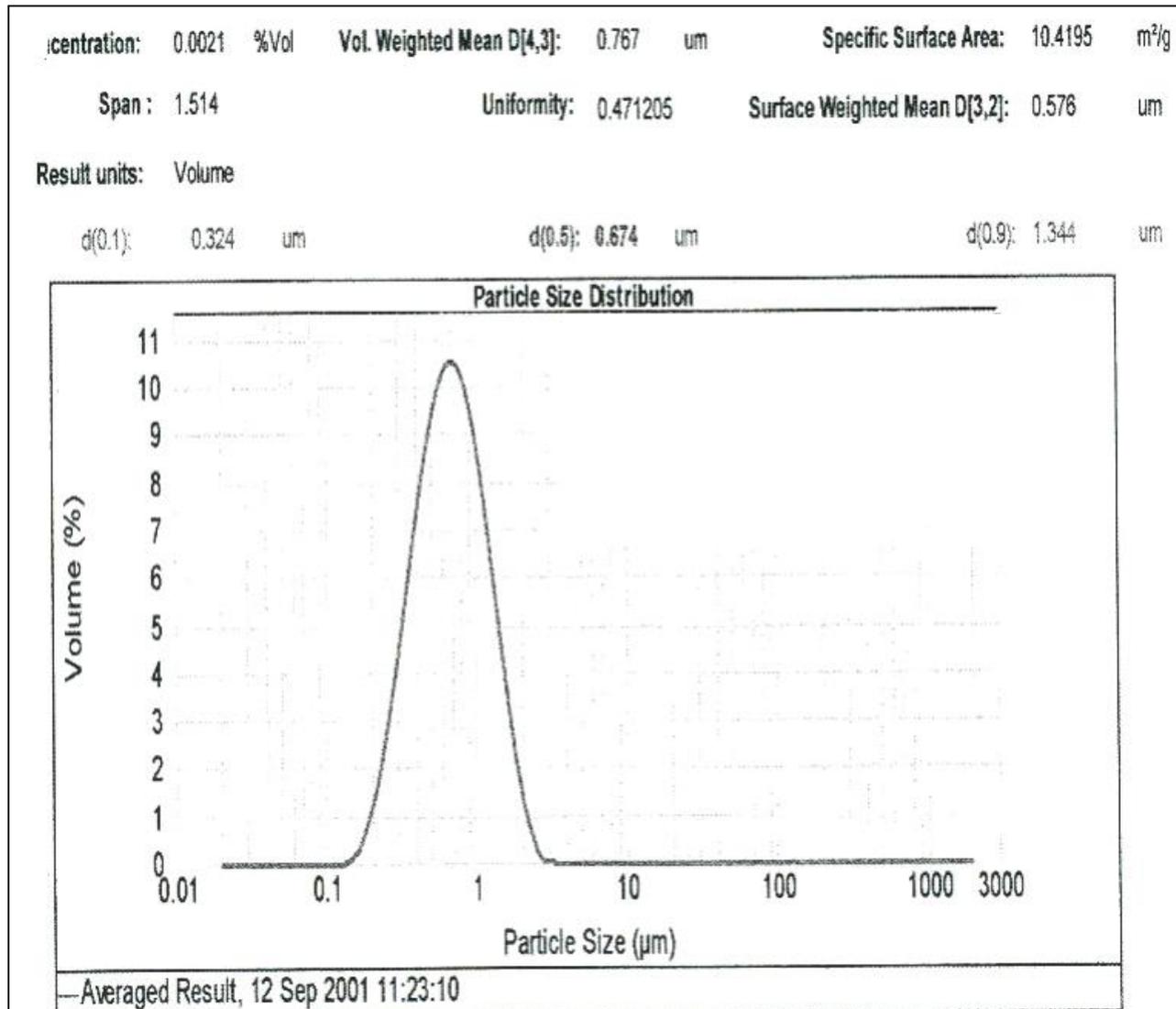
Beziehung zwischen Oberfläche A
[cm²/g] und Partikelgröße d [µm]:
(ρ: Dichte)

$$\bar{d} = \frac{6}{\rho \cdot A_{BET}}$$

Partikelgrößen- verteilung nach Umsatz



Partikelgrößen- verteilung nach Mahlung



Granulatherstellung (Labor)

Einwaage von Pulver (10 g) in einen Porzellanmörser

Berechnung der Menge Binderlösung für 3 gew.% Binderanteil

Zusatz von Bindemittel: Polyethylenglykol PEG 20000 30 gew.% in Wasser

Verkneten der Binderlösung mit dem Pulver

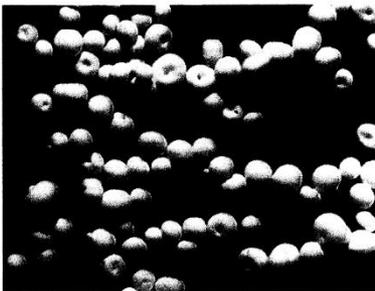
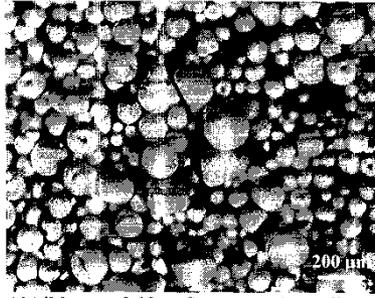
Trocknen des Granulats

Sieben des Granulats

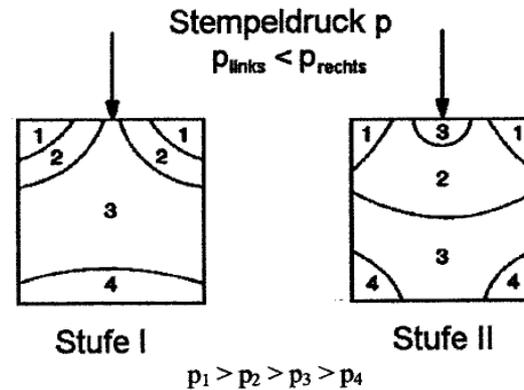
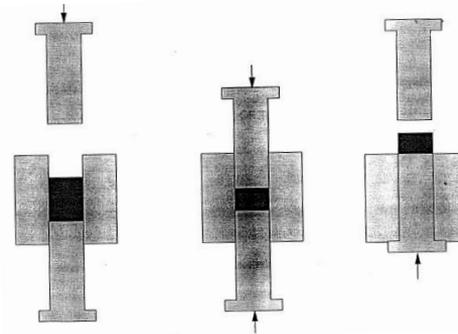
Andere Bindemittel für keramische Pulver:

Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Polyethylenglykol, Methylcellulose,
Saccharose (Staubzucker)

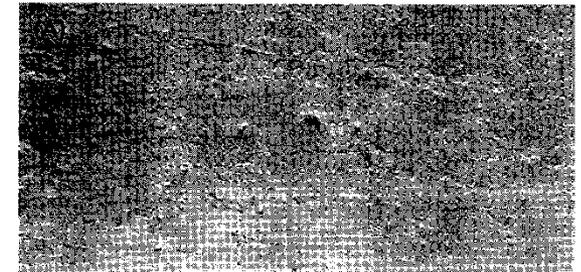
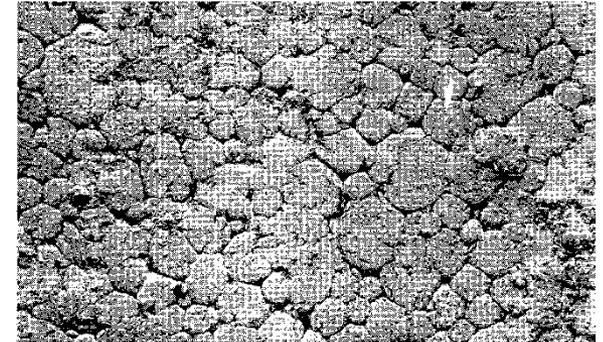
Pressen



Granulat



Uniaxiales Pressen



Grünkörper

Der Pressvorgang erfordert plastische Verformung. Die Plastizität ist gegeben durch das Bindemittel. Mangelnde Plastizität ergibt Kompaktierungsfehler.

⇒ **Erhöhte Porosität und Risse nach dem Sintern**

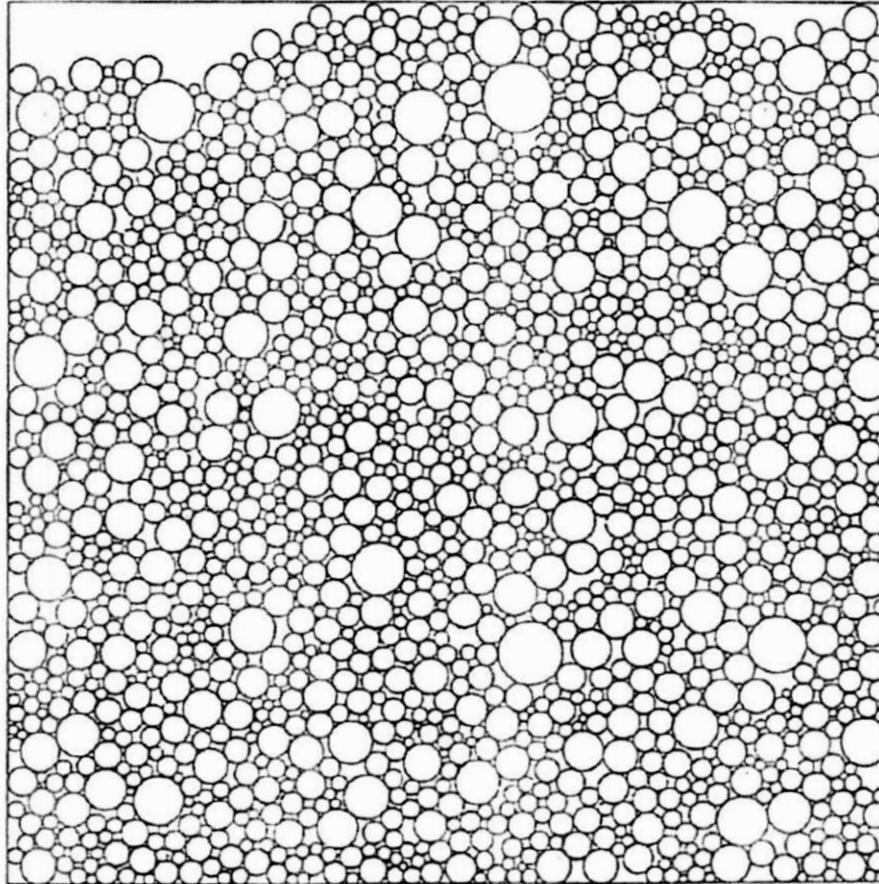
Reibung zwischen den Partikeln und an der Wand der Matrize verursacht eine Pressdruckverteilung und Dichteinhomogenitäten. Die Reibung kann durch geeignete Bindemittel oder Schmiermittel (z.B. Stearinsäure) herabgesetzt werden.

⇒ **Deformation während der Sinterverdichtung**

Pressen

Ziel

Dichte Packung von Partikeln mit „log-normal“-Verteilung:



Entbinderung

Ziel

Kontrollierte Entfernung organischer Verbindungen aus dem Grünkörper vor dem Sintern

Entbinderung in Luft

Pyrolyse (Oxidation) im Bereich zwischen 200 und 500°C

Meist in einem Prozess gemeinsam mit der Sinterung

Entbinderung in reduzierender Atmosphäre

Depolymerisation (durch Hydrolyse, Fragmentatierung, Cracking) im Bereich zwischen 200 und 500°C

Meist in eigenen Entbinderungsöfen getrennt vom Sinterprozess

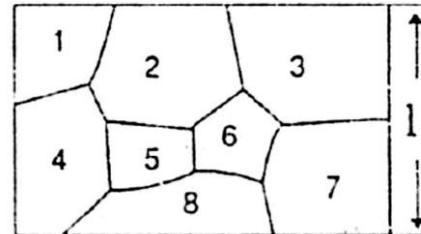
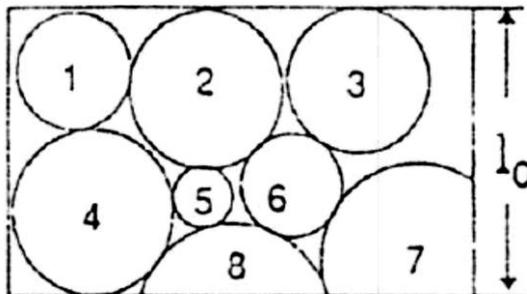
Sinterung

Treibende Kräfte:

Verringerung der Oberflächenenergie (Freie Oberflächenenthalpie ΔG_s) durch Bildung von fest/fest-Grenzflächen statt fest/gas-Grenzflächen.

Die Bildung von gemeinsamen Korngrenzen beginnt bei der Partikel-Kontaktstellen.

Partikel-Durchmesser	10 μm	1 μm	0.1 μm	10 nm
Partikel pro Gramm (5g/cm ³)	$3.8 \cdot 10^8$	$3.8 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{14}$	$3.8 \cdot 10^{17}$
Anteil der Atome auf der Oberfläche	0.02 %	0.2 %	2%	20%
ΔG_s [J/mol]	4.9	49	490	4900



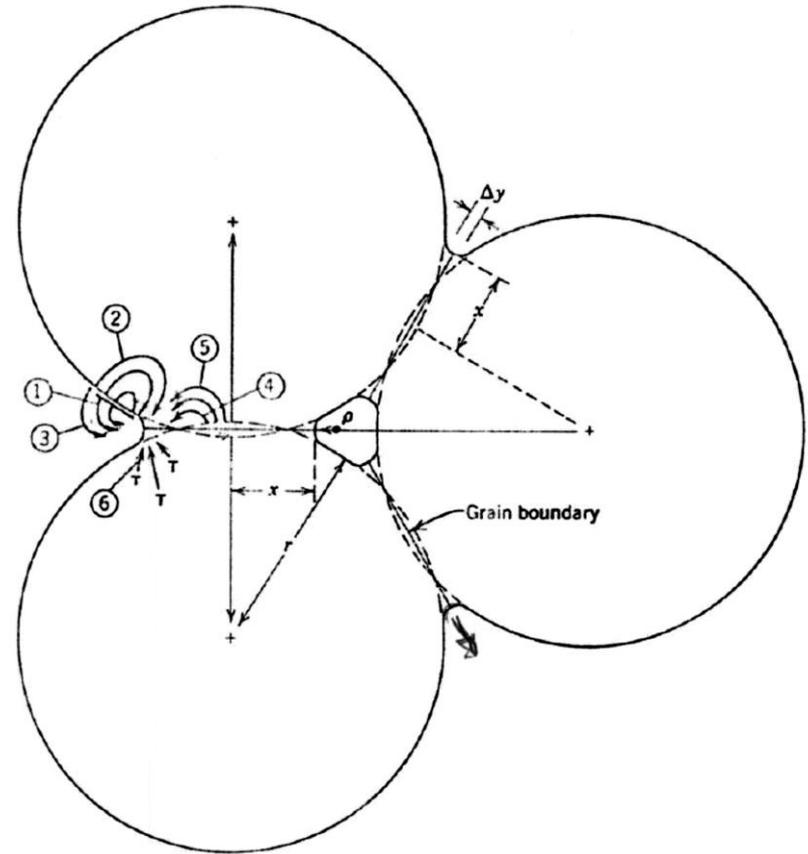
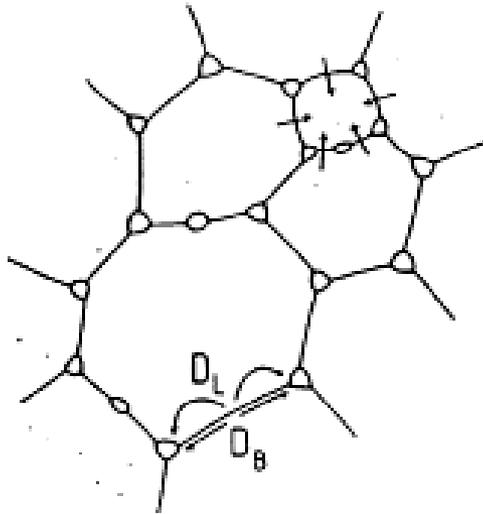
Sinterung

Halsbildung

Offene Porosität

Geschlossene Porosität

Kornwachstum



Sinterung

Charakterisierung

Schwundmessung mit Schiebelehre an gesinterten Scheiben:

Längsschwund: $\Delta l/l_0 \times 100$ in Prozent

$$\frac{\Delta l}{l_0} [\%] = \frac{l_{\text{gesintert}} - l_{\text{grün}}}{l_{\text{grün}}} \cdot 100$$

Volumenschwund: $\Delta V/V_0 \times 100$ in Prozent

$$\frac{\Delta V}{V_0} [\%] = \frac{V_{\text{gesintert}} - V_{\text{grün}}}{V_{\text{grün}}} \cdot 100$$

- Dichte:**
- 1) geometrische Bestimmung des Volumens und Wägung (vor und nach dem Sintern)
 - 2) Tauchwägung (Auftriebsmessung)
scheinbare Dichte: Masse/Volumen
relative Dichte: (scheinbare Dichte)/(theoretische Dichte)

Dichtemessungen im Praktikum

Schüttdichte und Stampfdichte:

ZrO₂-Kugeln (zwei verschiedene Durchmesser)

Kochsalz

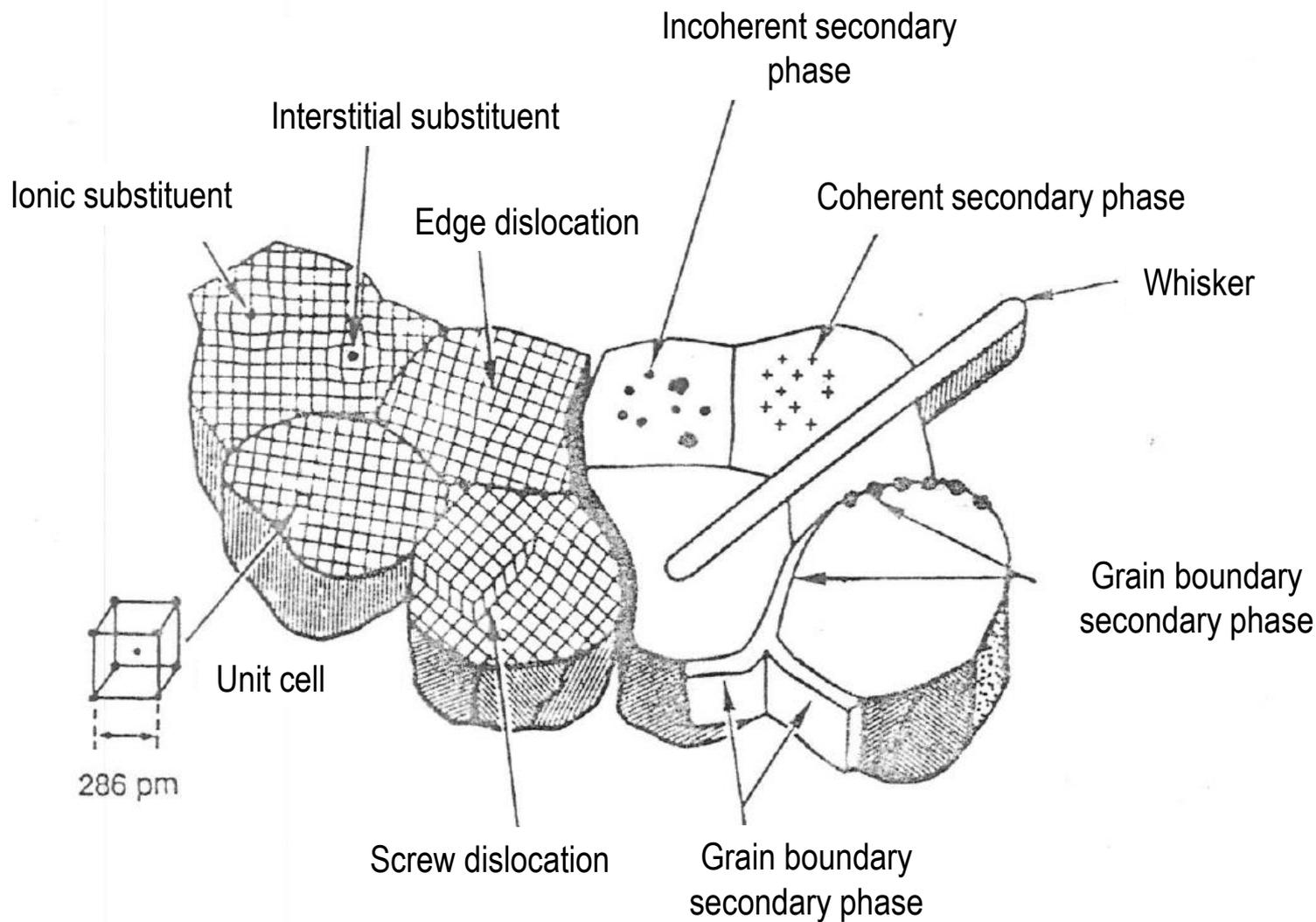
ZrO₂-Pulver

Gründichte: BaTiO₃-Scheiben (5 selbst hergestellte Scheiben)

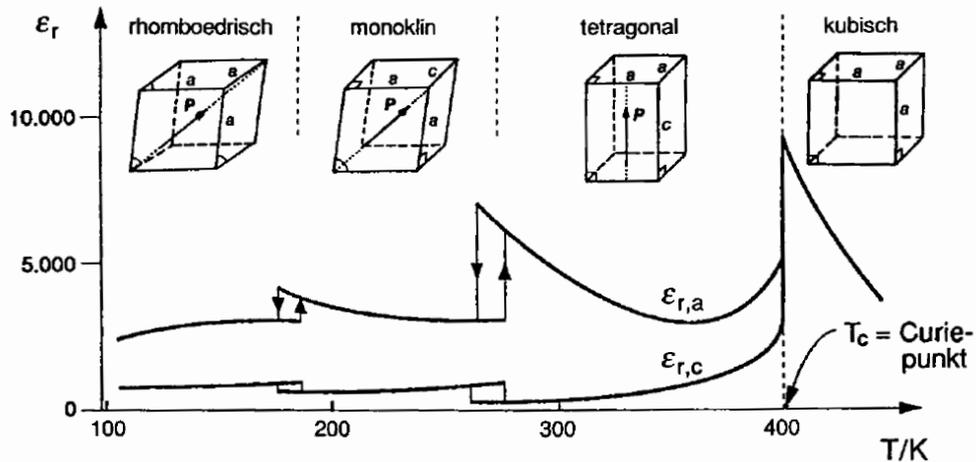
Sinterdichte: BaTiO₃-Scheiben

Röntgen-Dichte: BaTiO₃-Pulver (wird mit der theoretischen Dichte gleichgesetzt)

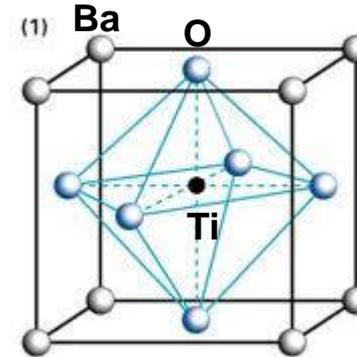
Keramische Mikrostruktur



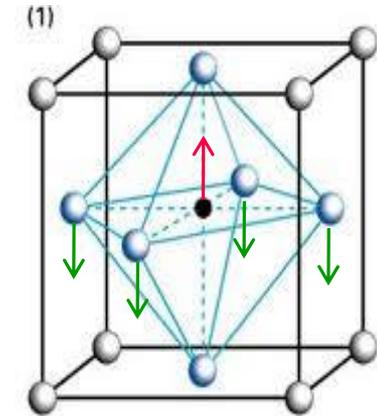
Ferroelektrische Materialien



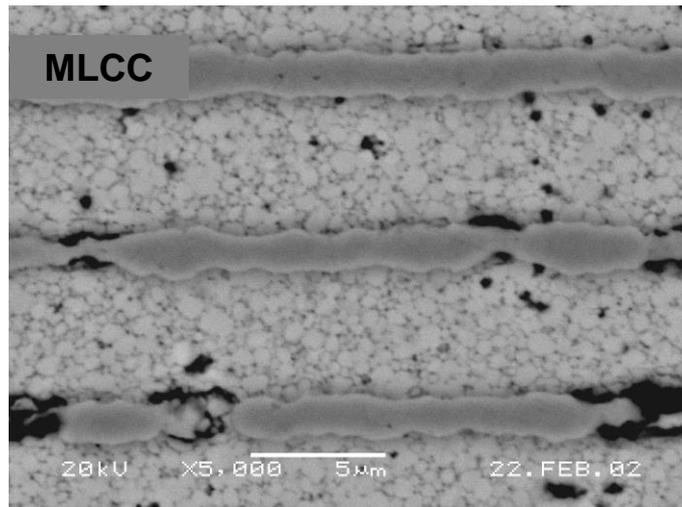
Phasenübergänge von BaTiO₃



T > 127°C



T < 127°C

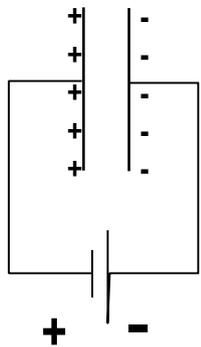


Innerer Aufbau eines Vielschichtkondensators mit BaTiO₃-Keramik und Nickel-Elektroden

- Spontane Polarisation unter dem Curie-Punkt T_c
- Tetragonale Verzerrung: $c/a = 1,01!$
- Verschiebung des Titanions gegen die Sauerstoffionen
- Ausbildung eines Dipols in jeder Elementarzelle
- Polare Achse kann mit einem äußeren elektrischen Feld ausgerichtet werden
- Relative Permittivität > 1000

Keramische Vielschichtkondensatoren

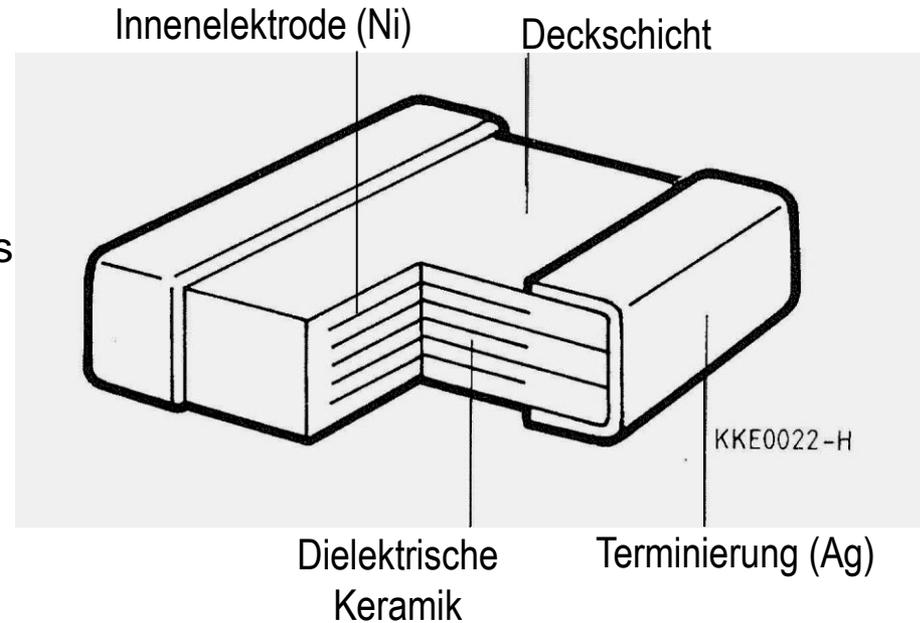
Plattenkondensator: $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{L}$



ϵ_0 : Permittivität des Vakuums

$$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

ϵ_r : Relative Permittivität
(Dielektrizitätskonstante)



Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC)

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{L} (n - 1)$$

n: Zahl der Innenelektroden

Funktionalität eines Kondensators:

Ladungsspeicherung:

Hohe Volumenkapazität

Schwingkreise, Filter:

Exakte und stabile Kapazität

Geringe dielektrische Verluste

Elektrische Messungen

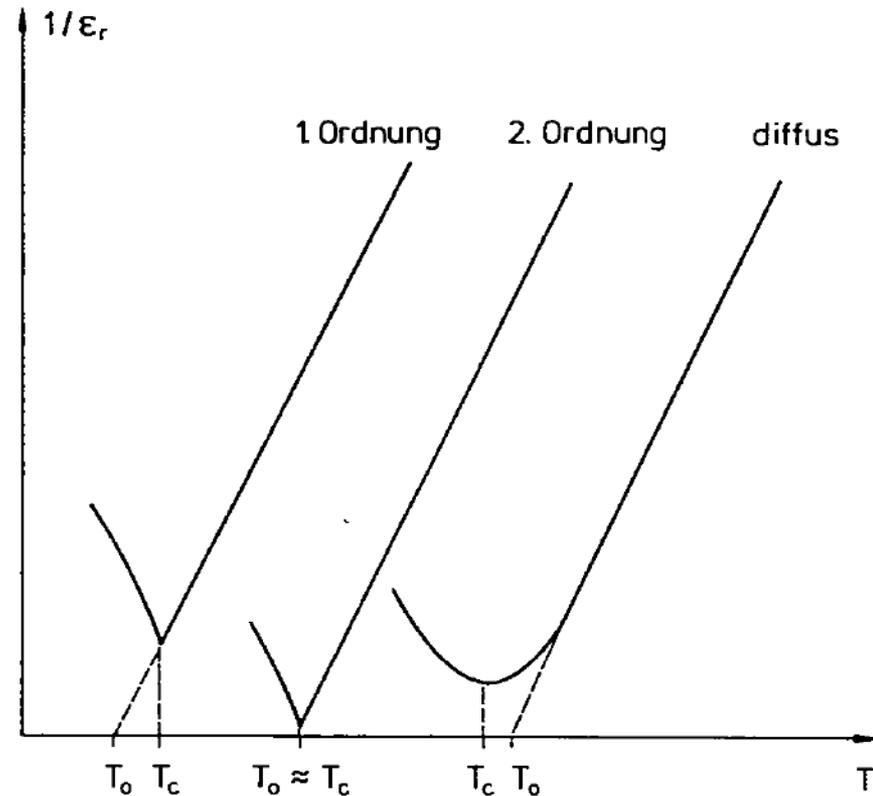
- **Metallisieren der keramischen Scheibenproben mit Silberleitlack**
- **Messung der Kapazität**
- **Berechnung der relativen Permittivität aus der Formel für Plattenkondensatoren**
- **Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität**
- **Graphische Ermittlung der Curie-Temperatur und des Curie-Punkts**

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

Curie-Weiss-Gesetz

C: Curie-Weiss-Konstante

T_0 : Curie-Temperatur



Reziproke Permittivität über der Temperatur für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung und diffuse Phasenübergänge

T_c : Curie-Temperatur (Temperatur bei maximaler Permittivität)

T_0 : Curie-Temperatur nach dem Curie-Weiss-Gesetz

Teil 2:

Analyse von polykristallinen Pulvern mittels Röntgendiffraktometrie



Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD)

XRD an kristallinen Proben ist eine der bedeutendsten materialwissenschaftlichen Methoden zur Charakterisierung von Festkörpern.

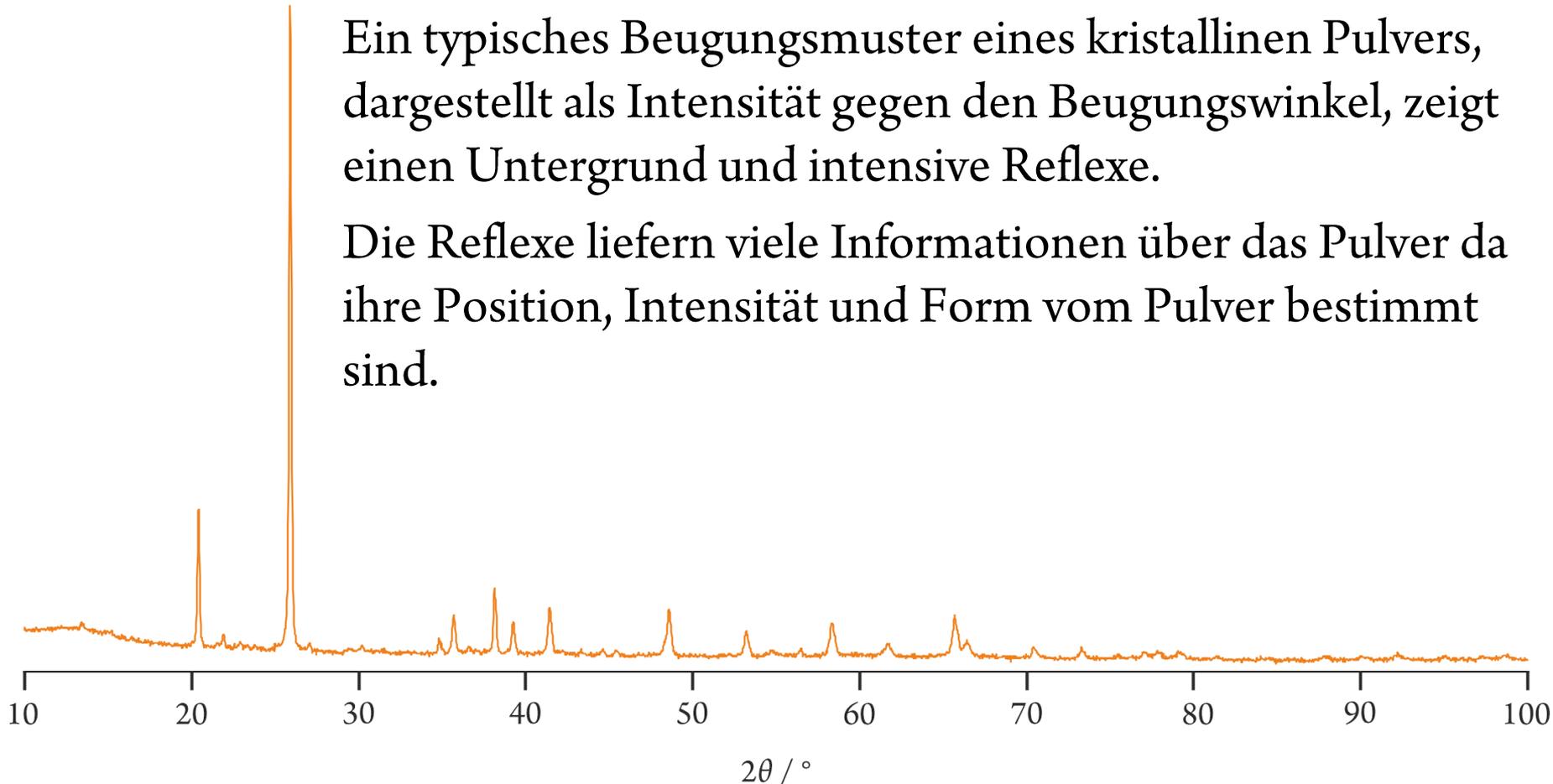
Die Methode kann Informationen liefern über:

- die Elementarzelle und die Gitterkonstanten
- die qualitative und quantitative Zusammensetzung
- die Größe der Kristallite (kohärent streuende Volumina)
- ... u.v.m.

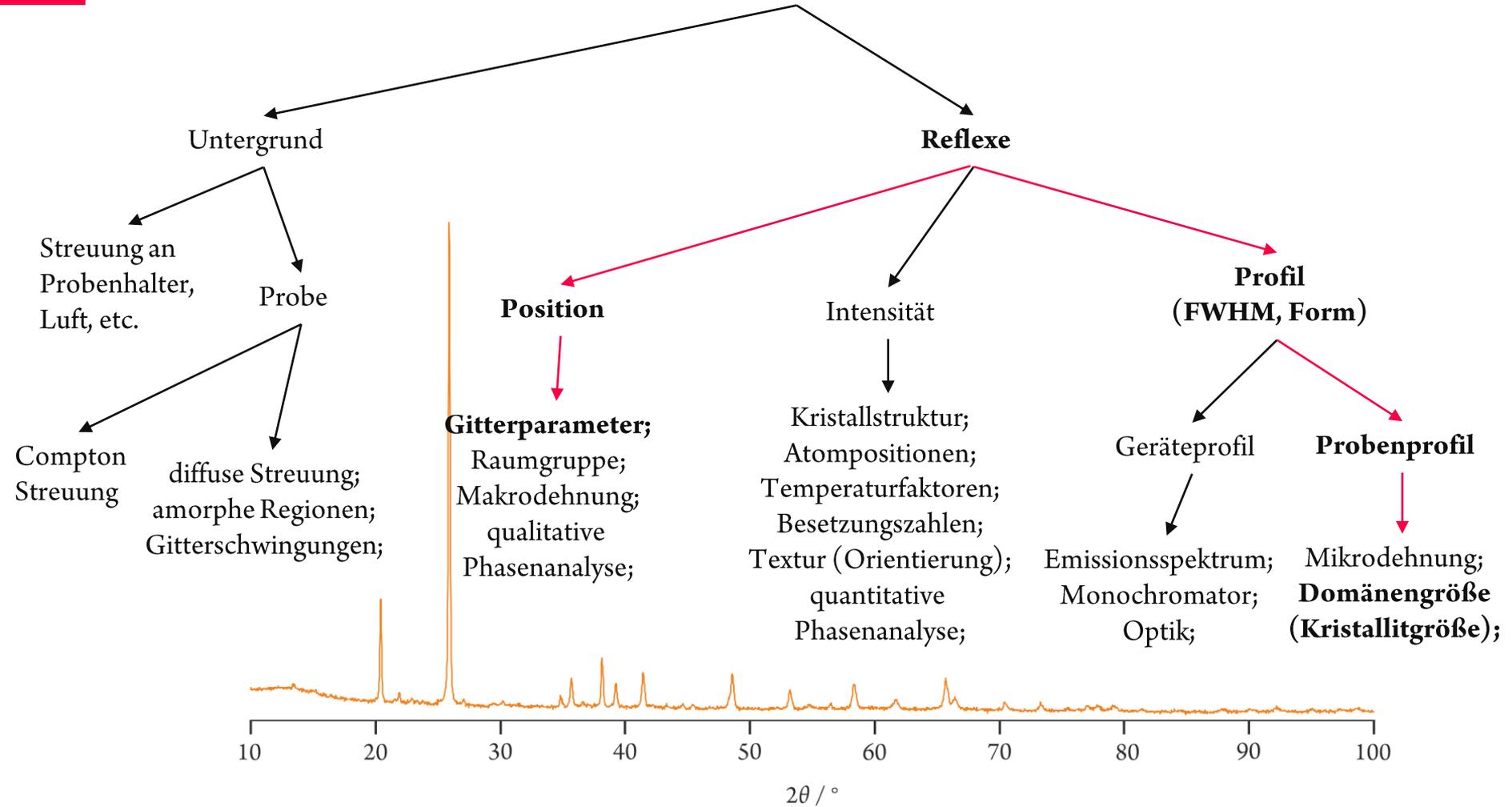
Röntgenbeugungsmuster

Ein typisches Beugungsmuster eines kristallinen Pulvers, dargestellt als Intensität gegen den Beugungswinkel, zeigt einen Untergrund und intensive Reflexe.

Die Reflexe liefern viele Informationen über das Pulver da ihre Position, Intensität und Form vom Pulver bestimmt sind.



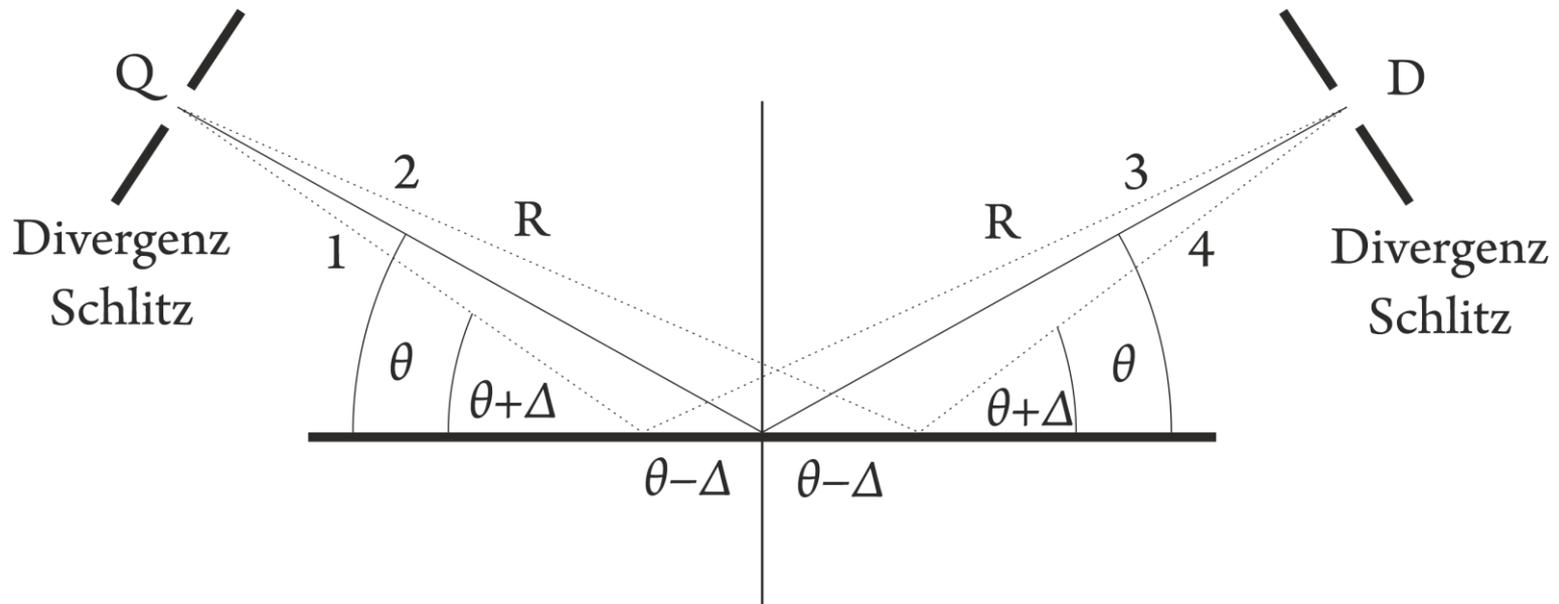
Informationsgehalt eines Röntgenbeugungsmusters einer Pulverprobe



In Anlehnung an Dinnebier & Billinge (2008)

Bragg-Brentano Geometrie (Reflektionsgeometrie)

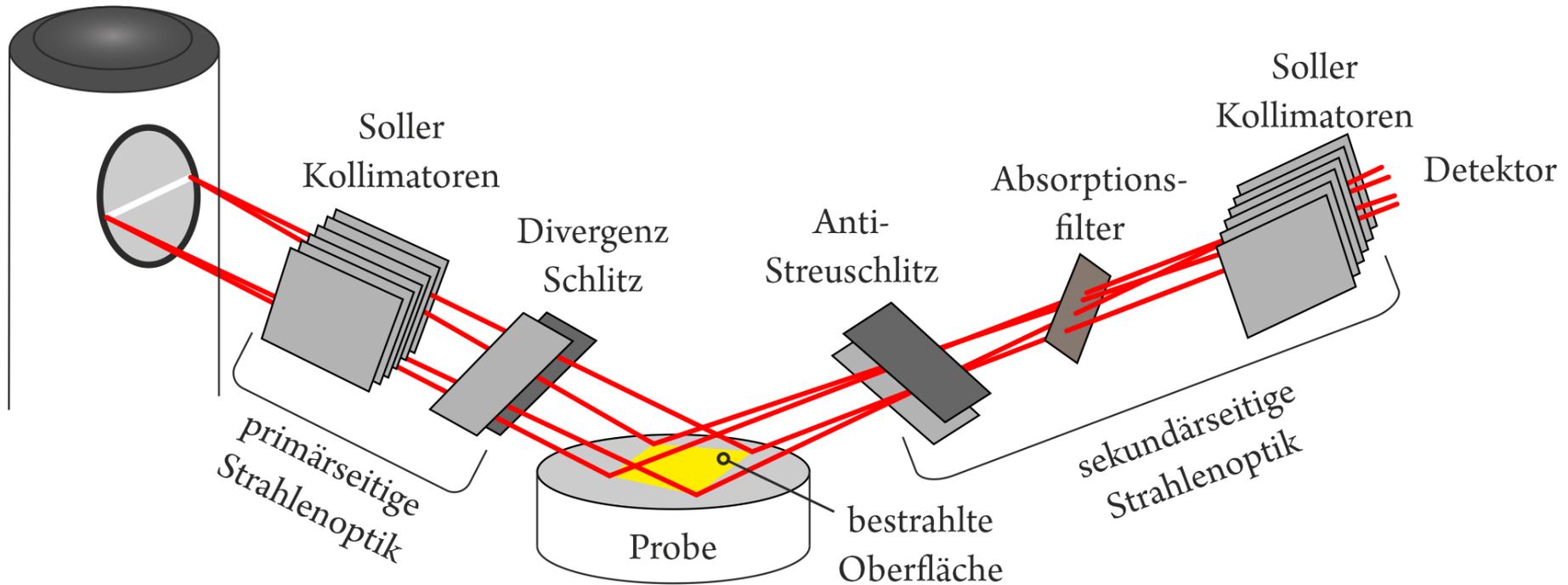
Bragg-Brentano
parafokussierende
divergente Strahlgeometrie



In Anlehnung an Spieß *et al.* (2019)

Schema der primären und sekundären Optiken

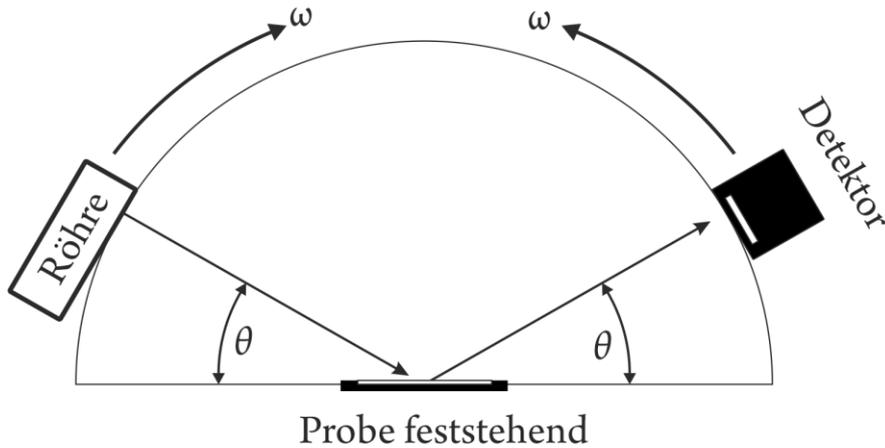
Röntgenquelle



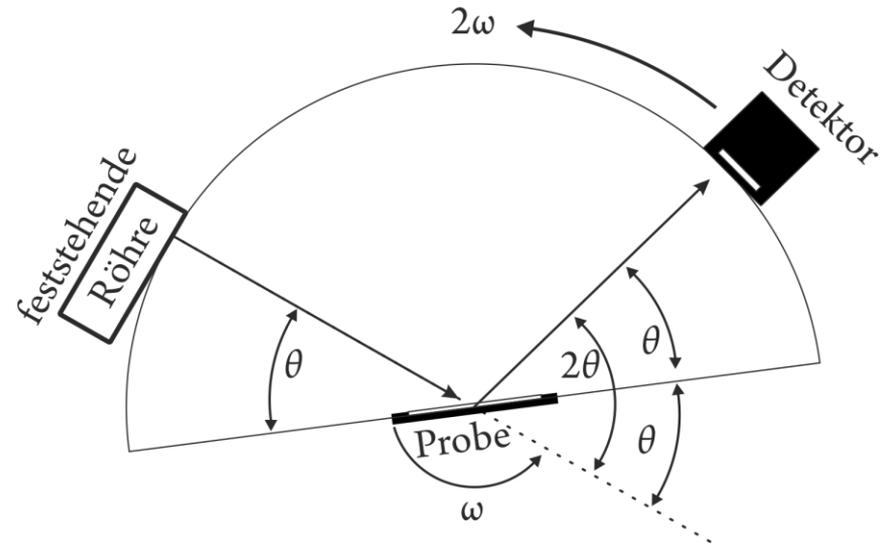
In Anlehnung an Suryanarayana & Grant Norton (1998)

Ausführungen von Goniometern

Theta-Theta Goniometer
 θ - θ



Theta-2Theta Goniometer
 θ - 2θ



In Anlehnung an Spieß *et al.* (2019)

Die Bragg-Gleichung

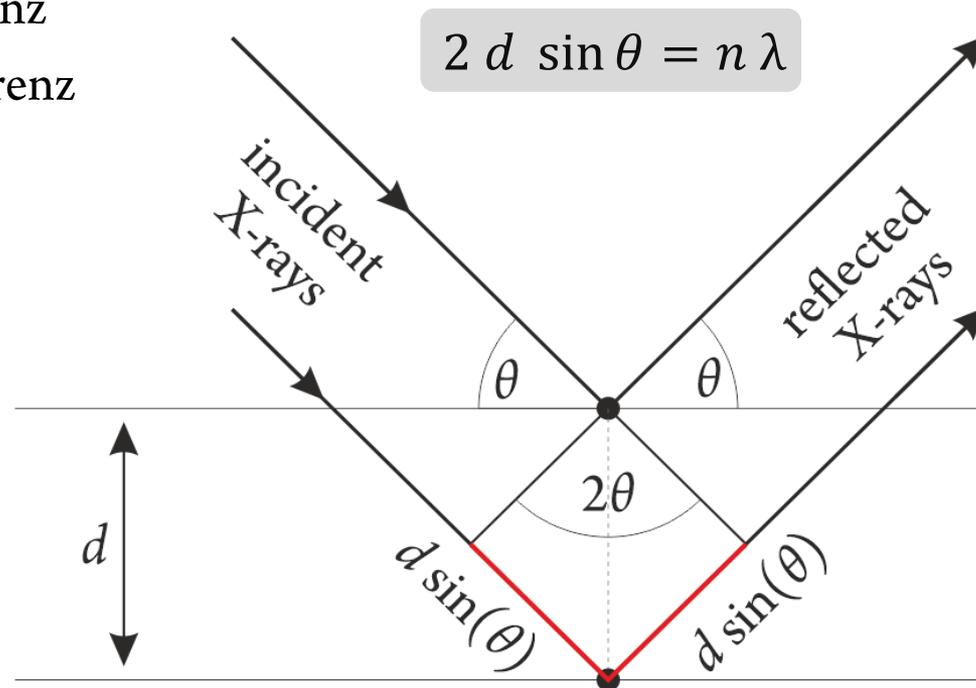
Ebenen in den Kristallen sind semitransparente Spiegel.

Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ werden an den Ebenen reflektiert.

Je nach Gangunterschied der reflektierten Wellen:

- destruktive Interferenz
- konstruktive Interferenz

Die Bragg'sche Gleichung beschreibt somit den Zusammenhang zwischen dem Auftreten von konstruktiver Interferenz und dem Abstand der Ebenen.



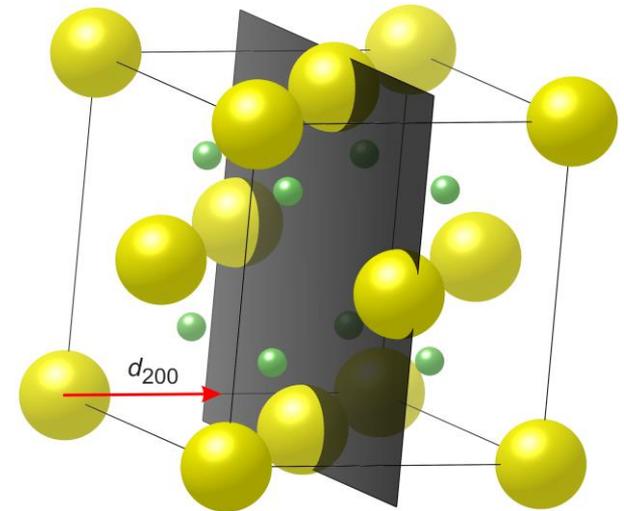
Millersche Indizes (h k l)

Die Miller-Indizes (hkl) definieren die reziproken axialen Schnittpunkte einer Ebene von Atomen mit der Einheitszelle.

- Die (hkl)-Ebene der Atome schneidet die Einheitszelle in $\frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l}$

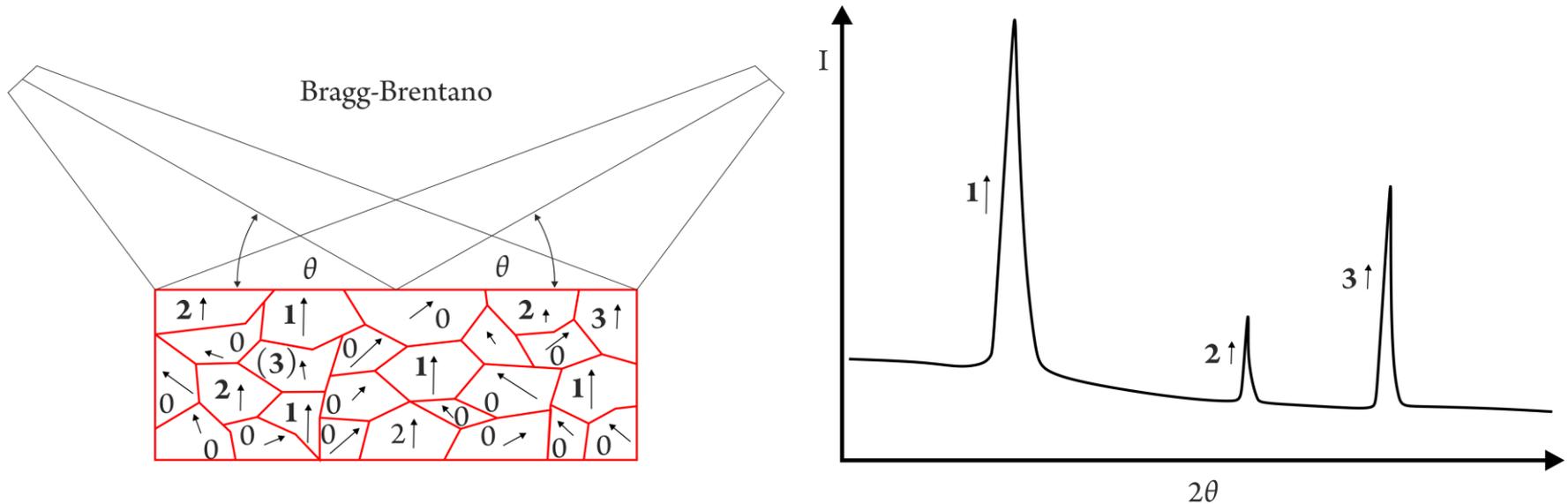
Die (200) Netzebene schneidet die Einheitszelle in $a/2$ aber weder in b , noch in c . *

Der Vektor d_{hkl} wird vom Ursprung der Einheitszelle gezogen und steht normal auf die kristallographische Netzebene (hkl)



*Eine Ebene, und eine dazu parallel verlaufende Gerade schneiden sich in der Unendlichkeit. Das Reziproke davon ist 0.

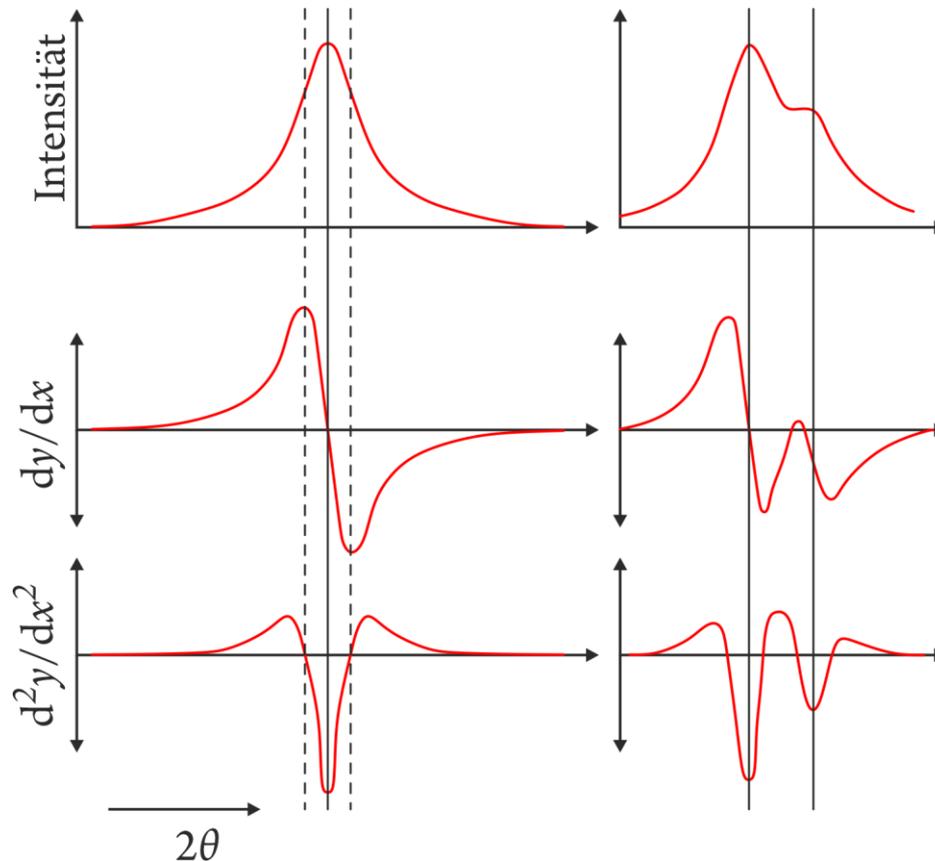
Kristallorientierung und das Diffraktogramm



Im polykristallinen Pulver sind einzelne Kristallite so ausgerichtet, dass die **Netzebenen parallel zur Oberfläche** ausgerichtet sind (1, 2, 3) und die Bragg-Gleichung erfüllen. Andere Kristallite (0) erfüllen die Bedingung aufgrund der Orientierung nicht.

In Anlehnung an Spieß *et al.* (2019)

Positionsbestimmung von Reflexen



Lorentzförmiger Reflex (oben) sowie die erste (mitte) und zweite Ableitung (unten).

Ein scharfes Minimum in der zweiten Ableitung kennzeichnet das Maximum des Reflexes.

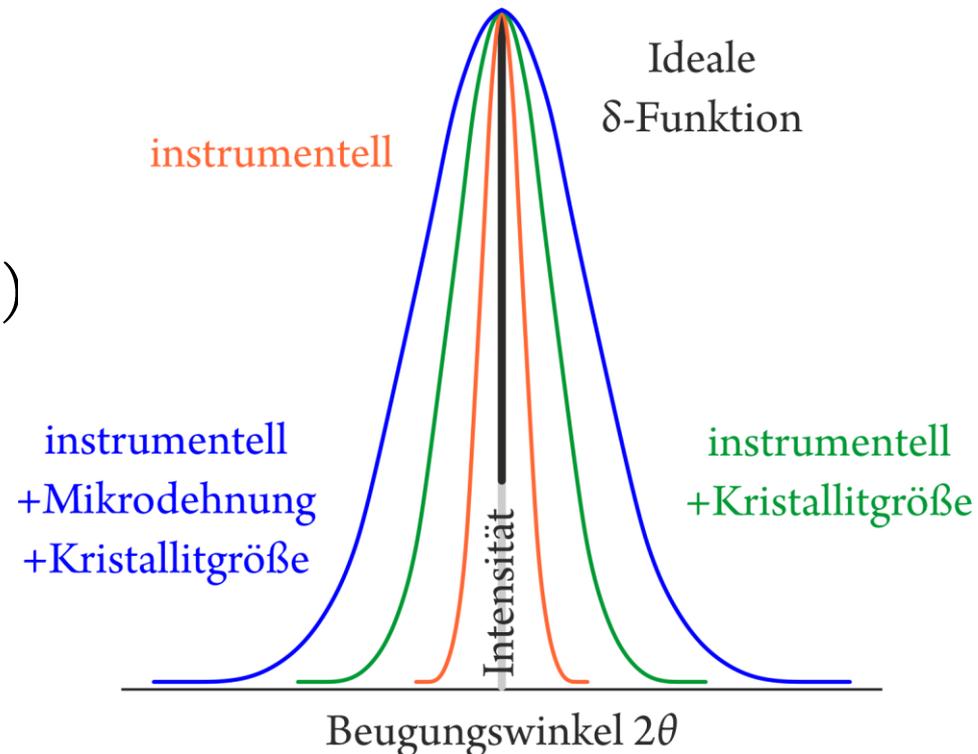
Auch bei überlagernden Reflexen kann so die exakte Position bestimmt werden.

Nach Schreiner & Jenkins (1979)

Profil eines Reflexes

„Summe“ verschiedener Verbreiterungseffekte

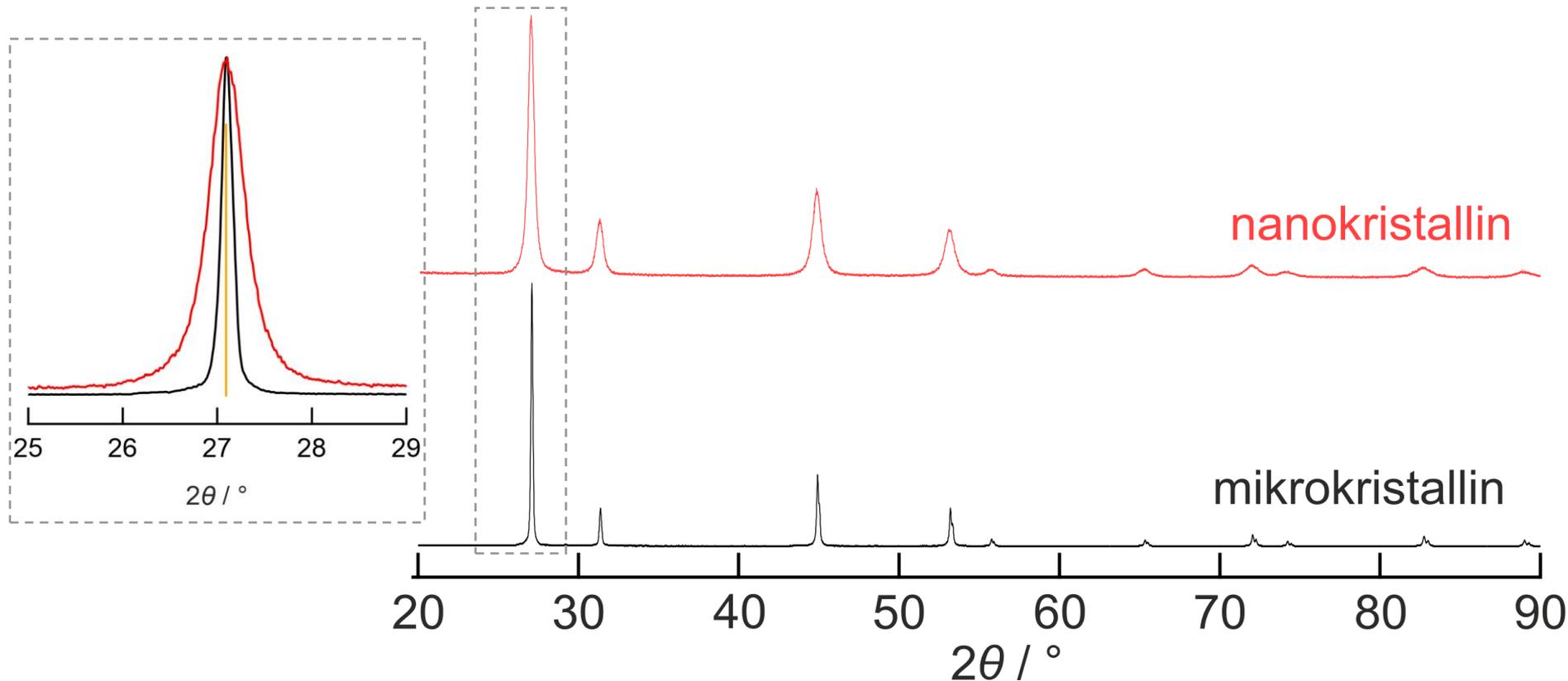
- Position durch die Bragg-Gleichung gegeben (δ -Funktion).
- Verbreiterung variiert mit dem Beugungswinkel (2θ).
- Instrumentell (Geräteprofil) mit Standard bestimmbar (vernachlässigbarer Probeneinfluss auf das Profil).



In Anlehnung an Suryanarayana & Grant Norton (1998)

Reflexverbreiterung und Kristallitgröße

Beugungsmuster von Li_2S mit Kristalliten im μm -Bereich (mikrokristallin) sowie im nm-Bereich (nanokristallin).



Kristallitgröße und Reflexverbreiterung

In Pulvern aus hochkristallinen, defektfreien Kristallen ist die Reflexbreite nahezu ausschließlich durch das Geräteprofil bestimmt. Dieses kann also an solch einer Probe bestimmt werden.

Eine chemische idente, nanokristalline, defektfreie Probe zeigt verbreiterte Reflexe, wobei die Verbreiterung auf die verringerte Kristallitgröße, D , zurückzuführen ist.

Nach **Scherrer** gilt (als Abschätzung):

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

k , λ , β und θ sind dabei ein Formfaktor (0.96), die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, die Verbreiterung des Reflexes sowie der Glanzwinkel (Bogenmaß).

XRPD in der Laborübung

Vorbereitung einer Pulverprobe für das Aufnehmen eines Diffraktogramms

Durchführung der Messung

Analyse der Daten

- qualitative Analyse
- Berechnung einzelner d-Werte sowie der Gitterkonstanten
- Bestimmung der Kristallitgröße

Erwarteter Inhalt im Protokoll:

- Beschreibung der Durchführung sowie der wichtigsten Messparameter.
- Abbildung eines Diffraktogramms sowie tabellarische Auflistung von Reflexpositionen und –breiten .
- Beschreibung der Auswertungsmethodik, der Ergebnisse inklusive anschließender (kurzer) Diskussion der Ergebnisse.
- ...so lange wie nötig, so kurz wie möglich!

Erzeugung von Röntgenstrahlung in Röntgenröhren und Präparation der Strahlung für die Pulverdiffraktometrie in Labordiffraktometern

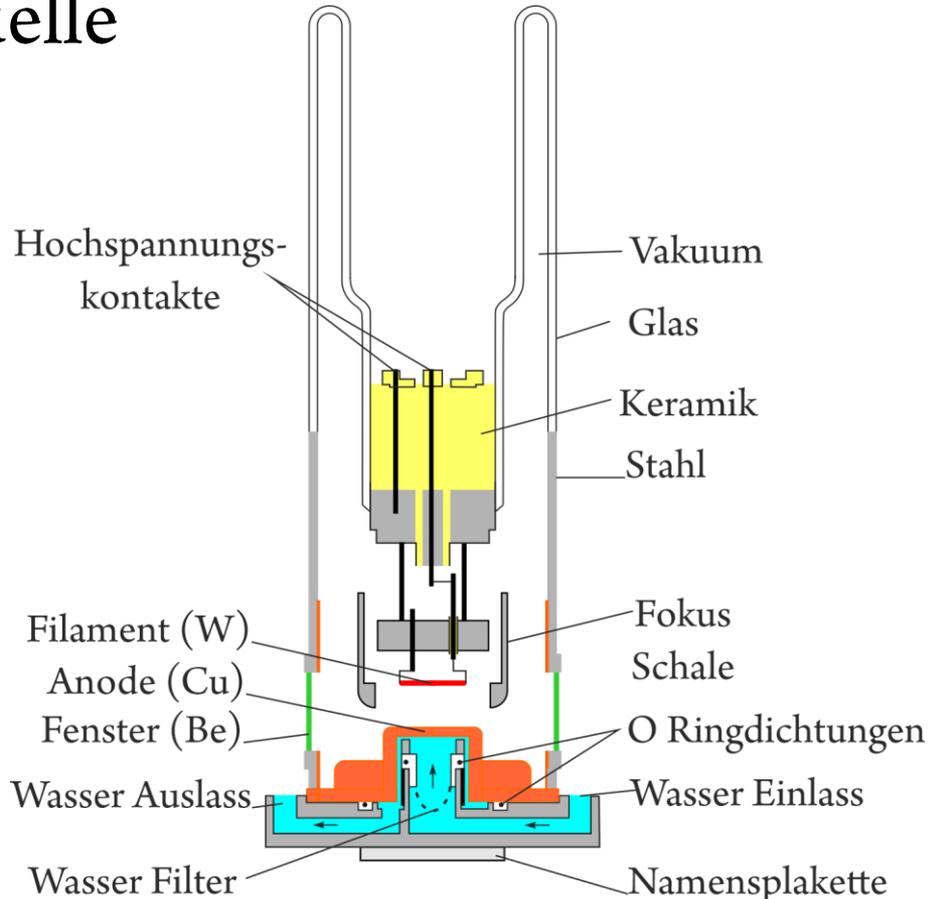
Geschlossene Röntgenquelle

Evakuiert und verschlossen

Hohe Betriebsspannung (>20 kV)

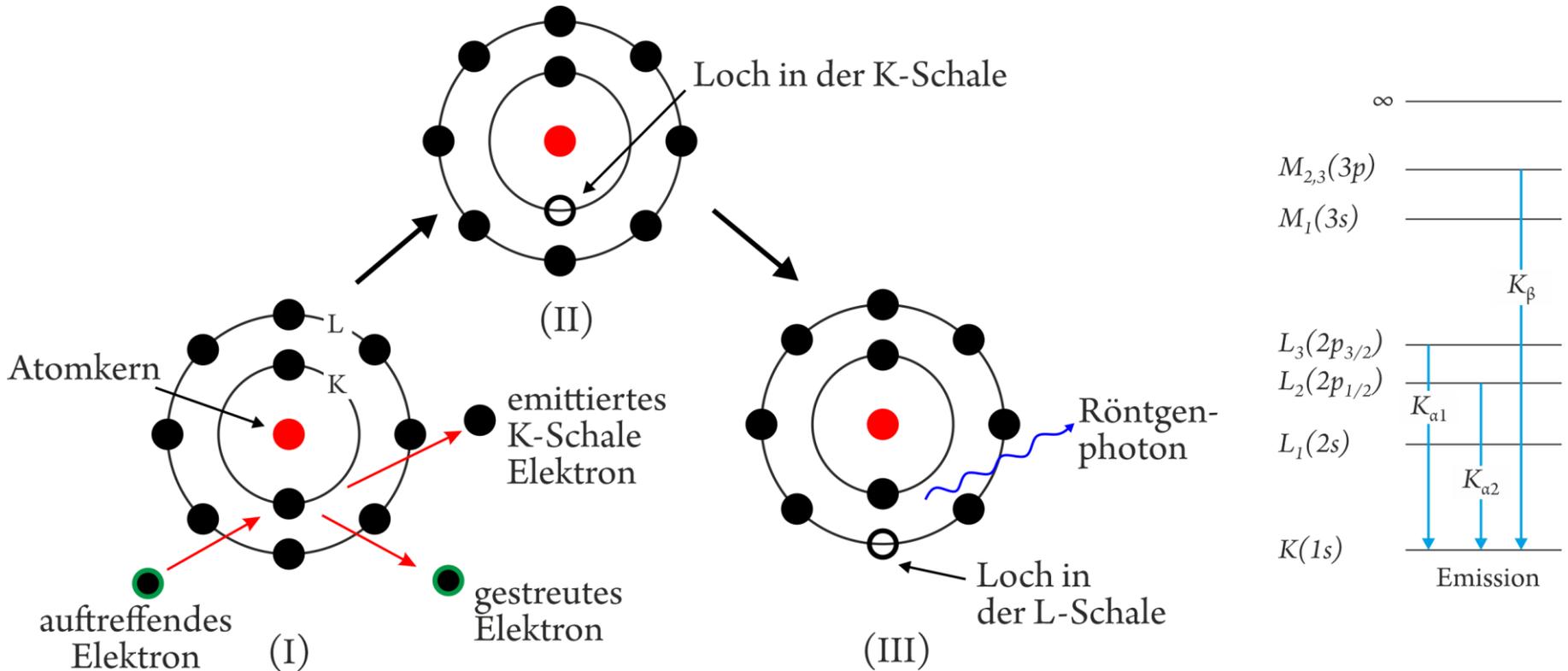
>99% der Energie der auftreffenden Elektronen wird in Wärme umgewandelt.

Wasserkühlung verhindert Aufschmelzen der Anode.



Nach Dinnebier & Billinge (2008)

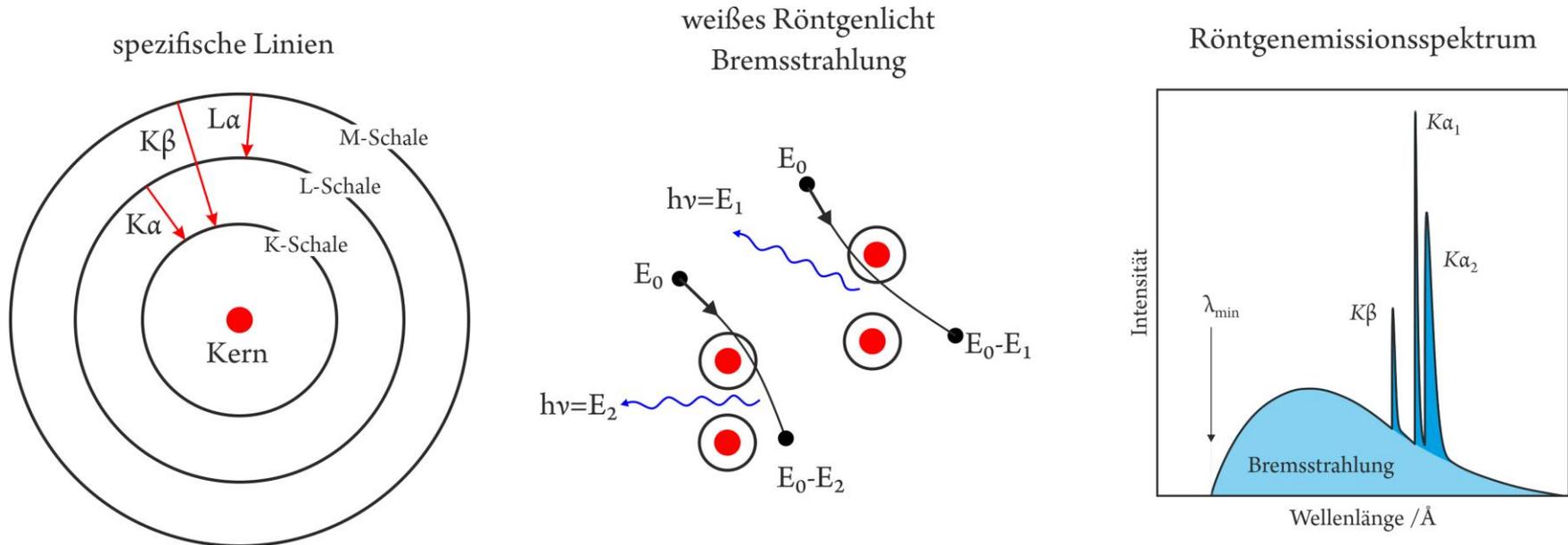
Charakteristische Röntgenstrahlung stammt von Elektronenübergängen



In Anlehnung an Suryanarayana & Grant Norton (1998)

Das Emissionsspektrum besteht aus Bremsstrahlung und scharfen Linien

... und ist damit (noch) nicht für die Pulverdiffraktometrie geeignet

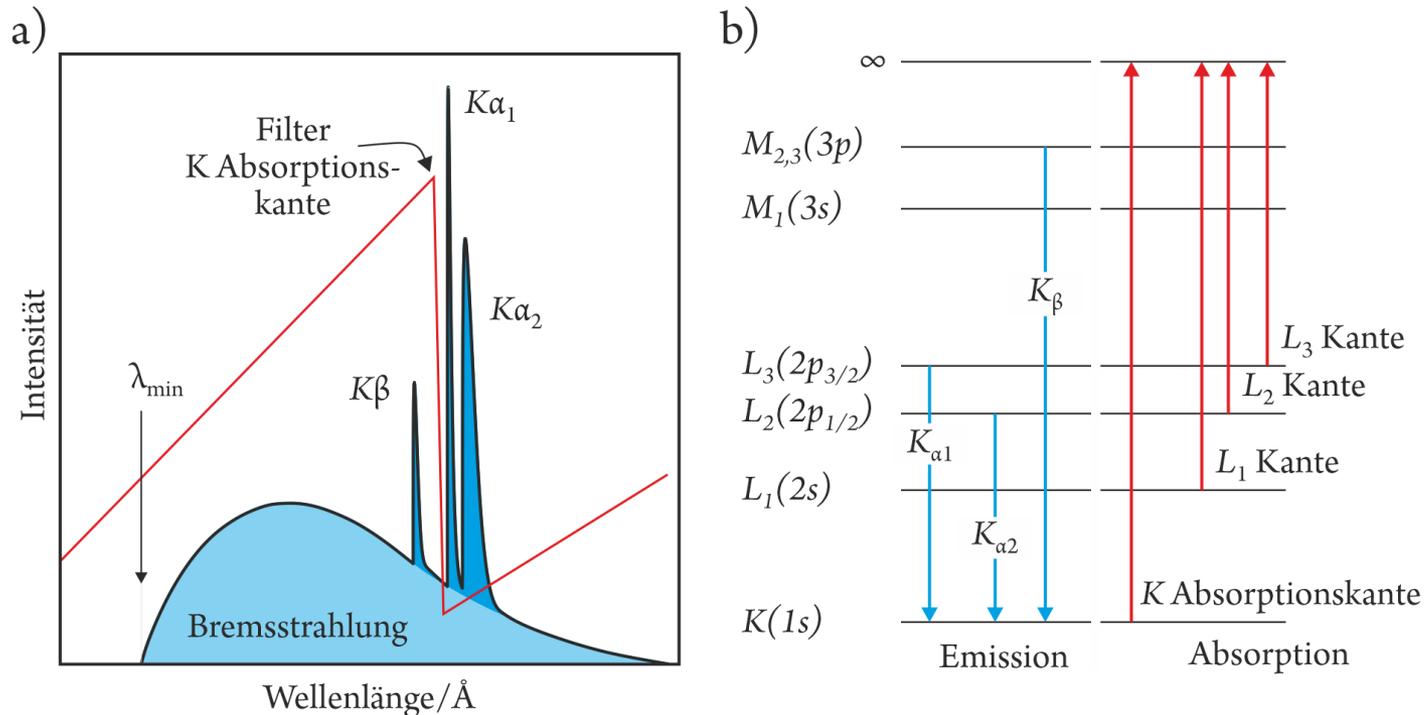


In Anlehnung an Suryanarayana & Grant Norton (1998)

Röntgenabsorption und -filter

Nichtlineare Absorption von Röntgenstrahlung durch den photoelektrischen Effekt.

Nickel absorbiert effektiv einen Großteil der Bremsstrahlung und $\text{Cu}_{K\beta}$



Referenzen und weiterführende Literatur

Dinnebier & Billinge (2008):

Dinnebier R. E. and S. J. L Billinge. 2008. Powder Diffraction : Theory and Practice. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Spieß *et al.* (2019):

Spieß Lothar, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel. 2019. Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler Physiker und Chemiker 3. Überarbeitete Auflage ed. Wiesbaden Wiesbaden: Springer Spektrum.

Suryanarayana & Grant Norton (1998):

Suryanarayana C. and Grant Norton. M. 1998. X-Ray Diffraction : A Practical Approach. New York NY: Plenum Press.

Schreiner & Jenkins (1979):

Schreiner, W., & Jenkins, R. (1979). A Second Derivative Algorithm for Identification of Peaks in Powder Diffraction Patterns. *Advances in X-Ray Analysis*, 23, 287-293.

doi:10.1154/S037603080000642X